

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 974 014**

51 Int. Cl.:

**C08G 64/34** (2006.01)

**C08G 65/26** (2006.01)

**B01J 31/18** (2006.01)

**B01J 31/02** (2006.01)

**B01J 31/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2013 E 18214217 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2023 EP 3486269**

54 Título: **Sistema de polimerización para la copolimerización de CO<sub>2</sub> y epóxidos y método relacionado**

30 Prioridad:

**24.05.2012 US 201261651254 P**

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

**25.06.2024**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FARMER, JAY, J.**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

**ES 2 974 014 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Sistema de polimerización para la copolimerización de CO<sub>2</sub> y epóxidos y método relacionado

### 5 Antecedentes

Se sabe que los policarbonato polioles tienen utilidad como piezas fundamentales para la construcción de copolímeros tales como espumas flexibles de uretano, revestimientos de uretano, espumas rígidas de uretano, elastómeros y plásticos de uretano/urea, adhesivos, revestimientos poliméricos y tensioactivos entre otros. Los policarbonato polioles comerciales existentes pertenecen a dos clases, aquellos con estructura perfectamente alterna en los que cada unidad que se repite en la cadena polimérica contiene una unión carbonato, y aquellos que contienen una mezcla de uniones carbonato y éter (más apropiadamente llamados poliéter policarbonatos). Los últimos se derivan de dioles tales como 1,4-butanodiol o 1,6-hexanodiol y fosgeno (o su equivalente) y tienen tres o más grupos CH<sub>2</sub> entre cada unión carbonato, aunque los últimos tienen una cadena de dos carbonos entre cada unión carbonato y están típicamente hechos de epóxidos y CO<sub>2</sub> usando catalizadores de cianuro de dos metales. Los polioles con dos átomos de carbono que separan las uniones carbonato y tienen una estructura perfectamente alterna no están disponibles comercialmente. Los polioles derivados de epóxidos y CO<sub>2</sub> y que tienen una estructura perfectamente alterna se han preparado solo recientemente y se describen en el documento WO 2010/028362. Los ejemplos de tales polioles incluyen poli(carbonato de propileno) (PPC); poli(carbonato de etileno) (PEC); poli(carbonato de butileno) (PBC); y poli(carbonato de ciclohexeno) (PCHC) así como copolímeros de dos o más de estos.

Para tener utilidad en estas aplicaciones, es preferible que todos los extremos de cadena de polímero de policarbonato terminen con grupos hidroxilo. Tales grupos hidroxilo sirven como restos reactivos para reacciones de reticulación o actúan como sitios en los que se pueden construir otros bloques de un copolímero. Es problemático si una porción de los extremos de cadena en el APC no son grupos hidroxilo dado que esto da como resultado reticulación incompleta o terminación del copolímero de bloques. Una especificación típica para resinas de policarbonato poliálifático para uso en tales aplicaciones es que por lo menos 98 % o en algunos casos más de 99 % de los extremos de la cadena terminan en grupos hidroxilo. Además, estas aplicaciones típicamente requieren oligómeros de peso molecular relativamente bajo (por ejemplo, polímeros que tienen pesos moleculares promedio en número (M<sub>n</sub>) entre alrededor de 500 y alrededor de 15.000 g/mol). También es deseable que los polioles tengan una distribución de peso molecular estrechamente definida, por ejemplo, es deseable un índice de polidispersidad menor de alrededor de 2, pero pueden ser ventajosas distribuciones mucho más estrechas (es decir, PDI < 1,2). Además, para ciertas aplicaciones, son deseables policarbonato polioles que tienen poca o ninguna contaminación con uniones éter. Aunque se han hecho progresos recientemente empleando catalizadores particulares junto con agentes de transferencia de cadena, se necesitan nuevos avances en la producción de policarbonato polioles que tienen un alto porcentaje de grupos terminales -OH.

El documento US 2011/218 127 A1 da a conocer un método para preparar un poli(éter-carbonato) poliálifático, en el que el método comprende hacer reaccionar dióxido de carbono y un epóxido en presencia de un catalizador de metal y un silanol, que actúa como grupo protector terminal.

### Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un método para la síntesis de policarbonato polioles alifáticos que tienen un alto porcentaje de grupos terminales -OH, definiéndose el método tal como se expone en las reivindicaciones.

También, la presente descripción incluye sistemas de polimerización para la copolimerización de CO<sub>2</sub> y epóxidos que comprenden 1) un complejo metálico, y 2) un agente de transferencia de cadena que tiene uno o más sitios capaces de iniciar la copolimerización de epóxidos y CO<sub>2</sub>, en los que el agente de transferencia de cadena contiene uno o más grupos hidroxilo enmascarados.

En algunas realizaciones el método incluye además poner en contacto la mezcla de reacción con un cocatalizador.

Además, la presente descripción incluye composiciones de policarbonato poliálifático caracterizadas por el hecho de que las cadenas poliméricas tienen un alto porcentaje de grupos terminales -OH y en las que sustancialmente todas las cadenas de policarbonato que tienen grupos terminales hidroxilo no tienen agente de transferencia de cadena incrustado.

La presente descripción proporciona adicionalmente, entre otras cosas, composiciones de poliuretano formadas haciendo reaccionar uno o más isocianatos con un policarbonato poliálifático proporcionado. Además, la presente descripción incluye artículos de fabricación que comprenden polioles o poliuretanos proporcionados.

### Definiciones

Las definiciones de grupos funcionales específicos y términos químicos se describen con más detalle a continuación. Para los propósitos de esta invención, los elementos químicos se identifican según la Tabla Periódica de los

Elementos, versión CAS, Handbook of Chemistry and Physics, 75ª Ed. tapa interior, y los grupos funcionales específicos generalmente se definen como se describe aquí. Adicionalmente, los principios generales de química orgánica, así como los restos funcionales específicos y la reactividad, se describen en *Organic Chemistry*, Thomas Sorrell, University Science Books, Sausalito, 1999; Smith and March *March's Advanced Organic Chemistry*, 5ª Edición, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001; Larock, *Comprehensive Organic Transformations*, VCH Publishers, Inc., New York, 1989; Carruthers, *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, 3ª Edición, Cambridge University Press, Cambridge, 1987.

Ciertos compuestos pueden comprender uno o más centros asimétricos, y de este modo pueden existir en varias formas estereoisómeras, por ejemplo, enantiómeros y/o diastereómeros. De este modo, los compuestos de la invención y las composiciones de los mismos pueden estar en forma de un enantiómero, diastereoisómero o isómero geométrico individual, o pueden estar en forma de una mezcla de estereoisómeros. En ciertas realizaciones, los compuestos son compuestos enantiopuros. En ciertas otras realizaciones, se proporcionan mezclas de enantiómeros o diastereoisómeros.

Además, ciertos compuestos, como se describen aquí, pueden tener uno o más dobles enlaces que pueden existir como el isómero Z o E, a menos que se indique lo contrario. La presente descripción incluye adicionalmente los compuestos como isómeros individuales sustancialmente libres de otros isómeros y alternativamente, como mezclas de diversos isómeros, por ejemplo, mezclas racémicas de enantiómeros. Además de los compuestos antes mencionados *per se*, la presente descripción también incluye composiciones que comprenden uno o más compuestos.

Como se usa aquí, el término "isómeros" incluye todos y cada uno de los isómeros geométricos y estereoisómeros. Por ejemplo, "isómeros" incluye isómeros cis y trans, isómeros E y Z, enantiómeros R y S, diastereoisómeros, isómeros (D), isómeros (L), mezclas racémicas de los mismos y otras mezclas de los mismos, cuando está dentro del alcance de la presente descripción. Por ejemplo, un estereoisómero se puede, en algunas realizaciones, proporcionar sustancialmente libre de uno o más estereoisómeros correspondientes, y también se puede denominar "estereoquímicamente enriquecido".

Cuando se prefiere un enantiómero particular, en algunas realizaciones se puede proporcionar sustancialmente libre del enantiómero opuesto, y también se puede denominar "ópticamente enriquecido". "Ópticamente enriquecido", como se usa aquí, quiere decir que el compuesto está formado por una proporción significativamente mayor de un enantiómero. En ciertas realizaciones, el compuesto se compone por lo menos de alrededor de 90 % en peso de un enantiómero preferido. En otras realizaciones, el compuesto se compone por lo menos de alrededor de 95 %, 98 % o 99 % en peso de un enantiómero preferido. Los enantiómeros preferidos se pueden aislar de mezclas racémicas mediante cualquier método conocido por las personas expertas en la técnica, que incluye la cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC) quiral y la formación y cristalización de sales quirales o preparadas mediante síntesis asimétrica. Véase, por ejemplo, Jacques, *et al.*, *Enantiomers, Racemates and Resolutions* (Wiley Interscience, New York, 1981); Wilen, S.H., *et al.*, *Tetrahedron* 33: 2725 (1977); Eliel, E.L. *Stereochemistry of Carbon Compounds* (McGraw-Hill, NY, 1962); Wilen, S.H. *Tables of Resolving Agents and Optical Resolution* pág. 268 (E.L. Eliel, Ed., Univ. of Notre Dame Press, Notre Dame, IN 1972).

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

El término "alifático" o "grupo alifático", como se usa aquí, denota un resto hidrocarbonado que puede ser de cadena lineal (es decir, no ramificado), ramificado o cíclico (que incluye policíclico condensado, puente y espiro-condensado) y puede estar completamente saturado o puede contener una o más unidades de insaturación, pero que no es aromático. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alifáticos contienen 1-30 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alifáticos contienen 1-12 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alifáticos contienen 1-8 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos alifáticos contienen 1-5 átomos de carbono, en algunas realizaciones, los grupos alifáticos contienen 1-4 átomos de carbono, en otras realizaciones los grupos alifáticos contienen 1-3 átomos de carbono, y en otras realizaciones los grupos alifáticos contienen 1 o 2 átomos de carbono. Los grupos alifáticos apropiados incluyen, pero no están limitados a, grupos alquilo, alqueno y alquino lineales o ramificados, e híbridos de los mismos tales como (cicloalquil)alquilo, (cicloalqueno)alquilo o (cicloalquino)alqueno.

El término "insaturado", como se usa aquí, quiere decir que un resto tiene uno o más enlaces dobles o triples.

Los términos "cicloalifático", "carbociclo" o "carbocíclico", usados solos o como parte de un resto más grande, se refieren a un sistema de anillo cíclico monocíclico o policíclico alifático saturado o parcialmente insaturado, como se describe aquí, que tiene de 3 a 12 miembros, en el que el sistema de anillo alifático está opcionalmente sustituido como se define anteriormente y se describe aquí. Los grupos cicloalifáticos incluyen, sin limitación, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclopentenilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, cicloheptilo, cicloheptenilo, ciclooctilo, ciclooctenilo, norbornilo, adamantilo y ciclooctadienilo. En algunas realizaciones, el cicloalquilo tiene 3-6 carbonos. Los términos "cicloalifático", "carbociclo" o "carbocíclico" también incluyen anillos alifáticos que se condensan con uno o más anillos aromáticos o no aromáticos, tales como decahidronaftilo o tetrahidronaftilo, en los que el radical o punto de unión está

en el anillo alifático. En ciertas realizaciones, la expresión “carbociclo de 3 a 8 miembros” se refiere a un anillo carbocíclico monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros. En ciertas realizaciones, las expresiones “carbociclo de 3 a 14 miembros” y “carbociclo de C<sub>3-14</sub>” se refieren a un anillo carbocíclico monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros, o un anillo carbocíclico policíclico saturado o parcialmente insaturado de 7 a 14 miembros. En ciertas realizaciones, la expresión “carbociclo de C<sub>3-20</sub>” se refiere a un anillo carbocíclico monocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3 a 8 miembros, o un anillo carbocíclico policíclico saturado o parcialmente insaturado de 7 a 20 miembros.

El término “alquilo”, como se usa aquí, se refiere a radicales hidrocarbonados saturados de cadena lineal o ramificada derivados de un resto alifático que contiene entre uno y seis átomos de carbono por retirada de un solo átomo de hidrógeno. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alquilo contienen 1-12 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alquilo contienen 1-8 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alquilo contienen 1-6 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos alquilo contienen 1-5 átomos de carbono, en algunas realizaciones, los grupos alquilo contienen 1-4 átomos de carbono, en otras realizaciones los grupos alquilo contienen 1-3 átomos de carbono, y en otras realizaciones los grupos alquilo contienen 1-2 átomos de carbono. Los ejemplos de radicales alquilo incluyen, pero no están limitados a, metilo, etilo, *n-propilo*, isopropilo, *n*-butilo, iso-butilo, sec-butilo, sec-pentilo, iso-pentilo, terc-butilo, *n*-pentilo, neopentilo, *n*-hexilo, sec-hexilo, *n*-heptilo, *n*-octilo, *n*-decilo, *n*-undecilo, dodecilo y similares.

El término “alquenilo”, como se usa aquí, denota un grupo monovalente derivado de un resto alifático de cadena lineal o ramificada que tiene por lo menos un doble enlace carbono-carbono mediante la retirada de un solo átomo de hidrógeno. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alquenilo contienen 2-12 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alquenilo contienen 2-8 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alquenilo contienen 2-6 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos alquenilo contienen 2-5 átomos de carbono, en algunas realizaciones, los grupos alquenilo contienen 2-4 átomos de carbono, en otras realizaciones los grupos alquenilo contienen 2-3 átomos de carbono, y en otras realizaciones los grupos alquenilo contienen 2 átomos de carbono. Los grupos alquenilo incluyen, por ejemplo, etenilo, propenilo, butenilo, 1-metil-2-buten-1-ilo, y similares.

El término “alquinilo”, como se usa aquí, se refiere a un grupo monovalente derivado de un resto alifático de cadena lineal o ramificada que tiene por lo menos un triple enlace carbono-carbono mediante la retirada de un solo átomo de hidrógeno. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alquinilo contienen 2-12 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alquinilo contienen 2-8 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alquinilo contienen 2-6 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos alquinilo contienen 2-5 átomos de carbono, en algunas realizaciones, los grupos alquinilo contienen 2-4 átomos de carbono, en otras realizaciones más los grupos alquinilo contienen 2-3 átomos de carbono, y en otras realizaciones más los grupos alquinilo contienen 2 átomos de carbono. Los grupos alquinilo representativos incluyen, pero no están limitados a, etinilo, 2-propinilo (propargilo), 1-propinilo y similares.

