



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0919237-9 B1**



**(22) Data do Depósito:** 17/09/2009

**(45) Data de Concessão:** 13/08/2019

---

**(54) Título:** MÉTODO DE REMOÇÃO DE UM CATALISADOR DE UM PRODUTO DE UMA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DE POLICARBONATO ALIFÁTICO É MÉTODO DE PURIFICAÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DE POLICARBONATO ALIFÁTICO

**(51) Int.Cl.:** C08G 64/40.

**(30) Prioridade Unionista:** 17/09/2008 US 61/097,725; 30/09/2008 US 61/101,173.

**(73) Titular(es):** SAUDI ARAMCO TECHNOLOGIES COMPANY.

**(72) Inventor(es):** ANNA E. CHERIAN; SCOTT D. ALLEN; JEFFREY R. CONUEL; DAVID E. DECKER.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2009057320 de 17/09/2009

**(87) Publicação PCT:** WO 2010/033703 de 25/03/2010

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 17/03/2011

**(57) Resumo:** PURIFICAÇÃO DE POLICARBONATOS A presente revelação fornece, em parte, um método para remoção de um catalisador de um produto de reação de polimerização catalisada de policarbonato alifático.

**MÉTODO DE REMOÇÃO DE UM CATALISADOR DE UM PRODUTO DE  
UMA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DE POLICARBONATO ALIFÁTICO E  
MÉTODO DE PURIFICAÇÃO DE UM PRODUTO DE REAÇÃO DE  
POLIMERIZAÇÃO DE POLICARBONATO ALIFÁTICO**

5        Este pedido reivindica prioridade para Pedido de  
Patente U.S. Provisório N° de Série 61/101.173, depositado  
em 30 de setembro de 2008, e Pedido de Patente U.S. Provisório  
N° de Série 61/097.725, depositado em 17 de setembro de 2008.  
Todo o conteúdo de cada pedido de prioridade é aqui  
10        incorporado por referência.

**FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO**

       Policarbonatos alifáticos ("APCs") são materiais  
biocompatíveis e biodegradáveis com numerosos usos, que  
variam de aplicações de alto rendimento em ciência de  
15        materiais ao uso como embalagens biodegradáveis para o  
consumidor. Muitas aplicações de APCs exigem um polímero  
incolor, livre de metais, que se decompõe de forma limpa,  
sem deixar um resíduo. O método comum de síntese de APC  
tipicamente resulta em um produto bruto que contém  
20        catalisador de reação e descoloração. Atualmente, é  
necessário um processo de precipitação multietapas para  
produzir APCs incolores, livres de metais e catalisador.  
Esse processo, no entanto, não é adequado ao uso em larga  
escala em função dos custos e requisitos de trabalho.

25        A remoção de catalisadores de metal homogêneos de  
soluções de polímero foi realizada com sucesso no passado.  
Por exemplo, em 2002, Sakabe e colaboradores detalharam um  
método pelo qual um catalisador de níquel 2-etilhexanoato foi  
removido de uma copolimerização de norborneno e 5-hexil-2-  
30        norborneno por extração da mistura de reação não polar bruta

com uma solução de ácido lático em 2-propanol e água (Patente N°JP 2002284820). Em outra abordagem, Gridnev descobre com sucesso uma síntese de homo- e copolímeros de metacrilato catalisada por cobalto(III)borotrifluoreto por acidificação, formação de complexo de catalisador usando o 1-(3-aminopropil)imidazol bidentado, e filtração através de uma coluna de sílica gel (U.S. 5.750.772). No entanto, métodos especificamente adequados à remoção de catalisadores de cobalto homogêneos de soluções de policarbonato alifático não estão disponíveis atualmente.

### **SUMÁRIO DA INVENÇÃO**

A presente revelação fornece, em parte, um método para remoção de um catalisador de um produto de uma reação catalisada de polimerização de policarbonato alifático. Em um aspecto, o catalisador é um complexo de metal-ligante. Em um aspecto, o produto bruto contém poli(propileno carbonato) ("PPC"). Embora vários aspectos da revelação aqui apresentados sejam ilustrados por meio do uso de PPC, é um objetivo da presente revelação estender os procedimentos e métodos a diversos policarbonatos alifáticos.

Em vários aspectos, os catalisadores utilizados de acordo com a presente revelação podem compreender um complexo de metal-ligante. Em vários aspectos, o ligante pode compreender um ligante de salen ou porfirina. Embora vários aspectos da revelação aqui apresentada sejam ilustrados por meio do uso de catalisadores de cobalto salen, é um objetivo da presente revelação estender os procedimentos sintéticos e metodologias relacionadas aos sistemas catalíticos que utilizam vários complexos de salen de metais de transição. Por exemplo, o metal pode ser escolhido de metais de

transição, por exemplo, do Grupo 6, Grupo 7, Grupo 9, Grupo 12 etc. Metais de transição exemplares podem incluir cromo (Cr), manganês (Mn), molibdênio (Mo), cádmio (Cd), ou outros catalisadores de metal de transição. Vários outros complexos centrados em metal, como aqui descritos, seriam conhecidos por aqueles habilitados na técnica que tomaram conhecimento desta revelação. Embora esses sistemas possam não exibir resultados ótimos com relação a qualquer uma via sintética, pode ser uma questão de experimentação de rotina obter atividades catalíticas desejadas. Consequentemente, como descrito mais plenamente abaixo, nas figuras, exemplos e descrições que a acompanham, um objetivo relacionado desta revelação inclui vários complexos de metal de transição-ligante, cuja escolha pode ser determinada como desejável para uma aplicação específica.

Em vários aspectos, a reação de polimerização de policarbonato compreende um co-catalisador. Em várias modalidades, o co-catalisador é uma base de Lewis. Em outras modalidades, o co-catalisador é um sal. Em vários aspectos, o sal é um sal de amônio, fosfônio ou arsônio. Em vários aspectos, o co-catalisador é N-metilimidazol ("N-MeIm"), dimetilaminopiridina ("DMAP") ou 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano ("DABCO"). Em vários aspectos, o co-catalisador é um sal de amônio quaternário. Em alguns aspectos, o co-catalisador é um sal de tetra-alquil amônio. Em vários aspectos, o co-catalisador é tetra-n-butilamônio cloreto [**(n-Bu)<sub>4</sub>NCl**], brometo de tetra-n-butilamônio [**(n-Bu)<sub>4</sub>NBr**], tetra-n-butilamônio azida [**(n-Bu)<sub>4</sub>NN<sub>3</sub>**]. Em vários aspectos, o co-catalisador é um sal de bis(trifenilfosfina)imínio (PPN). Em certos aspectos, o sal

de PPN é cloreto de bis(trifenilfosfina)imínio **[PPN]Cl**, brometo de bis(trifenilfosfina)imínio **[PPN]Br**, acetato de bis(trifenilfosfina)imínio **[PPN]OAc**, trifluoracetato de bis(trifenilfosfina)imínio **[PPN]TFA**, pentafluorbenzoato de bis(trifenilfosfina) ou bis(trifenilfosfina)imínio azida **[PPN]N<sub>3</sub>**.

Em vários aspectos, o método da presente revelação compreende o contato de uma solução de APC com uma fase sólida. Em vários aspectos, a fase sólida compreende polímeros. Em vários aspectos, os polímeros podem ser poliestireno, divinilbenzeno, polivinilpiridina, polimetilmetacrilato, poliolefinas, politetrafluoretileno, e combinações ou derivados destes. Em outros aspectos, a fase sólida compreende um sólido inorgânico. Em vários aspectos, a fase sólida inorgânica pode ser sílica, alumina, zircônia, peneiras moleculares, zeolitas, argilas, ou derivados e combinações destas. Em vários aspectos, a fase sólida compreende uma resina de cátion de ácido forte. Em vários aspectos, um cátion de ácido forte pode ser um cátion de ácido sulfônico. Em um aspecto da presente revelação, a remoção do catalisador é obtida por interação entre uma solução do produto de reação bruto e uma resina de troca iônica. Em vários aspectos, a eficácia da remoção do catalisador é medida por colorimetria. Em vários aspectos, a fase sólida compreende glóbulos de resina de troca iônica. Em vários aspectos, a fase sólida pode ser um material poroso. Em vários aspectos, a etapa de contato é realizada em um processo em batelada. Em vários aspectos, a etapa de contato é um processo contínuo. Em vários aspectos, a etapa de contato é realizada em uma coluna empacotada. Em um

aspecto, a eficácia da remoção do catalisador é medida por espectroscopia de luz UV e/ou visível ("UV/Vis"). Em vários aspectos, o método da presente revelação compreende o contato da solução com uma segunda fase sólida. Em vários aspectos, a segunda fase sólida compreende polímeros. Em vários aspectos, os polímeros podem ser poliestireno, divinilbenzeno, polivinilpiridina, polimetilmetacrilato, poliolefinas, politetrafluoretileno, e combinações ou derivados destes. Em outros aspectos, a segunda fase sólida compreende um sólido inorgânico. Em vários aspectos, a fase sólida inorgânica pode ser sílica, alumina, zircônia, peneiras moleculares, zeólitas ou argilas. Em vários aspectos, a segunda fase sólida compreende uma resina de absorção de ácido. Em vários aspectos, uma resina de absorção de ácido pode ser uma resina polimérica que contém uma base imobilizada.

Este pedido refere-se a várias patentes emitidas, pedidos de patente publicados, artigos de revistas científicas e outras publicações, todos aqui incorporados por referência.

Os detalhes de uma ou mais modalidades da revelação serão aqui apresentados. Outras características, objetivos e vantagens da revelação ficarão evidentes a partir da descrição, das figuras, dos exemplos e das reivindicações.

## **DEFINIÇÕES**

Definições de grupos funcionais e termos químicos específicos serão descritas com mais detalhe abaixo. Para as finalidades desta invenção, os elementos químicos são identificados de acordo com a Tabela Periódica dos Elementos, versão CAS, "Handbook of Chemistry and Physics", 75ª Edição,

contracapa, e grupos funcionais específicos são geralmente definidos como nele descritos. Adicionalmente, princípios gerais de química orgânica, além de porções funcionais e reatividades específicas, são descritos em "Organic Chemistry", Thomas Sorrell, University Science Books, Sausalito, 1999; Smith e March "March's Advanced Organic Chemistry", 5ª Edição, John Wiley & Sons, Inc., Nova York, 2001; Larock, "Comprehensive Organic Transformações", VCH Publishers, Inc., Nova York, 1989; Carruthers, "Some Modern Methods of Organic Synthesis", 3ª Edição, Cambridge University Press, Cambridge, 1987; todo o conteúdo de cada um destes é aqui incorporado por referência.

Certos compostos da presente invenção podem compreender um ou mais centros assimétricos e, dessa forma, podem existir em várias formas estereoisoméricas, por exemplo, enantiômeros e/ou diastereômeros. Dessa forma, compostos da invenção e composições destes podem estar na forma de um enantiômero, diastereômero ou isômero geométrico individual, ou podem estar na forma de uma mistura de estereoisômeros. Em certas modalidades, os compostos da invenção são compostos enantiopuros. Em algumas outras modalidades, são fornecidas misturas de enantiômeros ou diastereômeros.

Além disso, certos compostos, como aqui descritos, podem ter uma ou mais ligações duplas que podem existir como um isômero Z ou E, a menos que indicado de forma diferente. A invenção adicionalmente engloba os compostos como isômeros individuais substancialmente livres de outros isômeros e, alternativamente, como misturas de vários isômeros, por exemplo, misturas racêmicas de enantiômeros. Além dos compostos mencionados acima *per se*, esta invenção também

engloba composições que compreendem um ou mais compostos.

Como aqui usado, o termo "isômeros" inclui qualquer um e todos os isômeros geométricos e estereoisômeros. Por exemplo, "isômeros" incluem *cis*- e *trans*-isômeros, *E*- e *Z*-  
5 isômeros, *R*- e *S*-enantiômeros, diastereômeros, (*D*)-isômeros, (*L*)-isômeros, misturas racêmicas destes, e outras misturas destes, incluídos dentro do escopo da invenção. Por exemplo, um composto pode, em algumas modalidades, ser fornecido substancialmente livre de um ou mais estereoisômeros  
10 correspondentes, e também pode ser citado como "estereoquimicamente enriquecido".

Quando um enantiômero em particular é preferido, ele pode, em algumas modalidades, ser fornecido substancialmente livre do enantiômero oposto, e também pode ser citado como  
15 "opticamente enriquecido". O termo "opticamente enriquecido", como aqui usado, significa que o composto é constituído por uma proporção significativamente maior de um enantiômero. Em certas modalidades, o composto é constituído por pelo menos cerca de 90% por peso de um enantiômero. Em  
20 algumas modalidades, o composto é constituído por pelo menos cerca de 95%, 97%, 98%, 99%, 99,5%, 99,7%, 99,8% ou 99,9% por peso de um enantiômero. Em algumas modalidades, o excesso enantiomérico de compostos fornecidos é de pelo menos cerca de 90%, 95%, 97%, 98%, 99%, 99,5%, 99,7%, 99,8% ou 99,9%. Em  
25 algumas modalidades, enantiômeros podem ser isolados de misturas racêmicas por qualquer método conhecido por aqueles habilitados na técnica, incluindo cromatografia líquida quiral de alta pressão (HPLC) e a formação e cristalização de sais quirais ou preparados por sínteses assimétricas.  
30 Veja, por exemplo, Jacques, e cols., "Enantiomers, Racemates



and Resolutions" (Wiley Interscience, Nova York, 1981); Wilen, S.H., e cols., *Tetrahedron* 33:2.725 (1977); Eliel, E.L. "Stereochemistry of Carbon Compounds" (McGraw-Hill, NY, 1962); Wilen, S.H. "Tables of Resolving Agents and Optical  
5 Resolutions", p. 268 (E.L. Eliel, Ed., "Univ. of Notre Dame Press", Notre Dame, IN 1972).

Os termos "halo" e "halogênio", como aqui usados, referem-se a um átomo selecionado de flúor (flúor, -F), cloro (cloro, -Cl), bromo (bromo, -Br) e iodo (iodo, -I).

10 O termo "alifático" ou "grupo alifático", como aqui usado, representa uma porção hidrocarboneto que pode ser de cadeia linear (ou seja, não ramificada), ramificada ou cíclica (incluindo fundida, em ponte e policíclica espiro-fundida) e pode ser completamente saturada ou pode conter  
15 uma ou mais unidades de insaturação, mas que não é aromática. A menos que especificado de forma diferente, grupos alifáticos contêm 1-30 átomos de carbono. Em certas modalidades, grupos alifáticos contêm 1-12 átomos de carbono. Em certas modalidades, grupos alifáticos contêm 1-  
20 8 átomos de carbono. Em certas modalidades, grupos alifáticos contêm 1-6 átomos de carbono. Em algumas modalidades, grupos alifáticos contêm 1-5 átomos de carbono; em algumas modalidades, grupos alifáticos contêm 1-4 átomos de carbono; ainda em outras modalidades, grupos alifáticos contêm 1-3  
25 átomos de carbono e, ainda em outras modalidades, grupos alifáticos contêm 1-2 átomos de carbono. Grupos alifáticos adequados incluem, sem limitação, grupos alquil, alquenil e alquinil lineares ou ramificados, e híbridos destes, por exemplo, (cicloalquil)alquil, (cicloalquenil)alquil ou  
30 (cicloalquil)alquenil.

O termo "heteroalifático", como aqui usado, significa grupos alifáticos nos quais um ou mais átomos de carbono são substituídos independentemente por um ou mais de oxigênio, enxofre, nitrogênio ou fósforo. Em certas modalidades, um ou  
5 dois átomos de carbono são substituídos independentemente por um ou mais de oxigênio, enxofre, nitrogênio ou fósforo. Grupos heteroalifáticos podem ser substituídos ou não substituídos, ramificados ou não ramificados, cíclicos ou acíclicos, e incluem grupos "heterociclo", "heterociclí",  
10 "heterocicloalifático" ou "heterocíclicos".

O termo "epóxido", como aqui usado, refere-se a um oxirano substituído ou não substituído. Oxiranos substituídos incluem oxiranos monossustituídos, oxiranos dissustituídos, oxiranos trissustituídos e oxiranos  
15 tetrassustituídos. Esses epóxidos podem ser opcionalmente substituídos, como aqui definido. Em certas modalidades, epóxidos compreendem uma única porção oxirano. Em certas modalidades, epóxidos compreendem duas ou mais porções oxirano.

O termo "polímero", como aqui usado, refere-se a uma molécula de massa molecular relativa elevada, cuja estrutura compreende a repetição múltipla de unidades derivadas, real ou conceitualmente, de moléculas de massa molecular relativa  
20 baixa. Em certas modalidades, um polímero é composto apenas por uma espécie de monômero (por exemplo, óxido de polietileno). Em certas modalidades, um polímero da presente invenção é um copolímero, terpolímero, heteropolímero, copolímero em bloco, ou heteropolímero estreitado de um ou mais epóxidos.

30 O termo "insaturado", como aqui usado, significa que

uma porção possui uma ou mais ligações duplas ou triplas.

O termo "cicloalifático", usado isoladamente ou como parte de uma porção maior, refere-se aos sistemas de anel cíclicos alifáticos monocíclicos, bicíclicos ou policíclicos, saturados ou parcialmente insaturados, como aqui descritos, que possuem de 3 a 12 membros, em que o sistema de anel alifático é opcionalmente substituído como definido acima e aqui descrito. Grupos cicloalifáticos incluem, sem limitação, ciclopropil, ciclobutil, ciclopentil, ciclopentenil, ciclohexil, ciclohexenil, cicloheptil, cicloheptenil, ciclooctil, ciclooctenil, norbornil, adamantil e ciclooctadienil. Em algumas modalidades, o cicloalquil possui 3-6 carbonos. O termo "cicloalifático" também pode incluir anéis alifáticos que estão fundidos a um ou mais anéis aromáticos ou não aromáticos, por exemplo, decahidronaftil ou tetrahidronaftil, em que o radical ou ponto de adesão está no anel alifático. Em algumas modalidades, um grupo carbocíclico é bicíclico. Em algumas modalidades, um grupo carbocíclico é tricíclico. Em algumas modalidades, um grupo carbocíclico é policíclico.

O termo "alquil", como aqui usado, refere-se aos radicais hidrocarboneto saturados, de cadeia linear ou ramificada, derivados de uma porção alifática que contém entre um e doze átomos de carbono por remoção de um único átomo de hidrogênio. A menos que especificado de forma diferente, grupos alquil contêm 1-12 átomos de carbono. Em certas modalidades, grupos alquil contêm 1-8 átomos de carbono. Em certas modalidades, grupos alquil contêm 1-6 átomos de carbono. Em algumas modalidades, grupos alquil

contêm 1-5 átomos de carbono; em algumas modalidades, grupos alquil contêm 1-4 átomos de carbono; ainda em outras modalidades, grupos alquil contêm 1-3 átomos de carbono e, ainda em outras modalidades, grupos alquil contêm 1-2 átomos de carbono. Exemplos de radicais alquil incluem, sem limitação, metil, etil, n-propil, isopropil, n-butil, isobutil, sec-butil, sec-pentil, iso-pentil, terc-butil, n-pentil, neopentil, n-hexil, sec-hexil, n-heptil, n-octil, n-decil, n-undecil, dodecil, e semelhantes.

O termo "alquênil", como aqui usado, representa um grupo monovalente derivado de uma porção alifática de cadeia linear ou ramificada que possui pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono. A menos que especificado de forma diferente, grupos alquênil contêm 2-12 átomos de carbono. Em certas modalidades, grupos alquênil contêm 2-8 átomos de carbono. Em certas modalidades, grupos alquênil contêm 2-6 átomos de carbono. Em algumas modalidades, grupos alquênil contêm 2-5 átomos de carbono; em algumas modalidades, grupos alquênil contêm 2-4 átomos de carbono; ainda em outras modalidades, grupos alquênil contêm 2-3 átomos de carbono e, ainda em outras modalidades, grupos alquênil contêm 2 átomos de carbono. Grupos alquênil incluem, por exemplo, etenil, propenil, butenil, 1-metil-2-buten-1-il, e semelhantes.

O termo "alquínil", como aqui usado, refere-se a um grupo monovalente derivado de uma porção alifática de cadeia linear ou ramificada que possui pelo menos uma ligação tripla carbono-carbono. A menos que especificado de forma diferente, grupos alquínil contêm 2-12 átomos de carbono. Em certas modalidades, grupos alquínil contêm 2-8 átomos de carbono. Em certas modalidades, grupos alquínil contêm 2-6

átomos de carbono. Em algumas modalidades, grupos alquinil  
contêm 2-5 átomos de carbono; em algumas modalidades, grupos  
alquinil contêm 2-4 átomos de carbono; ainda em outras  
modalidades, grupos alquinil contêm 2-3 átomos de carbono e,  
5 ainda em outras modalidades, grupos alquinil contêm 2 átomos  
de carbono. Grupos alquinil representativos incluem, sem  
limitação, etinil, 2-propinil (propargil), 1-propinil, e  
semelhantes.

Os termos "carbociclo" e "anel carbocíclico", como aqui  
10 usados, referem-se às porções monocíclicas e policíclicas  
nas quais os anéis contêm apenas átomos de carbono. A menos  
que especificado de forma diferente, carbociclos podem ser  
saturados, parcialmente insaturados ou aromáticos, e contêm  
3 a 20 átomos de carbono. Em algumas modalidades, um  
15 carbociclo é alifático. Carbociclos representativos incluem  
ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano,  
biciclo[2.2.1]heptano, norborneno, fenil, ciclohexeno,  
naftaleno e espiro[4.5]decano.

O termo "aril", usado isoladamente ou como parte de uma  
20 porção maior como em "aralquil", "aralcoxi" ou  
"ariloxialquil", refere-se aos sistemas de anel monocíclicos  
e policíclicos que possuem um total de cinco a 20 membros do  
anel, em que pelo menos um anel no sistema é aromático e em  
que cada anel no sistema contém três a doze membros do anel.  
25 O termo "aril" pode ser usado de forma intercambiável com o  
termo "anel aril". Em certas modalidades da presente  
invenção, "aril" refere-se a um sistema de anel aromático  
que inclui, sem limitação, fenil, bifenil, naftil, antracil,  
e semelhantes, que pode abrigar um ou mais substituintes.  
30 Também está incluído dentro do escopo do termo "aril", como

aqui usado, um grupo no qual um anel aromático está fundido a um ou mais anéis adicionais, por exemplo, benzofuranil, indanil, ftalimidil, naftimidil, fenantriidinil ou tetrahidronaftil, e semelhantes.

Os termos "heteroaril" e "heteroar-", usados isoladamente ou como parte de uma porção maior, por exemplo, "heteroaralquil" ou "heteroaralcoxi", referem-se aos grupos que possuem 5 a 14 átomos no anel, preferivelmente 5, 6 ou 9 átomos no anel; que possuem 6, 10 ou 14 elétrons  $\pi$  compartilhados em um arranjo cíclico; e que possuem, além dos átomos de carbono, de um a cinco heteroátomos. O termo "heteroátomo" refere-se a nitrogênio, oxigênio ou enxofre, e inclui qualquer forma oxidada de nitrogênio ou enxofre, e qualquer forma quaternizada de um nitrogênio básico. Grupos heteroaril incluem, sem limitação, tienil, furanil, pirrolil, imidazolil, pirazolil, triazolil, tetrazolil, oxazolil, isoxazolil, oxadiazolil, tiazolil, isotiazolil, tiadiazolil, piridil, piridazinil, pirimidinil, pirazinil, indolizinil, purinil, naftiridinil, benzofuranil e pteridinil. Os termos "heteroaril" e "heteroar-", como aqui usados, também incluem grupos nos quais um anel heteroaromático é fundido a um ou mais anéis aril, cicloalifático ou heterociclílico, em que o radical ou ponto de adesão está no anel heteroaromático. Exemplos não limitantes incluem indolil, isoindolil, benzotienil, benzofuranil, dibenzofuranil, indazolil, benzimidazolil, benzotiazolil, quinolil, isoquinolil, cinolinil, ftalazinil, quinazolinil, quinoxalinil, 4H-quinolizinil, carbazolil, acridinil, fenazinil, fenotiazinil, fenoxazinil, tetrahidroquinolinil, tetrahidroisoquinolinil e pirido[2,3-b]-1,4-oxazin-3(4H)-

ona. Um grupo heteroaril pode ser mono- ou bicíclico. O termo "heteroaril" pode ser usado de forma intercambiável com os termos "anel heteroaril", "grupo heteroaril" ou "heteroaromático", qualquer um dos termos incluindo anéis  
5 que são opcionalmente substituídos. O termo "heteroaralquil" refere-se a um grupo alquil substituído por um heteroaril, em que as porções alquil e heteroaril, independentemente, são opcionalmente substituídas.

Como aqui usados, os termos "heterociclo",  
10 "heterociclí", "radical heterocíclico" e "anel heterocíclico" são usados de forma intercambiável e referem-se a uma porção heterocíclica estável monocíclica de 5 a 7 membros ou bicíclica de 7 a 14 membros que é saturada ou parcialmente insaturada, e que possui, além dos átomos de  
15 carbono, um ou mais, preferivelmente um a quatro, heteroátomos, como definido acima. Quando usado em referência a um átomo no anel de um heterociclo, o termo "nitrogênio" inclui um nitrogênio substituído. Como exemplo, em um anel saturado ou parcialmente insaturado que possui 0-  
20 3 heteroátomos selecionados de oxigênio, enxofre ou nitrogênio, o nitrogênio pode ser N (como em 3,4-diidro-2H-pirrolil), NH (como em pirrolidinil) ou <sup>+</sup>NR (como em pirrolidinil N-substituído).

Um anel heterocíclico pode estar anexado ao seu grupo  
25 pendente em qualquer heteroátomo ou átomo de carbono que resulte em uma estrutura estável e qualquer um dos átomos no anel pode ser opcionalmente substituído. Exemplos desses radicais heterocíclicos saturados ou parcialmente insaturados incluem, sem limitação, tetrahydrofuranoil,  
30 tetrahidrotienil, pirrolidinil, pirrolidonil, piperidinil,

pirrolinil, tetrahydroquinolinil, tetrahydroisoquinolinil, decahydroquinolinil, oxazolidinil, piperazinil, dioxanil, dioxolanil, diazepinil, oxazepinil, tiazepinil, morfolinil e quinuclidinil. Os termos "heterociclo", "heterociclil",  
5 "anel heterociclil", "grupo heterocíclico", "porção heterocíclica" e "radical heterocíclico" são aqui usados de forma intercambiável, e também incluem grupos nos quais um anel heterociclil está fundido a um ou mais anéis aril, heteroaril ou cicloalifático, por exemplo, indolinil, 3H-  
10 indolil, cromanil, fenantridinil ou tetrahydroquinolinil, em que o radical ou ponto de adesão está no anel heterociclil. Um grupo heterociclil pode ser mono- ou bicíclico. O termo "heterociclilalquil" refere-se a um grupo alquil substituído por um heterociclil, em que as porções alquil e heterociclil,  
15 independentemente, são opcionalmente substituídas.

Como aqui usado, o termo "parcialmente insaturado" refere-se a uma porção do anel que inclui pelo menos uma ligação dupla ou tripla. O termo "parcialmente insaturado" visa englobar anéis que possuem múltiplos sítios de  
20 insaturação, mas não visa incluir porções aril ou heteroaril, como aqui definidas.

Como aqui descrito, os compostos da invenção podem conter porções "opcionalmente substituídas". Em geral, o termo "substituído", seja ele precedido pelo termo  
25 "opcionalmente" ou não, significa que um ou mais hidrogênios da porção designada são substituídos com um substituinte adequado. A menos que indicado de forma diferente, um grupo "opcionalmente substituído" pode ter um substituinte adequado em cada posição substituível do grupo, e quando  
30 mais de uma posição em certa estrutura pode ser substituída



com mais de um substituinte selecionado de um grupo especificado, o substituinte pode ser igual ou diferente em cada posição. Combinações de substituintes previstos por esta invenção são preferivelmente aqueles que resultam na  
 5 formação de compostos estáveis ou quimicamente factíveis. O termo "estável", como aqui usado, refere-se aos compostos que não são substancialmente alterados quando submetidos às condições para permitir sua produção, detecção e, em certas modalidades, sua recuperação, purificação e uso para um ou  
 10 mais dos objetivos aqui revelados.

Em algumas estruturas químicas aqui apresentadas, os substituintes são mostrados anexados a uma ligação que atravessa uma ligação em um anel da molécula revelada. Isso significa que um ou mais dos substituintes podem ser anexados  
 15 ao anel em qualquer posição disponível (normalmente no lugar de um átomo de hidrogênio da estrutura parente). Em casos nos quais um átomo de um anel assim substituído possui duas posições substituíveis, dois grupos podem estar presentes no mesmo átomo no anel. Quando mais de um substituinte está  
 20 presente, cada um é definido independentemente dos outros, e cada um pode ter uma estrutura diferente. Nos casos em que o substituinte mostrado atravessando uma ligação do anel é -R, isso possui o mesmo significado como se o anel fosse citado como sendo "opcionalmente substituído", como descrito  
 25 no parágrafo precedente.

Substituintes monovalentes adequados em um átomo de carbono substituível de um grupo "opcionalmente substituído" são independentemente halogênio;  $-(CH_2)_{0-4}R^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}OR^\circ$ ;  $-O-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}CH(OR^\circ)_2$ ,  $-(CH_2)_{0-4}SR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}Ph$ ,  
 30 que pode ser substituído com  $R^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}O(CH_2)_{0-1}Ph$  que pode

ser substituído com  $R^\circ$ ;  $-\text{CH}=\text{CHPh}$ , que pode ser substituído  
 com  $R^\circ$ ;  $-\text{NO}_2$ ;  $-\text{CN}$ ;  $-\text{N}_3$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{N}(R^\circ)_2$ ,  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{N}(R^\circ)\text{C}(\text{O})R^\circ$ ;  
 $-\text{N}(R^\circ)\text{C}(\text{S})R^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{N}(R^\circ)\text{C}(\text{O})\text{NR}^\circ_2$ ,  $-\text{N}(R^\circ)\text{C}(\text{S})\text{NR}^\circ_2$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}$   
 $\text{N}(R^\circ)\text{C}(\text{O})\text{OR}^\circ$ ;  $-\text{N}(R^\circ)\text{N}(R^\circ)\text{C}(\text{O})R^\circ$ ;  $-\text{N}(R^\circ)\text{N}(R^\circ)\text{C}(\text{O})\text{NR}^\circ_2$ ;  $-\text{N}(R^\circ)\text{N}(R^\circ)\text{C}(\text{O})\text{OR}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})R^\circ$ ;  $-\text{C}(\text{S})R^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{OR}^\circ$ ;  
 $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{N}(R^\circ)_2$ ,  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{SR}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{OSiR}^\circ_3$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{OC}(\text{O})R^\circ$ ;  
 $\text{OC}(\text{O})(\text{CH}_2)_{0-4}\text{SR}^\circ$ ,  $\text{SC}(\text{S})\text{SR}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{SC}(\text{O})R^\circ$ ;  
 $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{C}(\text{O})\text{NR}^\circ_2$ ,  $-\text{C}(\text{S})\text{NR}^\circ_2$ ;  $-\text{C}(\text{S})\text{SR}^\circ$ ;  $-\text{SC}(\text{S})\text{SR}^\circ$ ,  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{OC}(\text{O})\text{NR}^\circ_2$ ,  
 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{OR}^\circ)R^\circ$ ;  $-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})R^\circ$ ;  $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})R^\circ$ ;  $-\text{C}(\text{NOR}^\circ)R^\circ$ ;  
 $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{SSR}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{S}(\text{O})_2R^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{S}(\text{O})_2\text{OR}^\circ$ ;  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{OS}(\text{O})_2R^\circ$ ;  
 $-\text{S}(\text{O})_2\text{NR}^\circ_2$ ,  $-(\text{CH}_2)_{0-4}\text{S}(\text{O})R^\circ$ ;  $-\text{N}(R^\circ)\text{S}(\text{O})_2\text{NR}^\circ_2$ ;  
 $-\text{N}(R^\circ)\text{S}(\text{O})_2R^\circ$ ;  $-\text{N}(\text{OR}^\circ)R^\circ$ ;  $-\text{C}(\text{NH})\text{NR}^\circ_2$ ;  $-\text{P}(\text{O})_2R^\circ$ ;  $-\text{P}(\text{O})R^\circ_2$ ;  $-\text{OP}(\text{O})R^\circ_2$ ,  
 $-\text{OP}(\text{O})(\text{OR}^\circ)_2$ ,  $\text{SiR}^\circ_3$ ;  $-(\text{C}_{1-4}\text{alquileno linear ou ramificado})\text{O}-\text{N}(R^\circ)_2$ ;  
 ou  $-(\text{C}_{1-4}\text{alquileno linear ou ramificado})\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{N}(R^\circ)_2$ , em que cada  $R^\circ$  pode ser substituído  
 como definido abaixo e é independentemente hidrogênio,  $\text{C}_{1-8}\text{alifático}$ ,  $-\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$ , ou um anel de 5-6 membros  
 saturado, parcialmente insaturado ou aril que possui 0-4 heteroátomos selecionados independentemente de nitrogênio,  
 oxigênio ou enxofre, ou, apesar da definição acima, duas ocorrências independentes de  $R^\circ$ , tomadas em conjunto com  
 seu(s) átomo(s) interveniente(s), formam um anel de 3-12 membros saturado, parcialmente insaturado, ou aril mono- ou  
 policíclico que possui 0-4 heteroátomos selecionados independentemente de nitrogênio, oxigênio ou enxofre, que  
 pode ser substituído como definido abaixo.