El término “arilo” usado solo o como parte de un resto más grande como en “aralquilo”, “aralcoxi” o “ariloxialquilo”, se refiere a sistemas de anillo monocíclicos y policíclicos que tienen un total de cinco a 20 miembros de anillo, en el que por lo menos un anillo en el sistema es aromático y en el que cada anillo en el sistema contiene de tres a doce miembros de anillo. El término “arilo” se puede usar indistintamente con el término “anillo arilo”. En ciertas realizaciones de la presente invención, “arilo” se refiere a un sistema de anillo aromático que incluye, pero no está limitado a, fenilo, bifenilo, naftilo, antracilo y similares, que pueden llevar uno o más sustituyentes. También se incluye dentro del alcance del término “arilo”, como se usa aquí, un grupo en el que un anillo aromático está condensado con uno o más anillos adicionales, tales como benzofuranilo, indanilo, ftalimidilo, naftimidilo, fenantridinilo o tetrahidronaftilo, y similares. En ciertas realizaciones, las expresiones “arilo de 6 a 10 miembros” y “arilo de C<sub>6-10</sub>” se refieren a un fenilo o un anillo de arilo policíclico de 8 a 10 miembros. En ciertas realizaciones, el término “arilo de 6 a 12 miembros se refiere a un fenilo o un anillo arilo policíclico de 8 a 12 miembros. En ciertas realizaciones, el término arilo de C<sub>6-14</sub> se refiere a un fenilo o un anillo arilo policíclico de 8 a 14 miembros.

Los términos “heteroarilo” y “heteroar-”, usados solos o como parte de un resto más grande, por ejemplo, “heteroaralquilo” o “heteroaralcoxi”, se refieren a grupos que tienen de 5 a 14 átomos en el anillo, preferentemente 5, 6 o 9 átomos en el anillo; que tienen 6, 10 o 14 electrones  $\pi$  compartidos en una matriz cíclica; y que tienen, además de los átomos de carbono, de uno a cinco heteroátomos. El término “heteroátomo” se refiere a nitrógeno, oxígeno o azufre, e incluye cualquier forma oxidada de nitrógeno o azufre, y cualquier forma cuaternizada de un nitrógeno básico. Los grupos heteroarilo incluyen, sin limitación, tienilo, furanilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, triazolilo, tetrazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, tiadiazolilo, piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, indolizínilo, purinilo, naftiridinilo, benzofuranilo y pterindilo. Los términos “heteroarilo” y “heteroar-”, como se usan aquí, también incluyen grupos en los que un anillo heteroaromático está condensado con uno o más anillos arilo, cicloalifático, o heterocíclico, en los que el radical o punto de unión está en el anillo heteroaromático. Los ejemplos no limitantes incluyen indolilo, isoindolilo, benzotienilo, benzofuranilo, dibenzofuranilo, indazolilo, bencimidazolilo, benzotiazolilo, quinolilo, isoquinolilo, cinnolinilo, ftalazinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo, 4H-quinolizínilo, carbazolilo, acridinilo, fenazinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, tetrahydroquinolinilo, tetrahydroisoquinolinilo, y pirido[2,3-b]-1,4-oxazin-3(4H)-ona. Un grupo heteroarilo puede ser mono- o bi-cíclico. El término “heteroarilo” se puede usar de manera intercambiable con los términos “anillo heteroarilo”, “grupo heteroarilo” o “heteroaromático”, cualquiera de tales

términos incluye anillos que están opcionalmente sustituidos. El término "heteroaralquilo" se refiere a un grupo alquilo sustituido con un heteroarilo, en el que las porciones alquilo y heteroarilo independientemente están opcionalmente sustituidas. En ciertas realizaciones, la expresión "heteroarilo de 5 a 10 miembros" se refiere a un anillo heteroarilo de 5 a 6 miembros que tiene de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, o un anillo heteroarilo bicíclico de 8 a 10 miembros que tiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre. En ciertas realizaciones, la expresión "heteroarilo de 5 a 12 miembros" se refiere a un anillo heteroarilo de 5 a 6 miembros que tiene de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, o un anillo heteroarilo bicíclico de 8 a 12 miembros que tiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre.

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

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

Como se usa aquí, la expresión "parcialmente insaturado" se refiere a un resto de anillo que incluye por lo menos un enlace doble o triple. La expresión "parcialmente insaturado" se pretende que incluya anillos que tienen múltiples sitios de insaturación, pero no se pretende que incluya restos arilo o heteroarilo, como se define aquí.

Una persona de experiencia media en la técnica apreciará que los compuestos y métodos sintéticos, como se describe aquí, pueden utilizar una variedad de grupos protectores. Por la expresión "grupo protector", como se usa aquí, se entiende que un resto funcional particular, por ejemplo, O, S o N, está enmascarado o bloqueado, permitiendo, si se desea, llevar a cabo una reacción selectivamente en otro sitio reactivo en un compuesto multifuncional. Los grupos protectores apropiados son bien conocidos en la técnica e incluyen los descritos en detalle en *Protecting Groups in Organic Synthesis*, T. W. Greene and P. G. M. Wuts, 3ª edición, John Wiley & Sons, 1999. En ciertas realizaciones, un grupo protector reacciona selectivamente con buen rendimiento para dar un sustrato protegido que es estable a las reacciones proyectadas; el grupo protector es preferentemente retirable selectivamente por reactivos fácilmente disponibles, preferentemente no tóxicos que no atacan a los otros grupos funcionales; el grupo protector forma un derivado separable (más preferentemente sin la generación de nuevos centros estereogénicos); y el grupo protector tendrá preferentemente un mínimo de funcionalidad adicional para evitar sitios de reacción adicionales. Como se detalla aquí, se pueden utilizar grupos protectores de oxígeno, azufre, nitrógeno y carbono. A modo de ejemplo no limitante, los grupos protectores de hidroxilo incluyen metilo, metoximetilo (MOM), metiltiommetilo (MTM), *t*-butiltiommetilo, (fenildimetilsilil)metoximetilo (SMOM), benciloximetilo (BOM), *p*-metoxibenciloximetilo (PMBM), (4-metoxifenoxi)metilo (*p*-AOM), guaiacolmetilo (GUM), *t*-butoximetilo, 4-penteniloximetilo (POM), siloximetilo, 2-metoxietoximetilo (MEM), 2,2,2-tricloroetoximetilo, bis(2-cloroetoxi)metilo, 2-(trimetilsilil)etoximetilo (SEMOR), tetrahidropiranilo (THP), 3-bromotetrahidropiranilo, tetrahidrotiopiranilo, 1-metoxiciclohexilo, 4-metoxitetrahidropiranilo (MTHP), 4-metoxitetrahidrotiopiranilo, S,S-dióxido de 4-metoxitetrahidrotiopiranilo, 1-[(2-cloro-4-metil)fenil]-4-

metoxipiperidin-4-ilo (CTMP), 1,4-dioxan-2-ilo, tetrahidrofuranilo, tetrahidrotiofuranilo, 2,3,3a,4,5,6,7,7a-octahidro-7,8,8-trimetil-4,7-metanobenzofuran-2-ilo, 1-etoxietilo, 1-(2-cloroetoxi)etilo, 1-metil-1-metoxietilo, 1-metil-1-benciloietilo, 1-metil-1-benciloxi-2-fluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, 2-trimetilsililetilo, 2-(fenilselenil)etilo, *t*-butilo, alilo, *p*-clorofenilo, *p*-metoxifenilo, 2,4-dinitrofenilo, bencilo, *p*-metoxibencilo, 3,4-dimetoxibencilo, *o*-nitrobencilo, *p*-nitrobencilo, *p*-halobencilo, 2,6-diclorobencilo, *p*-cianobencilo, *p*-fenilbencilo, 2-picolilo, 4-picolilo, *N*-óxido de 3-metil-2-picolilo, difenilmetilo, *p,p'*-dinitrobenzidrido, 5-dibenzosuberilo, trifenilmetilo,  $\alpha$ -naftildifenilmetilo, *p*-metoxifenildifenilmetilo, di(*p*-metoxifenil)fenilmetilo, tri(*p*-metoxifenil)metilo, 4-(4'-bromofenaciloxifenil)difenilmetilo, 4,4',4''-tris(4,5-diclorofthalimidofenil)metilo, 4,4',4''tris(levulinoiloxifenil)metilo, 4,4',4''-tris(benzoiloxifenil)metilo, 3-(imidazol-1-il)bis(4',4''-dimetoxifenil)metilo, 1,1-bis(4-metoxifenil)-1'-pirenilmetilo, 9-antrilo, 9-(9-fenil)xantenilo, 9-(9-fenil-10-oxo)antrilo, 1,3-benzoditiolan-2-ilo, S,S-dióxido de benzisotiazolilo, trimetilsililo (TMS), trietilsililo (TES), triisopropilsililo (TIPS), dimetilisopropilsililo (IPDMS), dietilisopropilsililo (DEIPS), dimetilhexilsililo, *t*-butildimetilsililo (TBDMS), *t*-butildifenilsililo (TBDPS), tribencilsililo, tri-*p*-sililsililo, trifenilsililo, difenilmetilsililo (DPMS), *t*-butilmtoxifenilsililo (TBMPs), formiato, formiato de benzoilo, acetato, cloroacetato, dicloroacetato, tricloroacetato, trifluoroacetato, metoxiacetato, metoxiacetato de trifenilo, fenoxiacetato, *p*-clorofenoxiacetato, 3-fenilpropionato, 4-oxopentanoato (levulinato), 4,4-(etilenditio)pentanoato (levulinoiliditioacetato), pivaloato, adamantanoato, crotonato, 4-metoxicrotonato, benzoato, *p*-fenilbenzoato, 2,4,6-trimetilbenzoato (mesitoato), carbonato de alquilo y metilo, carbonato de 9-fluorenilmetilo (Fmoc), carbonato de alquilo y etilo, carbonato de alquilo y 2,2,2-tricloroetilo (Troc), carbonato de etilo y 2-(trimetilsililo) (TMSEC), carbonato de etilo y 2-(fenilsulfonilo) (Psec), carbonato de etilo y 2-(trifenilfosfonio) (Peoc), carbonato de alquilo e isobutilo, carbonato de alquilo y vinilo, carbonato de alquilo y alilo, carbonato de alquilo y *p*-nitrofenilo, carbonato de alquilo y bencil, carbonato de alquilo y *p*-metoxibencilo, carbonato de alquilo y 3,4-dimetoxibencil, carbonato de alquilo y nitrobencilo, carbonato de alquilo y *p*-nitrobencilo, tiocarbonato de alquilo y *S*-bencilo, carbonato de 4-etoxi-1-naftilo, ditiocarbonato de metilo, 2-yodobenzoato, 4-azidobutirato, 4-nitro-4-metil-pentanoato, *o*-(dibromometil)benzoato, 2-formilbencenosulfonato, 2-(metiltiomoxi)etilo, 4-(metiltiomoxi)butirato, 2-(metiltiomoximetil)benzoato, 2,6-dicloro-4-metilfenoxiacetato, 2,6-dicloro-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenoxiacetato, 2,4-bis(1,1-dimetilpropil)fenoxiacetato, clorodifenilacetato, isobutirato, monosuccinato, (*E*)-2-metil-2-butenato, *o*-(metoxicarbonil)benzoato,  $\alpha$ -naftoato, nitrato, *N,N,N',N'*-tetrametilfosforodiamidato de alquilo, *N*-fenilcarbamatato de alquilo, borato, dimetilfosfinotioilo, 2,4-dinitrofenilsulfonato de alquilo, sulfato, metanosulfonato (mesilato), bencilsulfonato, y tosilato (Ts). Para proteger 1,2- o 1,3-dioles, los grupos protectores incluyen acetal de metileno, acetal de etilideno, cetal de 1-*t*-butiletideno, cetal de 1-feniletideno, acetal de (4-metoxifenil)etilideno, acetal de 2,2,2-tricloroetilideno, acetona, cetal de ciclopentilideno, cetal de ciclohexilideno, cetal de cicloheptilideno, acetal de bencilideno, acetal de *p*-metoxibencilideno, cetal de 2,4-dimetoxibencilideno, acetal de 3,4-dimetoxibencilideno, acetal de 2-nitrobencilideno, acetal de metoximetileno, acetal de etoximetileno, ortoéster de dimetoximetileno, ortoéster de 1-metoxietilideno ortoéster de 1-etoxietilideno, ortoéster de 1,2-dimetoxietilideno, ortoéster de  $\alpha$ -metoxibencilideno, derivado de 1-(*N,N*-dimetilamino)etilideno, derivado de  $\alpha$ -(*N,N'*-dimetilamino)bencilideno, ortoéster de 2-oxiaciclopentilideno, grupo di-*t*-butilsilileno (DTBS), derivado de 1,3-(1,1,3,3-tetraisopropildisiloxanilideno) (TIPDS), derivado de tetra-*t*-butoxidisiloxano-1,3-diilideno (TBDS), carbonatos cíclicos, boronatos cíclicos, boronato de etilo y boronato de fenilo. Los grupos protectores de amino incluyen carbamato de metilo, carbamato de etilo, carbamato de 9-fluorenilmetilo (Fmoc), carbamato de 9-(2-sulfo)fluorenilmetilo, carbamato de 9-(2,7-dibromo)fluorenilmetilo, carbamato de 2,7-di-*t*-butil-[9-(10,10-dioxo-10,10,10-tetrahidrotioxantil)]metilo (DBD-Tmoc), carbamato de 4-metoxifenacilo (Phenoc), carbamato de 2,2,2-tricloroetilo (Troc), carbamato de 2-trimetilsililetilo (Teoc), carbamato de 2-feniletilo (hZ), carbamato de 1-(1-adamantil)-1-metiletilo (Adpoc), carbamato de 1,1-dimetil-2-haloetilo, carbamato de 1,1-dimetil-2,2-dibromoetilo (DB-*t*-BOC), carbamato de 1,1-dimetil-2,2,2-tricloroetilo (TCBOC), carbamato de 1-metil-1-(4-bifenil)etilo (Bpoc), carbamato de 1-(3,5-di-*t*-butilfenil)-1-metiletilo (*t*-Bumeoc), carbamato de 2-(2'- y 4'-piridil)etilo (Pyoc), carbamato de 2-(*N,N*-diciclohexilcarboxamido)etilo, carbamato de *t*-butilo (BOC), carbamato de 1-adamantilo (Adoc), carbamato de vinilo (Voc), carbamato de alilo (Alloc), carbamato de 1-isopropilalilo (Ipaoc), carbamato de cinamilo (Coc), carbamato de 4-nitrocinaamilo (Noc), carbamato de 8-quinolilo, carbamato de *N*-hidroxipiperidinilo, ditiocarbamato de alquilo, carbamato de bencilo (Cbz), carbamato de *p*-metoxibencilo (Moz), carbamato de *p*-nitrobencilo, carbamato de *p*-bromobencilo, carbamato de 2,4-diclorobencilo, carbamato de 4-metilsulfonilbencilo (Msz), carbamato de 9-antrilmetilo, carbamato de difenilmetilo, carbamato de 2-metiltioetilo, carbamato de 2-metilsulfoniletilo, carbamato de 2-(*p*-toluenosulfonil)etilo, carbamato de [2-(1,3-ditianil)]metilo (Dmoc), carbamato de 4-metiltiofenilo (Mtpc), carbamato de 2,4-dimetiltiofenilo (Bmpc), carbamato de 2-fosfonioetilo (Peoc), carbamato de 2-trifenilfosfonioisopropilo (Ppoc), carbamato de 1-1-dimetil-2-cianoetilo, carbamato de *m*-cloro-*p*-aciloxibencilo, carbamato de *p*-(dihidroxiboril)bencilo, carbamato de 5-bencisoxazolilmetilo, carbamato de 2-(trifluorometil)-6-cromonilmetilo (Tcroc), carbamato de *m*-nitrofenilo, carbamato de 3,5-dimetoxibencilo, carbamato de *o*-nitrobencilo, carbamato de 3,4-dimetoxi-6-nitrobencilo, carbamato de fenil(*o*-6-nitrofenil)metilo, derivado de fenotiazinil-(10)-carbonilo, derivado de *N'*-*p*-toluensulfonilaminocarbonilo, derivado de *N'*-fenilaminotiocarbonilo, carbamato de *t*-amilo, tiocarbamato de *S*-bencilo, carbamato de *p*-cianobencilo, carbamato de ciclobutilo, carbamato de ciclohexilo, carbamato de ciclopentilo, carbamato de ciclopropilmetilo, carbamato de pdeciloxibencilo, carbamato de 2,2-dimetoxicarbonilvinilo, carbamato de *o*-(*N,N*-dimetilcarboxamido)bencilo, carbamato de 1,1-dimetil-3-(*N,N*-dimetilcarboxamido)propilo, carbamato de 1,1-dimetilpropinilo, carbamato de di(2-piridil)metilo, carbamato de 2-furanilmetilo, carbamato de 2-yodoetilo, carbamato de isobornilo, carbamato de isobutilo, carbamato de isonicotinilo, carbamato de *p*-(*p'*-metoxifenilazo)bencilo, carbamato de 1-metilciclobutilo, carbamato de 1-metilciclohexilo, carbamato de 1-metil-ciclopropilmetilo, carbamato de 1-metil-1-(3,5-dimetoxifenil)etilo, carbamato de 1-metil-1-(*p*-fenilazofenil)etilo, carbamato de 1-metil-1-feniletilo, carbamato de 1-metil-1-(4-piridil)etilo, carbamato de fenilo, carbamato de *p*-(fenilazo)bencilo, carbamato de 2,4,6-tri-*t*-butilfenil, carbamato de 4-(trimetilamonio)bencilo, carbamato de 2,4,6-trimetilbencilo, formamida, acetamida, cloroacetamida, tricloroacetamida, trifluoroacetamida,

fenilacetamida, 3-fenilpropanamida, picolinamida, 3-piridilcarboxamida, derivado de *N*-benzoilfenilalanilo, benzamida, *p*-fenilbenzamida, *o*-nitrofenilacetamida, *o*-nitrofenoxiacetamida, acetoacetamida, (*N'*-ditiobenciloxycarbonilamino)acetamida, 3-(*p*-hidroxifenil)propanamida, 3-(*o*-nitrofenil)propanamida, 2-metil-2-(*o*-nitrofenoxi)propanamida, 2-metil-2-(*o*-fenilazofenoxi)propanamida, 4-clorobutanamida, 3-metil-3-nitrobutanamida, *o*-nitrocinamida, derivado de *N*-acetilmetionina, *o*-nitrobenzamida, *o*-(benzoiloximetil)benzamida, 4,5-difenil-3-oxazolin-2-ona, *N*-ftalimida, *N*-ditiasuccinimida (Dts), *N*-2,3-difenilmaleimida, *N*-2,5-dimetilpirrol, aducto de *N*-1,1,4,4-tetrametildisilazilaciclopentano (STABASE), 1,3-dimetil-1,3,5-triazaciclohexan-2-ona sustituida en 5, 1,3-dibencil-1,3,5-triazaciclohexan-2-ona sustituida en 5, 3,5-dinitro-4-piridona sustituida en 1, *N*-metilamina, *N*-alilamina, *N*-[2-(trimetilsilil)etoxi]metilamina (SEM), *N*-3-acetoxipropilamina, *N*-(1-isopropil-4-nitro-2-oxo-3-pirolin-3-il)amina, sales de amonio cuaternario, *N*-bencilamina, *N*-di(4-metoxifenil)metilamina, *N*-5-dibenzosuberilamina, *N*-trifenilmetilamina (Tr), *N*-[(4-metoxifenil)difenilmetil]amina (MMTr), *N*-9-fenilfluorenilamina (PhF), *N*-2,7-dicloro-9-fluorenilmetilamina, *N*-ferrocenilmetilamina (Fcm), *N'*-óxido de *N*-2-picolilamina, *N*-1,1-dimetiltiometilamina, *N*-bencilidenamina, *N*-*p*-metoxibencilidenamina, *N*-difenilmetilamina, *N*-[(2-piridil)mesitil]metilamina, *N*-(*N'*,*N'*-dimetilaminometil)amina, *N*,*N'*-isopropilidendiamina, *N*-*p*-nitropropilidendiamina, *N*-salicilidenamina, *N*-5-clorosalicilidenamina, *N*-(5-cloro-2-hidroxifenil)fenilmetilamina, *N*-ciclohexilidenamina, *N*-(5,5-dimetil-3-oxo-1-ciclohexenil)amina, derivado de *N*-borano, derivado de ácido *N*-difenilborínico, *N*-[fenil(pentacarbonil-cromo o -wolframio)carbonil]amina, *N*-quelato de cobre, *N*-quelato zinc, *N*-nitroamina, *N*-nitrosoamina, *N*-óxido de amina, difenilfosfinamida (Dpp), dimetiltiofosfinamida (Mpt), difeniltiofosfinamida (Ppt), fosforamidatos de dialquilo, fosforamidato de dibencilo, fosforamidato de difenilo, bencenosulfenamida, *o*-nitrobencenosulfenamida (Nps), 2,4-dinitrobencenosulfenamida, pentaclorobencenosulfenamida, 2-nitro-4-metoxibencenosulfenamida, trifenilmetilsulfenamida, 3-nitropiridinasulfenamida (Npys), *p*-toluenosulfenamida (Ts), bencenosulfenamida, 2,3,6-trimetil-4-metoxibencenosulfenamida (Mtr), 2,4,6-trimetoxibencenosulfenamida (Mtb), 2,6-dimetil-4-metoxibencenosulfenamida (Pme), 2,3,5,6-tetrametil-4-metoxibencenosulfenamida (Mte), 4-metoxibencenosulfenamida (Mbs), 2,4,6-trimetilbencenosulfenamida (Mts), 2,6-dimetoxi-4-metilbencenosulfenamida (iMds), 2,2,5,7,8-pentametilcroman-6-sulfenamida (Pmc), metanosulfenamida (Ms), β-trimetilsililetanosulfenamida (SES), 9-antracenosulfenamida, 4-(4',8'-dimetoxinaftilmetil)bencenosulfenamida (DNMBS), bencilsulfenamida, trifluorometilsulfenamida, y fenacilsulfenamida. Los grupos protectores ejemplares se detallan aquí, sin embargo, se apreciará que la presente invención no pretende estar limitada a estos grupos protectores; más bien, se pueden identificar fácilmente una variedad de grupos protectores equivalentes adicionales usando los criterios anteriores y utilizados en el método de la presente invención. Adicionalmente, Greene y Wuts (*supra*) describen varios grupos protectores.

Como se describe aquí, los compuestos pueden contener restos "opcionalmente sustituidos". En general, el término "sustituido", ya sea precedido por el término "opcionalmente" o no, quiere decir que uno o más hidrógenos del resto designado se reemplazan con un sustituyente apropiado. A menos que se indique lo contrario, un grupo "opcionalmente sustituido" puede tener un sustituyente apropiado en cada posición sustituible del grupo, y cuando más de una posición en cualquier estructura dada puede estar sustituida con más de un sustituyente seleccionado de un grupo específico, el sustituyente puede ser igual o diferente en cada posición. Las combinaciones contempladas de sustituyentes son preferentemente aquellas que dan como resultado la formación de compuestos estables o químicamente factibles. El término "estable", como se usa aquí, se refiere a compuestos que no se alteran sustancialmente cuando se someten a condiciones para permitir su producción, detección y, en ciertas realizaciones, su recuperación, purificación y uso para uno o más de los propósitos descritos aquí.

Los sustituyentes monovalentes apropiados en un átomo de carbono sustituible de un grupo "opcionalmente sustituido" son independientemente halógeno;  $-(CH_2)_{0-4}R^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}OR^\circ$ ;  $-O-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}CH(OR^\circ)_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}SR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}Ph$ , que puede estar sustituido con  $R^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}O(CH_2)_{0-1}Ph$  que puede estar sustituido con  $R^\circ$ ;  $-CH=CHPh$ , que puede estar sustituido con  $R^\circ$ ;  $-NO_2$ ;  $-CN$ ;  $-N_3$ ;  $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)R^\circ$ ;  $-N(R^\circ)C(S)R^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)NR^\circ_2$ ;  $-N(R^\circ)C(S)NR^\circ_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)OR^\circ$ ;  $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)R^\circ$ ;  $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)NR^\circ_2$ ;  $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)OR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)R^\circ$ ;  $-C(S)R^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^\circ)_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)SR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)OSiR^\circ_3$ ;  $-(CH_2)_{0-4}OC(O)R^\circ$ ;  $-OC(O)(CH_2)_{0-4}SR^\circ$ ;  $SC(S)SR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}SC(O)R^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}C(O)NR^\circ_2$ ;  $-C(S)NR^\circ_2$ ;  $-C(S)SR^\circ$ ;  $-SC(S)SR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}OC(O)NR^\circ_2$ ;  $-C(O)N(OR^\circ)R^\circ$ ;  $-C(O)C(O)R^\circ$ ;  $-C(O)CH_2C(O)R^\circ$ ;  $-C(NOR^\circ)R^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}SSR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2R^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2OR^\circ$ ;  $-(CH_2)_{0-4}OS(O)_2R^\circ$ ;  $-S(O)_2NR^\circ_2$ ;  $-(CH_2)_{0-4}S(O)R^\circ$ ;  $-N(R^\circ)S(O)_2NR^\circ_2$ ;  $-N(R^\circ)S(O)_2R^\circ$ ;  $-N(OR^\circ)R^\circ$ ;  $-C(NH)NR^\circ_2$ ;  $-P(O)_2R^\circ$ ;  $-P(O)R^\circ$ ;  $-OP(O)R^\circ$ ;  $-OP(O)(OR^\circ)_2$ ;  $SiR^\circ_3$ ;  $-(alquileo de C_{1-4}$  lineal o ramificado) $O-N(R^\circ)_2$ ; o  $-(alquileo de C_{1-4}$  lineal o ramificado) $C(O)O-N(R^\circ)_2$ , en las que cada  $R^\circ$  puede estar sustituido como se define a continuación y es independientemente hidrógeno, alifático de  $C_{1-8}$ ,  $-CH_2Ph$ ,  $-O(CH_2)_{0-1}Ph$ , o un anillo arilo saturado o parcialmente insaturado de 5-6 miembros que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre o, a pesar de la definición anterior, dos casos independientes de  $R^\circ$ , tomadas junto con sus átomos intervinientes, forman un anillo mono- o poli-cíclico o arilo saturado o parcialmente insaturado de 3-12 miembros que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno o azufre, que pueden estar sustituidos como se define a continuación.

Los sustituyentes monovalentes apropiados en  $R^\circ$  (o el anillo formado al tomar dos casos independientes de  $R^\circ$  junto con sus átomos intervinientes), son independientemente halógeno,  $-(CH_2)_{0-2}R^\circ$ ,  $-(haloR^\circ)$ ,  $-(CH_2)_{0-2}OH$ ,  $-(CH_2)_{0-2}OR^\circ$ ,  $-(CH_2)_{0-2}CH(OR^\circ)_2$ ,  $-O(haloR^\circ)$ ,  $-CN$ ,  $-N_3$ ,  $-(CH_2)_{0-2}C(O)R^\circ$ ,  $-(CH_2)_{0-2}C(O)OH$ ,  $-(CH_2)_{0-2}C(O)OR^\circ$ ,  $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^\circ)_2$ ,  $-(CH_2)_{0-2}SR^\circ$ ,  $-(CH_2)_{0-2}SH$ ,  $-(CH_2)_{0-2}NH_2$ ,  $-(CH_2)_{0-2}NHR^\circ$ ,  $-(CH_2)_{0-2}NR^\circ_2$ ,  $-NO_2$ ,  $-SiR^\circ_3$ ,  $-OSiR^\circ_3$ ,  $-C(O)SR^\circ$ ,  $-(alquileo de C_{1-4}$  de cadena lineal o ramificada) $C(O)OR^\circ$ , o  $-SSR^\circ$  en las que cada  $R^\circ$  está sin sustituir o 10 cuando está precedido por "halo" está sustituido solo con uno o más halógenos, y se selecciona independientemente de alifático de  $C_{1-4}$ ,

$\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$ , o un anillo arilo saturado o parcialmente insaturado de 5-6 miembros que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente de nitrógeno, oxígeno, o azufre. Los sustituyentes divalentes apropiados en un átomo de carbono saturado de  $\text{R}^0$  incluyen  $=\text{O}$  y  $=\text{S}$ .