Substituintes monovalentes adequados em  $R^\circ$  (ou no anel formado tomando-se duas ocorrências independentes de  $R^\circ$  juntas com seus átomos intervenientes) são independentemente  
 halogênio,  $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{R}^\bullet$ ,  $-(\text{halo}-\text{R}^\bullet)$ ,  $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{OH}$ ,  $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{OR}^\bullet$ ,  $-$

$(\text{CH}_2)_{0-2}\text{CH}(\text{OR}^*)_2$ ,  $-\text{O}(\text{halo}-\text{R}^*)$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{N}_3$ ,  $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{C}(\text{O})\text{R}^*$ ,  $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ,  $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{C}(\text{O})\text{OR}^*$ ,  $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{SR}^*$ ,  $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{SH}$ ,  $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{NH}_2$ ,  $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{NHR}^*$ ,  $-(\text{CH}_2)_{0-2}\text{NR}^{*2}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SiR}^{*3}$ ,  $-\text{OSiR}^{*3}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{SR}^*$ ,  $-(\text{C}_{1-4} \text{ alquileo linear ou ramificado})\text{C}(\text{O})\text{OR}^*$  ou  $-\text{SSR}^*$ , em que  
 5 cada  $\text{R}^*$  é não substituído ou, quando precedido por "halo", é substituído apenas com um ou mais halogênios, e é selecionado independentemente de  $\text{C}_{1-4}$  alifático,  $-\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$ , ou um anel de 5-6 membros saturado, parcialmente insaturado ou aril que possui 0-4 heteroátomos selecionados  
 10 independentemente de nitrogênio, oxigênio ou enxofre. Substituintes divalentes adequados em um átomo de carbono saturado de  $\text{R}^0$  incluem  $=\text{O}$  e  $=\text{S}$ .

Substituintes divalentes adequados em um átomo de carbono saturado de um grupo "opcionalmente substituído"  
 15 incluem os seguintes:  $=\text{O}$ ,  $=\text{S}$ ,  $=\text{NNR}^{*2}$ ,  $=\text{NNHC}(\text{O})\text{R}^*$ ,  $=\text{NNHC}(\text{O})\text{OR}^*$ ,  $=\text{NNHS}(\text{O})_2\text{R}^*$ ,  $=\text{NR}^*$ ,  $=\text{NOR}^*$ ,  $-\text{O}(\text{C}(\text{R}^{*2}))_{2-3}\text{O}-$  ou  $-\text{S}(\text{C}(\text{R}^{*2}))_{2-3}\text{S}-$ , em que cada ocorrência independente de  $\text{R}^*$  é selecionada de hidrogênio,  $\text{C}_{1-6}$  alifático que pode ser substituído como definido abaixo, ou um anel não substituído  
 20 de 5-6 membros saturado, parcialmente insaturado, ou aril que possui 0-4 heteroátomos selecionados independentemente de nitrogênio, oxigênio ou enxofre. Substituintes divalentes adequados que estão ligados aos carbonos substituíveis vicinais de um grupo "opcionalmente substituído" incluem:  $-\text{O}(\text{CR}^{*2})_{2-3}\text{O}-$ , em que cada ocorrência independente de  $\text{R}^*$  é  
 25 selecionada de hidrogênio,  $\text{C}_{1-6}$  alifático que pode ser substituído como definido abaixo, ou um anel não substituído de 5-6 membros saturado, parcialmente insaturado ou aril que possui 0-4 heteroátomos selecionados independentemente de  
 30 nitrogênio, oxigênio ou enxofre.

Substituintes adequados no grupo alifático de  $R^*$  incluem halogênio,  $-R^*$ ,  $-(\text{halo}-R^*)$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}^*$ ,  $-\text{O}(\text{halo}-R^*)$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^*$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}^*$ ,  $-\text{NR}^{*}_2$  ou  $-\text{NO}_2$ , em que cada  $R^*$  é não substituído ou, quando precedido por "halo", é substituído apenas com um ou mais halogênios, e é independentemente  $\text{C}_{1-4}$  alifático,  $-\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$ , ou um anel de 5-6 membros saturado, parcialmente insaturado ou aril que possui 0-4 heteroátomos selecionados independentemente de nitrogênio, oxigênio ou enxofre.

Substituintes adequados em um nitrogênio substituível de um grupo "opcionalmente substituído" incluem  $-R^\dagger$ ,  $\text{NR}^{\dagger}_2$ ,  $-\text{C}(\text{O})R^\dagger$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^\dagger$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})R^\dagger$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})R^\dagger$ ,  $-\text{S}(\text{O})_2R^\dagger$ ,  $-\text{S}(\text{O})_2\text{NR}^{\dagger}_2$ ,  $-\text{C}(\text{S})\text{NR}^{\dagger}_2$ ,  $-\text{C}(\text{NH})\text{NR}^{\dagger}_2$  ou  $\text{N}(R^\dagger)\text{S}(\text{O})_2R^\dagger$ , em que cada  $R^\dagger$  é independentemente hidrogênio,  $\text{C}_{1-6}$  alifático que pode ser substituído como definido abaixo,  $-\text{OPh}$  não substituído, ou um anel não substituído de 5-6 membros saturado, parcialmente insaturado, ou aril que possui 0-4 heteroátomos selecionados independentemente de nitrogênio, oxigênio ou enxofre, ou, apesar da definição acima, duas ocorrências independentes de  $R^\dagger$ , tomadas em conjunto com seu(s) átomo(s) interveniente(s), formam um anel não substituído de 3-12 membros saturado, parcialmente insaturado, ou aril mono- ou bicíclico que possui 0-4 heteroátomos selecionados independentemente de nitrogênio, oxigênio ou enxofre.

Substituintes adequados no grupo alifático de  $R^\dagger$  são independentemente halogênio,  $-R^*$ ,  $-(\text{halo}-R^*)$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}^*$ ,  $-\text{O}(\text{halo}-R^*)$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^*$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}^*$ ,  $\text{NR}^{*}_2$  ou  $-\text{NO}_2$ , em que cada  $R^*$  é não substituído ou, quando precedido por "halo", é substituído apenas com um ou mais halogênios, e é independentemente  $\text{C}_{1-4}$  alifático,  $-\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$ , ou um

anel de 5-6 membros saturado, parcialmente insaturado, ou aril que possui 0-4 heteroátomos selecionados independentemente de nitrogênio, oxigênio ou enxofre.

5 Como aqui usado, o termo "catalisador" refere-se a uma substância cuja presença aumenta a taxa de uma reação química, embora ele próprio não seja consumido ou passe por uma alteração química permanente.

"Tetradentado" refere-se aos ligantes que possuem quatro sítios capazes de coordenação com um centro de metal.

10 Como aqui usado, o termo "permutador de ânions" refere-se a um permutador de íons que contém grupos funcionais positivamente carregados e ânions permutáveis.

Como aqui usado, o termo "permutador de cátions" refere-se a um permutador de íons que contém grupos funcionais  
15 negativamente carregados e cátions permutáveis.

Como aqui usado, o termo "co-íons" refere-se às espécies iônicas com o mesmo sinal de carga que os grupos funcionais.

Como aqui usado, o termo "contraíons" refere-se aos íons permutáveis carregados por permutadores de íons.

20 O termo "dope" ou "dope de polímero", como aqui usado, refere-se a um produto bruto de uma reação de polimerização. Será observado por aqueles habilitados na técnica que esse dope pode ser armazenado ou submetido a processamento adicional como, por exemplo, remoção do catalisador,  
25 desvolatilização, precipitação etc.

Como aqui usado, o termo "permutável" refere-se à habilidade de um íon para ser submetido à troca iônica.

Como aqui usado no contexto de resinas de troca iônica, o termo "grupos funcionais" refere-se aos grupos carregados  
30 ácidos, básicos ou quelantes anexados à matriz de polímero.

Como aqui usado, o termo "sítios funcionais" refere-se aos grupos funcionais, grupos anexados, átomos carregáveis incorporados em cadeias poliméricas e unidades de troca iônica de estrutura cristalina de permutadores de íons  
5 inorgânicos.

Como aqui usado, o termo "troca iônica" refere-se a uma troca de íons entre duas ou mais espécies ionizadas localizadas em fases diferentes, pelo menos uma das quais está em um permutador de íons. A troca iônica pode incluir  
10 quelação, formação de complexo, formação de ligações de coordenação e interações de troca iônica fraca.

Como aqui usado, o termo "permutador de íons" refere-se a um veículo insolúvel contendo fase de uma carga elétrica (matriz) que resulta de íons fixados reversivelmente.

15 Como aqui usado, o termo "polímero de troca iônica" ou "resina de troca iônica" refere-se aos polímeros que carregam grupos funcionais ou sítios fixos associados a íons permutáveis.

Como aqui usado, o termo "forma iônica" refere-se ao  
20 estado de um permutador de íons que depende dos contraíons presentes nos sítios funcionais do permutador de íons. Por exemplo, um permutador de íons que contém íons  $\text{Na}^+$  está na forma de sódio. Após passar por troca iônica em que o íon  $\text{K}^+$  substitui os íons  $\text{Na}^+$ , o permutador de íons está na forma de  
25 potássio.

Como aqui usado, o termo "osmoticamente inativo" refere-se a um veículo que não pode migrar da fase onde está localizado.

O termo "nucleófilo" refere-se a qualquer agente que  
30 possa abrir o anel de um epóxido.

Como aqui usado, o termo "porfirina" refere-se a qualquer ligante derivado de quatro subunidades pirrolina interconectadas por meio de seus átomos de carbono por meio de pontes de metina.

5        Como aqui usado, o termo "salen" refere-se a qualquer ligante derivado de uma diamina e dois equivalentes de salicilaldeído, ou um derivado deste.

      Como aqui usados, os termos "diiminato" e "ligante de diiminato" referem-se aos ligantes que contêm uma porção  
10    1,3-diquetimina.

#### **BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS**

A Figura 1 revela proporções de absorbância de luz de 400 nm de PPC tratado com diferentes concentrações de resina de troca iônica.

15        A Figura 2 revela curvas de absorbância de UV/Vis de solução de PPC poliol circulada através de coluna empacotada de troca iônica. As curvas mostram a absorbância de UV/Vis após 20 minutos, e 3 horas de recirculação, além da absorbância inicial.

20        A Figura 3 revela curvas de absorção de UV/Vis de solução de PPC após tratamento com uma resina de troca iônica de cátion ácido forte, DOWEX™ MARATHON™ MSC (disponível por Dow Chemical Corp. em agosto de 2008; veja o formulário de informação do produto N°. 177-01786-0707). Para a solução de  
25    PPC, a polimerização foi extinta com 800 equivalentes molares de ácido acético; o tratamento usou uma proporção de 10:1 de solução de PPC para resina.

      A Figura 4 revela curvas de absorção de UV/Vis de solução de PPC após tratamento com uma resina de troca iônica  
30    de cátion ácido forte, DOWEX™ MARATHON™ MSC. Para a solução

de PPC, a polimerização foi extinta com ácido para-tolueno sulfônico (comumente denominado ácido tósico, ou pTSA); o tratamento usou uma proporção de 10:1 de solução de PPC para resina.

5        A Figura 5 descreve curvas de absorção de UV/Vis de solução de PPC após tratamento com ácido tósico ligado à sílica. Para a solução de PPC, a polimerização foi extinta com 800 equivalentes molares de ácido acético; o tratamento usou uma proporção de 10:1 de solução de PPC para resina.

10       A Figura 6 descreve curvas de absorção de UV/Vis de solução de PPC após tratamento com ácido tósico ligado à sílica. Para a solução de PPC, a polimerização foi extinta com ácido tósico; o tratamento usou uma proporção de 10:1 de solução de PPC para resina.

15       A Figura 7 descreve curvas de absorção de UV/Vis de solução de PPC após tratamento com uma resina de troca iônica de cátion ácido forte, DOWEX™50WX2 - 400 (disponível por Dow Chemical Corp. em agosto de 2008; veja o formulário de informação do produto N°. 177-01509-904). Para a solução de  
20    PPC, a polimerização foi extinta com ácido tósico; o tratamento usou uma proporção de 10:1 de solução de PPC para resina.

      A Figura 8 descreve curvas de absorção de UV/Vis de solução de PPC após tratamento com uma resina de troca iônica  
25    de cátion ácido forte, DOWEX™ MARATHON™WBA (disponível por Dow Chemical Corp. em agosto de 2008; veja o formulário de informação do produto N°. 177-01592-104). Para a solução de PPC, a polimerização foi extinta com ácido tósico; o tratamento usou uma proporção de 10:1 de solução de PPC para  
30    resina.



A Figura 9 descreve curvas de absorção de UV/Vis de solução de PPC após tratamento com uma resina de troca iônica de cátion ácido forte, DOWEX™1X8-100(Cl) (disponível por Dow Chemical Corp. em agosto de 2008; veja o formulário de  
5 informação do produto N°. 177-01509-904). Para a solução de PPC, a polimerização foi extinta com ácido tósico; o tratamento usou uma proporção de 10:1 de solução de PPC para resina.

A Figura 10 descreve curvas de absorção de UV/Vis de  
10 solução de PPC após tratamento com uma resina de troca iônica de cátion ácido forte, DOWEX™M4195 (disponível por Dow Chemical Corp. em agosto de 2008; veja o formulário de informação do produto N°. 177-01817-0306 e Grinstead, Robert R. "New developments in the chemistry of XFS 4195 and XFS  
15 43084 chelating ion Exchange resin", *Ion Exch. Technol.* (1984), 509-518). Para a solução de PPC, a polimerização foi extinta com ácido tósico; o tratamento usou uma proporção de 10:1 de solução de PPC para resina.

A Figura 11 descreve curvas de absorção de UV/Vis de  
20 solução de PPC após tratamento com uma resina de troca iônica de cátion ácido forte, DOWEX™21KXLT (disponível por Dow Chemical Corp. em agosto de 2008; veja o formulário de informação do produto N°. 177-01893-1005). Para a solução de PPC, a polimerização foi extinta com ácido tósico; o  
25 tratamento usou uma proporção de 10:1 de solução de PPC para resina.

A Figura 12 descreve curvas de absorção de UV/Vis de  
solução de PPC após tratamento com uma resina de troca iônica de cátion ácido forte, DOWEX™50WX2. Para a solução de PPC,  
30 a polimerização foi extinta com 800 equivalentes molares de

ácido acético; o tratamento usou uma proporção de 10:1 de solução de PPC para resina.

A Figura 13 descreve curvas de absorção de UV/Vis de solução de PPC após tratamento com uma resina de troca iônica de cátion ácido forte, DOWEX™M4195. Para a solução de PPC, a polimerização foi extinta com 800 equivalentes molares de ácido acético; o tratamento usou uma proporção de 10:1 de solução de PPC para resina.

A Figura 14 descreve curvas de absorção de UV/Vis de solução de PPC após tratamento com uma resina de troca iônica de cátion ácido forte, DOWEX™ MARATHON™WBA. Para a solução de PPC, a polimerização foi extinta com 800 equivalentes molares de ácido acético; o tratamento usou uma proporção de 10:1 de solução de PPC para resina.

A Figura 15 descreve curvas de absorção de UV/Vis de solução de PPC após tratamento com uma resina de troca iônica de cátion ácido forte, DOWEX™1X8(Cl). Para a solução de PPC, a polimerização foi extinta com 800 equivalentes molares de ácido acético; o tratamento usou uma proporção de 10:1 de solução de PPC para resina.

A Figura 16 descreve curvas de absorção de UV/Vis de solução de PPC após tratamento com uma resina de troca iônica de cátion ácido forte, DOWEX™MAC3(disponível por Dow Chemical Corp. em agosto de 2008; veja o formulário de informação do produto N°. 177-01603-0407). Para a solução de PPC, a polimerização foi extinta com 800 equivalentes molares de ácido acético; o tratamento usou uma proporção de 10:1 de solução de PPC para resina.

A Figura 17 descreve curvas de absorção de UV/Vis de solução de PPC após tratamento com uma resina de troca iônica

de cátion ácido forte, DOWEX™21KXLT. Para a solução de PPC, a polimerização foi extinta com 800 equivalentes molares de ácido acético; o tratamento usou uma proporção de 10:1 de solução de PPC para resina.

5        A Figura 18 descreve curvas de absorção de UV/Vis de solução de PPC após tratamento com uma resina de troca iônica de cátion ácido forte, DOWEX™G26 (disponível por Dow Chemical Corp. em agosto de 2008; veja o formulário de informação do produto N°. 177-01812-1105). Para a solução de PPC, a  
10      polimerização foi extinta com 800 equivalentes molares de ácido acético; o tratamento usou uma proporção de 10:1 de solução de PPC para resina.

      A Figura 19 descreve curvas de absorção de UV/Vis de solução de PPC após tratamento com uma resina de troca iônica  
15      de cátion ácido forte, DOWEX™DR-G8 (disponível por Dow Chemical Corp. em agosto de 2008; veja o formulário de informação do produto N°. 177-02147-0207). Para a solução de PPC, a polimerização foi extinta com 800 equivalentes molares de ácido acético; o tratamento usou uma proporção de 10:1 de  
20      solução de PPC para resina. Os resultados mostrados são após apenas 5 horas.

      A Figura 20 descreve curvas de absorção de UV/Vis de solução de PPC após tratamento com uma resina de troca iônica de cátion ácido forte, DOWEX™G26. Para a solução de PPC, a  
25      polimerização foi extinta com ácido tósico; o tratamento usou uma proporção de 10:1 de solução de PPC para resina.

      A Figura 21 descreve curvas de absorção de UV/Vis de solução de PPC após tratamento com uma resina de troca iônica de cátion ácido forte, DOWEX™MAC3. Para a solução de PPC, a  
30      polimerização foi extinta com ácido tósico; o tratamento

usou uma proporção de 10:1 de solução de PPC para resina.

A Figura 22 descreve curvas de absorção de UV/Vis de solução de PPC após tratamento com uma resina de troca iônica de cátion ácido forte, DOWEX™DR-G8. Para a solução de PPC, a polimerização foi extinta com ácido tóxico; o tratamento usou uma proporção de 10:1 de solução de PPC para resina.

A Figura 23 descreve uma visão geral do tratamento do leite de resina usando dois leitos empacotados de resina.

### DESCRIÇÃO DETALHADA

#### 10        **Policarbonatos alifáticos**

Em uma modalidade da presente revelação, o polímero de APC é poli(propileno carbonato). Em outra modalidade da presente revelação, o polímero de APC é poli(etileno carbonato). Em outra modalidade da presente revelação, o polímero de APC é poli(butileno carbonato). Em outra modalidade da presente revelação, o polímero de APC é poli(ciclohexeno carbonato). Em outra modalidade da presente revelação, o polímero de APC é poli(3-vinil ciclohexeno carbonato). Em outra modalidade da presente revelação, o polímero de APC é poli(limoneno carbonato). Em outra modalidade da presente revelação, o polímero de APC é poli(norborneno carbonato). Em outra modalidade da presente revelação, o polímero de APC é poli(ciclopenteno carbonato). Em outra modalidade da presente revelação, o polímero de APC é poli(cicloocteno carbonato).

Em certas modalidades da presente revelação, o polímero de APC é um polímero de dois ou mais C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> epóxidos e dióxido de carbono. Por exemplo, o polímero de APC pode ser um terpolímero de óxido de propileno, óxido de ciclohexeno e dióxido de carbono. Em outra modalidade da presente

revelação, o polímero de APC é um terpolímero de óxido de etileno, óxido de propileno e dióxido de carbono. Em outra modalidade da presente revelação, o polímero de APC é um terpolímero de óxido de etileno, óxido de ciclohexeno e dióxido de carbono. Em outra modalidade da presente revelação, o polímero de APC é um terpolímero de óxido de etileno, óxido de butileno e dióxido de carbono. Em outra modalidade da presente revelação, o polímero de APC é um terpolímero de óxido de butileno, óxido de propileno e dióxido de carbono. Em outra modalidade da presente revelação, o polímero de APC é um terpolímero de óxido de ciclohexeno, óxido de butileno e dióxido de carbono. Em outra modalidade da presente revelação, o polímero de APC é um terpolímero de óxido de norborneno, óxido de propileno e dióxido de carbono. Em algumas outras modalidades da presente revelação, o polímero de APC é um terpolímero de óxido de propileno, óxido de limoneno e dióxido de carbono.

Em certas modalidades da presente revelação, o polímero de APC é um heteropolímero de três ou mais  $C_2$ - $C_{12}$  epóxidos e dióxido de carbono. Em algumas outras modalidades, o polímero de APC é um heteropolímero de quaisquer três ou mais dos epóxidos descritos acima e dióxido de carbono.

Em certas modalidades da presente revelação, o polímero de APC é um copolímero em bloco de duas ou mais de qualquer uma das composições de APC descritas acima.

Em certas modalidades da presente revelação, os polímeros incluem ligações éter. Polímeros nessas modalidades podem ser poliéter policarbonatos mistos, poliéteres puros ou copolímeros em bloco de dois ou mais destes.

**Polimerização/ reação / catalisadores**

Em um aspecto, a presente revelação fornece um método que compreende as etapas de iniciação de uma reação de polimerização de policarbonato alifático (APC) por combinação de um epóxido com dióxido de carbono na presença de um complexo catalítico de metal-ligante, e permitindo que a reação de polimerização proceda por um período de tempo para formar uma mistura de reação que compreende uma cadeia de policarbonato. Será observado por aqueles habilitados na técnica que diversos epóxidos e complexos catalíticos de metal de transição podem ser usados nos métodos revelados.

Por exemplo, aqueles habilitados na técnica poderiam utilizar qualquer um dos epóxidos descritos no Pedido U.S. Provisório co-pendente N° de Série 61/187,750, cujo conteúdo total é aqui incorporado por referência.

Em certas modalidades, o epóxido é selecionado de óxido de etileno, alquil epóxidos monossustituídos, alquil epóxidos 1,2-dissustituídos, epóxidos 1,1-dissustituídos e epóxidos policíclicos.

Em certas modalidades, o epóxido é selecionado de óxido de etileno, óxido de propileno, epicloridrina, éteres de glicidil, ésteres de glicidil, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de 3-vinil ciclohexeno, óxido de cicloocteno, óxido de norborneno e óxido de limoneno.

Em certas modalidades, o epóxido é óxido de propileno.

Em certas modalidades, o metal do complexo de metal-ligante é M. Em certas modalidades, M é qualquer metal. Em certas modalidades, M é um metal dos grupos 3 a 13 da tabela periódica. Em certas modalidades, M é um metal de transição.

Em certas modalidades, M é um metal de transição do Grupo 4. Em certas modalidades, M é titânio. Em certas modalidades, M é um metal de transição do Grupo 6. Em certas modalidades, M é molibdênio. Em certas modalidades, M é cromo. Em certas modalidades, M é um metal de transição do Grupo 7. Em certas modalidades, M é manganês. Em certas modalidades, M é um metal de transição do Grupo 8. Em certas modalidades, M é rutênio. Em certas modalidades, M é um metal de transição do Grupo 9. Em certas modalidades, M é cobalto. Em certas modalidades, em que o metal é cobalto, o cobalto possui uma valência de +2 (ou seja, Co (II)). Em certas modalidades, em que M é cobalto, o cobalto possui uma valência de +3 (ou seja, Co (III)). Em certas modalidades, M é um metal de transição do Grupo 12. Em certas modalidades, M é cádmio. Em certas modalidades, M é zinco. Em certas modalidades, M está no Grupo 13. Em certas modalidades, M é alumínio.

Em certas modalidades da presente revelação, o catalisador de cobalto compreende um catalisador de cobalto (III). Os catalisadores podem incluir um ligante multidentado. Em certas modalidades, os catalisadores podem incluir ligantes tetradentados. Em algumas modalidades da presente revelação, os catalisadores incluem um ou mais ligantes de base de Schiff. Em certas modalidades, os catalisadores incluem ligantes como, por exemplo, ligantes de porfirina ou ligantes de salen.

Em certas modalidades, o complexo de catalisador inclui pelo menos um ligante que é um iniciador da polimerização. Em certas modalidades, o iniciador da polimerização é um ligante nucleofílico. Em outras modalidades, o complexo de catalisador inclui pelo menos um ligante que é derivado de

um agente de extinção usado para interromper a reação de polimerização.

Em certas modalidades, cada ligante nucleofílico é representado por  $X^1$  ou  $X^2$  (como a valência de M permitir).

5 Em certas modalidades, um ligante nucleofílico está presente e é representado por  $X^1$ . Em certas modalidades, um segundo ligante nucleofílico está presente e é representado por  $X^2$ .

Em certas modalidades, como a valência de M permitir, um ou ambos de  $X^1$  e  $X^2$  estão presentes, e cada um é selecionado  
10 independentemente do grupo que consiste em  $-OR^X$ ,  $-SR^X$ ,  $-SO_2R^X$ ,  $-O(C=O)R^X$ ,  $-O(C=O)OR^X$ ,  $-O(C=O)N(R^X)_2$ ,  $N(R^X)(C=O)R^X$ ,  $-NC$ ,  $-CN$ , halo (por exemplo,  $-Br$ ,  $-I$ ,  $-Cl$ ),  $-N_3$  e  $PR^X_3$ , em que cada  $R^X$  é selecionado, independentemente, de hidrogênio, alifático  
opcionalmente substituído, heteroalifático opcionalmente  
15 substituído, aril opcionalmente substituído e heteroaril opcionalmente substituído.

Em certas modalidades,  $X^1$  e  $X^2$  são, cada um independentemente,  $-O(C=O)R^X$ , em que  $R^X$  é selecionado de alifático opcionalmente substituído, heteroalifático  
20 opcionalmente substituído, aril opcionalmente substituído e heteroaril opcionalmente substituído.

Em certas modalidades,  $X^1$  e/ou  $X^2$  são, cada um independentemente,  $-O(C=O)R^X$ , em que  $R^X$  é alquil  
opcionalmente substituído. Em certas modalidades,  $X^1$  e  $X^2$   
25 são, cada um independentemente,  $-O(C=O)CH_3$  ou  $-O(C=O)CF_3$ .

Além disso, em certas modalidades,  $X^1$  e/ou  $X^2$  são, cada um independentemente,  $-O(C=O)R^X$ , em que  $R^X$  é aril ou heteroaril opcionalmente substituído. Em certas modalidades,  $X$  é  $-O(C=O)R^X$ , em que  $R^X$  é aril opcionalmente substituído.

30 Em certas modalidades,  $X^1$  e  $X^2$  são  $-O(C=O)R^X$ , em que  $R^X$  é



fenil opcionalmente substituído. Em certas modalidades,  $X^1$  e  $X^2$  são, cada um independentemente,  $-O(C=O)C_6H_5$  ou  $-O(C=O)C_6F_5$ .

Em certas modalidades,  $X^1$  e  $X^2$  são, cada um independentemente,  $-OR^X$ , em que  $R^X$  é selecionado de alifático  
 5 opcionalmente substituído, heteroalifático opcionalmente substituído, aril opcionalmente substituído e heteroaril opcionalmente substituído.

Por exemplo, em certas modalidades,  $X^1$  e  $X^2$  são, cada um independentemente,  $-OR^X$ , em que  $R^X$  é aril opcionalmente  
 10 substituído. Em certas modalidades,  $X^1$  e  $X^2$  são, cada um independentemente,  $-OR^X$ , em que  $R^X$  é fenil opcionalmente substituído. Em certas modalidades,  $X^1$  e  $X^2$  são, cada um independentemente,  $-OC_6H_5$  ou  $-OC_6H_2(2,4-NO_2)$ .

Em certas modalidades,  $X^1$  e  $X^2$  são, cada um  
 15 independentemente, halo. Em certas modalidades,  $X^1$  e/ou  $X^2$  são  $-Br$ . Em certas modalidades,  $X^1$  e/ou  $X^2$  são  $Cl$ . Em certas modalidades,  $X^1$  e/ou  $X^2$  são  $-I$ .

Em certas modalidades,  $X^1$  e/ou  $X^2$  são  $-N_3$ .

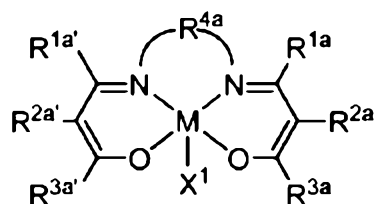
Em certas modalidades,  $X^1$  e/ou  $X^2$  são  $-NC$ .

20 Em certas modalidades,  $X^1$  e/ou  $X^2$  são  $-CN$ .

Em certas modalidades,  $X^1$  e  $X^2$  estão ambos presentes e  $X^1$  é como definido acima, enquanto  $X^2$  é uma molécula de solvente de coordenação, por exemplo, um éter.

Em certas modalidades, pelo menos um ligante não é um  
 25 iniciador da polimerização. Em certas modalidades, o ligante que não é um iniciador da polimerização é um ligante polidentado. Em certas modalidades, o ligante polidentado é um ligante de salen.

Em certas modalidades, o complexo de catalisador possui  
 30 a fórmula:



5 em que:

M é um átomo de metal,

R<sup>1a</sup>, R<sup>1a'</sup>, R<sup>3a</sup> e R<sup>3a'</sup> são independentemente um grupo  
 —(Z')<sub>m</sub>, hidrogênio, ou um grupo opcionalmente  
 substituído selecionado do grupo que consiste em C<sub>1-20</sub>  
 10 alifático; C<sub>1-20</sub> heteroalifático que possui 1-4 heteroátomos  
 selecionados independentemente do grupo que consiste em  
 nitrogênio, oxigênio e enxofre; aril de 6 a 10 membros;  
 heteroaril de 5 a 10 membros que possui 1-4 heteroátomos  
 selecionados independentemente de nitrogênio, oxigênio ou  
 15 enxofre; e heterocíclico de 4 a 7 membros;

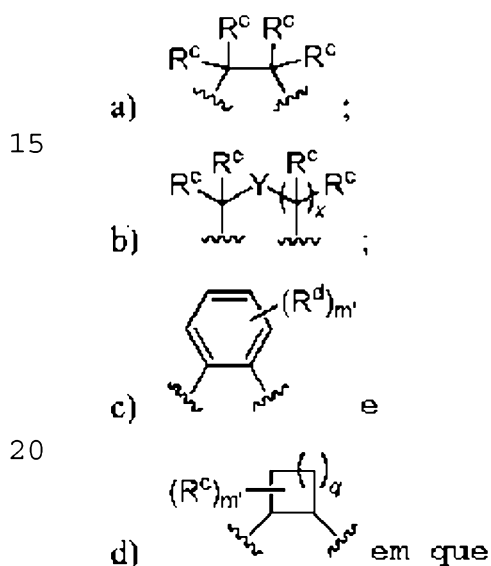
R<sup>2a</sup> e R<sup>2a'</sup> são independentemente um grupo —(Z')<sub>m</sub>  
 hidrogênio, halogênio, -OR, -NR<sup>2</sup>, -SR, -CN, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>R, -  
 SOR, -SO<sub>2</sub>NR<sup>2</sup>; CO<sub>2</sub>R, C(O)R, -CNO, -NRSO<sub>2</sub>R, -NCO, -N<sub>3</sub>, -SiR<sub>3</sub>; ou  
 um grupo opcionalmente substituído selecionado do grupo que  
 20 consiste em C<sub>1-20</sub>alifático; C<sub>1-20</sub>heteroalifático que possui 1-  
 4 heteroátomos selecionados independentemente do grupo que  
 consiste em nitrogênio, oxigênio e enxofre; aril de 6 a 10  
 membros; heteroaril de 5 a 10 membros que possui 1-4  
 heteroátomos selecionados independentemente de nitrogênio,  
 25 oxigênio ou enxofre; e heterocíclico de 4 a 7 membros;

cada R é independentemente hidrogênio, um grupo  
 opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste  
 em acil; carbamoyl; arilalquil; aril de 6 a 10 membros; C<sub>1-  
 12</sub>alifático; C<sub>1-12</sub> heteroalifático; heteroaril de 5 a 10  
 30 membros que possui 1-4 heteroátomos selecionados

independentemente do grupo que consiste em nitrogênio, oxigênio e enxofre; heterocíclico de 4 a 7 membros; um grupo de proteção de oxigênio; e um grupo de proteção de nitrogênio; ou:

5 dois R no mesmo átomo de nitrogênio são tomados com o nitrogênio para formar um anel heterocíclico de 4 a 7 membros;

em que qualquer um de  $[R^{2a'} \text{ e } R^{3a'}]$ ,  $[R^{2a} \text{ e } R^{3'}]$ ,  $[R^{1a} \text{ e } R^{2a}]$  e  $[R^{1a'} \text{ e } R^{2a}]$  pode opcionalmente ser tomado junto com  
10 átomos intervenientes para formar um ou mais anéis que podem, por sua vez, ser substituídos com um ou mais grupos  $R^{20a}$ ; e  $R^{4a}$  é selecionado do grupo que consiste em:



$R^c$ , em cada ocorrência, é independentemente um grupo  $\text{---} (Z')_m$ , hidrogênio, halogênio,  $-\text{OR}$ ,  $-\text{NR}^2$ ,  $-\text{SR}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  
25  $-\text{SO}_2\text{R}$ ,  $-\text{SOR}$ ,  $-\text{SO}_2\text{NR}^2$ ;  $-\text{CNO}$ ,  $-\text{NRSO}_2\text{R}$ ,  $-\text{NCO}$ ,  $-\text{N}_3$ ,  $-\text{SiR}_3$ ; ou um grupo opcionalmente substituído selecionado do grupo que consiste em  $\text{C}_{1-20}$ alifático;  $\text{C}_{1-20}$ heteroalifático que possui 1-4 heteroátomos selecionados independentemente do grupo que consiste em nitrogênio, oxigênio e enxofre; aril de 6 a 10  
30 membros; heteroaril de 5 a 10 membros que possui 1-4

heteroátomos selecionados independentemente de nitrogênio, oxigênio ou enxofre; e heterocíclico de 4 a 7 membros;

em que:

dois ou mais grupos  $R^c$  podem ser tomados juntos com átomos intervenientes e quaisquer átomos intervenientes para formar um ou mais anéis;

quando dois grupos  $R^c$  estão anexados ao mesmo átomo de carbono, eles podem ser tomados em conjunto juntamente com o átomo de carbono ao qual estão anexados para formar uma porção selecionada do grupo que consiste em: um anel espirocíclico de 3 a 8 membros, um carbonil, uma oxima, uma hidrazona, uma imina;


$X^1$  é um nucleófilo capaz de abertura do anel de um epóxido;

$Y$  é um ligador divalente selecionado do grupo que consiste em:  $NR-$ ,  $-N(R)C(O)-$ ,  $-C(O)NR-$ ,  $-O-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-OC(O)-$ ,  $-C(O)O-$ ,  $-S-$ ,  $-SO-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-C(=S)-$ ,  $-C(=NR)-$  ou  $-N=N-$ ; um poliéter; um  $C_3$  a  $C_8$  carbociclo substituído ou não substituído; e um  $C_1$  a  $C_8$  heterociclo substituído ou não substituído;

$\text{---}(Z')$  representa uma ou mais porções de co-catalisador definidas independentemente ligadas ao ligante por meio de uma ligação covalente, em que:

cada  $Z'$  representa independentemente qualquer porção capaz de atuar como um co-catalisador nas reações de polimerização aqui descritas. Porções de co-catalisador adequadas incluem, sem limitação, sais de amônio, sais de fosfônio, sais de arsônio, sais de guanidínio, sais de azônio, grupos amino, grupos fosfina, grupos guanidina, grupos amidina, grupos heterocíclicos e grupos heteroaril;

$m$  é um número inteiro de 1 a 4, inclusive, e representa o número de grupos  $Z'$  presentes na ligação; e

 representa uma ligação covalente que consiste em um ou mais átomos

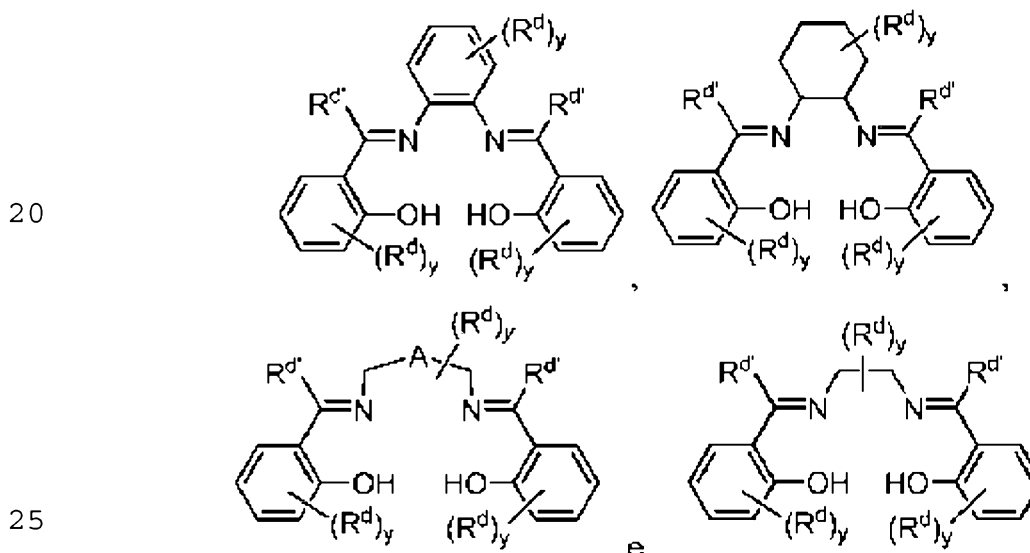
5  $m'$  é 0 ou um número inteiro de 1 a 4, inclusive;

$q$  é 0 ou um número inteiro de 1 a 4, inclusive; e


$x$  é 0, 1 ou 2.

Em algumas modalidades, pelo menos um de  $[R^{2a}$  e  $R^{3a}]$  e  $[R^{2a'}$  e  $R^{3a'}]$  é tomado em conjunto para formar um anel. Em algumas modalidades, tanto  $[R^{2a}$  e  $R^{3a}]$  quanto  $[R^{2a'}$  e  $R^{3a'}]$  são tomados em conjunto para formar anéis. Em algumas modalidades, os anéis formados por  $[R^{2a}$  e  $R^{3a}]$  e  $[R^{2a'}$  e  $R^{3a'}]$  são anéis fenil substituídos.

Em certas modalidades, quando o complexo de catalisador inclui um ligante de salen, o ligante de salen possui uma das seguintes fórmulas:



em que:

$R^d$ , em cada ocorrência, é selecionado independentemente do grupo que consiste em um grupo , -H,  $C_1$ -

  $(Z')_m$  ifático opcionalmente substituído,  $C_1$ - $C_{20}$

30 heteroalifático opcionalmente substituído, aril de 6 a 14

membros opcionalmente substituído, heteroaril de 5 a 14 membros opcionalmente substituído, halogênio,  $-OR^{10}$ ,  $-OC(O)R^{13}$ ,  $-OC(O)OR^{13}$ ,  $-OC(O)NR^{11}R^{12}$ ,  $-CN$ ,  $-CNO$ ,  $-C(O)R^{13}$ ,  $-C(R^{13})_zH_{(3-z)}$ ,  $-C(O)OR^{13}$ ,  $-C(O)NR^{11}R^{12}$ ,  $-NR^{11}R^{12}$ ,  $N^+(R^{11})_3$ ,  
 5  $NR^{11}C(O)R^{10}-NR^{11}C(O)OR^{13}$ ,  $-NR^{11}SO_2R^{13}$ ,  $NCO$ ,  $-N_3$ ,  $-NO_2$ ,  $S(O)XR^{13}_m$ ,  $-SO_2NR^{11}R^{12}$ ,  $-NO_2$ ,  $-C(R^{13})_zH_{(3-z)}$ ,  $-(CH_2)_kR^{14}$ ,  $-(CH_2)_k-Z-R^{16}-$  e  $-(CH_2)_k-Z-(CH_2)_m-R^{14}$ , em que dois ou mais grupos  $R^d$  adequados podem ser tomados em conjunto com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis;

10  $R^{d'}$ , em cada ocorrência, é selecionado independentemente do grupo que consiste em  $-H$ ,  $C_1-C_{12}$  alquil,  $C_2-C_{12}$  alquenil,  $C_2-C_{12}$  alquinil,  $-CN$ ,  $-CNO$ ,  $-C(O)R^{13}$ ,  $-C(R^{13})_zH_{(3-z)}$ ,  $-C(O)OR^{13}$ ,  $-C(O)NR^{11}R^{12}$ ,  $-C(R^{13})_zH_{(3-z)}$ ,  $-(CH_2)_kR^{14}$ ,  $-(CH_2)_k-Z-R^{16}-$ ,  $-(CH_2)_k-Z-(CH_2)_m-R^{14}$ , em que dois ou mais grupos  $R^{d'}$  adequados podem  
 15 ser tomados juntamente com átomos intervenientes para formar um ou mais anéis;

A é um ligador divalente selecionado do grupo que consiste em  $-O-$ ,  $-S(O)_x-$ ,  $-(CH_2)-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-C(=NOR^{10})-$ ,  $-(C(R^{14})_xH_{(2-x)})_k-$ , um  $C_3$  a  $C_8$  carbociclosubstituído ou não  
 20 substituído e um  $C_1-C_8$  heterociclo substituído ou não substituído;

$R^{10}$ , em cada ocorrência, é selecionado independentemente do grupo que consiste em  $-H$ ,  $-C(R^{13})_zH_{(3-z)}$ ,  $C_1-C_{12}$  alquil,  $C_2-C_{12}$  alquenil,  $C_2-C_{12}$  alquinil, até um  $C_{12}$ carbociclo, até um  
 25  $C_{12}$ heterociclo,  $-S(O)_2R^{13}$ ;  $-Si(R^{15})_3$  e um grupo de proteção de hidroxil;

$R^{11}$  e  $R^{12}$ , em cada ocorrência, são selecionados independentemente do grupo que consiste em  $-H$ ,  $C_1-C_{20}$  alifático opcionalmente substituído,  $C_1-C_{20}$  heteroalifático  
 30 opcionalmente substituído, aril de 6 a 14 membros

opcionalmente substituído, heteroaril de 5 a 14 membros  
opcionalmente substituído e  $-C(R^{13})_zH_{(3-z)}$ ; em que  $R^{11}$  e  $R^{12}$ ,  
quando ambos presentes, podem opcionalmente ser tomados em  
conjunto com o átomo ao qual estão anexados para formar um  
5 anel de 3-10 membros;

$R^{13}$  em cada ocorrência é uma porção opcionalmente  
substituída selecionada independentemente do grupo que  
consiste em:  $-H$ ,  $C_1-C_{20}$  alifático opcionalmente substituído,  
 $C_1-C_{20}$  heteroalifático opcionalmente substituído, aril de 6-  
10 14 membros opcionalmente substituído, heteroaril de 5-14  
membros opcionalmente substituído;

$R^{14}$ , em cada ocorrência, é selecionado independentemente  
do grupo que consiste em halogênio,  $-OR^{10}$ ,  $-OC(O)R^{13}$ ,  $-$   
 $OC(O)OR^{13}$ ,  $-OC(O)NR^{11}R^{12}$ ,  $-CN$ ,  $-CNO$ ,  $-C(R^{13})_zH_{(3-z)}$ ,  $-C(O)R^{13}$ ,  $-$   
15  $C(O)OR^{13}$ ,  $-C(O)NR^{11}R^{12}$ ,  $-NR^{11}R^{12}$ ,  $-NR^{11}C(O)R^{13}$ ,  $-NR^{11}C(O)OR^{10}$ ,  $-$   
 $NR^{11}SO_2R^{13}$ ,  $NCO$ ,  $-N_3$ ,  $-NO_2$ ,  $-S(O)_xR^{13}$ ,  $-SO_2NR^{11}R^{12}$ , até um  
 $C_{12}$ heterociclo; e até um  $C_{12}$ carbociclo;

$R^{15}$ , em cada ocorrência, é selecionado independentemente  
do grupo que consiste em  $C_1-C_6$  alquil,  $C_2-C_6$  alquenil,  $C_2-C_6$   
20 alquinil e até  $C_{12}$  carbocíclico substituído ou não  
substituído;

$R^{16}$ , em cada ocorrência, é selecionado independentemente  
do grupo que consiste em  $C_1-C_{12}$  alquil,  $C_2-C_{12}$  alquenil,  $C_2-$   
 $C_{12}$  alquinil, até  $C_{12}$ heterocíclico, até  $C_{12}$  carbocíclico e  $-$   
25  $C(R^{13})_zH_{(3-z)}$ ;

$Z$  é um ligador divalente selecionado do grupo que  
consiste em  $-(CH=CH)_a-$ ,  $-(CH=CH)_a-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-C(=NOR^{11})-$ ,  $-$   
 $C(=NNR^{11}R^{12})-$ ,  $-O-$ ,  $-N(R^{11})-$ ,  $N(C(O)R^{13})-$ ,  $-S(O)_x-$ , um poliéter  
e uma poliamina;

30  $a$  é 1, 2, 3 ou 4;

$\text{---} (Z')_m$  representa uma ou mais porções de co-catalisador definidas independentemente ligadas ao ligante por meio de uma ligação covalente, em que:

5 cada  $Z'$  representa independentemente qualquer porção capaz de atuar como um co-catalisador nas reações de polimerização aqui descritas. Porções de co-catalisador adequadas incluem, sem limitação, sais de amônio, sais de fosfônio, sais de arsônio, sais de guanidínio, sais de azônio, grupos amino, grupos fosfina, grupos guanidina, 10 grupos amidina, grupos heterocíclicos e grupos heteroaril;

$m$  é um número inteiro de 1 a 4, inclusive, e representa o número de grupos  $Z'$  presentes na ligação; e

$\text{---}$  representa uma ligação covalente que consiste em um ou mais átomos;

15  $k$  é um número inteiro de 1 a 8 inclusive;

$m$  é um número inteiro de 1 a 8 inclusive;

$x$  é 0, 1 ou 2;

$y$  é 0, 1, 2, 3 ou 4; e

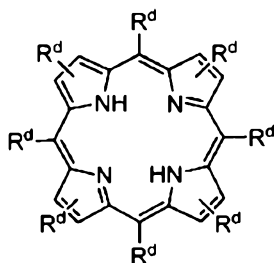
$z$  é 1, 2 ou 3.

20 Em certas modalidades, o ligante é qualquer um daqueles revelados nas Patentes U.S. Nos 6.870.004, 5.637.739, 7.220.870 e 7.304.172, cujo conteúdo total de cada um delas é aqui incorporado por referência.

Em certas modalidades, o ligante é um ligante de 25 porfirina.

Em certas modalidades, o ligante de porfirina possui a seguinte fórmula:





em que:

5        R<sup>d</sup>, em cada ocorrência, é selecionado independentemente do grupo que consiste em -H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alquil, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> alquenil, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> alquinil, halogênio, -OR<sup>10</sup>, -OC(O)R<sup>13</sup>, -OC(O)OR<sup>13</sup>, -OC(O)NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>, -CN, -CNO, -C(O)R<sup>13</sup>, -C(R<sup>13</sup>)<sub>z</sub>H<sub>(3-z)</sub>, -C(O)OR<sup>13</sup>, -C(O)NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>, -NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>, -NR<sup>11</sup>C(O)R<sup>10</sup>, -NR<sup>11</sup>C(O)OR<sup>13</sup>, -NR<sup>11</sup>SO<sub>2</sub>R<sup>13</sup>, -  
10    NCO, -N<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -S(O)XR<sup>13</sup><sub>m</sub>, -SO<sub>2</sub>NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>, -NO<sub>2</sub>, -C(R<sup>13</sup>)<sub>z</sub>H<sub>(3-z)</sub>, -  
(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>R<sup>14</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-Z-R<sup>16</sup>- e -(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-Z-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-R<sup>14</sup>;

A é um ligador divalente selecionado do grupo que consiste em -O-, -S(O)<sub>x</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)-, -C(O)-, -C(=NOR<sup>10</sup>)-, -(C(R<sup>14</sup>)<sub>x</sub>H<sub>(2-0)</sub>)<sub>k</sub>, um C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub> carbociclo substituído ou não  
15    substituído e um C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> heterociclo substituído ou não substituído;

R<sup>10</sup>, em cada ocorrência, é selecionado independentemente do grupo que consiste em -H, -C(R<sup>13</sup>)<sub>z</sub>H<sub>(3-z)</sub>, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alquil, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> alquenil, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> alquinil, até um C<sub>12</sub>carbociclo, até um  
20    C<sub>12</sub>heterociclo, -S(O)<sub>2</sub>R<sup>13</sup>; -Si(R<sup>15</sup>)<sub>3</sub> e um grupo de proteção de hidroxil;

R<sup>11</sup> e R<sup>12</sup>, em cada ocorrência, são selecionados independentemente do grupo que consiste em -H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquil, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> alquenil, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> alquinil e -C(R<sup>13</sup>)<sub>z</sub>H<sub>(3-z)</sub>; em que R<sup>11</sup> e  
25    R<sup>12</sup>, quando ambos presentes, podem opcionalmente ser tomados em conjunto com o átomo ao qual estão anexados para formar um anel de 3 a 10 membros;

R<sup>13</sup>, em cada ocorrência, é selecionado independentemente do grupo que consiste em:-H, b) C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> alquil, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> alquenil,  
30    C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> alquinil, até um C<sub>12</sub>carbociclo, até um C<sub>12</sub>heterociclo;

$R^{14}$ , em cada ocorrência, é selecionado independentemente do grupo que consiste em halogênio,  $-OR^{10}$ ,  $-OC(O)R^{13}$ ,  $-OC(O)OR^{13}$ ,  $-OC(O)NR^{11}R^{12}$ ,  $-CN$ ,  $-CNO$ ,  $-C(R)_zH_{(3-z)}$ ,  $-C(O)R^{13}$ ,  $-C(O)OR^{13}$ ,  $-C(O)NR^{11}R^{12}$ ,  $-NR^{11}R^{12}$ ,  $-NR^{11}C(O)R^{13}$ ,  $-NR^{11}C(O)R^{10}$ ,   
 5  $NR^{11}SO_2R^{13}$ ,  $-NCO$ ,  $-N_3$ ,  $-NO_2$ ,  $-S(O)XR^{13}$ ,  $-SO_2NR^{11}R^{12}$ , até um  $C_{12}$ heterociclo; e até um  $C_{12}$ carbociclo;

$R^{15}$ , em cada ocorrência, é selecionado independentemente do grupo que consiste em  $C_1$ - $C_6$  alquil,  $C_2$ - $C_6$  alquenil,  $C_2$ - $C_6$  alquinil e até  $C_{12}$  carbocíclico substituído ou não   
 10 substituído;

$R^{16}$ , em cada ocorrência, é selecionado independentemente do grupo que consiste em  $C_1$ - $C_{12}$  alquil,  $C_2$ - $C_{12}$  alquenil,  $C_2$ - $C_{12}$  alquinil,  $C_{12}$ heterocíclico, até  $C_{12}$  carbocíclico e  $-C(R^{13})_zH_{(3-z)}$ ;   
 15

$Z$  é um ligador divalente selecionado do grupo que consiste em  $-(CH=CH)_a-$ ,  $-(CH=CH)_a$ ,  $-C(O)-$ ,  $-C(=NOR^{11})-$ ,  $-C(=NNR^{11}R^{12})-$ ,  $-O-$ ,  $N(R^{11})-$ ,  $N(C(O)R^{13})-$ ,  $-S(O)x-$ , um poliéter e uma poliamina;   
 20

$a$  é 1, 2, 3 ou 4;

$k$  é um número inteiro de 1 a 8 inclusive;

$m$  é um número inteiro de 1 a 8 inclusive;

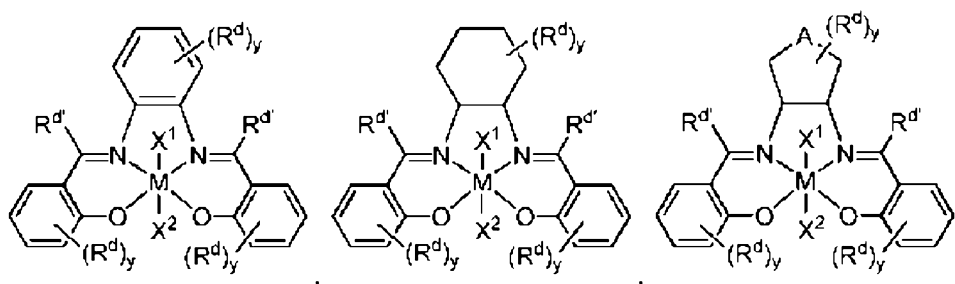
$x$  é 0, 1 ou 2;

$y$  é 0, 1, 2, 3 ou 4; e

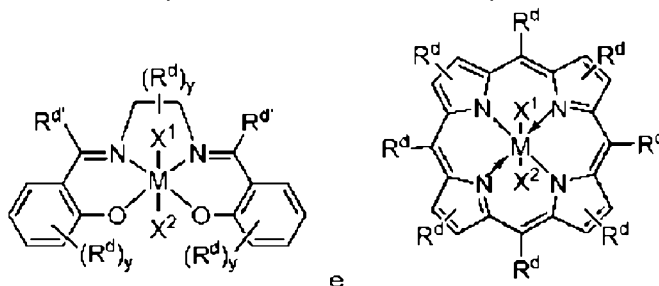
$z$  é 1, 2 ou 3.

25 Em certas modalidades, o ligante é um ligante de beta diiminato.

Em certas modalidades, o complexo catalítico de metal de transição-ligante possui uma das seguintes fórmulas:



5

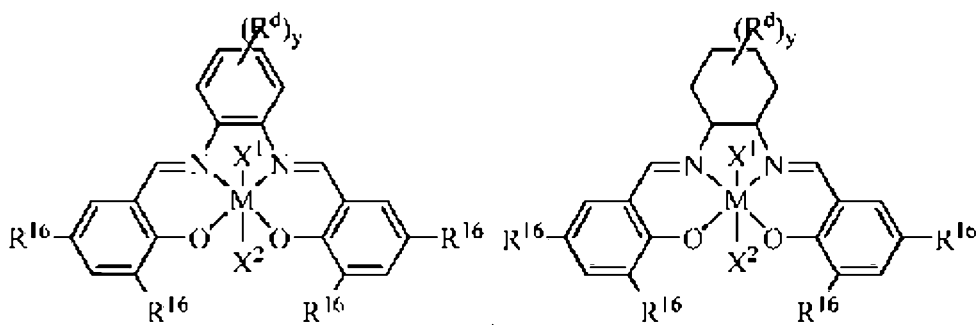


e

10 em que cada um de  $R^d$ ,  $R^{d'}$ ,  $y$ ,  $X^1$  e  $X^2$  é como definido acima e descrito em classes e subclasses acima, e em que  $M$  é um metal de transição.

Em certas modalidades, o complexo catalítico de metal de transição-ligante possui uma das seguintes fórmulas:

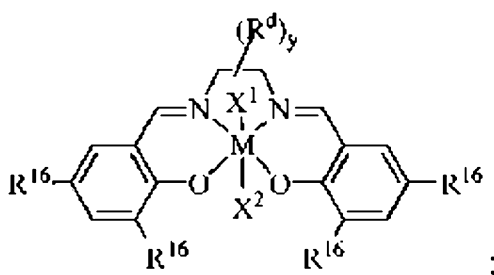
15



20

e

25

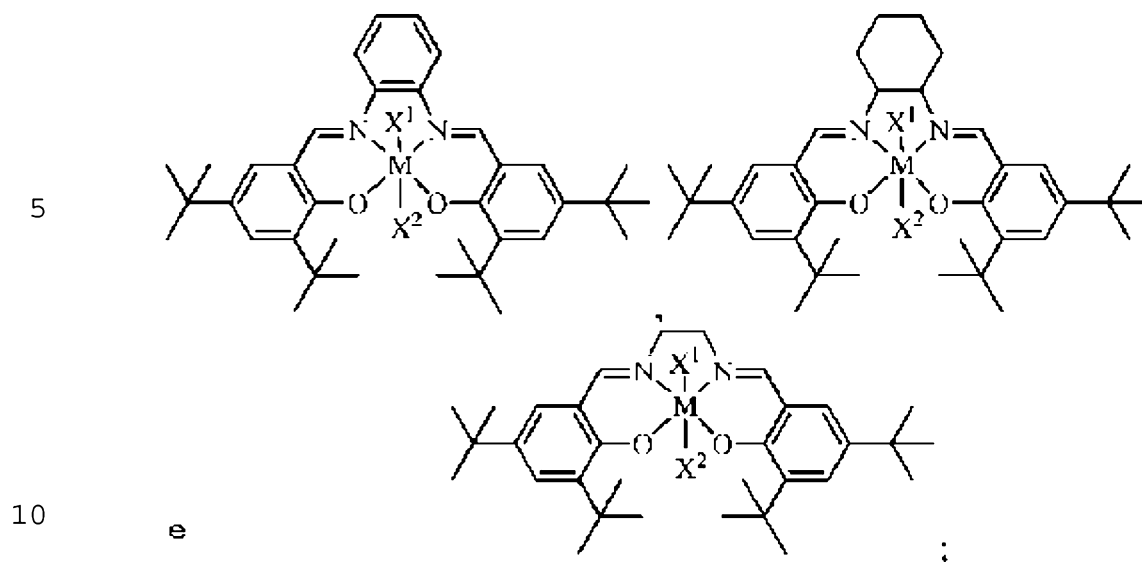


;

em que cada um de  $R^d$ ,  $y$ ,  $R^{16}$ ,  $M$ ,  $X^1$  e  $X^2$  são como definidos acima e descritos em classes e subclasses acima.

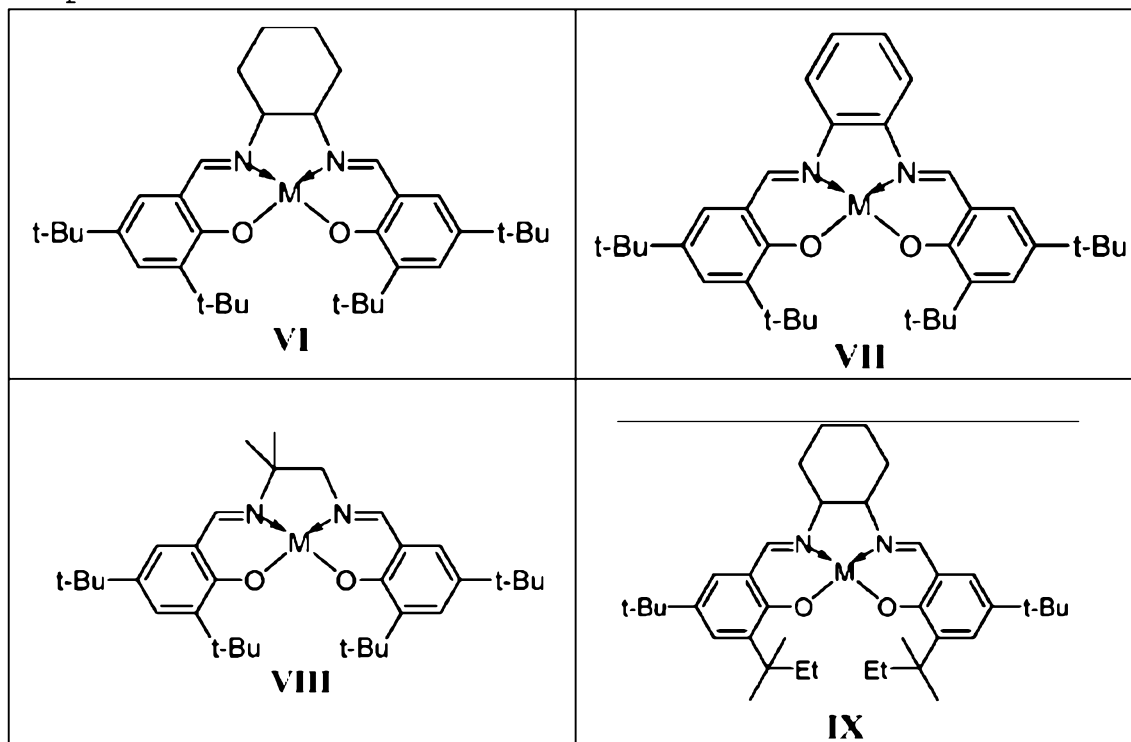
30 Em certas modalidades,  $R^{16}$  é *terc*-butil, formando, dessa

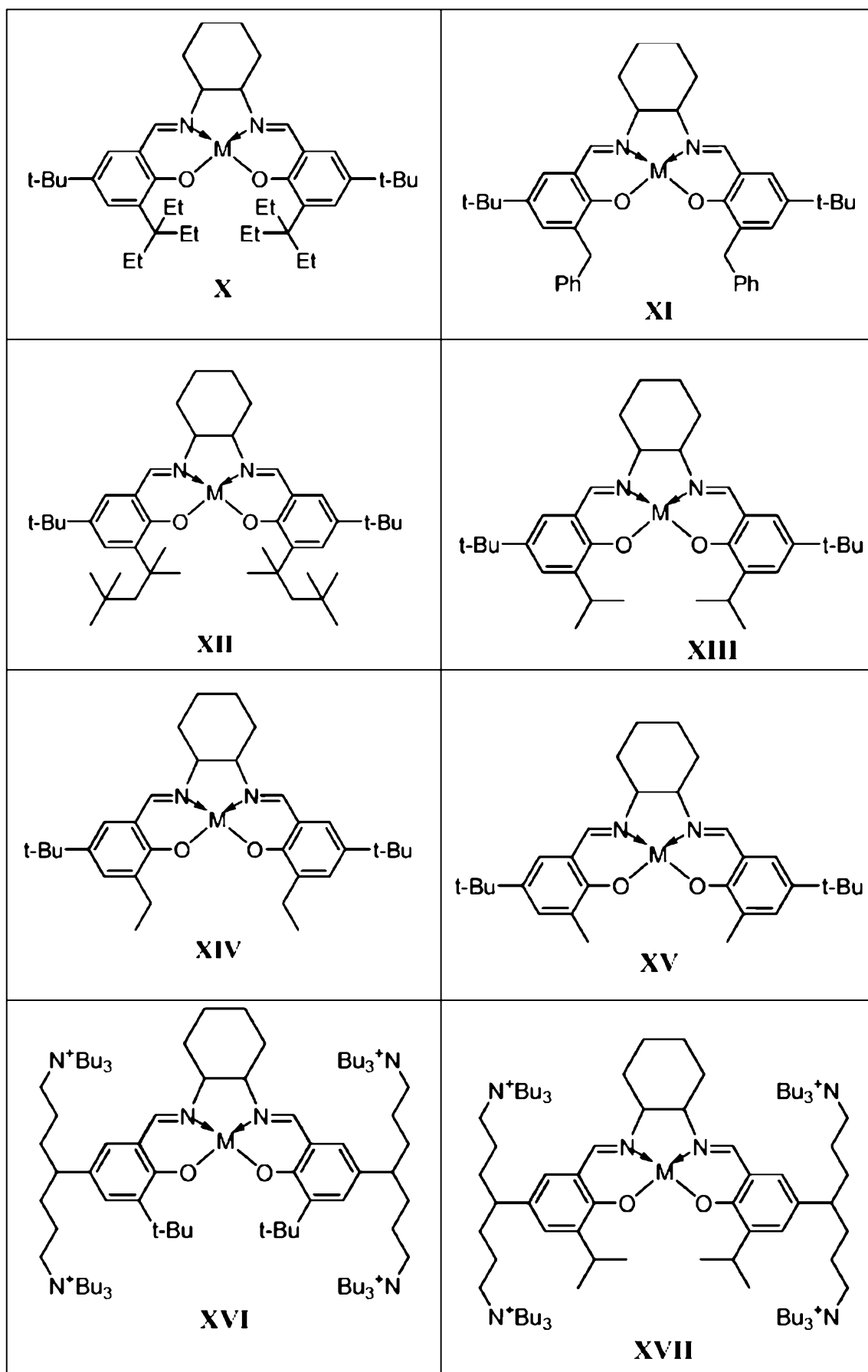
forma, um composto de uma das seguintes fórmulas:

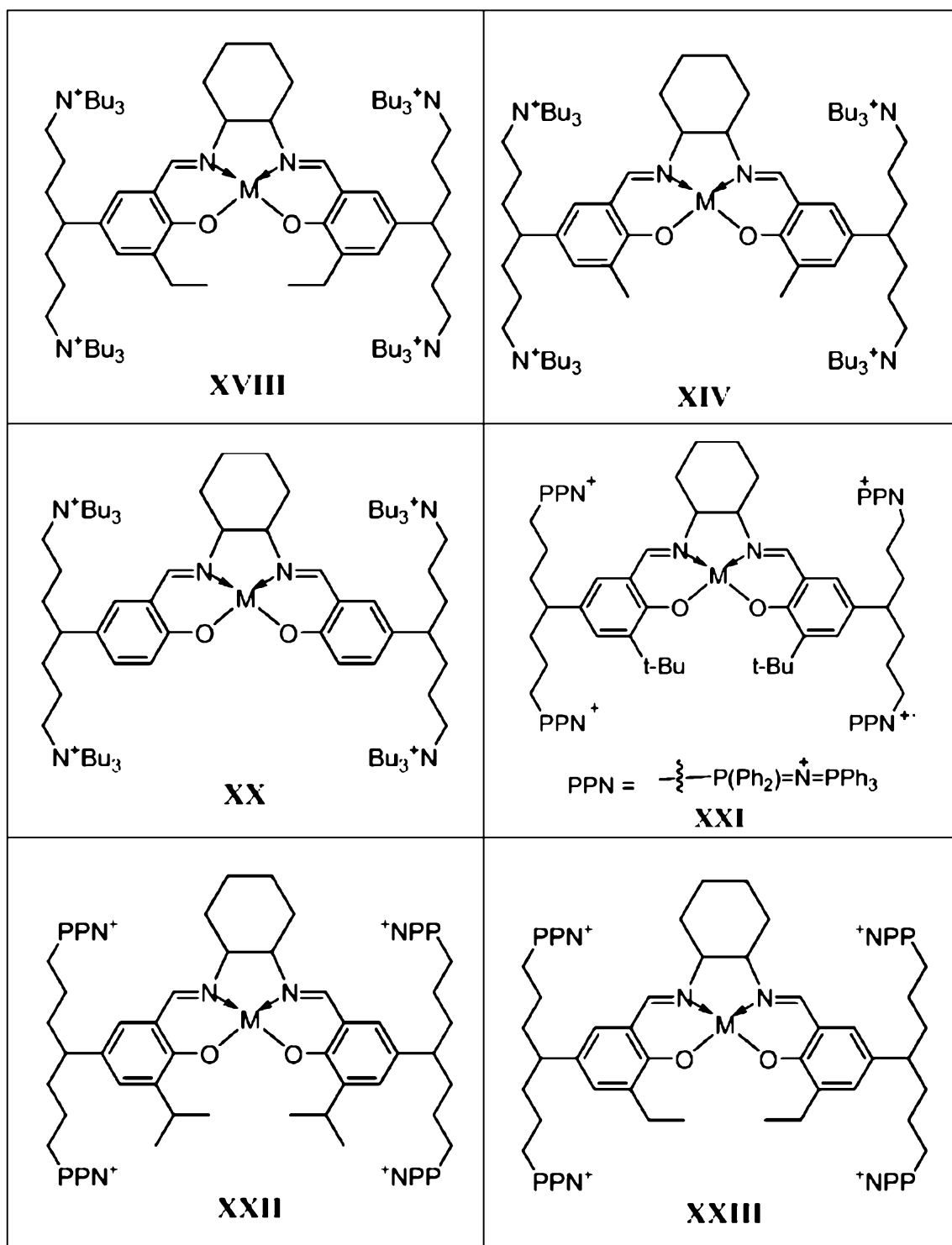


em que cada um de M, X<sup>1</sup> e X<sup>2</sup> é como definido acima e descrito em classes e subclasses acima.