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

15 Los sustituyentes apropiados en el grupo alifático de  $\text{R}^*$  incluyen halógeno,  $-\text{R}^*$ ,  $-(\text{haloR}^*)$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}^*$ ,  $-\text{O}(\text{halo R}^*)$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^*$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}^*$ ,  $-\text{NR}^{*2}$ , o  $-\text{NO}_2$ , en las que cada  $\text{R}^*$  está sin sustituir o cuando va precedido de halo está sustituido solo con uno o más halógenos, y es independientemente alifático de  $\text{C}_{1-4}$ ,  $-\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$ ,  
 20 o un anillo arilo saturado o parcialmente insaturado de 5-6 miembros que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre.

20 Los sustituyentes apropiados en un nitrógeno sustituible de un grupo "opcionalmente sustituido" incluyen  $-\text{R}^\dagger$ ,  $-\text{NR}^{\dagger 2}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{R}^\dagger$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^\dagger$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{R}^\dagger$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}^\dagger$ ,  $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^\dagger$ ,  $-\text{S}(\text{O})_2\text{NR}^{\dagger 2}$ ,  $-\text{C}(\text{S})\text{NR}^{\dagger 2}$ ,  $-\text{C}(\text{NH})\text{NR}^{\dagger 2}$ , o  $-\text{N}(\text{R}^\dagger)\text{S}(\text{O})_2\text{R}^\dagger$ ;  
 25 en las que cada  $\text{R}^\dagger$  es independientemente hidrógeno, alifático de  $\text{C}_{1-6}$  que puede estar sustituido como se define a continuación,  $-\text{OPh}$  no sustituido, o un anillo arilo saturado o parcialmente insaturado de 5-6 miembros que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre, o a pesar de la definición anterior, dos casos independientes de  $\text{R}^\dagger$ , tomados junto con su(s) átomo(s) intervinientes forman un anillo arilo mono- o bi-  
 30 cíclico saturado o insaturado de 3-12 miembros que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre.

30 Los sustituyentes apropiados en el grupo alifático de  $\text{R}^\dagger$  son independientemente halógeno,  $-\text{R}^*$ ,  $-(\text{haloR}^*)$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OR}^*$ ,  $-\text{O}(\text{haloR}^*)$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ,  $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^*$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NHR}^*$ ,  $-\text{NR}^{*2}$ , o  $-\text{NO}_2$ , en las que cada  $\text{R}^*$  está sin sustituir o cuando va precedido de "halo" está sustituido solo con uno o más halógenos, y es independientemente alifático de  $\text{C}_{1-4}$ ,  $-\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  
 35  $-\text{O}(\text{CH}_2)_{0-1}\text{Ph}$ , o un anillo arilo saturado o parcialmente insaturado de 5-6 miembros que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre.

35 Tal como se usa aquí, el término "tautómero" incluye dos o más compuestos interconvertibles que son el resultado de por lo menos una migración formal de un átomo de hidrógeno y por lo menos un cambio de valencia (por ejemplo, de un enlace sencillo a un doble enlace, de un enlace triple a un enlace sencillo, o viceversa). La relación exacta de los tautómeros depende de varios factores, que incluyen temperatura, disolvente, y pH. Las tautomerizaciones (es decir,  
 40 la reacción que proporciona un par tautómero) se pueden catalizar por ácido o base. Las tautomerizaciones ejemplares incluyen tautomerizaciones de ceto a enol; de amida a imida; de lactama a lactima; de enamina a imina; y de enamina a enamina (una diferente).

45 Tal como se usa aquí, el término "catalizador" se refiere a una sustancia cuya presencia incrementa la velocidad y/o la extensión de una reacción química, no siendo consumido o no sufriendo un cambio químico permanente él mismo.

### Breve descripción del dibujo

50 La figura 1A y B representa ejemplos de grupos hidroxilo enmascarados que sufren desprotección para dar poli(carbonato de propileno) que tiene grupos terminales hidroxilo. Los productos poliméricos tienen un resto de un agente de transferencia de cadena (Figura 1A) o son policarbonato puro (Figura 1B).

### Descripción detallada de ciertas realizaciones

#### 55 I. Sistemas de polimerización

Se describen aquí sistemas de polimerización para la copolimerización de  $\text{CO}_2$  y epóxidos para producir resinas de policarbonato polioliol con una alta proporción de grupos terminales  $-\text{OH}$ . En ciertas realizaciones, un sistema de polimerización incluye 1) un complejo metálico que incluye un conjunto de ligandos permanentes y por lo menos un  
 60 ligando que es un iniciador de polimerización, y 2) un agente de transferencia de cadena que tiene uno o más sitios capaces de iniciar la copolimerización de epóxidos y  $\text{CO}_2$ , en el que el agente de transferencia de cadena contiene uno o más grupos hidroxilo enmascarados. En algunas realizaciones, un sistema de polimerización incluye además un cocatalizador. En ciertas realizaciones, un ligando que es un iniciador de polimerización tiene una pluralidad de sitios de iniciación de polímero.

65

#### I.a. Agentes de transferencia de cadena

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

Como se usa aquí, la expresión "grupo hidroxilo enmascarado" se refiere a un resto químico que, tras la exposición a condiciones apropiadas, se convierte, o "desenmascara", en un grupo hidroxilo. En algunas realizaciones, un grupo hidroxilo enmascarado es un grupo hidroxilo que lleva un grupo protector. En ciertas realizaciones, tales grupos hidroxilo enmascarados se desenmascaran en condiciones de desprotección apropiadas para proporcionar un grupo hidroxilo libre.

La presente invención incluye el reconocimiento de que un agente de transferencia de cadena que lleva uno o más grupos hidroxilo protegidos se puede, después de la polimerización e incorporación del agente de transferencia de cadena en el polímero, desproteger para revelar grupos hidroxilo libres. En algunas realizaciones, los grupos hidroxilo libres están situados en los extremos de la cadena polimérica. Para un ejemplo de este tipo, el uso de etilenglicol que lleva un grupo protector en un grupo hidroxilo,  $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OR}^{\text{PG}}$ , como agente de transferencia de cadena en una polimerización con óxido de propileno y  $\text{CO}_2$  proporciona un poli(carbonato de propileno) (PPC) que lleva el grupo etilenglicol protegido en un extremo. La retirada del grupo protector proporciona PPC que tiene un grupo hidroxilo libre en este extremo. (Se entenderá que al finalizar la polimerización, el otro extremo también tiene un grupo hidroxilo libre). Véase la Figura 1A.

En otras realizaciones, un grupo hidroxilo enmascarado se reconoce más fácilmente después de la incorporación de un agente de transferencia de cadena en un polímero. Tales grupos hidroxilo enmascarados se pueden denominar grupos hidroxilo "latentes". Por ejemplo, usando un reactivo " $\text{HO-R}^{\text{PG}}$ " como agente de transferencia de cadena en una polimerización con óxido de propileno y  $\text{CO}_2$  proporciona poli(carbonato de propileno) (PPC) que lleva un grupo " $-\text{OR}^{\text{PG}}$ " en un extremo. El átomo de oxígeno ahora es un grupo hidroxilo "latente", ya que la desprotección dará como resultado un grupo hidroxilo libre. (Se entenderá que al finalizar la polimerización, el otro extremo también tiene un grupo hidroxilo libre). Véase la Figura 1B. La retirada del grupo protector proporciona PPC que tiene un grupo hidroxilo libre en este extremo. Además, el polímero de policarbonato resultante es "policarbonato puro" que tiene todos los grupos terminales hidroxilo y ningún agente de transferencia de cadena incrustado u otros fragmentos derivados de monómeros distintos del(de los) epóxido(s) y  $\text{CO}_2$ . Tal policarbonato puro es una nueva composición.

En algunas realizaciones, se forma un grupo hidroxilo latente usando un agente de transferencia de cadena seleccionado del grupo que consiste en alcohol bencílico, metanol, *t*-butanol y alcohol alílico. En algunas realizaciones, se forma un grupo hidroxilo latente usando un agente de transferencia de cadena que tiene una funcionalidad de ácido carboxílico, en el que el éster resultante se hidroliza para dejar un grupo hidroxilo libre en el extremo del polímero.

Se apreciará que la distinción entre grupos hidroxilo protegidos y latentes está principalmente en si el grupo hidroxilo que se está desenmascarando ha participado en la reacción de polimerización. De lo contrario, los conceptos son casi idénticos, como se ilustra en la Figura 1.

En general, para todos los agentes de transferencia de cadena descritos aquí para su uso en los sistemas de polimerización proporcionados, todos los agentes de transferencia de cadena tienen uno o más grupos hidroxilo enmascarados, tanto si se menciona explícitamente como si no.

Los agentes de transferencia de cadena apropiados pueden tener un amplio conjunto de estructuras químicas. En general, el único requerimiento es que cada molécula del agente de transferencia de cadena sea capaz de iniciar una o más cadenas de policarbonato, esto puede ocurrir por varios mecanismos que incluyen: por apertura del anillo de un monómero de epóxido, reaccionando con moléculas de dióxido de carbono para dar un resto capaz de sostener el crecimiento de la cadena polimérica, o por una combinación de estos. En algunas realizaciones, un agente de transferencia de cadena puede tener dos o más grupos funcionales independientemente capaces de reaccionar con dióxido de carbono o un epóxido; los ejemplos de estos incluyen, pero no están limitados a moléculas tales como diácidos, glicoles, dioles, trioles, hidroxiaácidos, aminoácidos, aminoalcoholes, ditioles, mercaptoalcoholes, sacáridos, catecoles, poliéteres, etc. En algunas realizaciones, el agente de transferencia de cadena puede incluir un grupo funcional múltiplemente activo que es capaz él mismo de reaccionar múltiples veces para iniciar más de una cadena polimérica. Los ejemplos de los últimos incluyen, pero no están limitados a grupos funcionales que tienen un solo átomo capaz de reaccionar múltiples veces tales como, amoniaco, aminas primarias y agua, así como grupos funcionales que tienen más de un átomo nucleófilo tal como carbonato, amidinas, guanidinas, fosfatos, urea, ácidos borónicos, etc.

En ciertas realizaciones, los agentes de transferencia de cadena de la presente descripción tienen una estructura  $\text{Y-A}(\text{Y})_n$ , en la que:

cada grupo Y es independientemente un grupo funcional capaz de iniciar el crecimiento de cadena de copolímeros de  $\text{CO}_2$  y epóxido o un grupo hidroxilo protegido, en la que por lo menos un grupo Y es un grupo hidroxilo protegido y el

número de grupos Y que comprenden grupos hidroxilo protegido es menos que el número total de grupos Y;

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

5 n' es un número entero entre 1 y 10, inclusive.

En algunas realizaciones cada grupo Y se selecciona independientemente del grupo que consiste en: -OR<sup>PG</sup>, -OH, -C(O)OH, -C(OR<sup>Y</sup>)OH, -OC(R<sup>Y</sup>)OH, -NHR<sup>Y</sup>, -NHC(O)R<sup>Y</sup>, -NHC=NR<sup>Y</sup>; -NR<sup>Y</sup>C=NH; -NR<sup>Y</sup>C(NR<sup>Y</sup>)<sub>2</sub>=NH; -NHC(NR<sup>Y</sup>)<sub>2</sub>=NR<sup>Y</sup>; -NHC(O)OR<sup>Y</sup>, -NHC(O)NR<sup>Y</sup><sub>2</sub>; -C(O)NHR<sup>Y</sup>, -C(S)NHR<sup>Y</sup>, -OC(O)NHR<sup>Y</sup>, -OC(S)NHR<sup>Y</sup>, -SH, -C(O)SH, -B(OR<sup>Y</sup>)OH, -P(O)<sub>a</sub>(R<sup>Y</sup>)<sub>b</sub>(OR<sup>Y</sup>)<sub>c</sub>(O)<sub>d</sub>H, -OP(O)<sub>a</sub>(R<sup>Y</sup>)<sub>b</sub>(OR<sup>Y</sup>)<sub>c</sub>(OH)<sub>d</sub>, -N(R<sup>Y</sup>)OH, -ON(R<sup>Y</sup>)H; =NOH, =NN(R<sup>Y</sup>)H, en las que en cada caso R<sup>Y</sup> es independientemente -H, o un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en alifático de C<sub>1-20</sub>, heteroalifático de C<sub>1-20</sub>, heterocíclico de 3 a 12 miembros, y arilo de 6 a 12 miembros,

15 cada caso de R<sup>PG</sup> es independientemente un grupo protector de hidroxilo, en el que un solo resto R<sup>PG</sup> puede proteger múltiples grupos hidroxilo;

a y b son cada uno independientemente 0 o 1,

20 c es 0, 1 o 2,

d es 0 o 1, y

la suma de a, b y c es 1 o 2.

25 En ciertas realizaciones, -A- es un enlace covalente. Por ejemplo, cuando Y-A-(Y)<sub>n'</sub> es ácido oxálico, -A- es un enlace covalente.

En algunas realizaciones, -A- es un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en: alifático de C<sub>2-30</sub> lineal o ramificado, heteroalifático de C<sub>2-30</sub> lineal o ramificado, arilo de 6 a 12 miembros, heterocíclico de 3 a 12 miembros, heteroarilo de 5 a 12 miembros, poliolefinas, poliésteres, poliéteres, policarbonatos, polioximetileno y mezclas de dos o más de estos.

Un grupo protector de hidroxilo es cualquier grupo protector apropiado como se define anteriormente y como se describe en las presentes clases y subclases. En algunas realizaciones, un grupo protector de hidroxilo es un éter. En algunas realizaciones, un grupo protector de hidroxilo es un éster. En algunas realizaciones, un grupo hidroxilo protegido está unido a un carbono alifático. En algunas realizaciones, un grupo hidroxilo protegido está unido a un carbono del arilo. En algunas realizaciones, un grupo protector protege más de un grupo hidroxilo de un agente de transferencia de cadena, por ejemplo, 1,2- o 1,3-dioles.