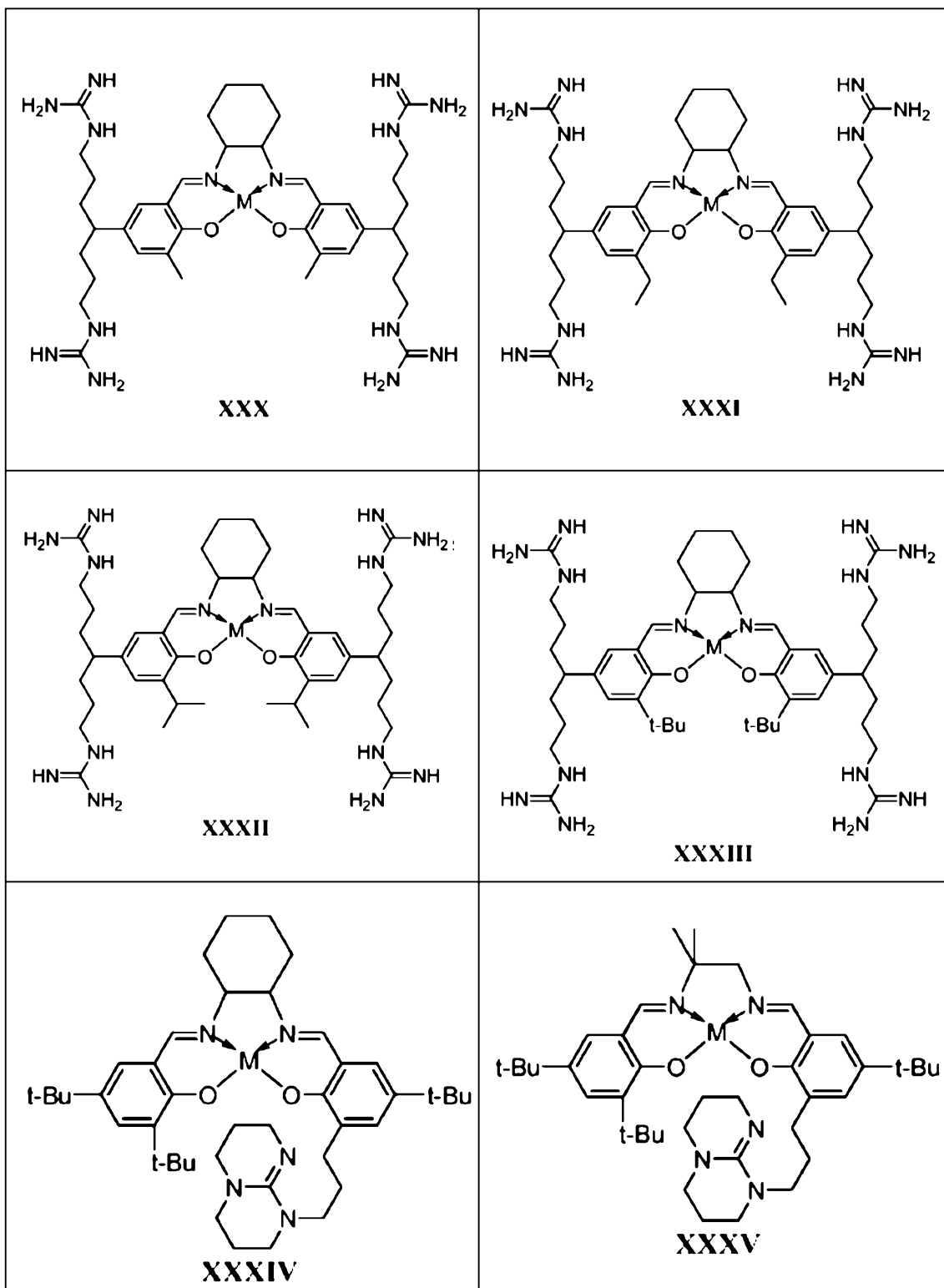
Em algumas modalidades, o complexo de metalossalenato possui uma estrutura selecionada do grupo que consiste nos compostos VI a XXXVII:



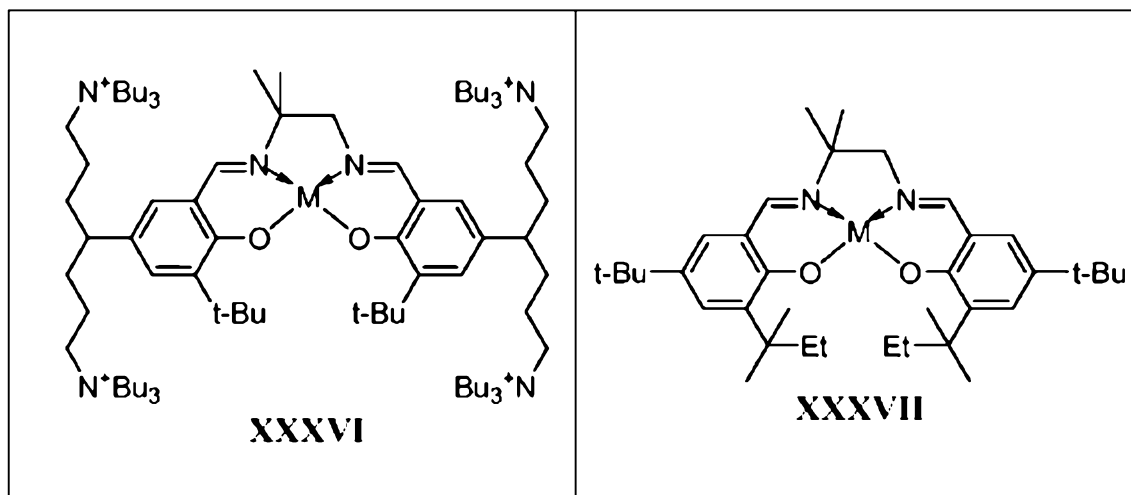












Em certas modalidades, aqueles habilitados na técnica poderiam utilizar qualquer um dos complexos catalíticos de metal de transição-ligante descritos no Pedido U.S. PCT co-pendente N° PCT/US2009/054773 (nele descritos como complexos de metal). Complexos de metal adicionais adequados à presente invenção são descritos nas Patentes U.S. N°s 7.304.172, 6.870.004, na Publicação de Pedidos de Patente U.S. N°s US2007/0255039 e US2008/0108499, no pedido PCT N° PCT/US2009/042926, nas Publicações PCT N°s WO 2009/102078 A1, WO 2008150033A1 e WO 2008136591A1, e nas Patentes Chinesas N°s CN 101412809, CN 1887934 e CN101020747, cujos respectivos conteúdos totais são aqui incorporados por referência.

Em certas modalidades da presente revelação, o catalisador inclui um co-catalisador. O co-catalisador pode ser um composto como, por exemplo, uma amina, uma fosfina, uma guanidina, uma amidina ou um sal orgânico. Em certas modalidades, o co-catalisador é uma amina aromática. Em algumas outras modalidades, o co-catalisador é um heterociclo contendo nitrogênio. Em algumas modalidades, o co-catalisador é uma base de Lewis. Em algumas modalidades, a base de Lewis é N-metilimidazol ("N-MeIm"),

dimetilaminopiridina ("DMAP") ou 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano ("DABCO") trietil amina, guanidina e diisopropil etil amina. Naquelas modalidades nas quais o co-catalisador é um sal orgânico, o sal pode ser selecionado do grupo que inclui sais de fosfônio, sais de amônio, sais de guanidínio, amidínio, azônio e de arsônio. Em algumas modalidades, o co-catalisador sal de bis(trifenilfosfina)imínio ( $\text{PPN}^+\text{X}^-$ ). Em algumas modalidades, o co-catalisador é cloreto de bis(trifenilfosfina)imínio ( $\text{PPN}^+\text{Cl}^-$ ). Em algumas modalidades, o co-catalisador é brometo de bis(trifenilfosfina)imínio ( $\text{PPN}^+\text{Br}^-$ ). Em algumas modalidades, o co-catalisador é bis(trifenilfosfina)imínio azida ( $\text{PPN}^+\text{N}_3^-$ ). Em vários aspectos, o co-catalisador é cloreto de tetra-*n*-butilamônio [ $(n\text{-Bu})_4\text{NCl}$ ], brometo de tetra-*n*-butilamônio [ $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$ ], tetra-*n*-butilamônio azida [ $(n\text{-Bu})_4\text{NN}_3$ ].

### **Extinção**

Em um aspecto, a presente revelação fornece um método que inclui uma etapa de extinção da reação de polimerização por contato da mistura de reação com um ácido que contém um ânion que não é um iniciador da polimerização.

Em certas modalidades, a etapa de extinção inclui qualquer um dos métodos descritos no Pedido de Patente U.S. co-pendente número 61/097.725, cuja totalidade é aqui incorporada por referência.

Em certas modalidades, o ácido contém um ânion não nucleofílico. Em certas modalidades, o ácido é um ácido sulfônico. Em certas modalidades, a etapa de extinção do método acima compreende a adição de um ácido sulfônico que possui a fórmula  $\text{R}^1\text{SO}_3\text{H}$ , em que  $\text{R}^1$  é um radical selecionado

do grupo que consiste em alquil opcionalmente substituído, aril opcionalmente substituído e heterocíclico opcionalmente substituído. Em certas modalidades,  $R^1$  é um radical selecionado de  $C_1$ - $C_{20}$  alquil opcionalmente substituído,  $C_1$ -  
5  $C_{20}$  alquenil e um fenil opcionalmente substituído.

Em certas modalidades, o ácido sulfônico é selecionado do grupo que consiste em ácido *p*-toluenossulfônico (comumente denominado ácido tósico ou "PTSA"), ácido metano sulfônico, ácido etano sulfônico, ácido 1-propano sulfônico,  
10 ácido trifluormetil sulfônico, ácido 4-nitrofenil sulfônico, ácido sulfoacético, ácido cumenossulfônico, ácido xileno sulfônico, ácido 3-amino-1-propanossulfônico, ácido 2-(metilamino)etanossulfônico, ácido 2-aminoetanossulfônico, ácido 2-sulfaniletanossulfônico, ácido 3-hidróxi-1-  
15 propanossulfônico, ácido benzenossulfônico, ácido 3-piridinassulfônico, ácido 2-piridinassulfônico, ácido 4-piperidinassulfônico, ácido 2-aminobenzenossulfônico, 1-metilpiridíni-3-sulfonato, 1-metil-2-piridiniossulfonato, ácido 4-hidroxibenzenossulfônico, ácido ciclohexano  
20 sulfônico, ácido 4-etilbenzenossulfônico, ácido 2,5-dimetilbenzenossulfônico, ácido 4-metilmetanílico, ácido 4-amino-3-metilbenzenossulfônico, ácido 1-naftalenossulfônico, ácido 2-amino-5-metilbenzenossulfônico e ácido perfluorooctano sulfônico.

25 Em certas modalidades, o ácido sulfônico é ácido *p*-toluenossulfônico.

Em certas modalidades, a etapa de extinção do método acima compreende a adição de um ácido sulfâmico.

Em certas modalidades, a etapa de extinção do método  
30 acima compreende a adição de um ácido sulfâmico que possui

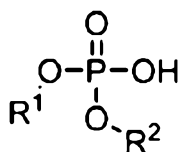
a fórmula  $R^1R^2N-SO_3H$ , em que  $R^1$  e  $R^2$  são radicais selecionados independentemente do grupo que consiste em hidrogênio, alquil opcionalmente substituído, aril opcionalmente substituído e um heterocíclico opcionalmente substituído.

5 Em certas modalidades, a etapa de extinção do método acima compreende a adição de um derivado de ácido fosfórico que possui pelo menos um átomo de hidrogênio ácido.

Em certas modalidades, o derivado de ácido fosfórico é selecionado de ácido fosfórico, ácido pirofosfórico, ácido trifosfórico, um derivado de alquil de ácido fosfórico, ácido pirofosfórico ou ácido trifosfórico, um derivado de aril de ácido fosfórico, ácido pirofosfórico ou ácido trifosfórico, e uma mistura de quaisquer dois ou mais dos derivados de ácido fosfórico acima.

15 Em certas modalidades, a etapa de extinção do método acima compreende a adição de um ácido fosfórico que possui a fórmula:

20



em que  $R^1$  e  $R^2$  são radicais selecionados independentemente de hidrogênio, um grupo monofosfato, um grupo difosfato, um alquil opcionalmente substituído, um aril opcionalmente substituído, um heterocíclico opcionalmente substituído, um derivado de éster de um grupo monofosfato e um derivado de éster de um grupo difosfato. Em certas modalidades, o ácido usado para extinção está em uma forma que inclui um suporte de substrato sólido. Em certas modalidades, não há uma etapa de extinção separada, mas a

extinção é realizada pela fase sólida usada para remover o catalisador. Entende-se que o método de extinção e remoção concomitantes do catalisador é possível com qualquer um dos métodos de purificação revelados abaixo. Em certas modalidades, os precursores do polímero de epóxido podem reagir com certas resinas ácidas de troca iônica. Nesses casos, ficará evidente por aqueles habilitados na técnica de síntese química que a pesquisa de várias fases sólidas para encontrar aquelas compatíveis com o epóxido na mistura de reação é desejável, e que essa pesquisa pode ser feita por experimentação de rotina. Alternativamente, em certas modalidades, epóxidos residuais podem ser removidos da mistura de polimerização antes de realizar um método de extinção e de purificação concomitantes. A remoção dos epóxidos residuais pode ser feita por destilação, reação química, adsorção ou outros métodos conhecidos na técnica.

#### **Polímero dope**

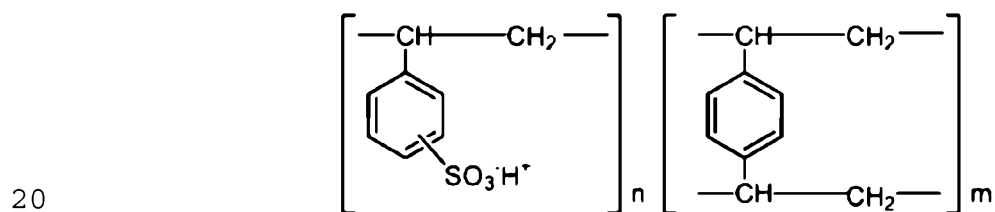
Em vários aspectos, as reações, os métodos e os procedimentos descritos acima produzem um produto de APC bruto ou "dope de polímero". O dope de polímero pode estar em um solvente e a mistura pode adicionalmente conter subprodutos de reação, reagentes não reagidos e catalisador, além do APC.

Em vários aspectos, a solução de APC ("dope de polímero") é composta por um ou mais solventes orgânicos como, por exemplo, cetonas, ésteres, éteres, nitrilas, amidas, hidrocarbonetos clorados, solventes aromáticos, ou combinações destes. Em certas modalidades, os solventes incluem, sem limitação: acetona, metil etil cetona, acetato de etila, *n*-propil acetato, butil acetato, dimetóxi etano,

éter metílico de t-butil, acetonitrila, tetrahidrofurano, tolueno, benzeno, clorofórmio, diclorometano, DMF, e misturas de dois ou mais dos acima. Em uma modalidade, a solução de APC é uma mistura de reação bruta que contém  
5 epóxido residual.

### Purificação por troca iônica

Em vários aspectos, materiais orgânicos de troca iônica geralmente possuem uma estrutura tridimensional, a matriz. Em vários aspectos, grupos funcionais podem ser anexados à  
10 estrutura, ou diretamente incorporados nas cadeias poliméricas. A matriz pode ser construída por cadeias poliméricas lineares entrecruzadas umas às outras por ligações relativamente curtas. Como exemplo, em vários aspectos, a presente revelação inclui o uso de materiais de  
15 troca iônica como, por exemplo, poliestireno sulfonado reticulado com divinilbenzeno:



Em várias modalidades da presente revelação, os materiais de troca iônica compreendem uma matriz de sílica derivatizada com ácido sulfônico. Em vários aspectos, o  $\text{SO}_3\text{H}$  pode permutar o íon hidrogênio por qualquer outro cátion. A  
25 presente revelação não está limitada aos grupos funcionais  $\text{SO}_3\text{H}$ , na medida em que várias matrizes e substratos de suporte podem carregar uma ampla variedade de grupos funcionais, incluindo, sem limitação, materiais de troca catiônica, de troca aniônica, anfotéricos, básicos de Lewis,  
30 ácidos de Lewis e quelantes. Outro material de troca iônica,

por exemplo, consiste em copolímeros de fenol e formaldeído.

Em várias modalidades, a matriz de troca iônica pode ser um polímero reticulado. Em vários aspectos, as propriedades de materiais de troca iônica podem variar pelo grau de entrecruzamento. No exemplo do material de troca iônica de poliestireno-divinilbenzeno, o divinilbenzeno é o material de entrecruzamento, e a percentagem de divinilbenzeno indica o grau de entrecruzamento.

Em vários aspectos, os materiais de troca iônica podem ser redes tridimensionais de polímero. Em vários aspectos, polímeros não reticulados ou polímeros hipercruzados podem ser usados como a matriz de troca iônica. Em vários aspectos, os grupos funcionais não precisam estar ligados diretamente à matriz de polímero. Alguns grupos funcionais podem estar ligados a um polímero, diferente do polímero que forma a matriz. Os dois polímeros não precisam estar quimicamente ligados, mas intrincados e entrelaçados um ao outro para formar uma massa contígua.

Em vários aspectos, os materiais de troca iônica podem assumir a forma de géis, ou resinas de gel, distribuídos por meio de um glóbulo, ou outro substrato de suporte. Em vários aspectos, os materiais de troca iônica podem assumir a forma de resinas macroporosas que possuem uma estrutura heterogênea que consiste em duas fases, uma região de gel composta por polímeros e poros macroscópicos permanentes. Em várias modalidades da presente revelação, os materiais de troca iônica compreendem resinas macrorreticulares que são adicionalmente resinas macroporosas nas quais as regiões de gel consistem em diversos microgrãos do glóbulo. Materiais de troca iônica podem compreender uma ampla variedade de

morfologias e formas, incluindo variações na porosidade e outras propriedades de superfície. Em vários aspectos, os materiais podem ser formados, sem limitação, em glóbulos, péletes, esferas, esferóides, anéis, cilindros ocos, blocos, 5 fibras, malhas, membranas, têxteis. Em vários aspectos, o tamanho de partícula pode ser amplamente distribuído, ou pode ser muito estreito, as denominadas resinas monodispersas.

Em várias modalidades, os materiais de troca iônica 10 podem conter uma ampla variedade de grupos funcionais, ou seja, materiais catiônicos, aniônicos, anfotéricos, básicos de Lewis, ácidos de Lewis e quelantes. Em vários aspectos, os grupos funcionais podem ser  $-\text{SO}_3^-$ ,  $-\text{PO}_3^{2-}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $\text{HPO}_2^-$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{AsO}_3^-$ ,  $-\text{SeO}_3^-$ . Em vários aspectos, os grupos 15 funcionais podem ser  $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ ,  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$ ,  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{P}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ . Em vários aspectos, os grupos funcionais podem ser  $-\text{SO}_3-\text{H}^+$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$ .

Em vários aspectos, a presente revelação compreende a exposição de soluções que contêm APCs a resinas de troca 20 iônica sob condições tais que os materiais catalisadores são removidos da solução de polímero. Após o término da reação de polimerização, a solução pode ser tratada para remover o excesso de epóxidos, óxido de propileno, de outros subprodutos de reação, ou de outros reagentes não consumidos, 25 antes do contato com as resinas de troca iônica. A remoção de subprodutos, reagentes não consumidos e outros compostos pode ser obtida por evaporação, destilação, extração, ou qualquer outra metodologia de separação conhecida por aqueles habilitados na técnica.

30 O processamento das soluções que contêm polímero para



remoção dos catalisadores pode ser obtido sob uma ampla variedade de condições. O tempo e/ou a temperatura podem variar, bem como as concentrações relativas de resinas de troca iônica. O processo pode ser um processo em batelada ou  
5 um processo contínuo. A reação pode ocorrerem um único vaso, em múltiplos vasos ou em uma coluna empacotada. Adicionalmente, a solução de polímero pode ser bombeada através de um filtro ou outro vaso pressurizado que contém a resina de troca iônica.

10 O tempo de contato entre a solução de polímero e as resinas de troca iônica pode ser, em várias modalidades, de pelo menos 0,1, 0,5, 1, 2, 3, 5, 6, 8, 12, 18, 24, 36, 48 ou 72 horas. A mistura da solução de polímero e de resina de troca iônica pode ser mantida em uma temperatura de pelo  
15 menos 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 ou 95 graus Celsius. A troca iônica pode ser realizada sob um vácuo, ou em qualquer pressão de até 3 atmosferas.

A eficácia da limpeza do polímero é medida por absorção  
20 de UV/Vis com o uso de metodologias padronizadas na técnica. Em várias modalidades, será medida a absorbância através do espectro UV/Vis de comprimentos de ondas. Em várias modalidades, a absorbância a 400 nm será considerada e, em vários aspectos, a absorbância a 265 nm. Em várias  
25 modalidades, combinações de absorbâncias em comprimentos de ondas específicos serão consideradas. A absorbância da solução de polímero a 400 nm pode ser reduzida por 99, 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 ou 5%. A absorbância total a 400 nm pode ser de  
30 menos de 1, 0,9, 0,8, 0,7, 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2 ou 0,1

após processamento da troca iônica.

A eficácia da limpeza do polímero pode ser avaliada por análise da concentração de metal com o uso de metodologias padronizadas na técnica. Técnicas adequadas incluem, sem  
5 limitação: espectroscopia de absorção atômica (AA), espectroscopia de emissão atômica em plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), e espectroscopia por absorção de ultravioleta visível (UV-Vis). Em várias modalidades, o teor de metais da solução de polímero pode ser reduzido por 99,  
10 97, 95, 90, 85, 80, 75, 70, 65, 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 ou 5%. A concentração de metal do polímero pode ser de menos do que 10, 1, 0,9, 0,8, 0,7, 0,6, 0,5, 0,4, 0,3, 0,2 ou 0,1 partes por milhão (ppm) após processamento da troca iônica.

15 Sem se prender a uma teoria específica, a remoção do catalisador pode ser obtida por qualquer uma entre várias interações químicas que incluem, sem limitação, adsorção de metal à resina, absorção de metal à resina, absorção do ligante à resina, adsorção do ligante à resina, conversão do  
20 catalisador mediada por resina a outras espécies, ou uma combinação de dois ou mais dos acima.

Em várias modalidades, a etapa de contato entre os materiais de troca iônica e a solução de polímero pode remover o co-catalisador da solução. Sem se prender a uma  
25 teoria específica, a remoção do co-catalisador pode ser obtida por qualquer uma entre diversas interações químicas que incluem, sem limitação, adsorção ao material de troca iônica, absorção ao material de troca iônica ou conversão do catalisador mediada por resina a outras espécies.

30 Em certas modalidades, os métodos da invenção ainda

incluem uma etapa de recuperação do catalisador ou componentes catalisadores do material de troca iônica ou da resina. Isso pode ser feito por depuração do material de troca iônica com uma solução contendo uma concentração elevada de um íon capaz de deslocar o catalisador da resina. Em certas modalidades nas quais o catalisador contém porções de co-catalisador orgânico catiônico ligadas ao ligante do complexo de metal, a etapa de remoção do catalisador da resina inclui a depuração do material de troca iônica com uma solução de  $X^-$ , em que X é como aqui definido acima. Em certas modalidades, o material de troca iônica é depurado com uma solução de um ácido orgânico como, por exemplo, ácido acético ou ácido trifluoracético, ou um sal de metal desse ácido. Em outra modalidade, o material de troca iônica é depurado com uma solução de um composto de nitrofenol. Em certas modalidades deste aspecto da invenção, o catalisador recuperado do material de troca iônica é associado a um contra íon X, e é adequado para uso direto na copolimerização de epóxidos e dióxido de carbono.

Em algumas modalidades, os métodos da invenção incluem uma etapa de contato da solução de polímero com uma segunda fase sólida. Em algumas modalidades, a segunda fase sólida compreende polímeros. Em algumas modalidades, os polímeros da segunda fase sólida podem ser poliestireno, divinilbenzeno, polivinilpiridina, polimetilmetacrilato, poliolefinas, politetrafluoretileno, e derivados ou combinações destes. Em algumas modalidades, a segunda fase sólida compreende um sólido inorgânico. Em certas modalidades, a fase sólida inorgânica pode ser sílica, alumina, zircônia, peneiras moleculares, zeolitas, argilas,

ou derivados ou combinações destes. Em algumas modalidades, a segunda fase sólida compreende uma resina de absorção de ácido. Em certas modalidades, uma resina de absorção de ácido pode ser uma resina polimérica que contém uma base imobilizada. Em certas modalidades, a segunda fase sólida é uma resina de troca iônica, como aqui descrito acima. Em certas modalidades, a resina de troca iônica é uma resina de troca aniônica.

Resinas de troca iônica exemplares incluem, sem limitação, resinas de amina quaternária ou "Q-resinas" (por exemplo, Q-Sefarose, QAEsephadex); resinas de dietilaminoetano (DEAE) (por exemplo, DEAE-Trisacryl®, DEAE Sefarose®, DEAE naftoiladobenzoilado, dietilaminoetil Sephacel®); resinas Amberjet®; resinas Amberlyst®; resinas Amberlite® (por exemplo, Amberlite® IRA-67, Amberlite® fortemente básica, Amberlite® fracamente básica), resina de colestiramina, resinas ProPac® (por exemplo, ProPac® SAX-10, ProPac® WAX-10, ProPac® WCX-10); resinas TSK-GEL® (por exemplo, TSK-GEL® DEAE-NPR; TSK-GEL® DEAE-5PW); e resinas Acclaim®. Em certas modalidades, a resina de troca iônica é uma resina de troca iônica Dowex® (por exemplo, resina de troca iônica Dowex M-43).

O processamento da solução de polímero com uma segunda fase sólida pode ser obtido sob uma ampla variedade de condições. O tempo e/ou a temperatura e/ou a identidade da segunda fase sólida podem variar. Em certas modalidades, a segunda fase sólida é uma resina de troca iônica, cujas concentrações relativas podem variar. O processo pode ser um processo em batelada ou um processo contínuo.

Em algumas modalidades, o tempo de contato entre a

solução de polímero e a segunda fase sólida pode ser pelo menos 0,1, 0,5, 1, 2, 3, 5, 6, 8, 12, 18, 24, 36, 48 ou 72 horas. Em certas modalidades, a mistura da solução de polímero e da resina de troca iônica pode ser mantida em uma temperatura de pelo menos 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 ou 95 graus Celsius. Em certas modalidades, a troca iônica pode ser realizada sob um vácuo, ou em qualquer pressão de até 3 atmosferas.

Fases móveis típicas para cromatografia de troca aniônica incluem soluções relativamente polares, por exemplo, água e solventes orgânicos polares. Dessa forma, em certas modalidades, a fase móvel compreende cerca de 0%, 1%, 2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 12%, 14%, 16%, 18%, 20%, 25%, 30%, 35%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95% ou cerca de 100% de acetona. Em certas modalidades, a fase móvel compreende entre cerca de 1% a cerca de 100%, cerca de 5% a cerca de 95%, cerca de 10% a cerca de 90%, cerca de 20% a cerca de 80%, cerca de 30% a cerca de 70% ou cerca de 40% a cerca de 60% acetona em qualquer momento durante a evolução do processo. Em certas modalidades, a fase móvel é tamponada. Em certas modalidades, a fase móvel não é tamponada.

Em algumas modalidades, a presente invenção fornece um método de purificação de um produto de uma reação de polimerização de policarbonato alifático, o método compreendendo as etapas de:

- contato do produto da reação de polimerização com uma primeira fase sólida que compreende um permutador de íons ácido; e
- subsequentemente, contato do produto da reação de polimerização com uma segunda fase sólida que compreende um

permutador de íons básico.

### EXEMPLOS

#### **Exemplo 1: Cinética de limpeza de DOWEX™ MARATHON™ MSC em frascos**

##### 5        *Fundamentos:*

Este experimento foi realizado para compreender melhor a taxa à qual a DOWEX™ poderia ser retirada de uma solução de dope do reator de PPC. O dope foi preparado executando-se primeiro uma polimerização-padrão, e depois extinguindo-se com uma solução de ácido *p*-toluenossulfônico em propil acetato. A seguir, o excesso de óxido de propileno foi removido por meio de evaporação rotatória. O material de partida foi medido como sendo de aproximadamente 10 % em peso de PPC, 90 % em peso de propil acetato e catalisador contido em uma concentração de  $1,3 \times 10^{-4}$  mmol de catalisador por grama de dope. A solução era de cor meio laranja.

##### *Procedimento:*

A. Foram preparados três jarros, cada um contendo 70g do material dope de partida. A seguir, quantidades diferentes de DOWEX™ MARATHON™ MSC (pesada seca, e depois pré-umedecida com propil acetato) foram adicionadas a cada jarro. As cargas de DOWEX™ resultantes foram de 50, 100 e 200 gramas de DOWEX™ por mmol de catalisador.

B. Os jarros foram agitados em uma mesa de agitação a 200 rpm, e foram removidas alíquotas ao longo do tempo para análise UV/Vis. Foram removidas alíquotas com uma pipeta de Pasteur, tendo cuidado para excluir os glóbulos de resinas das amostras.

##### *Resultados:*

##### 30    **Tabela 1:**

50 g de Dowex/mmol		
t, min	A <sub>400</sub>	A/Ao
0	0,942	1,000
1	0,879	0,933
3	0,837	0,889
10	0,789	0,838
30	0,706	0,749
60	0,653	0,693
120	0,425	0,451
100 g de Dowex/mmol		
t, min	A <sub>400</sub>	A/Ao
0	0,944	1,000
1	0,798	0,845
3	0,709	0,751
10	0,563	0,596
30	0,31	0,328
60	0,179	0,190
90	0,085	0,090
150	0,042	0,044
200 g de Dowex/mmol		
t, min	A <sub>400</sub>	A/Ao
0	0,941	1,000
1	0,661	0,702
3	0,443	0,471
10	0,151	0,160
30	0,044	0,047
60	0,013	0,014
120	0,013	0,014

Os resultados deste experimento demonstram o efeito da

carga de DOWEX™ (em relação ao catalisador) sobre a taxa à qual certa solução se torna incolor. Em geral, com cargas mais pesadas de DOWEX™, pode resultar uma descoloração mais rápida e mais completa da solução (veja a Fig. 1).