40 En algunas realizaciones, cada -OR<sup>PG</sup> se selecciona del grupo que consiste en un éter alifático, un éter metílico sustituido, un éter cicloalifático, un éter arilalquílico, un éter silílico, un éster de formiato, un éster alifático, un éster de arilo, un carbonato, un carbamato, un acetal, un cetil, un carbonato cíclico, y un boronato cíclico.

En ciertas realizaciones, cada -OR<sup>PG</sup> se selecciona del grupo que consiste en éter metílico, éter metoximetílico (MOM), éter metiltiomético (MTM), éter 2-metoxietoximetílico (MEM), éter bis(2-cloroetoxi)metílico, éter tetrahidropirranílico (THP), éter tetrahidrotiopirranílico, éter tetrahidrofuranílico, éter tetrahidrotiofuranílico, éter 1-etoxietílico, éter 1-metil-1-metoxiéter, éter 2-(fenilselenil)etílico, éter *t*-butílico, éter alílico, éter bencílico, éter *o*-nitrobencílico, éter trifenilmetílico, éter alfa-naftildifenilmetílico, éter *p*-metoxifenildifenilmetílico, éter 9-(9-fenil-10-oxo)antrílico (tritolona), éter trimetilsilílico (TMS), éter isopropildimetilsilílico, éter *t*-butildimetilsilílico (TBDMS), éter *t*butildifenilsilílico, éter tribencilsilílico, y éter triisopropilsilílico.

En algunas realizaciones, cada -OR<sup>PG</sup> se selecciona del grupo que consiste en éster de formiato, éster de acetato, éster de tricloroacetato, éster de fenoxiacetato, éster de isobutirato, éster de pivaloato, éster de adamantato, éster de benzoato, éster de 2,4,6-trimetilbenzoato (mesitoato), carbonato de metilo, carbonato de 2,2,2-tricloroetilo, carbonato de alilo, carbonato de *p*-nitrofenilo, carbonato de bencilo, carbonato de *p*-nitrobencilo, carbonato de bencilo, *N*-fenilcarbamato, éster de nitrato, y éster de 2,4-dinitrofenilsulfenato.

En algunas realizaciones, cada -OR<sup>PG</sup> se selecciona del grupo que consiste en un derivado de metilenodioxi, acetal de etilideno, una acetonida, acetal de bencilideno, acetal de *p*-metoxibencilideno, acetal de metoximetileno, un derivado de dimetoximetilenodioxi, un carbonato cíclico, y un boronato cíclico.

En algunas realizaciones, un átomo de hidrógeno ácido unido en cualquiera de los anteriores grupos funcionales se puede remplazar por un átomo metálico o un catión orgánico sin apartarse de la presente invención (por ejemplo, -C(O)OH puede en su lugar ser -C(O)O<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>, -C(O)O<sup>-</sup>N<sup>+</sup>(R)<sub>4</sub>, -C(O)O<sup>-</sup>(Ca<sup>2+</sup>)<sub>0,5</sub>, -C(O)O<sup>-</sup>PPN<sup>+</sup> o -SH, puede ser -S<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>, etc.) tales alternativas están específicamente incluidas aquí y las realizaciones alternativas que emplean tales sales están implícitamente incluidas en la presente descripción y ejemplos.

- En ciertas realizaciones, cada grupo Y se selecciona independientemente del grupo que consiste en  $-\text{OR}^{\text{PG}}$ ,  $-\text{OH}$ , y  $-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ . En algunas realizaciones, uno o más grupos Y son hidroxilo o una sal de hidroxilo. En ciertas realizaciones, cada grupo hidroxilo es un alcohol primario o secundario. En otras realizaciones, un grupo hidroxilo está unido a un anillo aromático o heteroaromático. En ciertas realizaciones, un grupo hidroxilo es un fenol. En algunas realizaciones, un grupo hidroxilo es bencílico, alílico o propargílico. En otras realizaciones, los grupos hidroxilo son parte de un carbohidrato. En otras realizaciones, un grupo hidroxilo es parte de un polímero u oligómero tal como un poliéter, un poliéster, un poli(alcohol vinílico) o una poliolefina funcionalizada con hidroxilo o terminada en hidroxilo.
- En algunas realizaciones, un agente de transferencia de cadena es un alcohol polihidroxilado, en el que uno o más grupos hidroxilo están protegidos. En ciertas realizaciones, el alcohol polihidroxilado es un diol, mientras que en otras realizaciones el alcohol polihidroxilado es un triol, un tetraol o un poliol superior. En ciertas realizaciones, n' es 1, (es decir, están presentes dos grupos Y) y un grupo Y es un grupo hidroxilo protegido. En algunas realizaciones, dos grupos hidroxilo están en carbonos adyacentes (es decir, el agente de transferencia de cadena es un glicol), en el que uno o ambos hidroxilo están protegidos.
- En algunas realizaciones, un agente de transferencia de cadena se selecciona del grupo que consiste en 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2,2-dimetilpropano-1,3-diol, 2-butil-2-etilpropano-1,3-diol, 1,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 2,2,4,4-tetrametilciclobutano-1,3-diol, 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-ciclohexanodiol, 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-ciclohexanodimetanol, 1,3-ciclohexanodimetanol, 1,4-ciclohexanodimetanol, y 1,4-ciclohexanodietanol.
- En ciertas realizaciones, un agente de transferencia de cadena se selecciona de dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, poli(etilenglicol) superior, preferentemente los que tienen pesos moleculares promedio en número de 220 a alrededor de 2000 g/mol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, y poli(propilenglicoles) superiores preferentemente los que tienen pesos moleculares promedio en número de 234 a alrededor de 2000 g/mol.
- En algunas realizaciones, dos grupos hidroxilo están en carbonos no adyacentes, en los que ambos hidroxilos están protegidos. En ciertas realizaciones, dos grupos hidroxilo están sobre los extremos opuestos de una cadena (es decir, el agente de transferencia de cadena es un  $\alpha$ - $\omega$ -diol), en los que uno o ambos hidroxilos están protegidos. En ciertas realizaciones tales  $\alpha$ - $\omega$ -dioles incluyen cadenas alifáticas de  $\text{C}_3$  a  $\text{C}_{20}$  (es decir, -A- es una cadena alifática de  $\text{C}_{3-20}$  opcionalmente sustituida). En ciertas realizaciones, tales  $\alpha$ - $\omega$ -dioles comprenden un poliéter (es decir, -A- es una cadena de poliéter). En ciertas realizaciones, tales  $\alpha$ - $\omega$ -dioles comprenden una poliolefina terminada en hidroxilo (es decir, -A- es una cadena de poliolefina). En ciertas realizaciones, tales  $\alpha$ - $\omega$ -dioles comprenden paraformaldehído (es decir, -A- es una cadena de polioximetileno).
- En ciertas realizaciones, los agentes de transferencia de cadena de diol incluyen poliolefinas terminadas en hidroxilo. Tales materiales incluyen polímeros vendidos por Sartomer Inc. con el nombre comercial Krasol®. En otras realizaciones, los agentes de transferencia de cadena de diol pueden incluir poliisobutilenos terminados en hidroxilo (PIB-dioles y -trioles) tales como Polytail® H o Polytail® HA de Mitsubishi Chemical Co. Otros ejemplos incluyen polibutadienilestireno terminado en hidroxilo (HTBS).
- Otros ejemplos más de dioles apropiados incluyen 4,4'-(1-metiletilideno)bis[ciclohexanol], 2,2'-metilenobis[fenol], 4,4'-metilenobis[fenol], 4,4'-(fenilmetileno)bis[fenol], 4,4'-(difenilmetileno)bis[fenol], 4,4'-(1,2-etanodiol)bis[fenol], 4,4'-(1,2-ciclohexanodiol)bis[fenol], 4,4'-(1,3-ciclohexanodiol)bis[fenol], 4,4'-(1,4-ciclohexanodiol)bis[fenol], 4,4'-etilidenbis[fenol], 4,4'-(1-feniletilideno)bis[fenol], 4,4'-propilidenebis[fenol], 4,4'-ciclohexilidenebis[fenol], 4,4'-(1-metiletilideno)bis[fenol], 4,4'-(1-metilpropilideno)bis[fenol], 4,4'-(1-etilpropilideno)bis[fenol], 4,4'-ciclohexilidenebis[fenol], 4,4'-(2,4,8,10-tetraoxaespiro[5,5]undecano-3,9-diilideno-2,1-etanodiol)bis[fenol], 1,2-bencenodimetanol, 1,3-bencenodimetanol, 1,4-bencenodimetanol, 4,4'-[1,3-fenilenobis(1-metiletilideno)]bis[fenol], 4,4'-[1,4-fenilenobis(1-metiletilideno)]bis[fenol], fenoltaleína, 4,4'-(1-metilideno)bis[2-metilfenol], 4,4'-(1-metiletilideno)bis[2-(1-metiletil)fenol], 2,2'-metilenobis[4-metil-6-(1-metiletil)fenol].
- En ciertas realizaciones, un agente de transferencia de cadena se selecciona de 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, dipropilenglicol, dietilenglicol, e isosorbida monoprotectados.
- En ciertas realizaciones, un agente de transferencia de cadena es un derivado de fenol polihidroxilado.
- En algunas realizaciones, un alcohol polihidroxilado proporcionado como agente de transferencia de cadena es un triol, un tetraol o un poliol superior. Los trioles superiores apropiados pueden incluir, pero no están limitados a: trioles alifáticos que tienen un peso molecular menor de 500 tal como trimetioletano; trimetilolpropano; glicerol; 1,2,4-butanotriol; 1,2,6-hexanotriol; tris(2-hidroxietil)isocianurato; hexahidro-1,3,5-tris(hidroxietil)-s-triazina; 6-metilheptano-1,3,5-triol; poli(óxido de propileno)-triol; y poliéster trioles.
- En ciertas otras realizaciones, un poliol es un tetraol. Los ejemplos de tetraoles apropiados incluyen, pero no están

limitados a: eritritol, pentaeritritol; 2,2'-dihidroximetil-1,3-propanodiol; y 2,2'-(oxidimetileno)bis-(2-etil-1,3-propanodiol).

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

En algunas realizaciones, un grupo -OH de un diol es fenólico y el otro es alifático, en las que uno de los grupos -OH está protegido. En otras realizaciones, cada grupo hidroxilo es fenólico. En ciertas realizaciones, un agente de transferencia de cadena es un catecol opcionalmente sustituido, resorcinol o derivado de hidroquinona.

En algunas realizaciones en las que un grupo Y es -OH, el grupo -OH es un tautómero enol de un grupo carbonilo. En algunas realizaciones en las que un grupo Y es -OH, el grupo -OH es un carbonilo hidrato o un hemiacetal.

En algunas realizaciones, n' es de 1 a 4. En algunas realizaciones, n' es 1. En algunas realizaciones, n' es 2. En algunas realizaciones, n' es 3. En algunas realizaciones, n' es 4. En algunas realizaciones, n' es 5.

En otras realizaciones en las que n' es 1, solo un grupo Y es -OR<sup>PG</sup>, y el otro grupo Y se selecciona del grupo que consiste en: -OH, -C(O)OH, -C(OR<sup>Y</sup>)OH, -OC(R<sup>Y</sup>)OH, -NHR<sup>Y</sup>, -NHC(O)R<sup>Y</sup>, -NHC(O)OR<sup>Y</sup>, -C(O)NHR<sup>Y</sup>, -C(S)NHR<sup>Y</sup>, -OC(O)NHR<sup>Y</sup>, -OC(S)NHR<sup>Y</sup>, -SH, -C(O)SH, -B(OR<sup>Y</sup>)OH, -P(O)<sub>a</sub>(R<sup>Y</sup>)<sub>b</sub>(OR<sup>Y</sup>)<sub>c</sub>OH, -OP(O)<sub>a</sub>(R<sup>Y</sup>)<sub>b</sub>(OR<sup>Y</sup>)<sub>c</sub>OH, -N(R<sup>Y</sup>)OH, -ON(R<sup>Y</sup>)H; =NOH, =NN(R<sup>Y</sup>)H. En realizaciones particulares, n' es 1, un grupo Y es -OR<sup>PG</sup>, y el otro grupo Y se selecciona del grupo que consiste en -OH, -SH, -C(O)OH, -NHR<sup>Y</sup>, y -C(O)NHR<sup>Y</sup>. En ciertas realizaciones, n' es 1, un grupo Y es -OR<sup>PG</sup>, y el otro grupo Y es -OH. En ciertas realizaciones, n' es 1, un grupo Y es -OR<sup>PG</sup>, y el otro grupo Y es -C(O)OH. En otras realizaciones en las que n' es 1, un grupo Y es -OR<sup>PG</sup>, y el otro grupo Y es -SH. En otras realizaciones en las que n' es 1, un grupo Y es -OR<sup>PG</sup> y un grupo Y es -NHR<sup>Y</sup>. En ciertas realizaciones, n' es 2, y uno o dos grupos Y es -OR<sup>PG</sup> (es decir, el agente de transferencia de cadena es un triol). En algunas realizaciones en las que n' es 2, dos grupos Y son -OR<sup>PG</sup>, y el tercer grupo Y se selecciona del grupo que consiste en -OH, -SH, -C(O)OH, -NHR<sup>Y</sup>, y -C(O)NHR<sup>Y</sup>, en otras realizaciones en las que n' es 2, solo un grupo Y es -OR<sup>PG</sup>, mientras que los otros dos grupos Y se seleccionan independientemente del grupo que consiste en -OH, -SH, -C(O)OH, -NHR<sup>Y</sup>, y -C(O)NHR<sup>Y</sup>.

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

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

En ciertas realizaciones, un agente de transferencia de cadena comprende una poliamina. En algunas realizaciones, un agente de transferencia de cadena comprende una triamina, tetraamina o un oligómero de amina superior.