5

## Exemplo 2

### Limpeza de DOWEX™ em um leito empacotado (PPC)

#### Fundamentos:

Em várias modalidades comerciais, é utilizado um leito empacotado para operações de transferência de massa sólida-líquida. A finalidade deste experimento foi testar a eficácia de DOWEX™ em uma coluna de leito empacotado de escala laboratorial.

#### Procedimento:

A. O material de partida foi um dope de propil acetato-PPC (10% em peso) contendo catalisador a  $1,3 \times 10^{-4}$  mmol de catalisador por grama de dope. A massa da solução no início era de 780 gramas.

B. Uma coluna de leito empacotado foi preparada com base em 100 g de DOWEX™ por mmol de catalisador. Portanto, 10 gramas de DOWEX™ MARATHON™ MSC seca foram misturados em propil acetato e adicionados ao topo de uma coluna de vidro adaptada com acessórios sinterizados de extremidade rosqueada. A coluna tinha 1,5 cm de diâmetro. A altura do leito era de 10 cm. A capacidade líquida estimada no leito de DOWEX™ era de 5 ml.

C. A solução de dope de polímero foi bombeada em uma alça de recirculação da garrafa de dope, através da coluna de leito empacotado, e retornando à garrafa a uma taxa de cerca de 16 ml/min. A garrafa foi constantemente agitada com uma barra de agitação magnética.



D. Foram retiradas amostras da entrada da coluna (ou seja, isso equivale a coletar amostras do dope na garrafa) ao longo do tempo.

### **Resultados:**

5 A partir de  $t = 0$  a 4 horas, a solução gradualmente mudou de cor laranja a amarelo, até um amarelo/verde claro pálido, até uma solução incolor, transparente.

Em várias modalidades, o uso de glóbulos de resina DOWEX™ em uma coluna de leite empacotado é uma forma viável  
10 pela qual se obtém remoção do catalisador e subseqüentes coloração do dope de polímero de PPC.

### **Exemplo 3**

#### **Limpeza de DOWEX™ em um leite empacotado (PPC poliol)**

##### *Fundamentos:*

15 A finalidade deste experimento é determinar a viabilidade de operação de um leite empacotado em um sistema de polímero e catalisador diferente.

##### *Procedimento:*

A. O material de partida foi polímero de PPC poliol em  
20 dope de acetato de etila (40 % em peso de polímero) contendo catalisador a  $1,6 \times 10^{-3}$  mmol de catalisador por grama de dope. A massa da solução inicial foi de 3.500 gramas.

B. Uma coluna de leite empacotado foi preparada com base em 100 g de DOWEX™ por mmol de catalisador. A seguir,  
25 600 gramas de DOWEX™ MARATHON™ MSC seca foram misturados em acetato de etila e carregados em uma coluna de vidro de 5,8 centímetros. A altura do leite era de 41,91 centímetros. A capacidade líquida estimada no leite de DOWEX™ era de 330 ml.

30 C. A solução de dope de polímero foi bombeada em uma

alça de recirculação do vasilhame do reator de 62,45 litros, através da coluna de leito empacotado, e retornando ao vaso a uma taxa de cerca de 85 ml/min. O vaso foi agitado continuamente.

5 D. Foram retiradas amostras da entrada da coluna (ou seja, isso equivale a coletar amostras do dope no vasilhame) ao longo do tempo.

*Resultados:*

10 A partir de  $t = 0$  a 4 horas, a solução gradualmente mudou de cor laranja a amarelo, até um amarelo/verde claro pálido, até uma solução incolor, bem transparente. Foram coletadas amostras em  $t = 0$ ,  $t = 20$  min e  $t = 3$  horas, e analisadas por meio de UV/Vis (veja a Fig. 2).

15 O uso de glóbulos de resina DOWEX™ em uma coluna de leito empacotado pode ser uma forma viável de remover catalisador e descolorir dope de PPC poliol. A recirculação através de uma coluna de leito empacotado pode remover catalisador e cor para reduzir a absorção de UV/vis por pelo menos 90%.

20 **Exemplo 4**

**Solução extinta por ácido acético de PPC tratado com resina DOWEX™ MARATHON™ MSC**

A finalidade desse experimento é estabelecer a viabilidade potencial de limpeza de dope de polímero utilizando a resina DOWEX™ MARATHON™ MSC para um dope de polímero extinto por ácido acético. A um frasco de 50 ml, foram adicionados 29,77 g de solução de PPC 10 % em peso de sólidos em *n*-propil acetato ("Run 86"  $M_n = 221456$ ,  $M_w = 293000$ ,  $PDI = 1,322$ , extinto com 800 equivalentes molares de 25 ácido acético, e o óxido de propileno não removido foi 30

removido por esvaziamento a vácuo). Também foi adicionado ao frasco 0,297 g de resina DOWEX™ MARATHON™ MSC. O frasco foi colocado em uma agitadora orbitária a 200 RPM. Após 20 horas, foi feita uma varredura UV-VIS da solução de PPC em um  
5 cadinho de quartzo. A absorbância a 265 nm foi de 2,5358 para a amostra não tratada e 3,29 para a solução de PPC antes do tratamento. A absorbância a 400 nm foi de 0,4238 para a amostra não tratada e 0,4837 para a solução de PPC antes do tratamento (veja a Fig. 3).

10

### **Exemplo 5**

#### **Solução extinta por ácido *p*-toluenossulfônico de PPC tratado com resina DOWEX™ MARATHON™ MSC**

A finalidade deste experimento é estabelecer a viabilidade potencial de limpeza de dope de polímero  
15 utilizando resina DOWEX™ MARATHON™ MSC para um dope de polímero extinto por ácido *p*-toluenossulfônico. A um frasco de 50 ml, foram adicionados 28,2546 g de solução de PPC 10% em peso de sólidos em *n*-propil acetato ("Run 86" Mn = 221456, Mw = 293000, PDI = 1,322; essa rodada foi extinta com 1  
20 equivalente molar de ácido *p*-toluenossulfônico e o óxido de propileno não removido foi removido por esvaziamento a vácuo). Também foi adicionado ao frasco 0,2823 g de resina DOWEX™ MARATHON™ MSC. O frasco foi colocado em uma agitadora orbitária a 200 RPM. Após 20 horas, foi feita uma varredura  
25 UV-VIS da solução de PPC em um cadinho de quartzo. A absorbância a 265 nm foi de 0,2552 para a amostra não tratada e 3,00 para a solução de PPC antes do tratamento. A absorbância a 400 nm foi de 0,0207 para a amostra não tratada e 0,6699 para a solução de PPC antes do tratamento (veja a  
30 Fig. 4).

**Exemplo 6****Solução extinta por ácido acético de PPC tratado com sílica gel derivatizada com ácido tósico**

A finalidade deste experimento é estabelecer a  
5 viabilidade potencial de limpeza de dope de polímero  
utilizando resina de sílica gel derivatizada com ácido p-  
toluenossulfônico para um dope de polímero de PPC extinto  
por ácido acético. A um frasco de 50 ml, foram adicionados  
27,6 g de solução de PPC 10% em peso de sólidos em n-propil  
10 acetato ("Run 86" Mn = 221456, Mw = 293000, PDI = 1,322; essa  
rodada foi extinta com 800 equivalentes molares de ácido  
acético e o óxido de propileno não removido foi removido por  
esvaziamento a vácuo). A seguir, 0,2744 g de sílica  
derivatizada com Si-ácido tósico (Silicycle Chemical Division,  
15 SCX tamanho de partícula de 40-63 µm, 0,59 mmol/g  
funcionalizada) foi adicionado e o frasco foi colocado em  
uma agitadora orbitária a 200 RPM. Após 20 horas, 5 ml da  
solução foram filtrados através de um filtro de seringa Pall  
de 0,45 micron e uma varredura UV-VIS da solução de PPC foi  
20 medida em um cadinho de quartzo. A absorbância a 265 nm foi  
de 0,9136 para a amostra não tratada e 3,29 para a solução  
de PPC antes do tratamento. A absorbância a 400 nm foi de  
0,1311 para a amostra não tratada e 0,4837 para a solução de  
PPC antes do tratamento (veja a Fig. 5).

25

**Exemplo 7****Solução extinta por ácido p-toluenossulfônico de PPC  
tratado com sílica derivatizada com ácido tósico**

A finalidade deste experimento é estabelecer a  
viabilidade potencial de limpeza de dope de polímero  
30 utilizando resina de sílica derivatizada com ácido p-

toluenossulfônico para um dope de polímero extinto com ácido p-toluenossulfônico. A um frasco de 50 ml, foram adicionados 30,9133 g de solução de PPC 10% em peso de sólidos em n-propil acetato ("Run 86" Mn = 221456, Mw = 293000, PDI = 1,322; essa rodada foi extinta com 1 equivalente molar de ácido p-toluenossulfônico e o óxido de propileno não removido foi removido por esvaziamento a vácuo). Também foi adicionado ao frasco 0,3118 g de sílica derivatizada com Si-ácido tósico (Silicycle Chemical Division, tamanho de partícula de 40-63 µm, 0,59 mmol/g funcionalizada). O frasco foi colocado em uma agitadora orbitária a 200 RPM. Após 20 horas, 5 ml da solução de PPC foram filtrados através de um filtro de seringa Pall de 0,45 micron, e foi feita uma varredura UV-VIS da solução de PPC em um cadinho de quartzo. A absorbância a 265 nm foi de 0,3128 para a amostra não tratada e 3,00 para a solução de PPC antes do tratamento. A absorbância a 400 nm foi de 0,0028 para a amostra não tratada e 0,6699 para a solução de PPC antes do tratamento (veja a Fig. 6).

**Tabela 2 - Resumo dos resultados dos Experimentos 4, 5, 6 e 7.**

Absorbância de PPC, dope de polímero extinto por ácido acético (800 equivalentes molares de AcOH em relação ao catalisador) após 20 horas de tratamento com várias resinas					
Comprimento de onda	Não tratado	Si-TA	Si+MSC	Si	MSC
265	3,2903	0,9136	1,3785	2,1209	2,5358
400	0,4837	0,1311	0,2012	0,3497	0,4238

#### Exemplo 8

**Tratamento exemplar do leite de resina para remoção do**

**catalisador e descoloração**

Este exemplo demonstra um processo de limpeza de dope de polímero usando dois leitos empacotados de resina. O primeiro leito de resina contém uma resina do tipo cátion  
5 ácido forte (por exemplo, Dowex MSC-H) usada para remover o catalisador e descolorir a solução de dope de polímero. A segunda resina é uma resina limpadora de ácido (por exemplo, Dowex M-43) usada para remover ácido residual da solução de dope de polímero (por exemplo, do agente de extinção e/ou da  
10 água de lixiviação da primeira resina).

*Procedimento:* A solução de alimentação foi preparada por remoção do e póxido residual (por exemplo, aos níveis de < 1.000 ppm) e retirada por filtração de precipitados grandes. A resina para a primeira coluna foi medida de modo  
15 a gerar aproximadamente 40 ml de leito de resina por grama de catalisador. Essa resina foi então lavada com água até que as lavagens não fossem mais coloridas, drenada da água residual e suspensa em acetona. O caldo resina-acetona foi então derramado em uma primeira coluna pré-preenchida à  
20 metade com acetona. Uma vez carregada, a coluna foi completada com acetona para preencher o espaço vazio acima da resina. Esse procedimento foi então repetido para preparar uma segunda coluna contendo a resina M-43. As colunas foram ajustadas como indicado na Figura 23 com a saída da coluna  
25 de ácido forte alimentando a entrada da coluna de resina removedora de ácido. Acetona fresca foi bombeada através dos leitos em uma taxa de 20 volumes de leito/h por 1 hora com fluxo de solvente restrito e liberada como necessário para elevar a pressão e empacotar os leitos. Após o término do  
30 fluxo de acetona, a taxa de fluxo foi reduzida para 2 volumes

de leite por hora, e a linha de alimentação foi transferida para o jato de alimentação de polímero/catalisador/solvente. O efluente foi coletado como dejetos para a primeira hora (2 volumes de leite), quando então a coleta do jato de produto começava. Após a solução de alimentação ter sido exaurida, o sistema foi depurado com 2 volumes de leite de acetona e o polímero foi recuperado de uma solução de produto transparente, basicamente incolor.

Foi apresentada anteriormente uma descrição de algumas modalidades não limitantes preferidas da revelação. Aqueles habilitados na técnica observarão que podem ser feitas várias alterações e modificações a esta descrição, sem se afastar do conceito inventivo ou escopo da presente revelação, como definida nas reivindicações seguintes.

**REIVINDICAÇÕES**

1. Método de remoção de um catalisador de um produto de uma reação de polimerização de policarbonato alifático que foi catalisada pelo catalisador, o método **caracterizado**

5 por compreender o contato do produto da reação de polimerização com uma fase sólida que compreende um permutador de íons, em que o catalisador compreende um complexo de metal de transição-ligante.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, 10 **caracterizado** pelo fato de que o permutador de íons compreende uma resina de troca iônica.

3. Método, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que (a) a resina de troca iônica compreende um polímero selecionado do grupo que consiste 15 em: poliestireno, divinilbenzeno, poliestireno reticulado com divinilbenzeno, polivinilpiridina, polimetilmetacrilato, poliolefinas e politetrafluoretileno, ou em que (b) a resina de troca iônica compreende poliestireno reticulado com divinilbenzeno, ou em que (c) a 20 resina de troca iônica compreende uma resina de troca catiônica, preferivelmente em que a resina de troca catiônica compreende um ácido, ou em que a resina de troca catiônica compreende uma resina de ácido sulfônico.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, 25 **caracterizado** pelo fato de que o permutador de íons compreende uma fase sólida inorgânica, preferivelmente em que a fase sólida inorgânica é selecionada do grupo que consiste em: sílica, alumina, zircônia, peneiras moleculares, zeólitos e argilas.

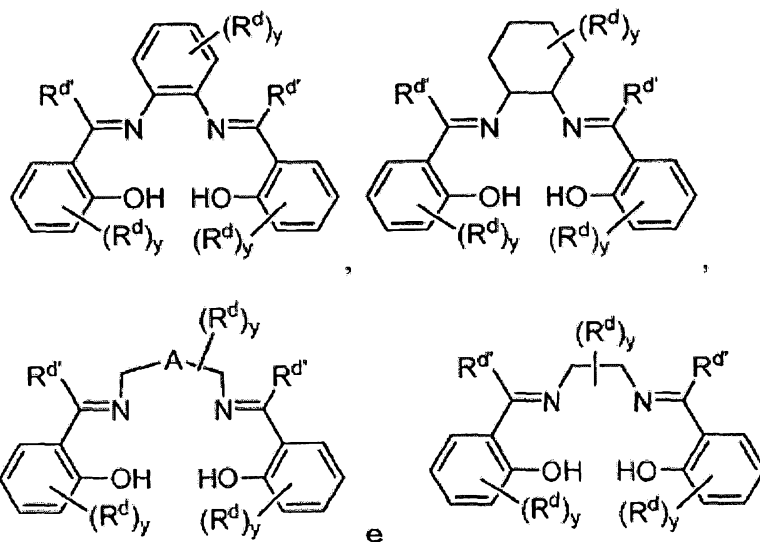
30 5. Método, de acordo com a reivindicação 1,



**caracterizado** pelo fato de que a reação de polimerização ainda compreende um co-catalisador, preferivelmente em que (a) o co-catalisador é uma base de Lewis, preferivelmente em que a base de Lewis é N-metilimidazol (N-MeIm),  
5 dimetilaminopiridina (DMAP) ou 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), ou em que (b) o co-catalisador é um sal, preferivelmente em que o dito sal é um sal de amônio, fosfônio ou arsônio, ainda mais preferivelmente em que o sal de amônio é tetra-*n*-  
10 butilamônio cloreto, tetra-*n*-butilamônio brometo, tetra-*n*-butilamônio azida, cloreto de bis(trifenilfosfina)imínio, brometo de bis(trifenilfosfina)imínio ou acetato de bis(trifenilfosfina)imínio, ou em que o sal de fosfônio é acetato de tetrafenil fosfônio.

15 6. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que (a) o metal é um metal de transição do Grupo 6, preferivelmente em que o dito metal de transição é cromo ou molibdênio, ou em que (b) o metal de transição é um metal de transição do Grupo 7,  
20 preferivelmente em que o dito metal de transição é manganês, ou em que (c) o metal de transição é um metal de transição do Grupo 9, preferivelmente em que o dito metal de transição é cobalto, ou em que (d) o metal de transição é um metal de transição do Grupo 12, preferivelmente em que  
25 o dito metal de transição é cádmio.

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o complexo de metal de transição-ligante compreende um ligante de salen, preferivelmente em que o dito ligante de salen é  
30 selecionado do grupo que consiste em:



em que:

$R^d$ , em cada ocorrência, é selecionado independentemente do grupo que consiste em um grupo

$\text{---}(Z^*)_m$ ,  $C_1$ - $C_{20}$  alifático opcionalmente substituído,  $C_1$ -  
 15  $C_{20}$  heteroalifático opcionalmente substituído, aril de 6 a  
 14 membros opcionalmente substituído, heteroaril de 5 a 14  
 membros opcionalmente substituído, halogênio,  $-\text{OR}^{10}$ ,  
 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{13}$ ,  $-\text{OC}(\text{O})\text{OR}^{13}$ ,  $-\text{OC}(\text{O})\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{CNO}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{R}^{13}$ ,  $-\text{C}(\text{R}^{13})_2\text{H}_{(3-2)}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^{13}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ ,  $-\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ ,  $-\text{N}^+(\text{R}^{11})_3$ ,  $-\text{NR}^{11}\text{C}(\text{O})\text{R}^{10}$ ,  $-\text{NR}^{11}\text{C}(\text{O})\text{OR}^{13}$ ,  $-\text{NR}^{11}\text{SO}_2\text{R}^{13}$ ,  $\text{NCO}$ ,  $-\text{N}_3$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{S}(\text{O})_x\text{R}^{13}_m$ ,  $-\text{SO}_2\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $-\text{C}(\text{R}^{13})_2\text{H}_{(3-2)}$ ,  $-(\text{CH}_2)_k\text{R}^{14}$ ,  $-(\text{CH}_2)_k\text{Z}-\text{R}^{16}$  e  $-(\text{CH}_2)_k\text{Z}-(\text{CH}_2)_m\text{R}^{14}$ , em que dois ou mais grupos  $R^d$   
 adequados podem ser tomados em conjunto com átomos  
 intervenientes para formar um ou mais anéis;

25  $R^{d'}$ , em cada ocorrência, é selecionado independentemente do grupo que consiste em  $-\text{H}$ ,  $C_1$ - $C_{12}$   
 alquil,  $C_2$ - $C_{12}$  alquenil,  $C_2$ - $C_{12}$  alquinil,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{CNO}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{R}^{13}$ ,  $-\text{C}(\text{R}^{13})_2\text{H}_{(3-2)}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^{13}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ ,  $-\text{C}(\text{R}^{13})_2\text{H}_{(3-2)}$ ,  $-(\text{CH}_2)_k\text{R}^{14}$ ,  $-(\text{CH}_2)_k\text{Z}-\text{R}^{16}$ ,  $-(\text{CH}_2)_k\text{Z}-(\text{CH}_2)_m\text{R}^{14}$ , em que dois ou  
 30 mais grupos  $R^{d'}$  adequados podem ser tomados em conjunto com

átomos intervenientes para formar um ou mais anéis;

A é um ligador divalente selecionado do grupo que consiste em  $-O-$ ,  $-S(O)_x-$ ,  $-(CH_2)-$ ,  $-C(O)-$ ,  $-C(=NOR^{10})-$ ,  $-(C(R^{14})_xH_{(2-x)})_k-$ , um  $C_3$  a  $C_8$  carbociclo substituído ou não  
5 substituído e um  $C_1$ - $C_8$  heterociclo substituído ou não substituído;

$R^{10}$ , em cada ocorrência, é selecionado independentemente do grupo que consiste em  $-H$ ,  $-C(R^{13})_zH_{(3-z)}$ ,  $C_1$ - $C_{12}$  alquil,  $C_2$ - $C_{12}$  alquenil,  $C_2$ - $C_{12}$  alquinil, até um  $C_{12}$   
10 carbociclo, até um  $C_{12}$  heterociclo,  $-S(O)_2R^{13}$ ;  $-Si(R^{15})_3$  e um grupo de proteção de hidroxil;

$R^{11}$  e  $R^{12}$ , em cada ocorrência, são selecionados independentemente do grupo que consiste em  $-H$ ,  $C_1$ - $C_{20}$  alifático opcionalmente substituído,  $C_1$ - $C_{20}$  heteroalifático  
15 opcionalmente substituído, aril de 6 a 14 membros opcionalmente substituído, heteroaril de 5 a 14 membros opcionalmente substituído e  $-C(R^{13})_zH_{(3-z)}$ ; em que  $R^{11}$  e  $R^{12}$ , quando ambos presentes, podem opcionalmente ser tomados em conjunto com o átomo ao qual estão anexados para formar um  
20 anel de 3-10 membros;

$R^{13}$  em cada ocorrência é uma porção opcionalmente substituída selecionada independentemente do grupo que consiste em:  $-H$ ,  $C_1$ - $C_{20}$  alifático opcionalmente substituído,  $C_1$ - $C_{20}$  heteroalifático opcionalmente substituído, aril de 6-  
25 14 membros opcionalmente substituído, heteroaril de 5-14 membros opcionalmente substituído;

$R^{14}$ , em cada ocorrência, é selecionado independentemente do grupo que consiste em halogênio,  $-OR^{10}$ ,  $-OC(O)R^{13}$ ,  $-OC(O)OR^{13}$ ,  $-OC(O)NR^{11}R^{12}$ ,  $-CN$ ,  $-CNO$ ,  $-C(R^{13})_zH_{(3-z)}$ ,  $-C(O)R^{13}$ ,  $-C(O)OR^{13}$ ,  $-C(O)NR^{11}R^{12}$ ,  $-NR^{11}R^{12}$ ,  $-$   
30

$\text{NR}^{11}\text{C}(\text{O})\text{R}^{13}$ ,  $-\text{NR}^{11}\text{C}(\text{O})\text{OR}^{10}$ ,  $-\text{NR}^{11}\text{SO}_2\text{R}^{13}$ ,  $\text{NCO}$ ,  $-\text{N}_3$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{S}(\text{O})_x\text{R}^{13}$ ,  $-\text{SO}_2\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ , até um  $\text{C}_{12}$  heterociclo; e até um  $\text{C}_{12}$  carbociclo;

$\text{R}^{15}$ , em cada ocorrência, é selecionado independentemente do grupo que consiste em  $\text{C}_1\text{-C}_6$  alquil,  $\text{C}_2\text{-C}_6$  alquenil,  $\text{C}_2\text{-C}_6$  alquinil e até  $\text{C}_{12}$  carbocíclico substituído ou não substituído;

$\text{R}^{16}$ , em cada ocorrência, é selecionado independentemente do grupo que consiste em  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$  alquil,  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  alquenil,  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$  alquinil, até  $\text{C}_{12}$  heterocíclico, até  $\text{C}_{12}$  carbocíclico e  $-\text{C}(\text{R}^{13})_z\text{H}_{(3-z)}$ ;

$\text{Z}$  é um ligador divalente selecionado do grupo que consiste em  $-(\text{CH}=\text{CH})_a-$ ,  $-(\text{CH}=\text{CH})_a-$ ,  $-\text{C}(\text{O})-$ ,  $-\text{C}(=\text{NOR}^{11})-$ ,  $-\text{C}(=\text{NNR}^{11}\text{R}^{12})-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{N}(\text{R}^{11})-$ ,  $-\text{N}(\text{C}(\text{O})\text{R}^{13})-$ ,  $-\text{S}(\text{O})_x-$ , um poliéter e uma poliamina;

$a$  é 1, 2, 3 ou 4;

$\text{---}(\text{Z}')_m$  representa uma ou mais porções de co-catalisador definidas independentemente ligadas ao ligante por meio de uma ligação covalente, em que:

cada  $\text{Z}'$  representa independentemente qualquer porção capaz de atuar como um co-catalisador nas reações de polimerização aqui descritas; as porções de co-catalisador adequadas incluem, sem limitação, sais de amônio, sais de fosfônio, sais de arsônio, sais de guanidínio, sais de azônio, grupos amino, grupos fosfina, grupos guanidina, grupos amidina, grupos heterocíclicos e grupos heteroaril;

$m$  é um número inteiro de 1 a 4, inclusive, e representa o número de grupos  $\text{Z}'$  presentes na ligação; e

$\text{---}$  representa uma ligação covalente que consiste em um ou mais átomos;

$k$  é um número inteiro de 1 a 8 inclusive;

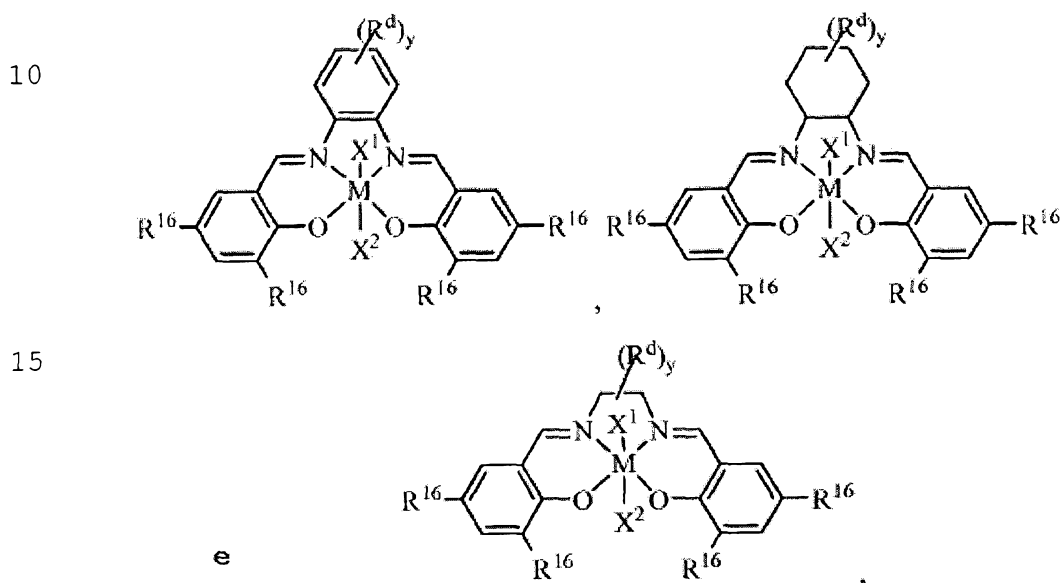
$m$  é um número inteiro de 1 a 8 inclusive;

$x$  é 0, 1 ou 2;

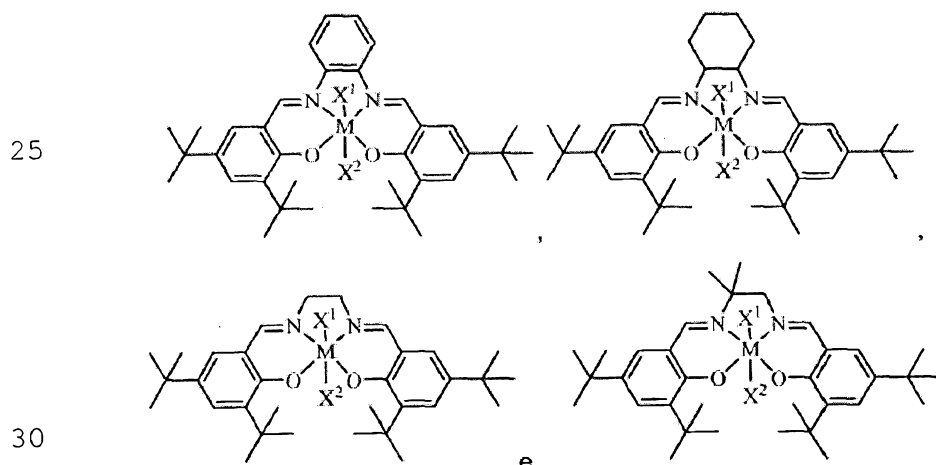
$y$  é 0, 1, 2, 3 ou 4; e

5  $z$  é 1, 2 ou 3,

ainda mais preferivelmente em que o complexo catalítico de metal de transição é selecionado do grupo que consiste em:



20 em que M é um metal de transição, ou em que o complexo catalítico de metal de transição é selecionado do grupo que consiste em:



em que M é um metal de transição.

8. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que (a) o complexo de metal de transição-ligante compreende um ligante de porfirina, ou em  
5 que (b) o complexo de metal de transição-ligante compreende um iniciador da polimerização, ou em que (c) o policarbonato alifático é selecionado do grupo que consiste em: poli(propileno carbonato), poli(etileno carbonato), poli(ciclohexeno carbonato), poli(butileno carbonato),  
10 poli(ciclopenteno carbonato), poli(cicloocteno carbonato), poli(limoneno carbonato) e poli(norborneno carbonato).

9. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o produto compreende um solvente, preferivelmente em que o solvente é selecionado  
15 do grupo que consiste em acetato de etila, n-propil acetato, isopropil acetato, n-butilacetato, acetona, butanona, tetrahidrofurano, e combinações destes.

10. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o produto é substancialmente  
20 livre de epóxidos.

11. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a reação de polimerização alifática catalisada foi extinta com um ácido antes da  
etapa de contato, preferivelmente em que o ácido contém um  
25 ânion não nucleofílico, ou em que o ácido é ácido p-tolueno sulfônico.

12. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a fase sólida compreende diversos glóbulos e a etapa de contato compreende o contato  
30 do produto com os diversos glóbulos, preferivelmente em que

(a) os diversos glóbulos estão dispostos em uma coluna e a etapa de contato compreende o fluxo do produto através da coluna, ainda mais preferivelmente em que a dita etapa de contato compreende a recirculação do produto através da  
5 coluna, ou em que (b) os diversos glóbulos estão dispostos em um vaso e a etapa de contato compreende a mistura do produto com os diversos glóbulos.

13. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a fase sólida compreende um  
10 material poroso e a etapa de contato compreende o contato do produto com o material poroso, preferivelmente em que a etapa de contato compreende o fluxo do produto através de pelo menos uma porção do material poroso.

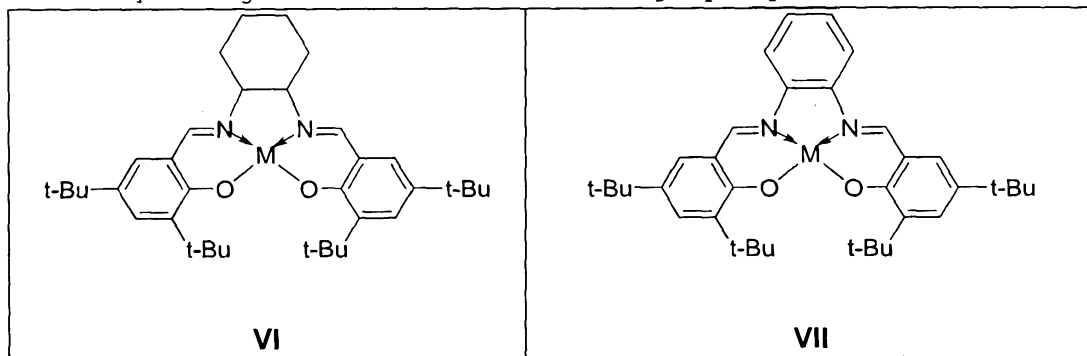
14. Método, de acordo com a reivindicação 1,  
15 caracterizado pelo fato de que (a) a fase sólida compreende um polímero selecionado do grupo que consiste em poliestireno, divinilbenzeno, e combinações destes, ou em que (b) a fase sólida compreende sílica, ou em (c) a fase sólida compreende um copolímero de poliestireno-  
20 divinilbenzeno derivatizado com ácido sulfônico, ou em que (d) a fase sólida compreende sílica derivatizada com ácido sulfônico.

15. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado ainda por compreender uma etapa de contato da  
25 solução de polímero com uma segunda fase sólida, preferivelmente em que a dita segunda fase sólida é uma resina de absorção de ácido, ainda mais preferivelmente em que a resina de absorção de ácido é uma resina de troca aniônica.