En ciertas realizaciones, por lo menos un grupo Y es una amina y uno o más grupos Y adicionales se seleccionan independientemente del grupo que consiste en -OR<sup>PG</sup>, -OH, -C(O)OH, -C(OR<sup>Y</sup>)OH, -OC(R<sup>Y</sup>)OH, -NHC(O)R<sup>Y</sup>, -NHC(O)OR<sup>Y</sup>, -C(O)NHR<sup>Y</sup>, -C(S)NHR<sup>Y</sup>, -OC(O)NHR<sup>Y</sup>, -OC(S)NHR<sup>Y</sup>, -SH, -C(O)SH, -B(OR<sup>Y</sup>)OH, -P(O)<sub>a</sub>(R<sup>Y</sup>)<sub>b</sub>(OR<sup>Y</sup>)<sub>c</sub>OH, -OP(O)<sub>a</sub>(R<sup>Y</sup>)<sub>b</sub>(OR<sup>Y</sup>)<sub>c</sub>OH, -N(R<sup>Y</sup>)OH, -ON(R<sup>Y</sup>)H; =NOH, =NN(R<sup>Y</sup>)H. En ciertas realizaciones, por lo menos un grupo Y es una amina y uno o más grupos Y adicionales se seleccionan independientemente del grupo que consiste en, -OR<sup>PG</sup>, -OH, -SH, -C(O)OH, y -C(O)NHR<sup>Y</sup>.

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

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

En ciertas realizaciones, por lo menos un grupo Y es un ácido carboxílico o carboxilato y uno o más grupos Y adicionales se seleccionan independientemente del grupo que consiste en -OH, -OR<sup>PG</sup>, -C(OR<sup>Y</sup>)OH, -OC(R<sup>Y</sup>)OH, -

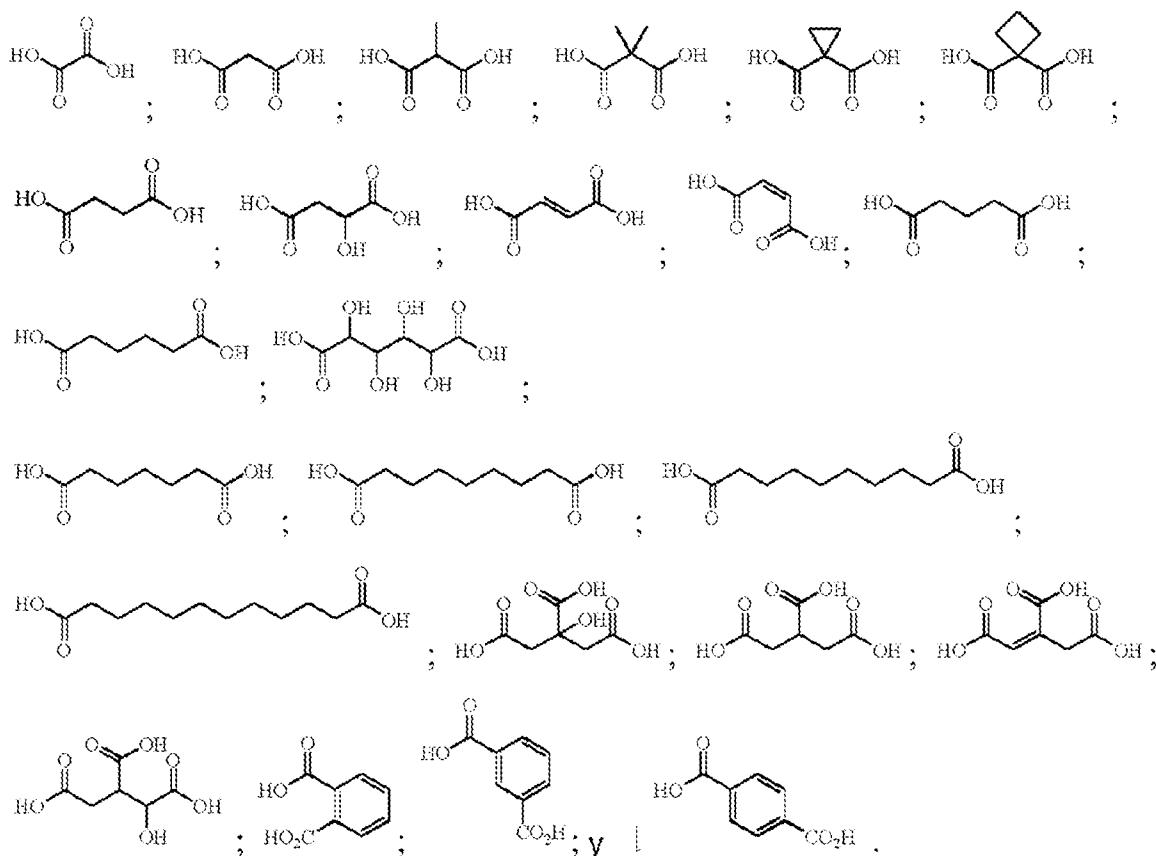
NHR<sup>Y</sup>, -NHC(O)R<sup>Y</sup>, -NHC(O)OR<sup>Y</sup>, -C(O)NHR<sup>Y</sup>, -C(S)NHR<sup>Y</sup>, -OC(O)NHR<sup>Y</sup>, -OC(S)NHR<sup>Y</sup>, -SH, -C(O)SH, -B(OR<sup>Y</sup>)OH, -P(O)<sub>a</sub>(R<sup>Y</sup>)<sub>b</sub>(OR<sup>Y</sup>)<sub>c</sub>OH, -OP(O)<sub>a</sub>(R<sup>Y</sup>)<sub>b</sub>(OR<sup>Y</sup>)<sub>c</sub>OH, -N(R<sup>Y</sup>)OH, -ON(R<sup>Y</sup>)H; =NOH, =NN(R<sup>Y</sup>)H. En ciertas realizaciones, por lo menos un grupo Y es un ácido carboxílico y uno o más grupos Y adicionales se seleccionan independientemente del grupo que consiste en -OR<sup>PG</sup>, -OH, -SH, -NHR<sup>Y</sup>, y -C(O)NHR<sup>Y</sup>.

5 En algunas realizaciones, un agente de transferencia de cadena es un aminoácido que contiene un grupo hidroxilo enmascarado. En ciertas realizaciones, tales agentes de transferencia de cadena incluyen los aminoácidos de origen natural. En ciertas realizaciones, los ácidos de transferencia de cadena aminoácidos incluyen péptidos. En algunas realizaciones, los péptidos contienen entre 2 y alrededor de 20 restos aminoácido. En otras realizaciones, el agente de transferencia de cadena es un tiol-ácido.

15 En algunas realizaciones, un agente de transferencia de cadena es un hidroxil-ácido, en el que por lo menos un grupo hidroxilo del hidroxil-ácido está protegido. En algunas realizaciones, los hidroxil-ácidos son alfa-hidroxil-ácidos. En ciertas realizaciones un alfa-hidroxil-ácido se selecciona del grupo que consiste en: ácido glicólico, ácido DL-láctico, ácido D-láctico, L-láctico, ácido cítrico y ácido mandélico. En algunas realizaciones, un hidroxil-ácido es un beta-hidroxil-ácido. En ciertas realizaciones, un beta-hidroxil-ácido se selecciona del grupo que consiste en: ácido 3hidroxipropiónico, ácido DL-3-hidroxibutírico, ácido D-3-hidroxibutírico, ácido L-3-hidroxibutírico, ácido DL-3-hidroxivalérico, ácido D-3-hidroxivalérico, ácido L-3-hidroxivalérico, ácido salicílico y derivados de ácido salicílico. En algunas realizaciones, un hidroxil-ácido es un  $\alpha$ - $\omega$ -hidroxil-ácido. En ciertas realizaciones, los  $\alpha$ - $\omega$ -hidroxil-ácidos se seleccionan del grupo que consiste en  $\alpha$ - $\omega$ -hidroxil-ácidos alifáticos de C<sub>3-20</sub> opcionalmente sustituidos. En ciertas realizaciones, un  $\alpha$ - $\omega$ -hidroxil-ácido es un éster oligomérico de poliéster.

25 En algunas realizaciones, un agente de transferencia de cadena comprende uno o más grupos ácido carboxílico que inician el crecimiento de la cadena en la copolimerización de un epóxido y dióxido de carbono, y los grupos éster resultantes se pueden hidrolizar después de la polimerización para proporcionar extremos de cadena polimérica con grupos hidroxilo libres. En algunas realizaciones, se usa un ácido policarboxílico como agente de transferencia de cadena, y después de la hidrólisis, el peso molecular de las cadenas poliméricas resultantes es correspondientemente inferior, dependiendo de la relación de cadenas poliméricas después y antes de la hidrólisis.

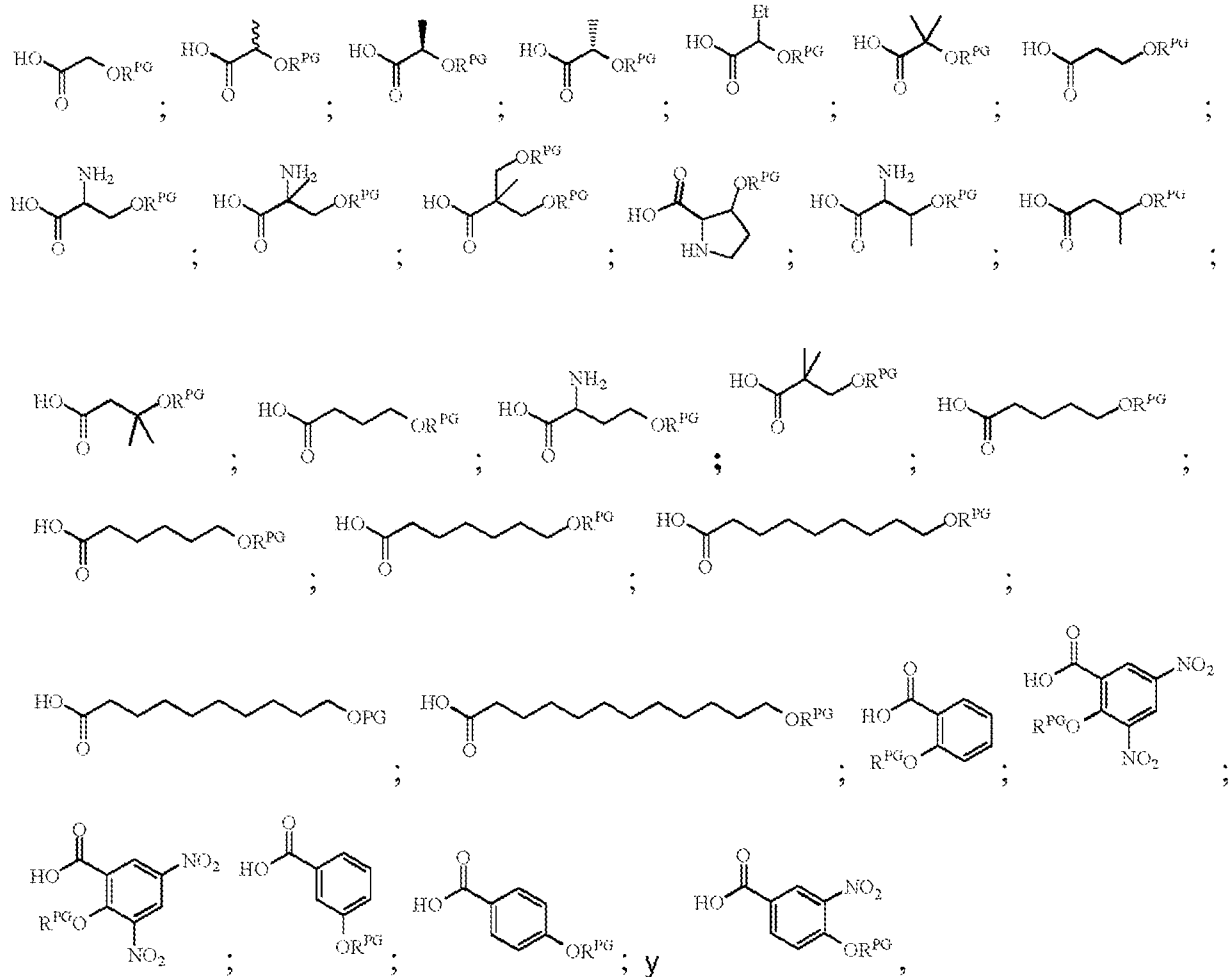
30 En algunas realizaciones, un agente de transferencia de cadena es un ácido policarboxílico. En ciertas realizaciones, un agente de transferencia de cadena incluye un diácido. En ciertas realizaciones, un agente de transferencia de cadena incluye un compuesto seleccionado del grupo que consiste en:



En ciertas realizaciones, los agentes de transferencia de cadena de diácido incluyen polímeros de poliolefina terminada en carboxi. En ciertas realizaciones, las poliolefinas terminadas en carboxi incluyen materiales tales como resinas de la serie C NISSO-PB producidas por Nippon Soda Co. Ltd.

5 En algunas realizaciones, el agente de transferencia de cadena se selecciona del grupo que consiste en: ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido maleico, ácido succínico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, y ácido azeláico.

10 En ciertas realizaciones, un agente de transferencia de cadena es un hidroxiaácido. En ciertas realizaciones, un hidroxiaácido se selecciona del grupo que consiste en:



15 en la que cada R<sup>PG</sup> es independientemente un grupo protector de hidroxilo.

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

En algunas realizaciones, en las que uno o más grupos Y es un grupo carboxilo, un agente de transferencia de cadena se proporciona en forma de sal de carboxilato. En ciertas realizaciones, una sal de carboxilato es una sal de metal del grupo I o II. En algunas realizaciones, una sal de carboxilato es una sal de amonio. En ciertas realizaciones, un catión amonio es NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. En algunas realizaciones, un catión amonio es un una amina primaria, secundaria o terciaria protonada. En algunas realizaciones, una sal es una sal de amonio cuaternario. En algunas realizaciones, un catión amonio cuaternario de una sal es tetrametil-, tetrabutil-, o tetrahexil-amonio. En ciertas realizaciones, una sal de carboxilato es un carboxilato de fosfonio.