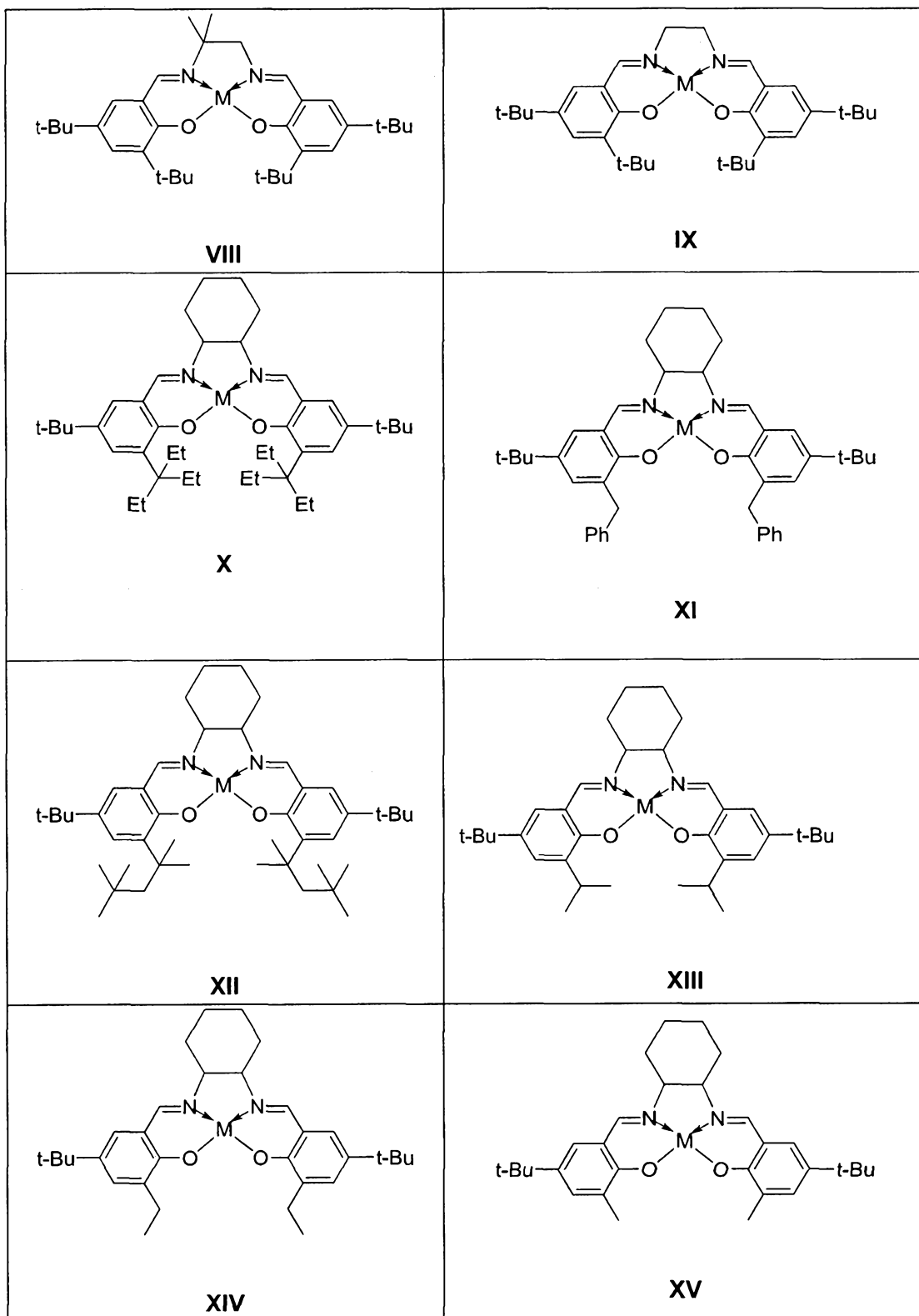
30 16. Método, de acordo com a reivindicação 1,

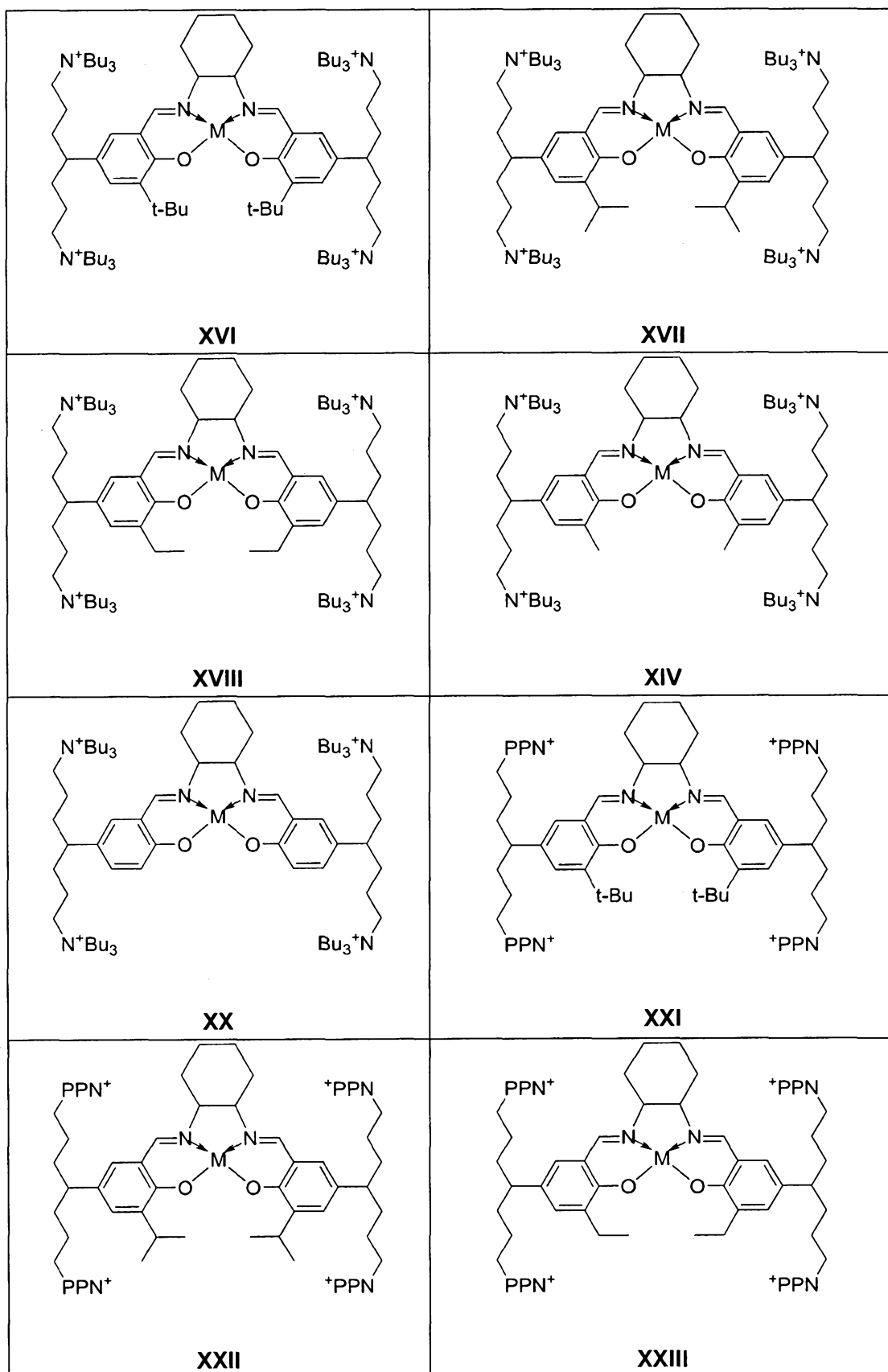
**caracterizado** pelo fato de que (a) o produto compreende um policarbonato alifático selecionado do grupo que consiste em: poli(propileno carbonato); poli(etileno carbonato); poli(butileno carbonato); poli(ciclohexeno carbonato);  
 5 poli(3-vinil ciclohexeno carbonato); poli(limoneno carbonato); poli(norborneno carbonato); poli(ciclopenteno carbonato); poli(cicloocteno carbonato); e copolímeros de quaisquer dois ou mais destes, ou em que (b) o produto compreende poli(propileno carbonato), ou em que (c) o  
 10 produto compreende poli(etileno carbonato), ou em que (d) o produto compreende um polímero de óxido de propileno, dióxido de carbono e um ou mais epóxidos selecionados do grupo que consiste em: óxido de etileno, epicloridrina, éteres de glicidil, ésteres de glicidil, óxido de 1,2-  
 15 butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de 3-vinil ciclohexeno, óxido de cicloocteno, óxido de norborneno e óxido de limoneno, ou em que (e) o produto compreende poli(etileno-co-propileno carbonato).

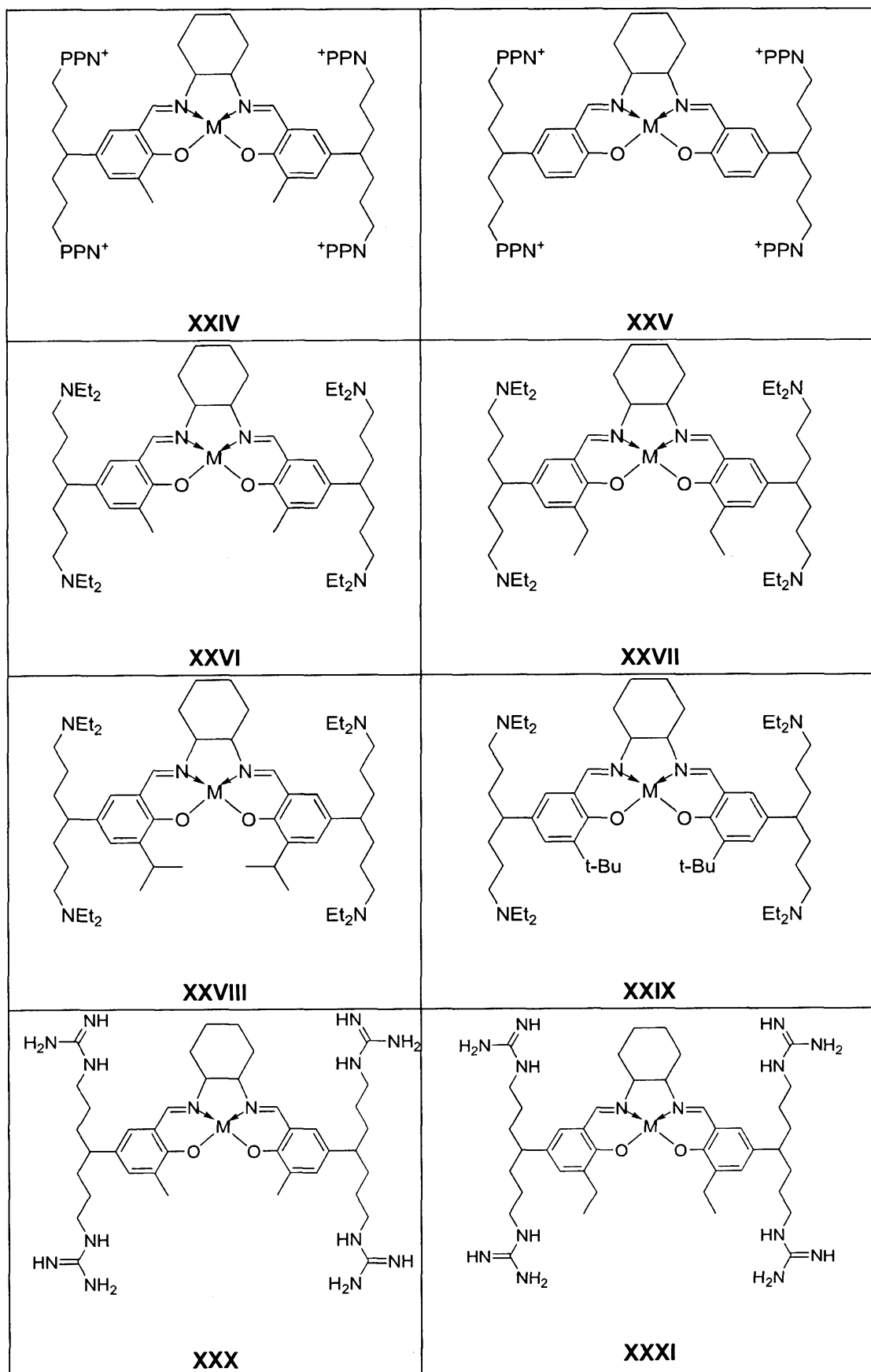
20 17. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o complexo de metal de transição-ligante é selecionado do grupo que consiste em:

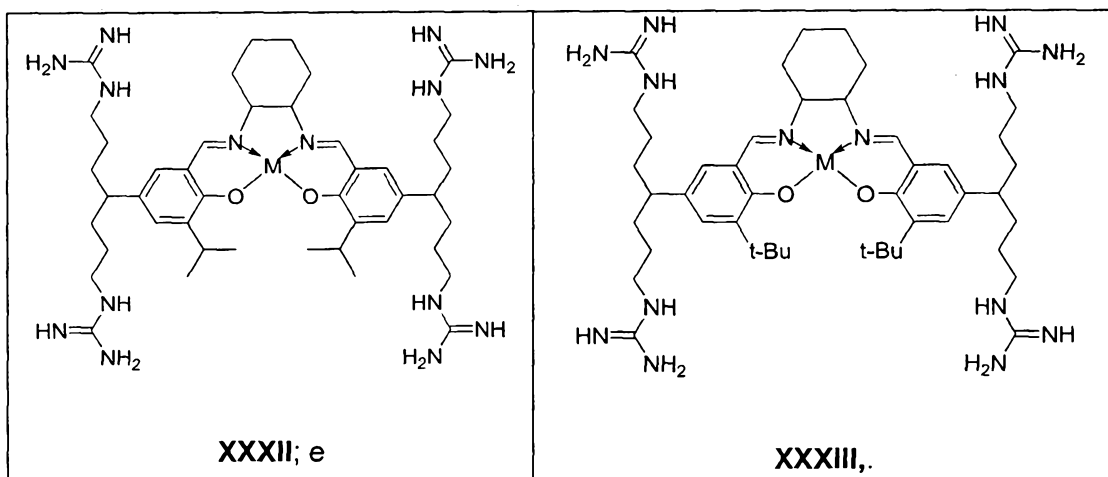












preferivelmente em que M é Co(III).

18. Método de purificação de um produto de uma reação de polimerização de policarbonato alifático, o método **caracterizado** por compreender as etapas de:

- 5        - contato do produto da reação de polimerização com uma primeira fase sólida que compreende um permutador de íons ácido; e
- subsequentemente contato do produto da reação de polimerização com uma segunda fase sólida que compreende um
- 10      permutador de íons básico.

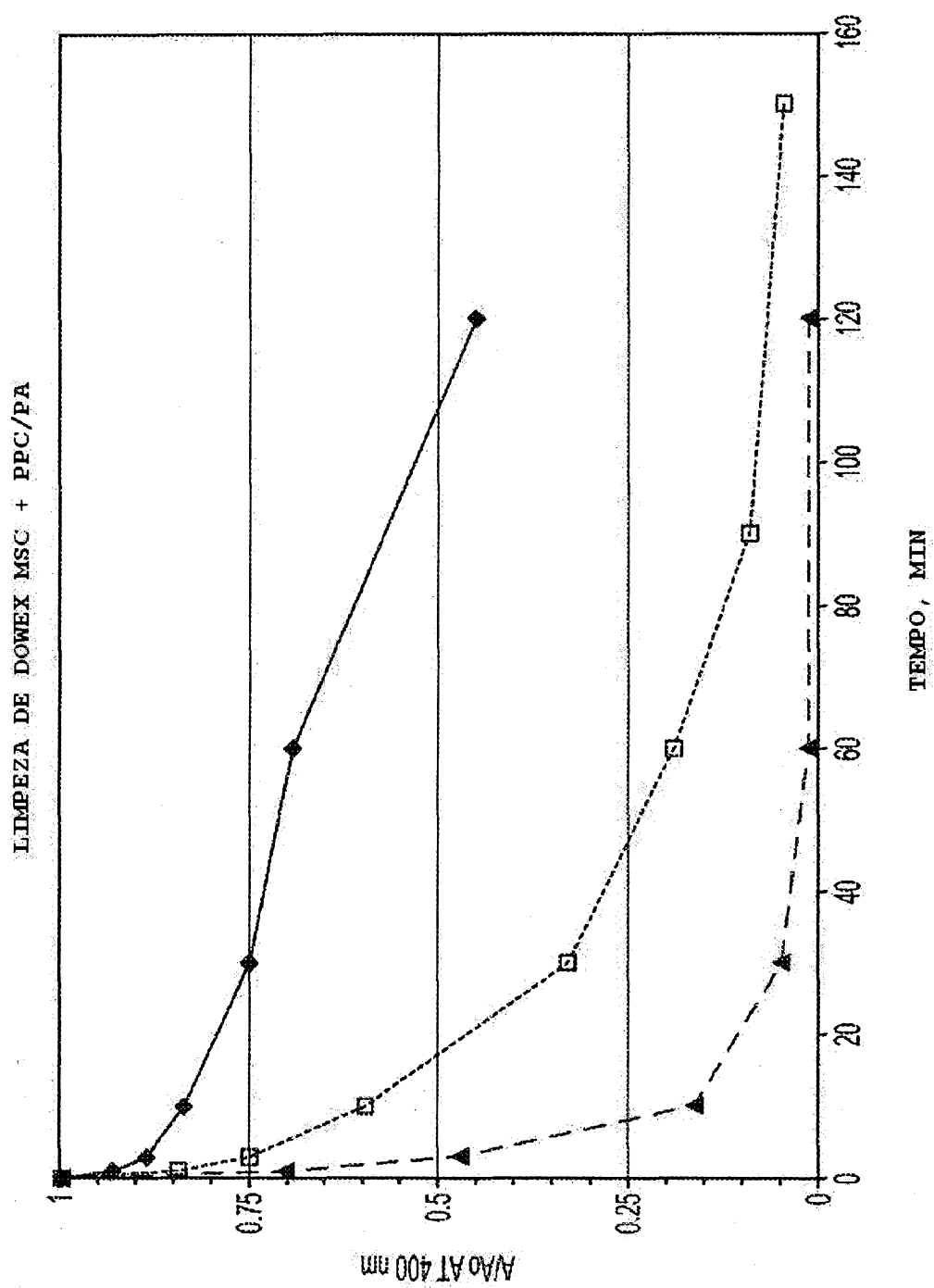


FIG. 1

LIMPEZA DE COLUNA DE DOWEX; PPC POLIOL; NOV-23-026

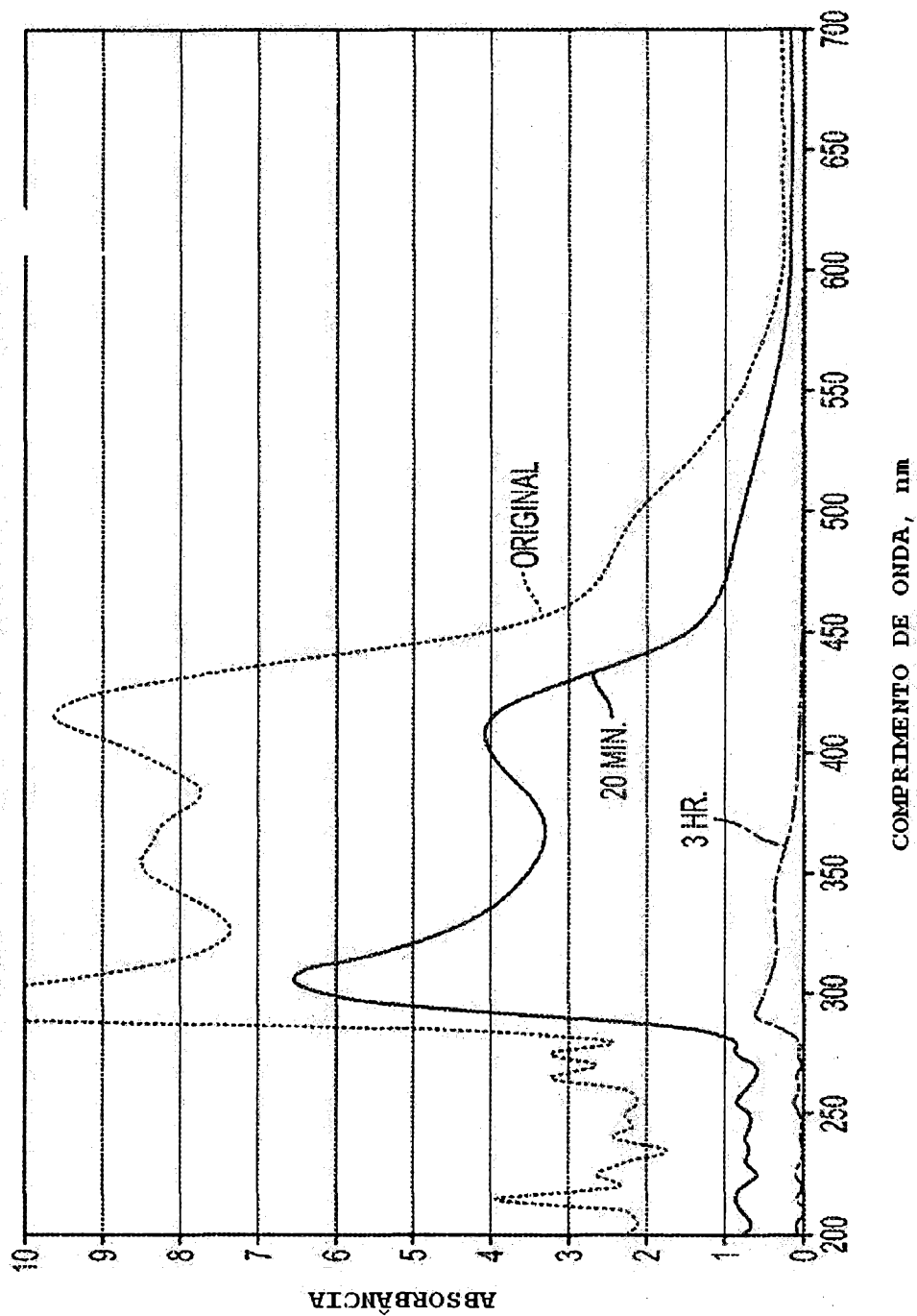


FIG. 2

TRATAMENTO POR RESINA DOWEX MSC DE PPC EM n-PROPILOACETATO  
(R86, EXTINTA POR AA, 800 EQ, 10% DE SÓLIDOS, 10:1 PPC/RESINA)

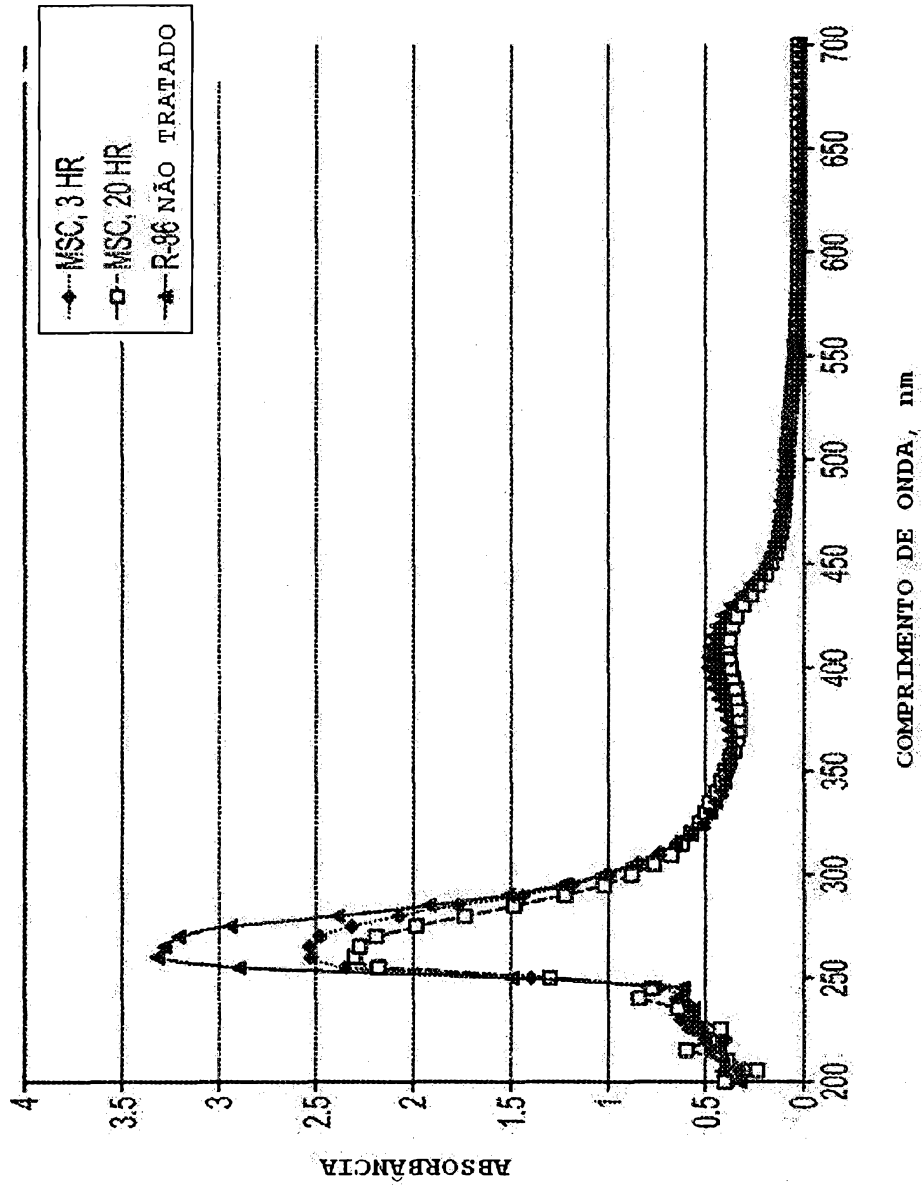


FIG. 3

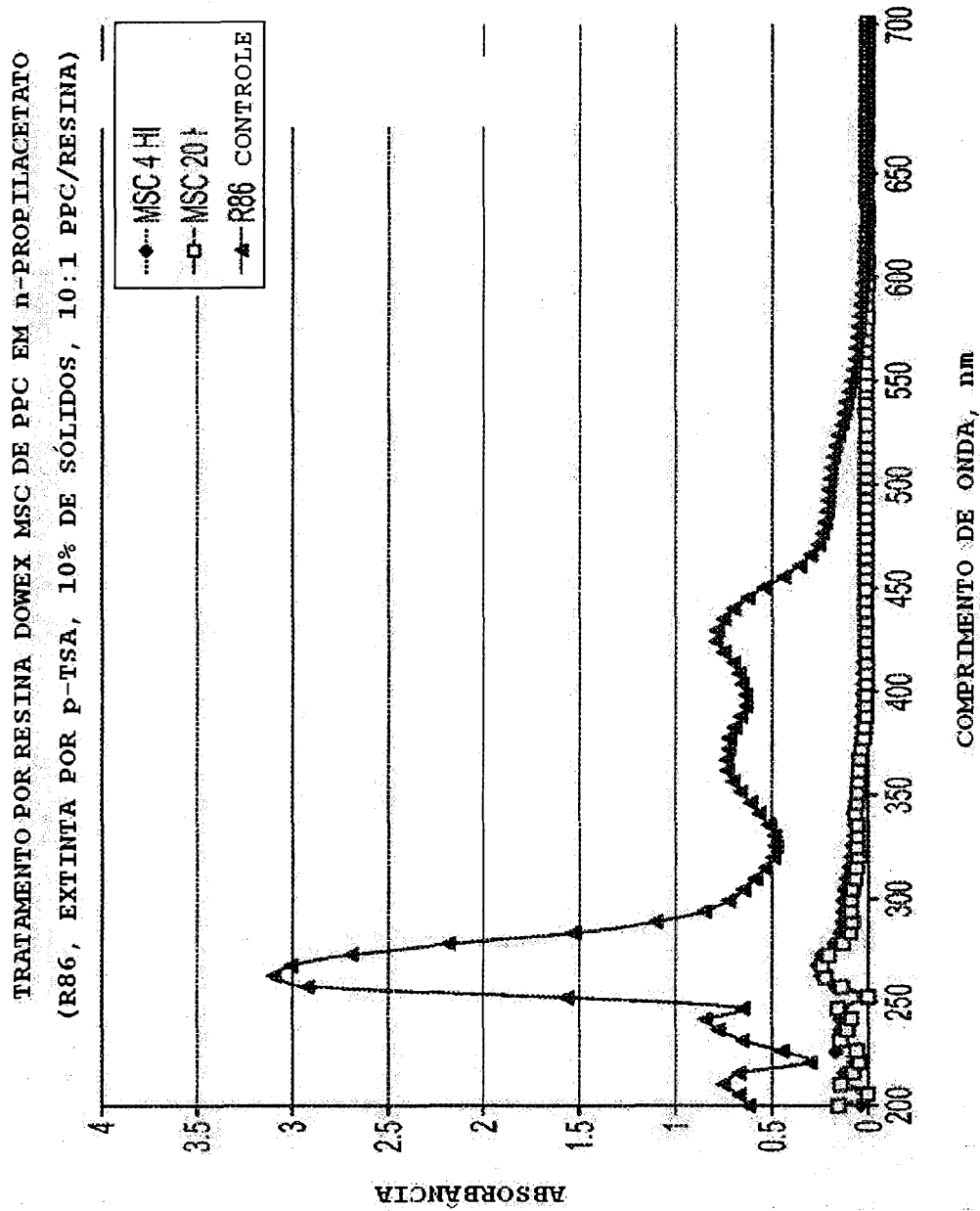


FIG. 4



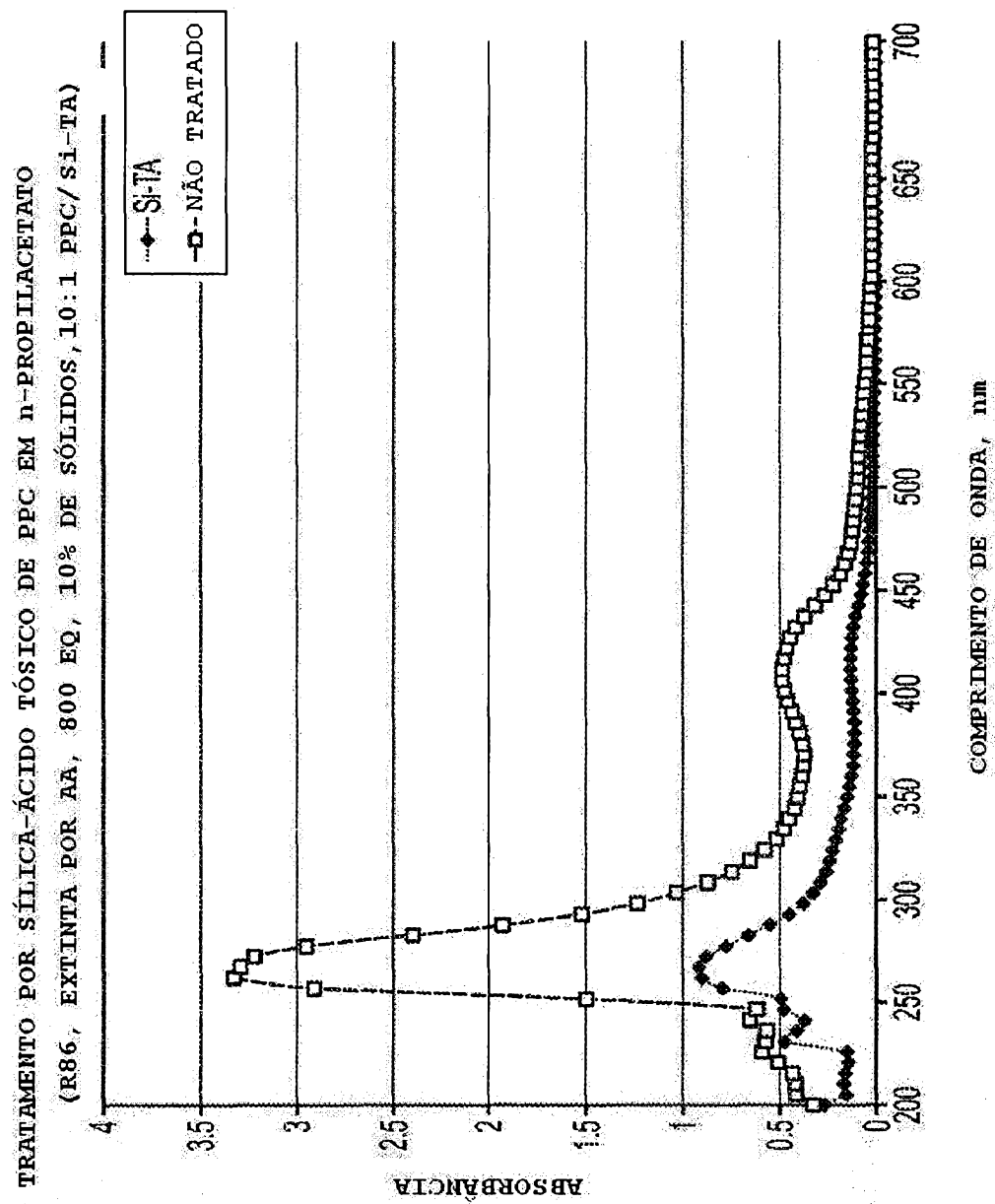


FIG. 5

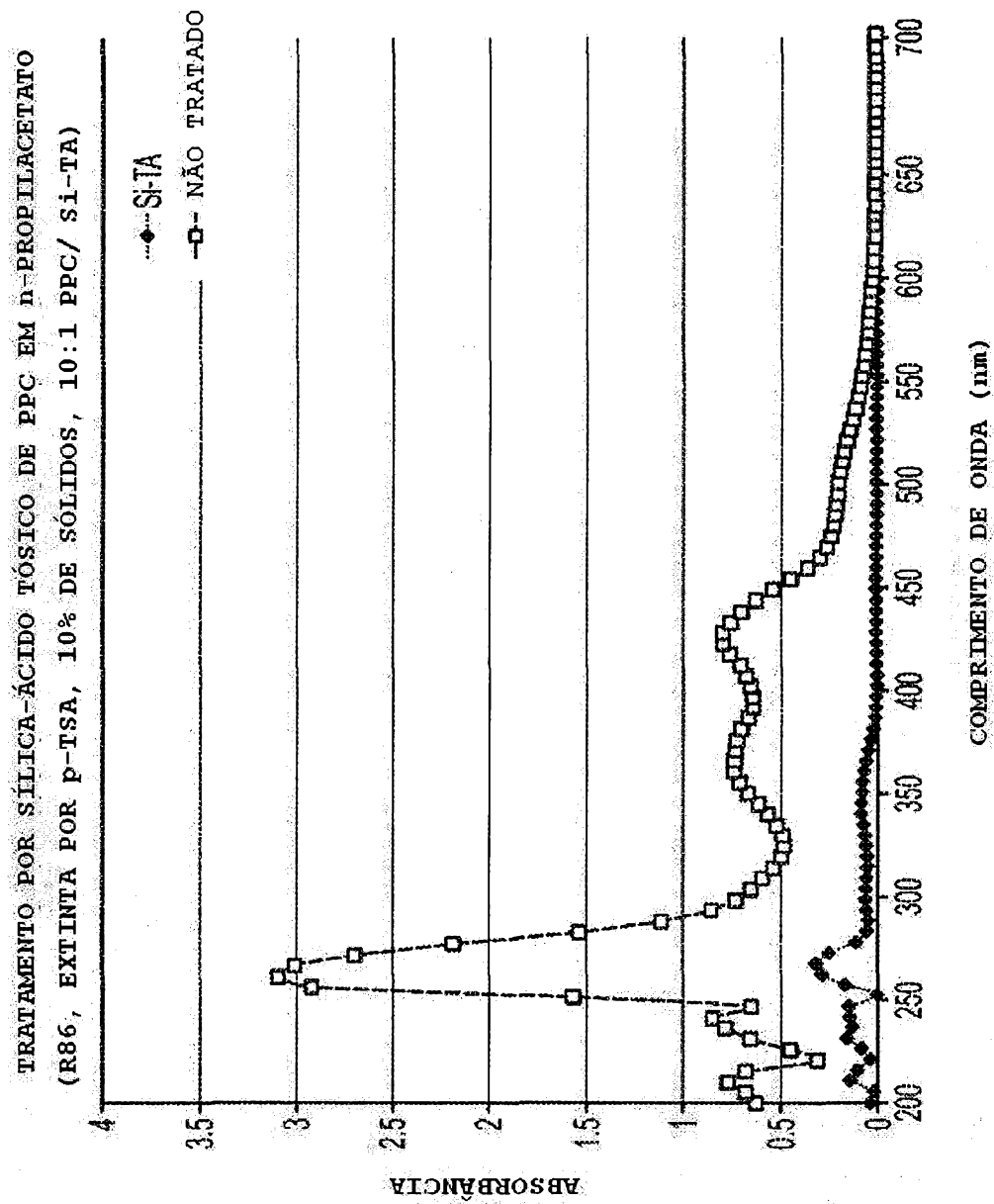


FIG. 6

TRATAMENTO POR RESINA DOWEX 50WX2-400 DE PPC EM n-PROPILOACETATO  
R86, EXTINTA POR P-TSA, 10% DE SÓLIDOS, 10:1 PPC/RESINA

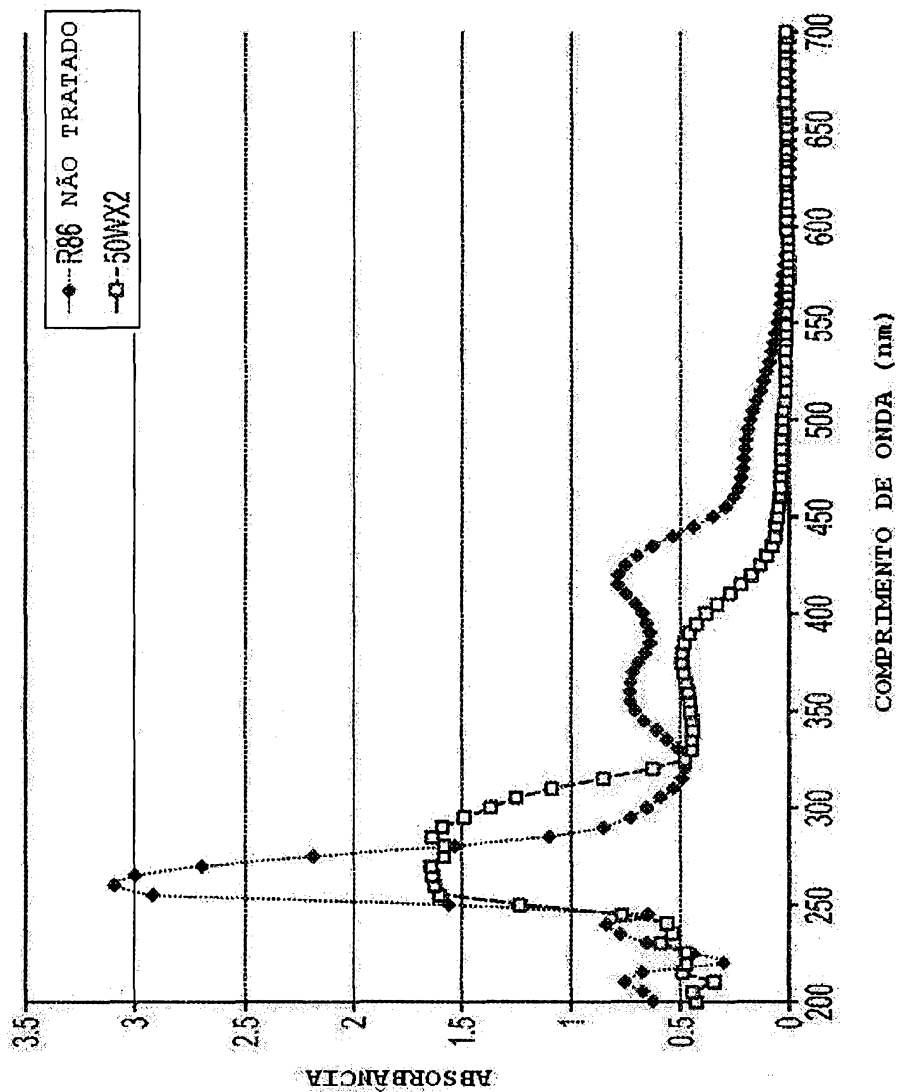


FIG. 7

TRATAMENTO POR RESINA DOWEX WBA DE PPC EM n-PROPILACETATO  
R86, EXTINTA POR p-TSA, 10% DE SÓLIDOS, 10:1 PPC/RESINA

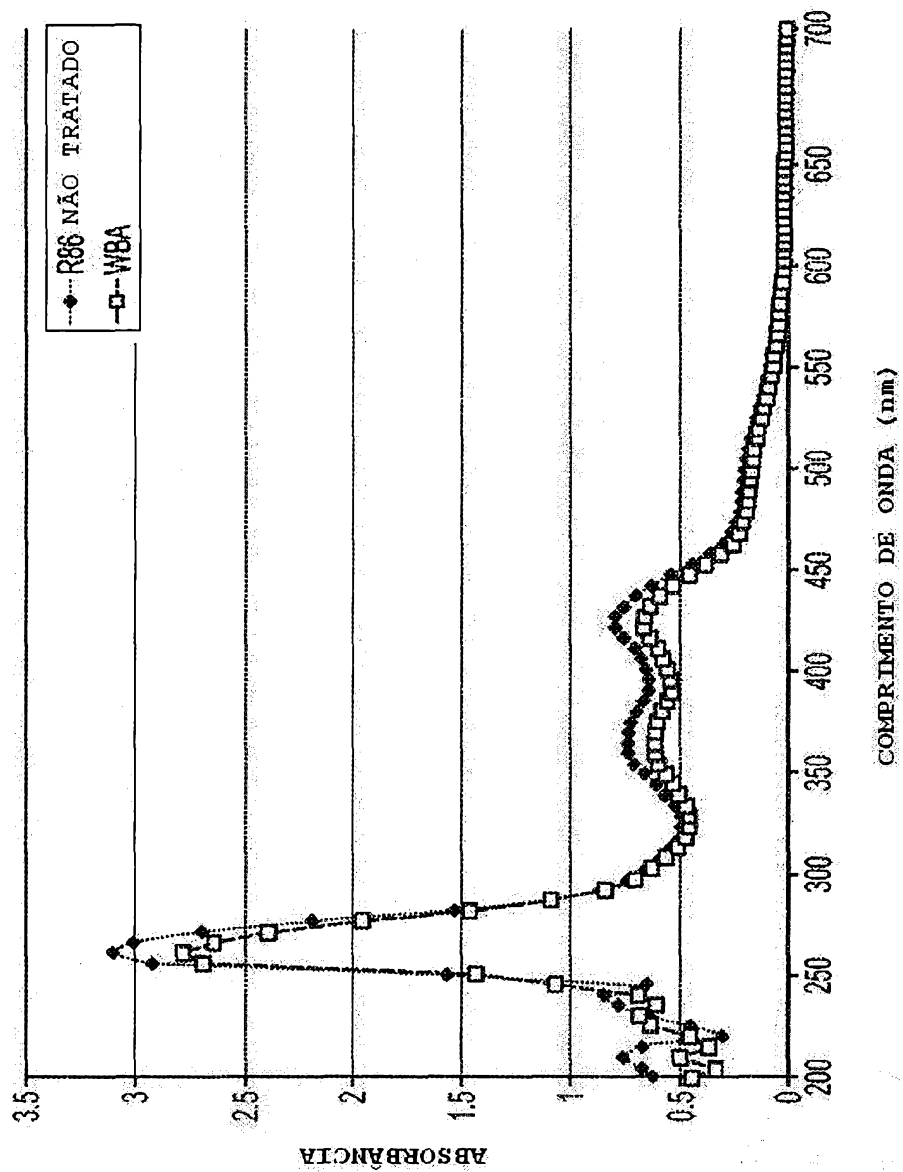


FIG. 8

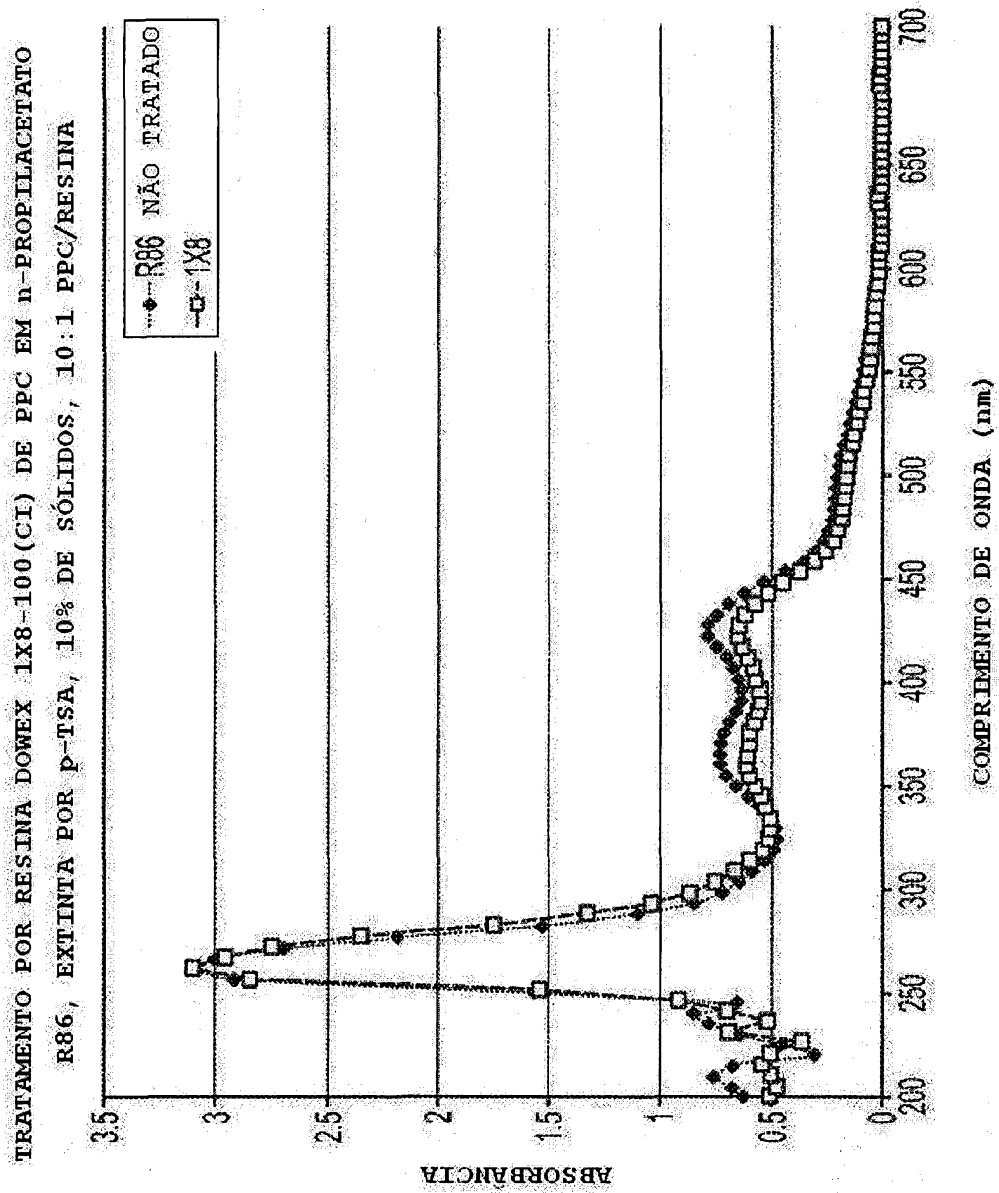


FIG. 9

TRATAMENTO POR RESINA DOWEX M4195 DE PPC EM n-PROPILOACETATO  
R86, EXTINTA POR p-TSA, 10% DE SÓLIDOS, 10:1 PPC/RESINA

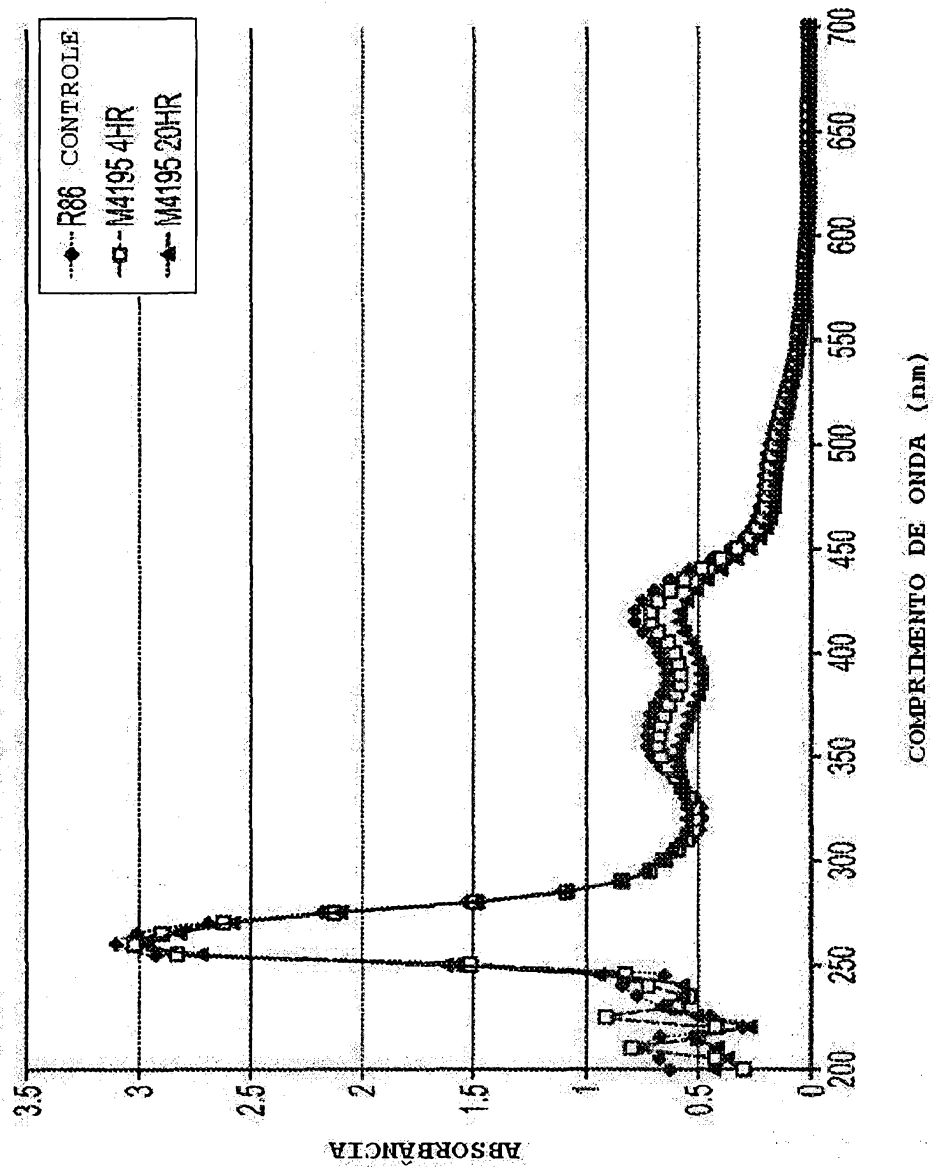


FIG. 10

TRATAMENTO POR RESINA DOWEX 21KXLT DE PPC EM n-PROPILACETATO  
R86, EXTINTA POR P-TSA, 10% DE SÓLIDOS, 10:1 PPC/RESINA

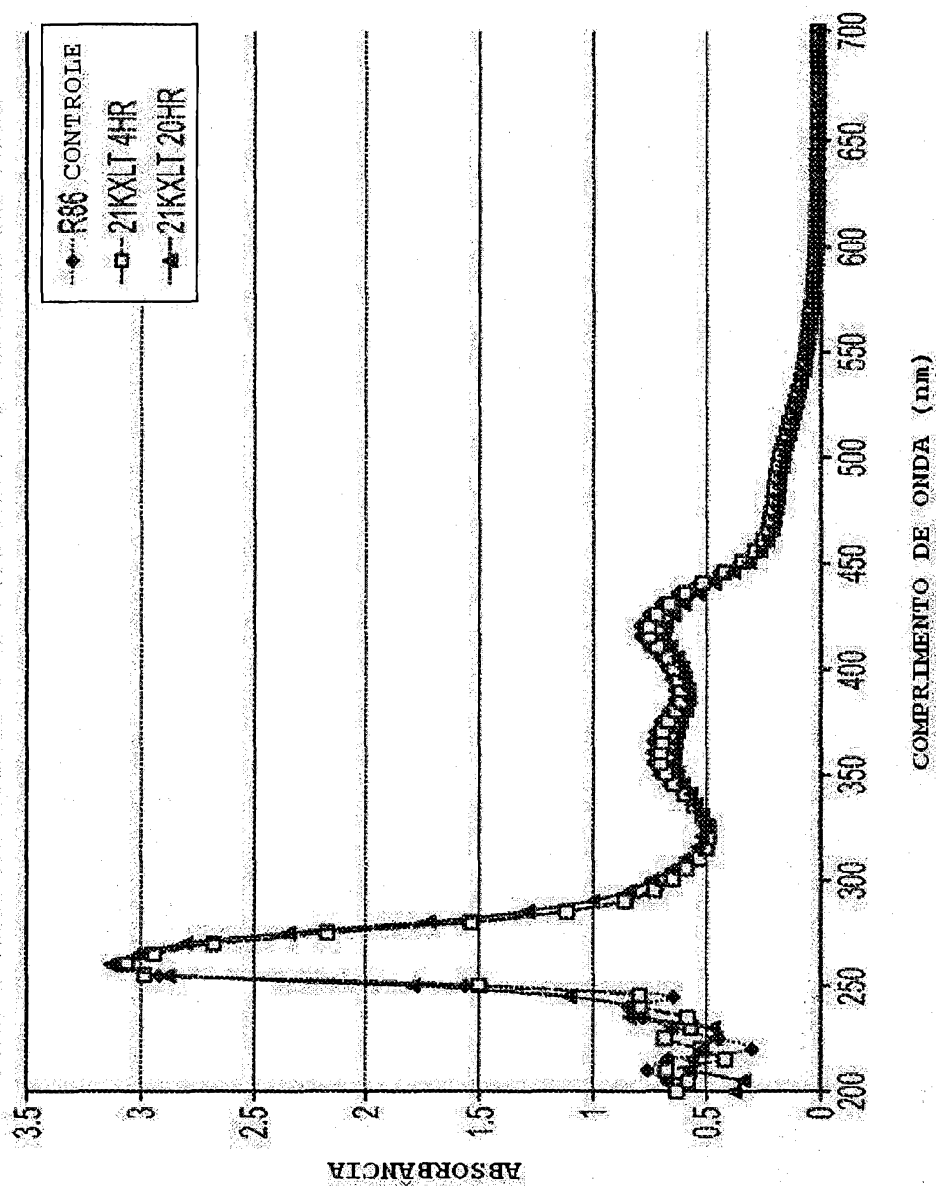


FIG. 11

TRATAMENTO POR RESINA DOWEX 50WX2-400 DE PPC EM n-PROPILOACETATO  
R86, EXTINTA POR AA, 800 MEQ, 10% DE SÓLIDOS, 10:1 PPC/RESINA

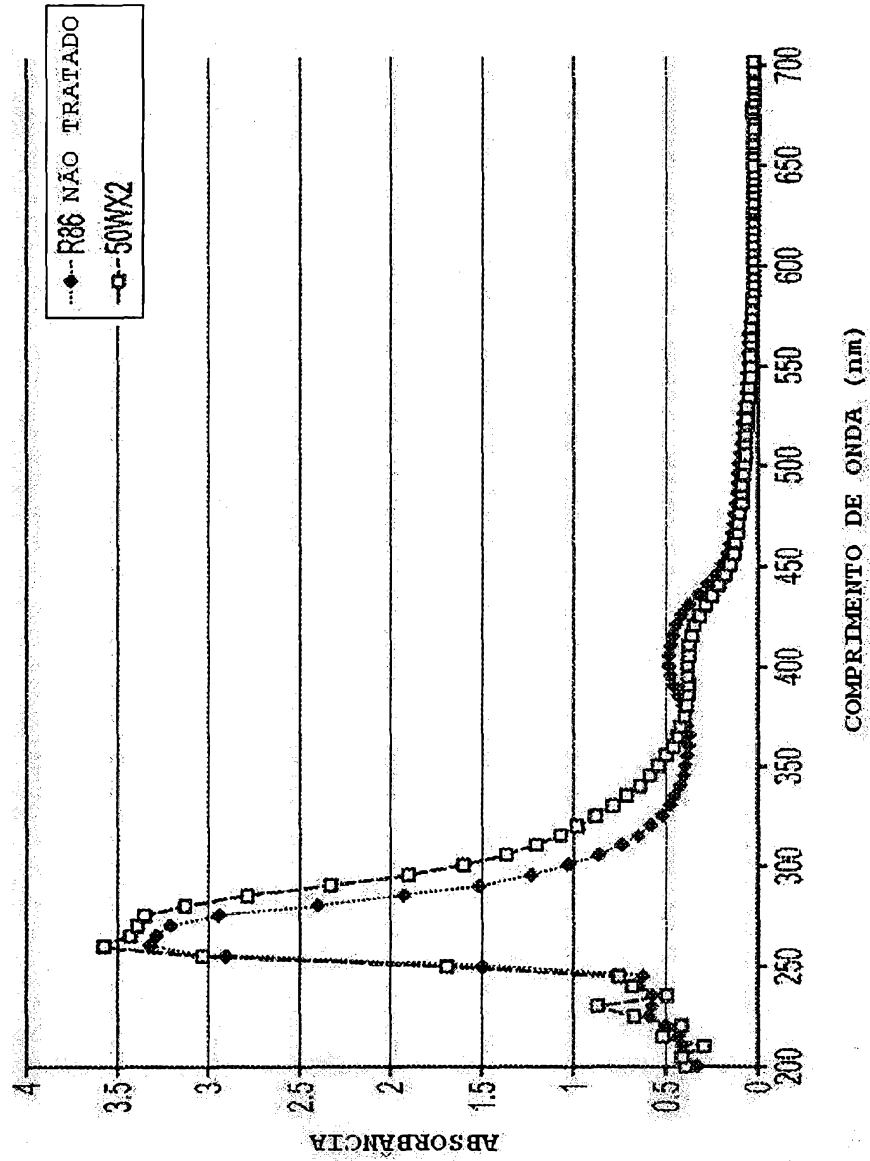


FIG. 12



TRATAMENTO POR RESINA DOWEX M4195 DE PPC EM n-PROPILACETATO  
R86, EXTINTA POR AA, 800 MEQ, 10% DE SÓLIDOS, 10:1 PPC/RESINA, QUARTZO

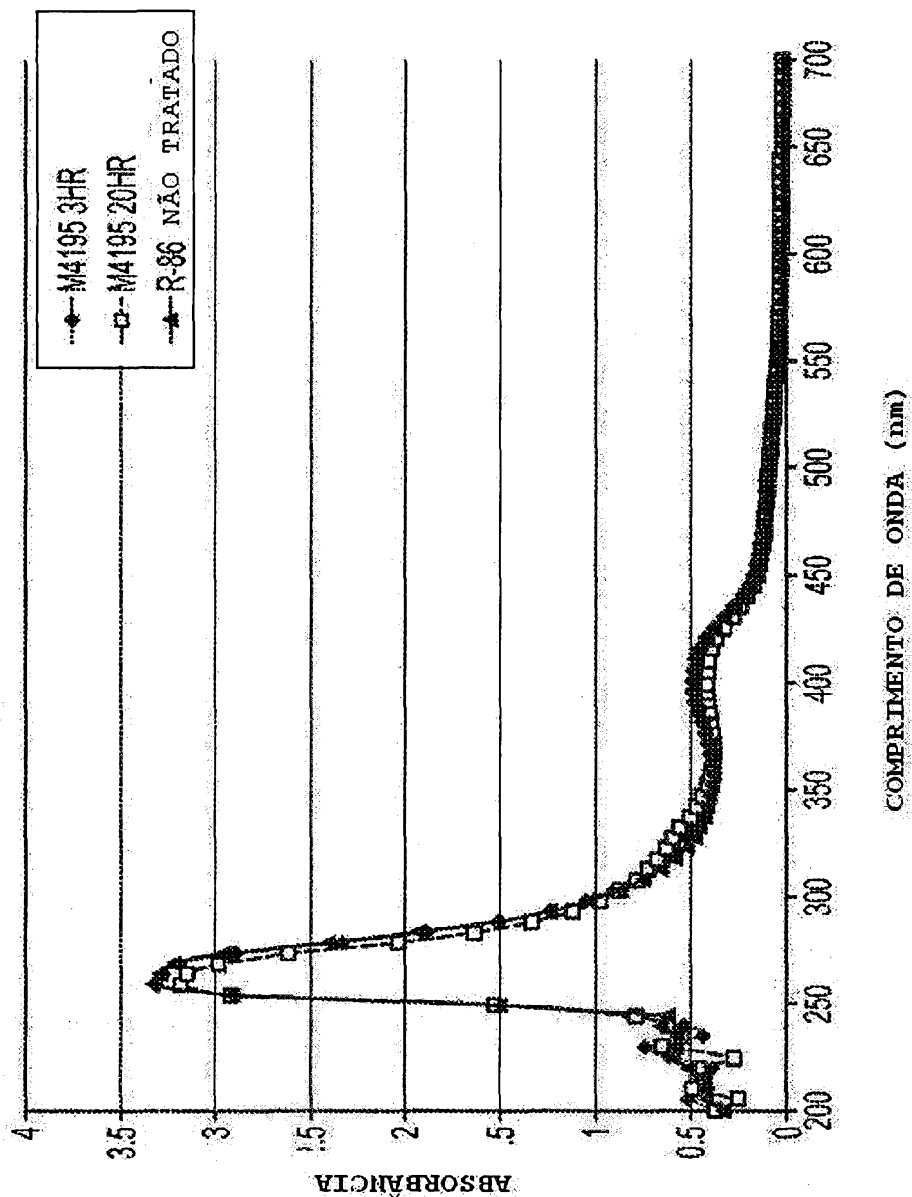


FIG. 13

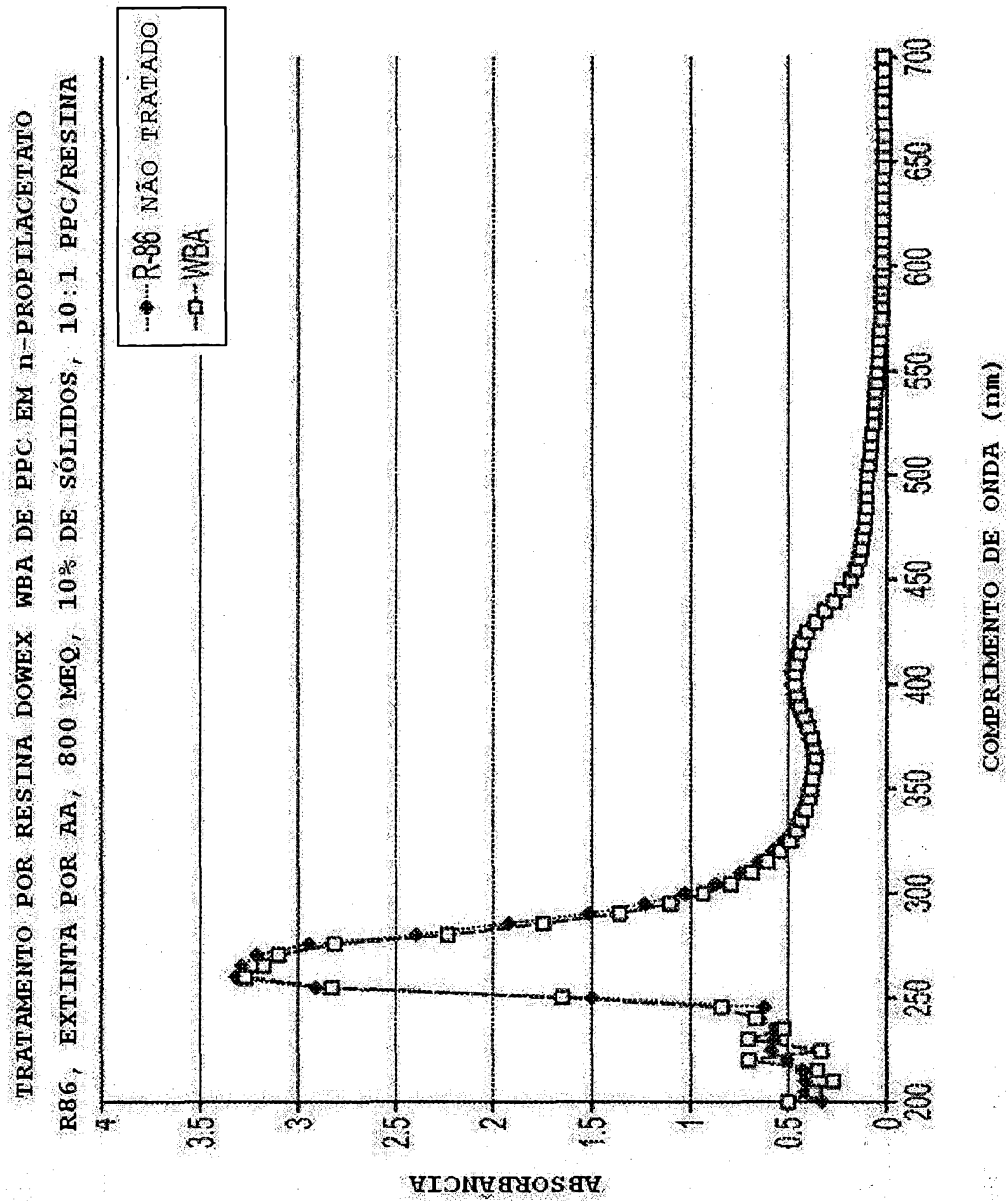


FIG. 14

TRATAMENTO POR RESINA DOWEX 1X8-100 (CI) DE PPC EM n-PROPIILACETATO  
R86, EXTINTA POR AA, 800 MEQ, 10% DE SÓLIDOS, 10:1 PPC/RESINA