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

En ciertas realizaciones, un agente de transferencia de cadena es un politiol que tiene por lo menos un grupo hidroxilo enmascarado. En algunas realizaciones, un agente de transferencia de cadena es un ditíol. En algunas realizaciones, un agente de transferencia de cadena es un tritíol o un oligómero de tiol superior.

5 En ciertas realizaciones, por lo menos un grupo Y es un tiol y uno o más grupos Y adicionales se seleccionan independientemente del grupo que consiste en  $-OR^{PG}$ ,  $-OH$ ,  $-C(O)OH$ ,  $-C(OR^Y)OH$ ,  $-OC(R^Y)OH$ ,  $-NHR^Y$ ,  $-NHC(O)R^Y$ ,  $-NHC(O)OR^Y$ ,  $-C(O)NHR^Y$ ,  $-C(S)NHR^Y$ ,  $-OC(S)NHR^Y$ ,  $-OC(O)NHR^Y$ ,  $-OC(S)NHR^Y$ ,  $-C(O)SH$ ,  $-B(OR^Y)OH$ ,  $-P(O)_a(R^Y)_b(OR^Y)_cOH$ ,  $-OP(O)_a(R^Y)_b(OR^Y)_cOH$ ,  $-N(R^Y)OH$ ,  $-ON(R^Y)H$ ;  $=NOH$ ,  $=NN(R^Y)H$ . En ciertas realizaciones, por lo menos un grupo Y es un tiol y uno o más grupos Y adicionales se seleccionan independientemente del grupo que consiste en  $-OR^{PG}$ ,  $-OH$ ,  $-NHR^Y$ ,  $-C(O)OH$ , y  $-C(O)NHR^Y$ . En algunas realizaciones, un agente de transferencia de cadena es un tiol que tiene un grupo hidroxilo protegido.

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

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

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

30 En algunas realizaciones, un agente de transferencia de cadena puede contener un solo grupo funcional múltiplemente activo. En algunas realizaciones, el agente de transferencia de cadena puede contener un solo grupo funcional múltiplemente activo además de uno o más de los grupos Y descritos anteriormente. En ciertas realizaciones, un agente de transferencia de cadena puede contener dos o más grupos funcionales múltiplemente activos. En ciertas realizaciones, un agente de transferencia de cadena puede contener dos o más grupos funcionales múltiplemente activos en combinación con uno o más de los grupos Y descritos aquí anteriormente.

35 I.b. Catalizadores con metal en el centro

40 En algunas realizaciones, los sistemas de polimerización incorporan cualquier complejo de metal de transición capaz de catalizar la copolimerización de dióxido de carbono y epóxidos. En ciertas realizaciones, los sistemas de polimerización incluyen cualquiera de los catalizadores descritos en las patentes de EE.UU. Números 7.304.172 y 6.870.004; en las publicaciones PCT números WO2008136591A1, WO2008150033A1, WO2009137540, WO2010028362, WO2010022388 y WO2012037282, y en las solicitudes de patente china números CN200710010706, y CN200810229276.

45 En ciertas realizaciones, los sistemas de polimerización incluyen complejos metálicos denominados  $L_p-M-(L_l)_n$ , en la que  $L_p$  es un conjunto de ligandos permanente, M es un átomo metálico, y  $L_l$  es un ligando que es un iniciador de polimerización, y n es un número entero entre 0 y 2 inclusive que representa el número de ligandos iniciadores presentes.

50 I.b.1 Átomos metálicos

55 Como se describe anteriormente, los complejos metálicos que catalizan la copolimerización de dióxido de carbono y epóxidos se pueden usar según la presente invención. En algunas realizaciones, un átomo metálico, M, se selecciona de los grupos 3-13 de la tabla periódica, inclusive. En ciertas realizaciones, M es un metal de transición seleccionado de los grupos 5-12 de la tabla periódica, inclusive. En algunas realizaciones, M es un metal de transición seleccionado de los grupos 4-11 de tabla periódica, inclusive. En ciertas realizaciones, M es un metal de transición seleccionado de los grupos 5-10 de la tabla periódica, inclusive. En algunas realizaciones, M es un metal de transición seleccionado de los grupos 7-9 de la tabla periódica, inclusive. En algunas realizaciones, M se selecciona del grupo que consiste en Cr, Mn, V, Fe, Co, Mo, W, Ru, Al y Ni. En algunas realizaciones, M es un átomo de metal seleccionado del grupo que consiste en: cobalto; cromo; aluminio; titanio; rutenio, y manganeso. En algunas realizaciones, M es cobalto. En algunas realizaciones, M es cromo. En algunas realizaciones, M es aluminio.

65 En ciertas realizaciones, un complejo metálico es un complejo de zinc, cobalto, cromo, aluminio, titanio, rutenio o manganeso. En ciertas realizaciones, un complejo metálico es un complejo de aluminio. En otras realizaciones, un complejo metálico es un complejo de cromo. En otras realizaciones más, un complejo metálico es un complejo de zinc. En ciertas otras realizaciones, un complejo metálico es un complejo de titanio. En otras realizaciones más, un complejo

metálico es un complejo de rutenio. En ciertas realizaciones, un complejo metálico es un complejo de manganeso. En ciertas realizaciones, un complejo metálico es un complejo de cobalto. En ciertas realizaciones, en las que un complejo metálico es un complejo de cobalto, el metal de cobalto tiene un estado de oxidación de +3 (es decir, Co(III)). En otras realizaciones, el metal de cobalto tiene un estado de oxidación de +2 (es decir, Co(II)).

5

I.b.2 Conjuntos de ligandos permanentes

Un conjunto de ligandos permanentes 'L<sub>p</sub>' comprende uno o más ligandos que permanecen coordinados con un centro metálico en todo el ciclo catalítico. Esto contrasta con otros ligandos tales como los iniciadores de polimerización, las moléculas de monómero, cadenas de polímero y moléculas de disolvente que pueden participar en el ciclo catalítico o se pueden intercambiar en las condiciones de polimerización.

10

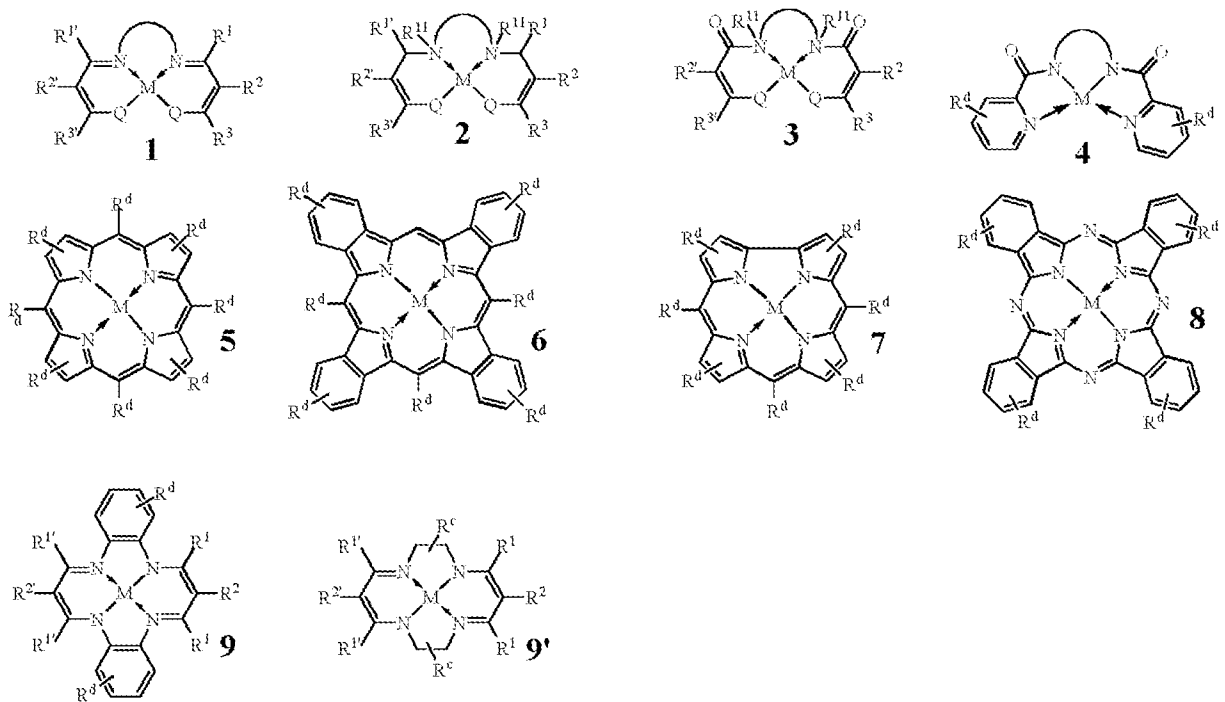
En ciertas realizaciones, un conjunto de ligandos permanentes comprende un solo ligando multidentado que permanece asociado con el centro metálico durante la catálisis. En algunas realizaciones, el conjunto de ligandos permanentes incluye dos o más ligandos que permanecen asociados con el centro metálico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

15

20

En varias realizaciones, los ligandos tetradentados apropiados para complejos metálicos descritos aquí pueden incluir, pero no están limitados a: derivados de salen 1, derivados de ligandos salen 2, derivados de bis-2-hidroxibenzamido 3, derivados del ligando de Trost 4, derivados de porfirina 5, derivados de ligandos de tetrabenzoporfirina 6, derivados de ligandos de corrole 7, derivados de ftalocianinato 8, y derivados de dibenzotetrametiltetraaza[14]anuleno (tmtaa) 9 o 9'.

25



30

en las que,

Q, en cada caso es independientemente O o S;

35

R<sup>1</sup> y R<sup>1'</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: -H, alifático de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> opcionalmente sustituido; carbociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; heterociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; y R<sup>21</sup>;

40


R<sup>2</sup> y R<sup>2'</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: -H, alifático de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> opcionalmente sustituido; carbociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; heterociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; R<sup>14</sup>; R<sup>20</sup>; y R<sup>21</sup>;

R<sup>3</sup> y R<sup>3'</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: -H, alifático de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> opcionalmente

sustituido; carbociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; heterociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; y R<sup>21</sup>;

5 R<sup>c</sup> en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en: -H; alifático de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> opcionalmente sustituido; un carbociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; un heterociclo de 3 a 14 miembros  
 10 opcionalmente sustituido; R<sup>20</sup>; y R<sup>21</sup>; en el que dos o más grupos R<sup>c</sup> se pueden tomar conjuntamente con los átomos intervinientes para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos y, cuando dos grupos R<sup>c</sup> están unidos al mismo átomo de carbono, se pueden tomar conjuntamente junto con el átomo de carbono al que están unidos para formar un resto seleccionado del grupo que consiste en: un anillo espirocíclico de 3 a 8 miembros opcionalmente sustituido, un carbonilo, una oxima, una hidrazona, y una imina;

15 R<sup>d</sup> en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en: alifático de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> opcionalmente sustituido; carbociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; heterociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; R<sup>20</sup>; y R<sup>21</sup>; en el que dos o más grupos R<sup>d</sup> se pueden tomar conjuntamente con los átomos intervinientes para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos; y

20  representa un resto opcionalmente sustituido que une covalentemente dos átomos de nitrógeno, en el que cualquiera de [R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>], [R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>], [R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>], [R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>] se puede tomar opcionalmente junto con los átomos que intervienen para formar uno o más anillos que pueden a su vez estar sustituidos con uno o más grupos seleccionados de R<sup>14</sup>, R<sup>20</sup>; y R<sup>21</sup>; y en el que

25 R<sup>14</sup> en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en: un grupo  $\text{---}^{\text{---}}(\text{Z})_p$ ; halógeno; alifático de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> opcionalmente sustituido; carbociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; heterociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; -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(R<sup>13</sup>)<sub>z</sub>H<sub>(3-z)</sub>; -C(O)R<sup>13</sup>; -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>13</sup>; -NR<sup>11</sup>C(O)OR<sup>13</sup>; -NR<sup>11</sup>SO<sub>2</sub>R<sup>13</sup>; -N<sup>+</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>R<sup>13</sup>X<sup>-</sup>; -P+(R<sup>11</sup>)<sub>3</sub>X<sup>-</sup>; -P(R<sup>11</sup>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>=P(R<sup>11</sup>)<sub>3</sub>X<sup>-</sup>; -As<sup>+</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>R<sup>13</sup>X<sup>-</sup>; -NCO; -N<sub>3</sub>; -NO<sub>2</sub>; -S(O)<sub>x</sub>R<sup>13</sup>; y -SO<sub>2</sub>NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>,

30 R<sup>20</sup> en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en: un grupo  $\text{---}^{\text{---}}(\text{Z})_p$ ; halógeno; -OR<sup>10</sup>; -OC(O)R<sup>13</sup>; -OC(O)OR<sup>13</sup>; -N<sup>+</sup>(R<sup>11</sup>)<sub>3</sub>X<sup>-</sup>; -P+(R<sup>11</sup>)<sub>3</sub>X<sup>-</sup>; -P(R<sup>11</sup>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>=P(R<sup>11</sup>)<sub>3</sub>X<sup>-</sup>; -As<sup>+</sup>R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>R<sup>13</sup>X<sup>-</sup>; -OC(O)NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>; -CN; -CNO; -C(O)R<sup>13</sup>; -C(O)OR<sup>13</sup>; -C(O)NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>; -C(R<sup>13</sup>)<sub>z</sub>H<sub>(3-z)</sub>; -NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>; -NR<sup>11</sup>C(O)R<sup>13</sup>; -NR<sup>11</sup>C(O)OR<sup>13</sup>; -NCO; -NR<sup>11</sup>SO<sub>2</sub>R<sup>13</sup>; -S(O)<sub>x</sub>R<sup>13</sup>; -S(O)<sub>2</sub>NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>; -NO<sub>2</sub>; -N<sub>3</sub>; y -Si(R<sup>13</sup>)<sub>(3-z)</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>R<sup>14</sup>]<sub>z</sub>,

35 R<sup>21</sup> en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en: un grupo  $\text{---}^{\text{---}}(\text{Z})_p$ ; -(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>R<sup>20</sup>; -(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-Z<sup>n</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>R<sup>20</sup>; -C(R<sup>17</sup>)<sub>z</sub>H<sub>(3-z)</sub>; -(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>C(R<sup>17</sup>)<sub>z</sub>H<sub>(3-z)</sub>; -(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-Z<sup>n</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>C(R<sup>17</sup>)<sub>z</sub>H<sub>(3-z)</sub>; -(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-Z<sup>n</sup>-R<sup>16</sup>;

X<sup>-</sup> es un anión,

40 Z<sup>n</sup> es un conector divalente seleccionado del grupo que consiste en -(CH=CH)<sub>a</sub>-; -(CH≡CH)<sub>a</sub>-; -C(O)-; -C(=NOR<sup>11</sup>)-; -C(=NNR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>)-; -O-; -OC(O)-; -C(O)O-; -OC(O)O-; -N(R<sup>11</sup>)-; -N(C(O)R<sup>13</sup>)-; -C(O)NR<sup>13</sup>-; -N(C(O)R<sup>13</sup>)O-; -NR<sup>13</sup>C(O)R<sup>13</sup>N-; -S(O)<sub>x</sub>-; un poliéter, y una poliamina,

R<sup>10</sup> en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en:

45 -H; alifático de C<sub>1-12</sub> opcionalmente sustituido; un carbociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; un heterociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; -S(O)<sub>2</sub>R<sup>13</sup>; -Si(R<sup>15</sup>)<sub>3</sub>; -C(O)R<sup>13</sup>; y un grupo protector de hidroxilo,

50 R<sup>11</sup> y R<sup>12</sup> en cada caso se seleccionan independientemente del grupo que consiste en: -H, alifático de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> opcionalmente sustituido; un carbociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; un heterociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; en el que dos o más grupos R<sup>11</sup> o R<sup>12</sup> se pueden tomar opcionalmente con átomos que intervienen para formar un anillo de 3 a 10 miembros opcionalmente sustituido,

55 R<sup>13</sup> en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en -H; alifático de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> opcionalmente sustituido; un carbociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; y heterociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; en el que dos o más grupos R<sup>13</sup> en la misma molécula se pueden tomar opcionalmente para formar un anillo.