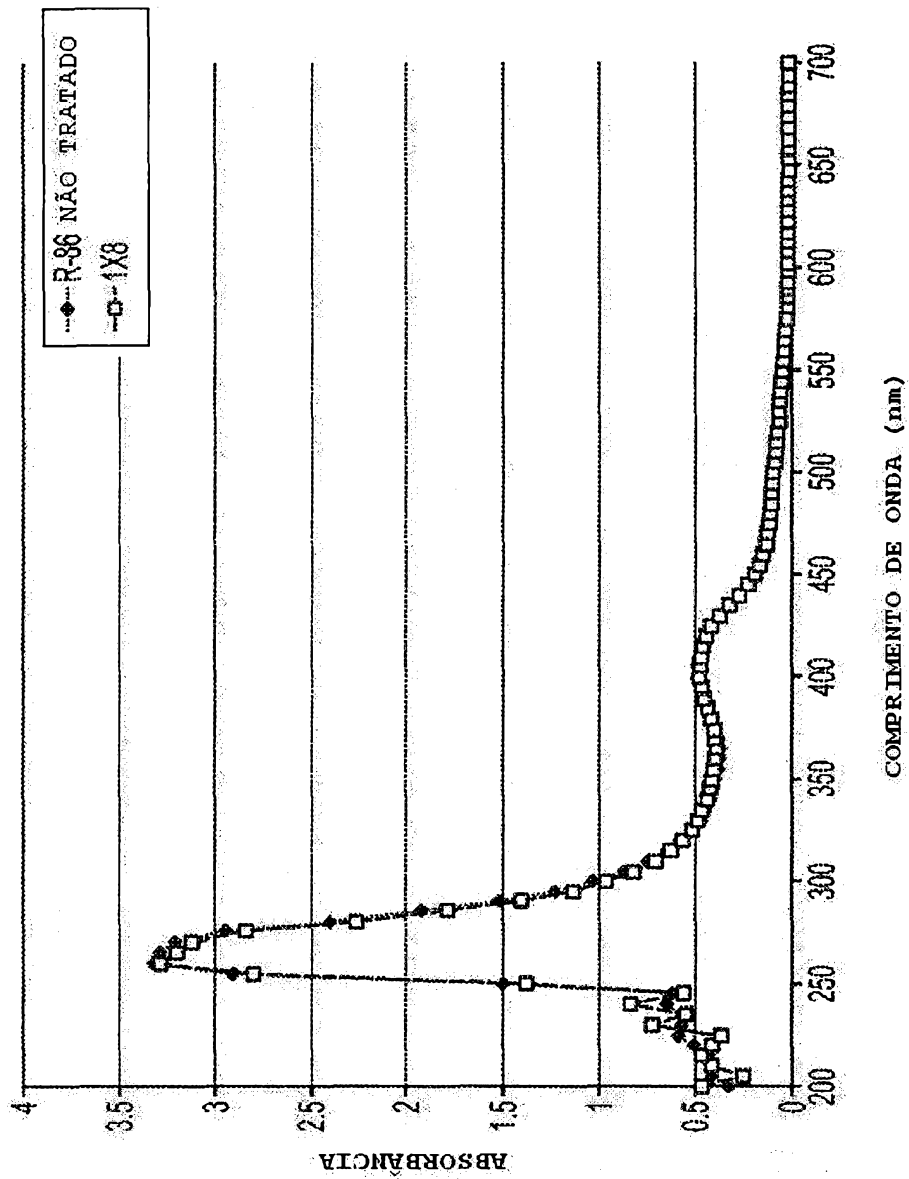


FIG. 15

TRATAMENTO POR RESINA DOWEX MAX3 DE PPC EM n-PROPILETATO  
R86, EXTINTA POR AA, 800 MEQ, 10% DE SÓLIDOS, 10:1 PPC/RESINA

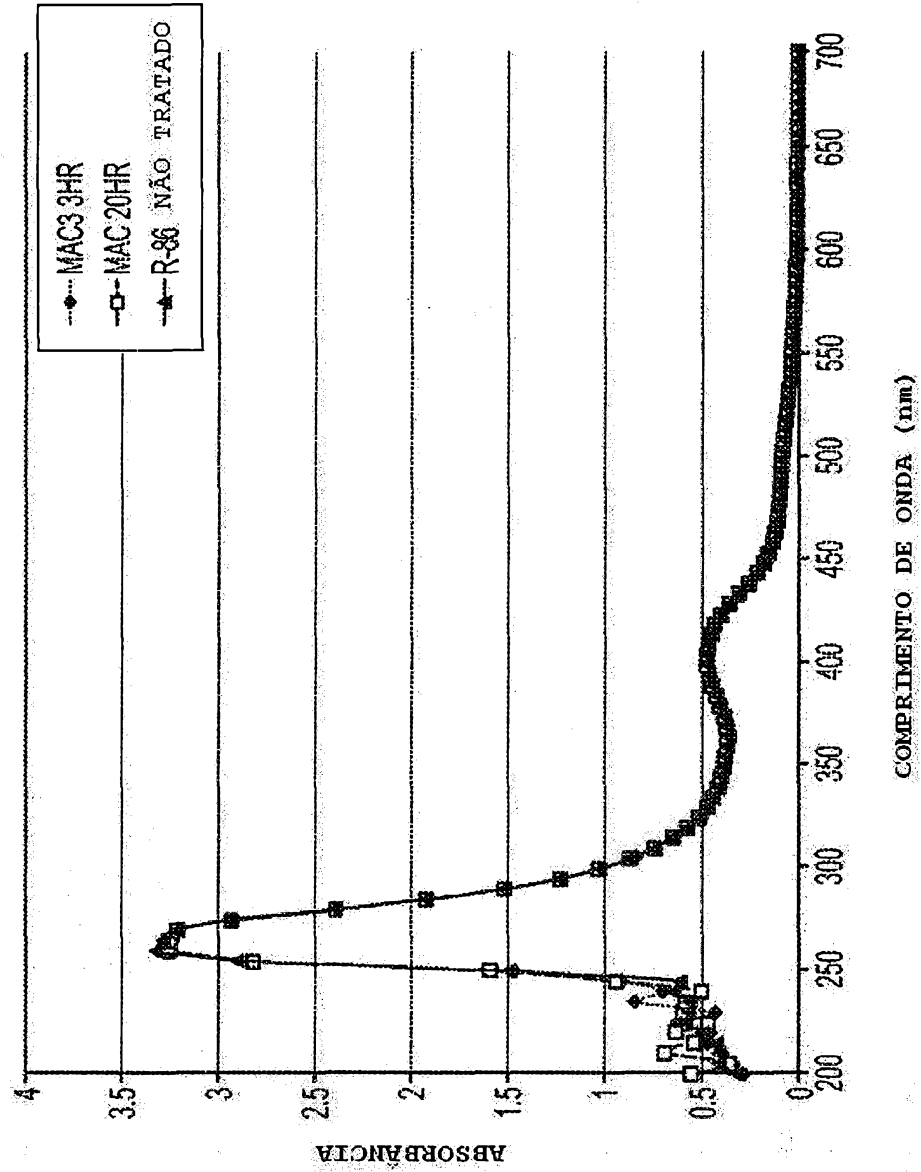


FIG. 16

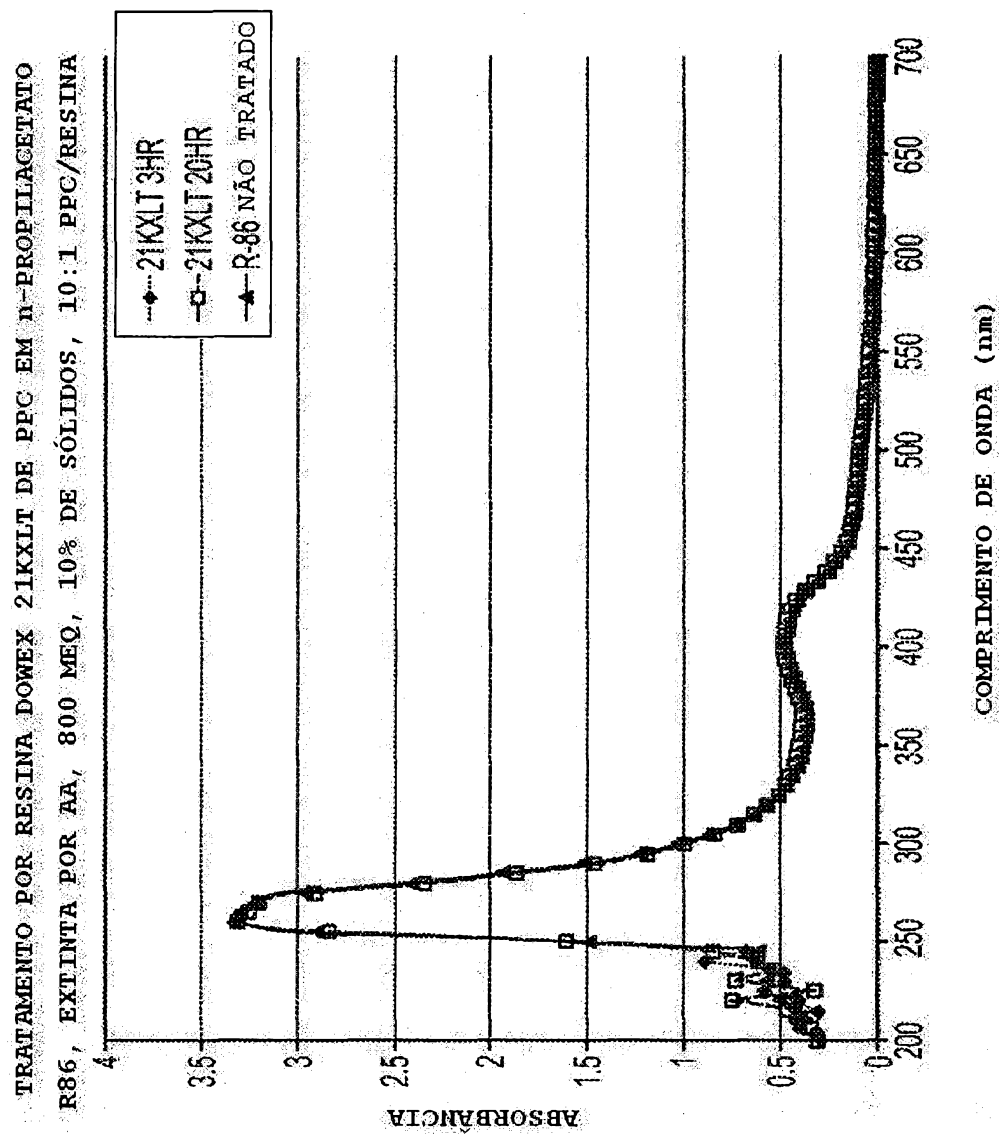


FIG. 17

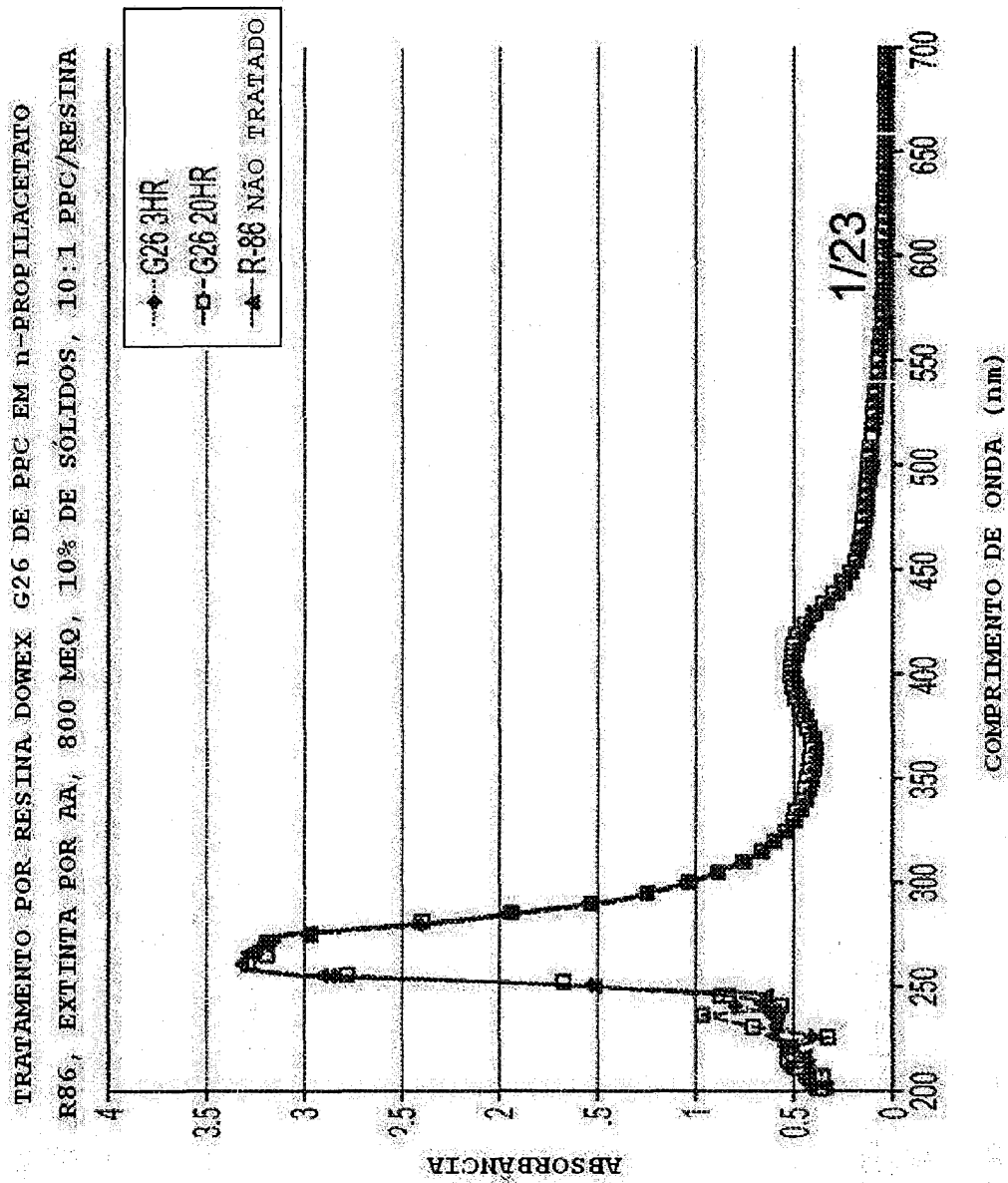


FIG. 18

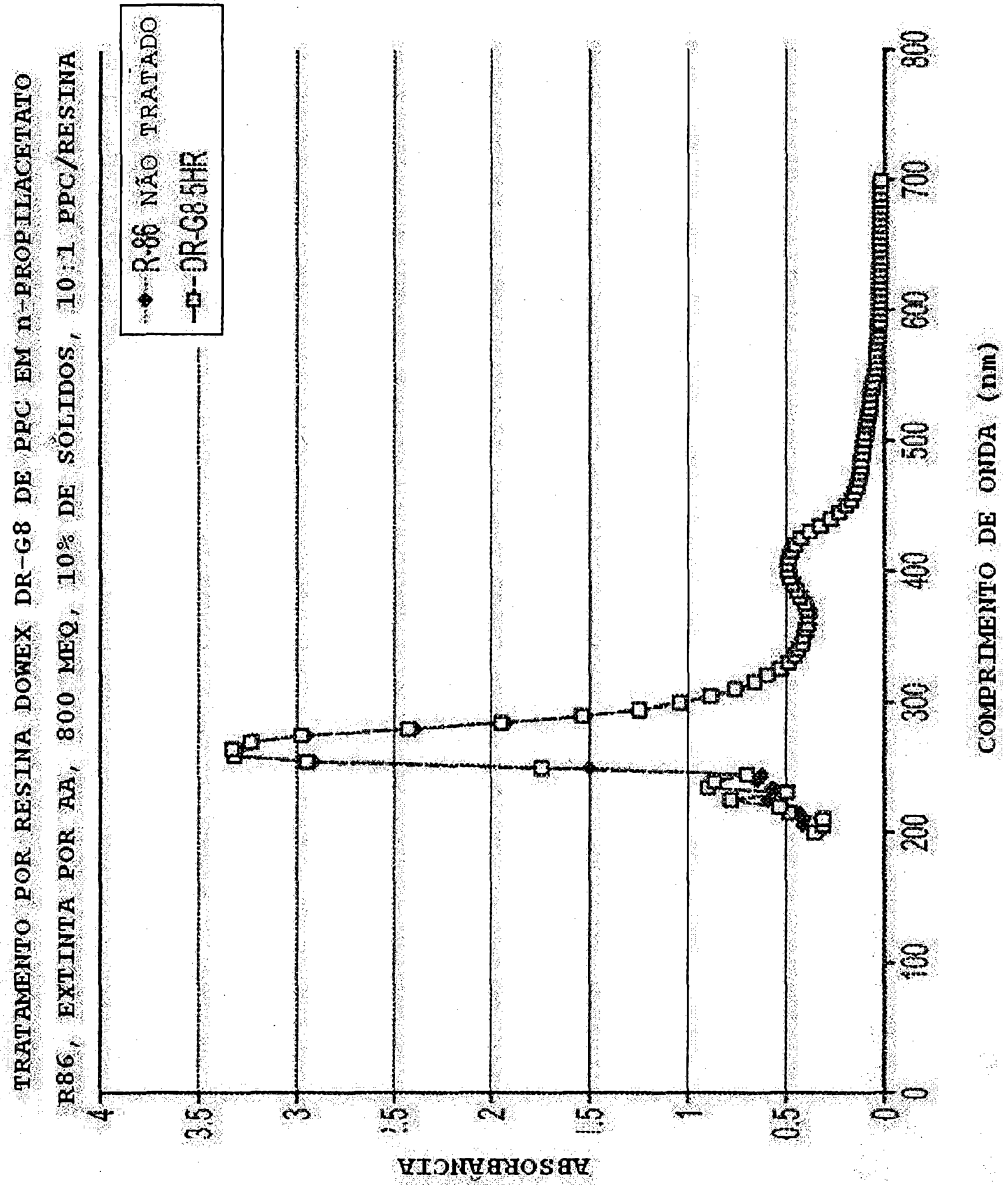


FIG. 19

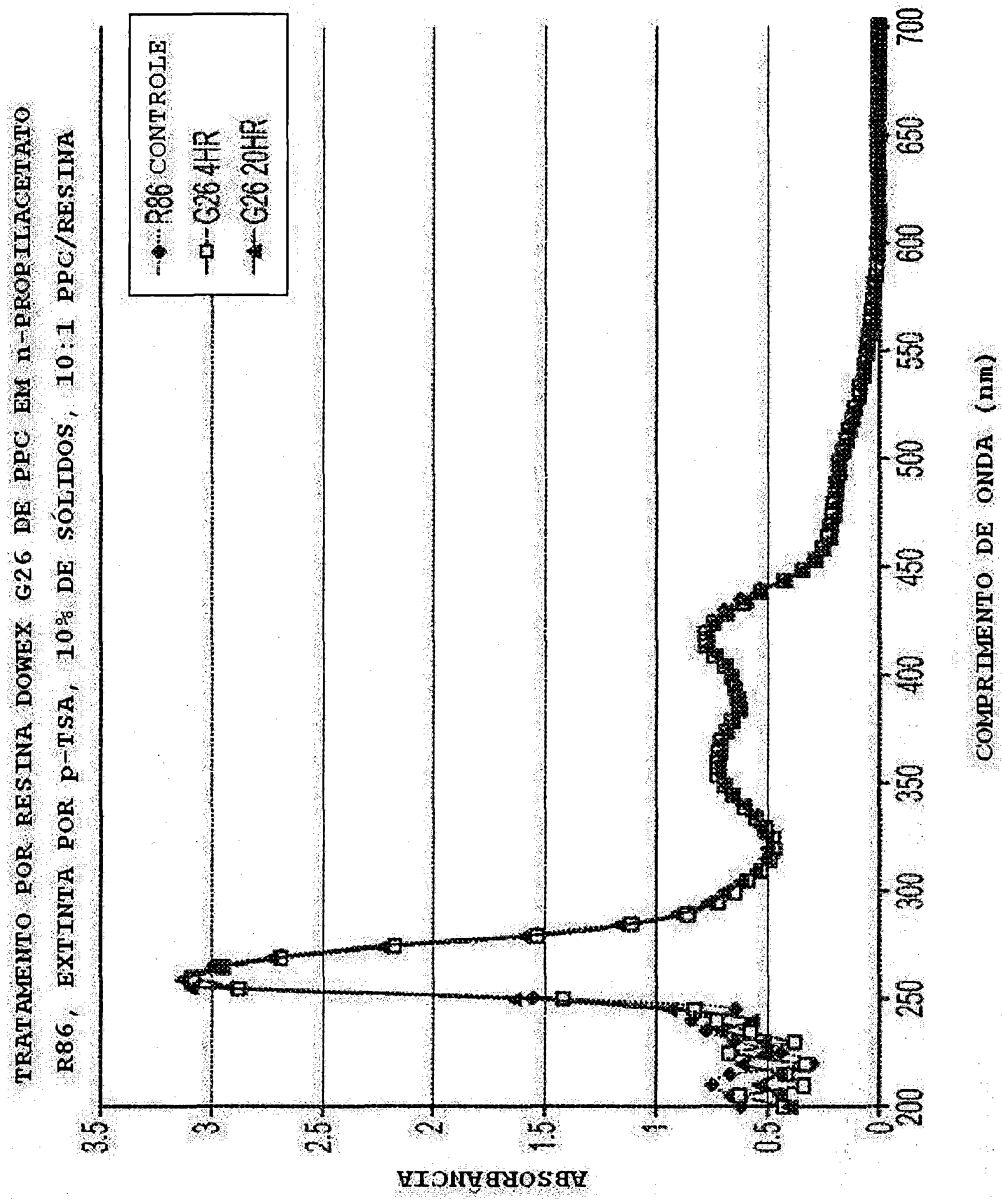


FIG. 20



TRATAMENTO POR RESINA DOWEX MAC3 DE PPC EM n-PROPILOACETATO  
R86, EXTINTA POR p-TSA, 10% DE SÓLIDOS, 10:1 PPC/RESINA

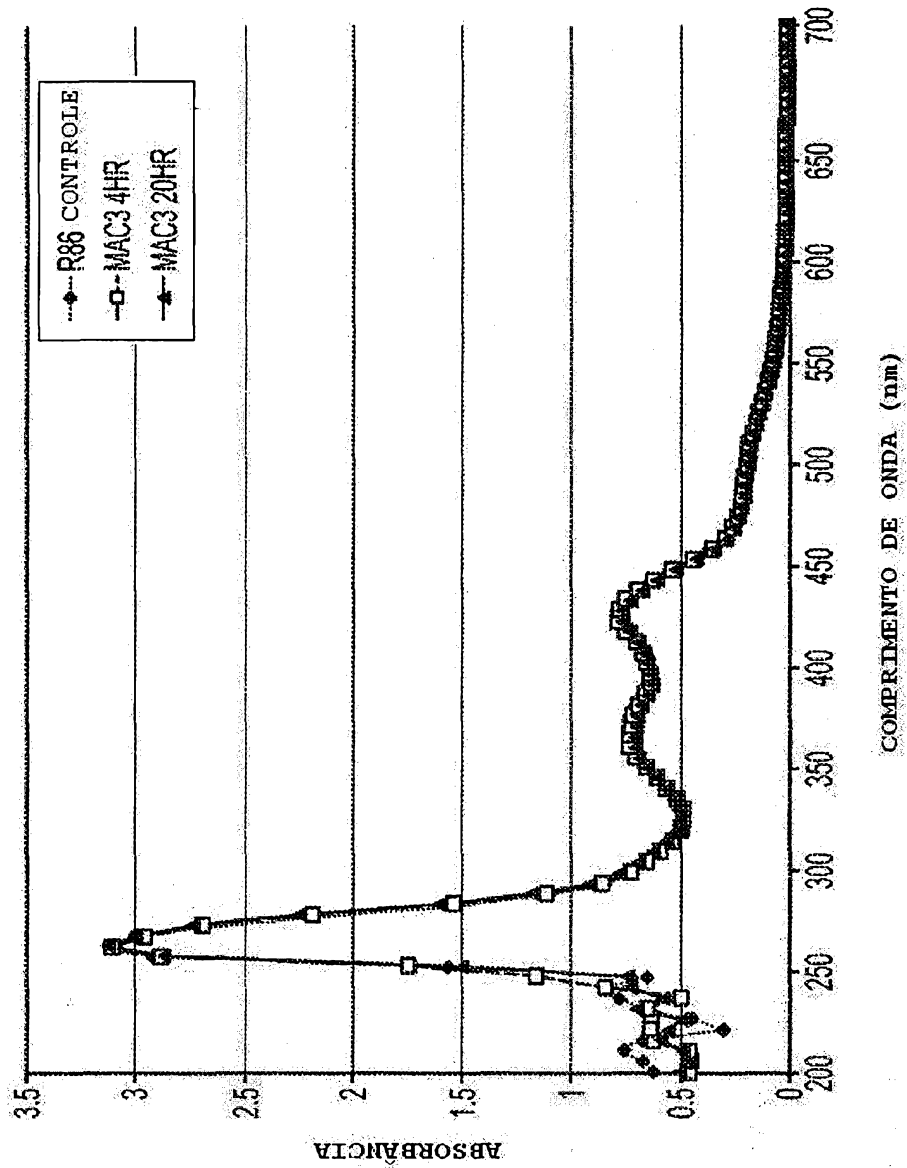


FIG. 21

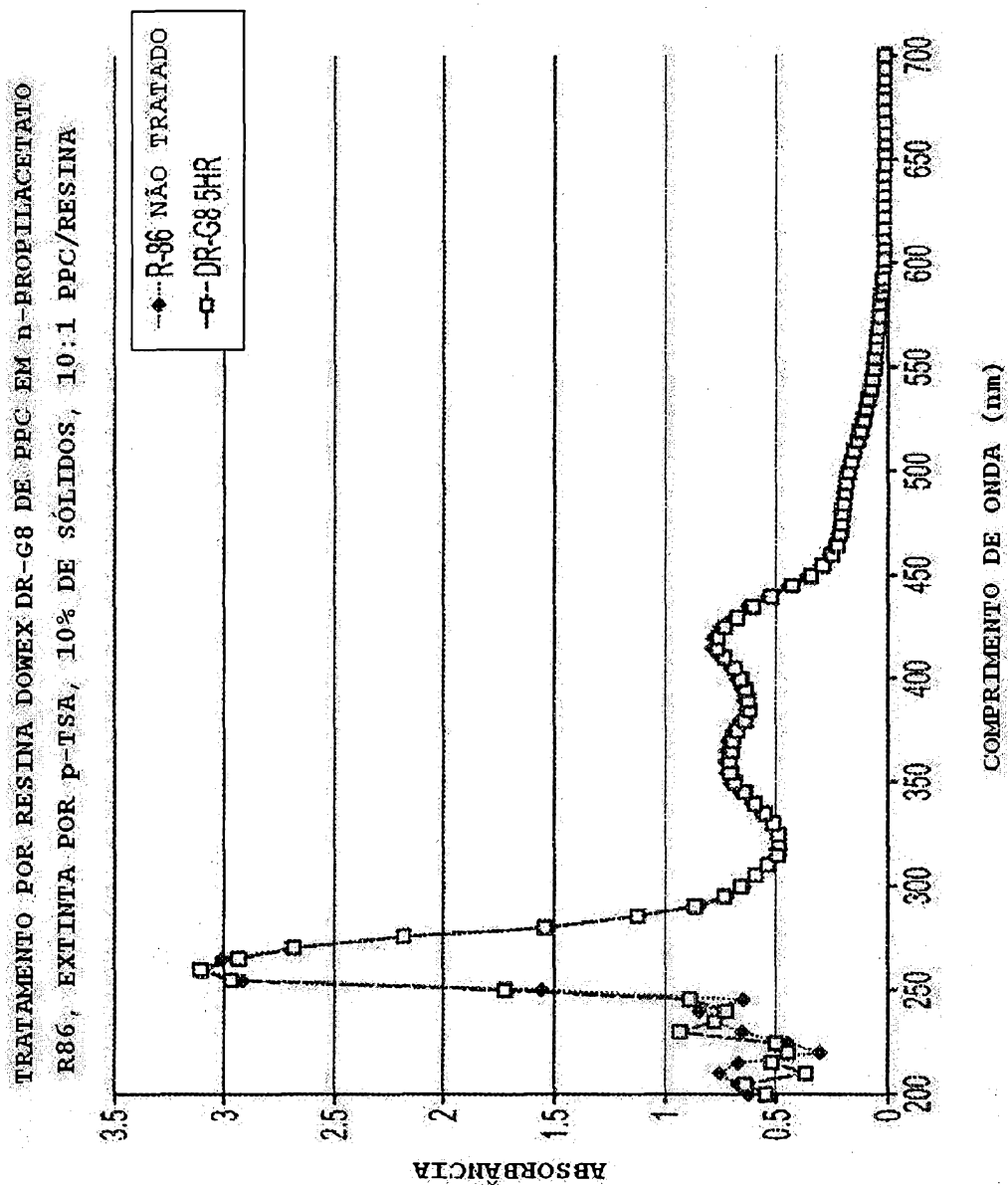


FIG. 22

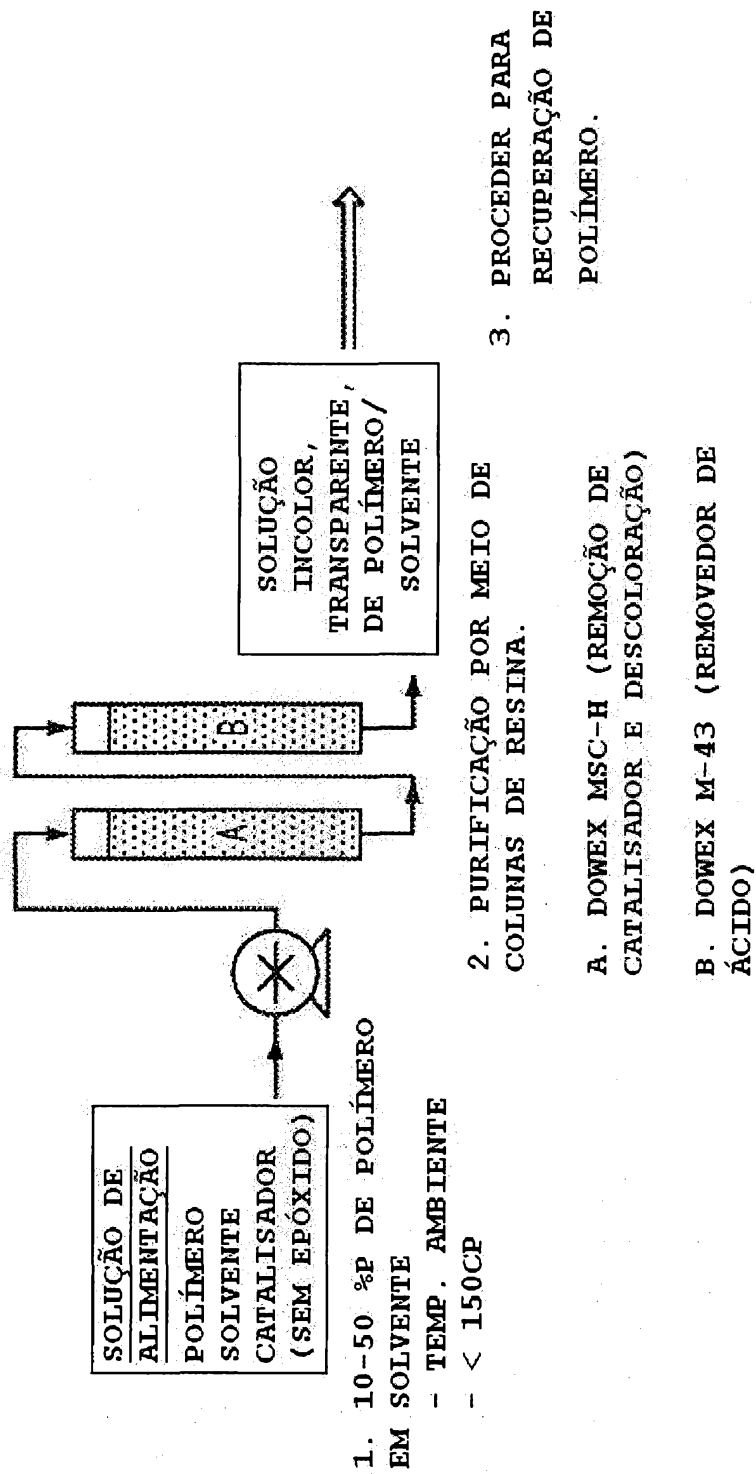


FIG. 23