60 R<sup>15</sup> en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en: alifático de C<sub>1-12</sub> opcionalmente sustituido; un carbociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; y un heterociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido,

R<sup>16</sup> en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en: alifático de C<sub>1-12</sub> opcionalmente sustituido; un carbociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; y un heterociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; y -C(R<sup>17</sup>)<sub>z</sub>H<sub>(3-z)</sub>,

R<sup>17</sup> en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en: -H; alifático de C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> opcionalmente sustituido; un carbociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido; y heterociclo de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido,

5 cada grupo  $\text{---}^{(Z)}_p$  comprende un conector “ $\text{---}$ ” que contiene uno o más átomos seleccionados del grupo que consiste en C, O, N, S, y Si; “Z” es un grupo funcional activante que tiene actividad co-catalítica en copolimerización de epóxido y CO<sub>2</sub> y p es un número entero de 1 a 4 que indica el número de grupos Z activantes individuales en un grupo  $\text{---}^{(Z)}_p$  dado,

10 a es 1, 2, 3 o 4,

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

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

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

x es 0, 1, o 2; y

20 z es 1, 2, o 3.

25 En ciertas realizaciones, de complejos de 1 a 4,  $\bigcirc$  se selecciona del grupo que consiste en carbociclo de C<sub>3-14</sub>, un grupo arilo de C<sub>6-10</sub>, un heterociclo de 3 a 14 miembros, y un grupo heteroarilo de 5 a 10 miembros; un grupo poliéter, o un grupo alifático de C<sub>2-20</sub> opcionalmente sustituido, en el que una o más unidades metileno están opcional e independientemente reemplazadas por -NR<sup>y</sup>-, -N(R<sup>y</sup>)C(O)-, -C(O)N(R<sup>y</sup>)-, -OC(O)N(R<sup>y</sup>)-, -N(R<sup>y</sup>)C(O)O-, -OC(O)O-, -O-, -C(O)-, -OC(O)-, -C(O)O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -C(=S)-, -C(=NR<sup>y</sup>)-, -C(=NOR<sup>y</sup>)-, o -N=N-.

30 En algunas realizaciones, uno o más de los sustituyentes en los complejos metálicos 1 a 9' es un resto activante  $\text{---}^{(Z)}_p$ , en el que “ $\text{---}$ ” representa un conector covalente que contiene uno o más átomos seleccionados del grupo que consiste en C, O, N, S, y Si; “Z” es un grupo funcional activante que tiene actividad co-catalítica en la copolimerización de CO<sub>2</sub> y epóxido, y p es un número entero de 1 a 4 que indica el número de grupos funcionales activantes presentes en un resto activante dado.

35 En algunas realizaciones, el uno o más grupos Z presentes en el resto activante se seleccionan independientemente del grupo que consiste en derivados de PPN<sup>+</sup> (-PR<sub>2</sub>=N<sup>+</sup>=PR<sub>3</sub>); sales de amonio; sales de fosfonio; o un grupo imidazolio, tiazolinio, u oxazolinio unido a N opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, un grupo Z es una piperidina unida a N opcionalmente sustituida o pirrolidina unida a N.

40 En algunas realizaciones, un grupo Z es una guanidina opcionalmente sustituida. En otras realizaciones, un grupo Z es cualquiera de los descritos en el documento WO2010022388. En ciertas realizaciones, un grupo Z es una amidina, y amidinio, una guanidina, un guanidinio, un piridinio opcionalmente sustituido, o un grupo arsonio.

45 En ciertas realizaciones, un conector  $\text{---}$  puede comprender un enlace. En este caso, el grupo Z funcional catiónico está unido directamente al ligando. Para evitar la necesidad de definir arbitrariamente donde termina un ligando y comienza una unión, se debe entender que si un grupo Z está unido directamente a un átomo que se considera típicamente una parte de la estructura base del ligando, entonces el conector  $\text{---}$  se debe considerar que comprende un enlace. En ciertas realizaciones, cuando  $\text{---}$  comprende un enlace, b es 1.





50 En ciertas realizaciones, cada conector  $\text{---}$  contiene 1-30 átomos que incluyen por lo menos un átomo de carbono, y opcionalmente uno o más átomos seleccionados del grupo que consiste en N, O, S, Si, B, y P.

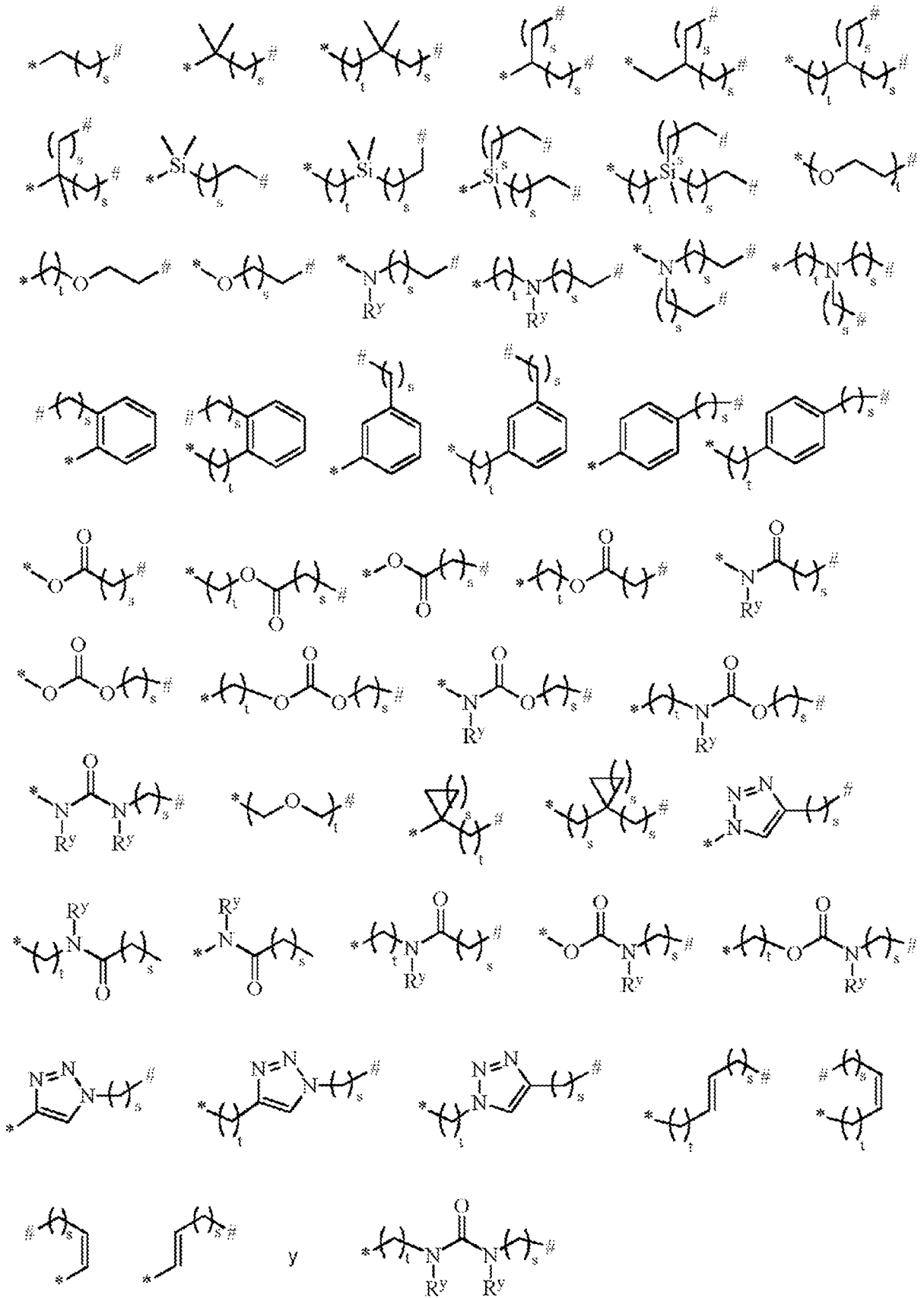
55 En ciertas realizaciones, un conector es un grupo alifático de C<sub>2-30</sub> opcionalmente sustituido en el que una o más unidades metileno están opcional e independientemente reemplazadas por -Cy-, -NR<sup>y</sup>-, -N(R<sup>y</sup>)C(O)-, -C(O)N(R<sup>y</sup>)-, -O-, -C(O)-, -OC(O)-, -C(O)O-, -S-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, -C(=S)-, -C(=NR<sup>y</sup>)-, o -N=N-, en las que:

60 cada -Cy- es independientemente un anillo arilo saturado o parcialmente insaturado bivalente de 5-8 miembros opcionalmente sustituido que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre, o un anillo arilo bicíclico saturado o parcialmente insaturado bivalente de 8-10 miembros opcionalmente sustituido que tiene 0-5 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre; y

cada R<sup>y</sup> es independientemente -H, o un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en alifático de C<sub>1-6</sub>, fenilo, un anillo carbocíclico saturado o parcialmente insaturado de 3-7 miembros, un anillo

heterocíclico monocíclico o parcialmente insaturado de 3-7 miembros que tiene 1-2 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre, un anillo heteroarilo de 5-6 miembros que tiene 1-3 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno, o azufre, y arilo de 8 a 10 miembros.

- 5 En ciertas realizaciones, un conector  es un grupo alifático de C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> sustituido con uno o más restos seleccionados del grupo que consiste en halógeno, -NO<sub>2</sub>, -CN, -SR<sup>y</sup>, -S(O)R<sup>y</sup>, -S(O)<sub>2</sub>R<sup>y</sup>, -NR<sup>y</sup>C(O)R<sup>y</sup>, -OC(O)R<sup>y</sup>, -CO<sub>2</sub>R<sup>y</sup>, -NCO, -N<sub>3</sub>, -OR<sup>4</sup>, -OC(O)N(R<sup>y</sup>)<sub>2</sub>, -N(R<sup>y</sup>)<sub>2</sub>, -NR<sup>y</sup>C(O)R<sup>y</sup>, y -NR<sup>y</sup>C(O)OR<sup>y</sup>, en las que cada R<sup>y</sup> y R<sup>4</sup> es independientemente como se define anteriormente y se describe en las presentes clases y subclases.
- 10 En ciertas realizaciones, un conector  es un grupo alifático de C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, un conector es un grupo alifático de C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub> opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, un resto conector es un grupo alifático C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, un conector es un grupo alifático de C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, un conector es un grupo alifático de C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, un conector es un grupo alifático de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> opcionalmente sustituido.
- 15 En ciertas realizaciones, un resto conector es un grupo alifático de C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, un resto conector es un grupo alifático de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, un resto conector es un grupo alifático de C<sub>8</sub> opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, un resto conector es un grupo alifático de C<sub>7</sub> opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, un resto conector es un grupo alifático de C<sub>6</sub> opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, un resto conector es un grupo alifático de C<sub>5</sub> opcionalmente sustituido.
- 20 En ciertas realizaciones, un resto conector es un grupo alifático de C<sub>4</sub> opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, un resto conector es un grupo alifático de C<sub>3</sub> opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, un grupo alifático en el resto conector es una cadena de alquilo lineal opcionalmente sustituida. En ciertas realizaciones, el grupo alifático es una cadena de alquilo ramificado opcionalmente sustituida. En algunas realizaciones, un resto conector es un grupo alquilo de C<sub>4</sub> a C<sub>20</sub> que tiene uno o más grupos metileno reemplazados con -C(R<sup>o</sup>)<sub>2</sub>- en la que
- 25 R<sup>o</sup> es como se define anteriormente. En ciertas realizaciones, un conector  consiste en un grupo alifático bivalente que tiene de 4 a 30 carbonos que incluye uno o más átomos de carbono sustituidos con alquilo de C<sub>1-4</sub>. En ciertas realizaciones, un resto conector consiste en un grupo alifático bivalente que tiene de 4 a 30 carbonos que incluye uno o más átomos de carbono sustituidos con gem-dimetilo.
- 30 En ciertas realizaciones, un conector  incluye uno o más elementos cíclicos opcionalmente sustituidos seleccionados del grupo que consiste en carbocíclico, arilo, heterocíclico o heteroarilo saturado o parcialmente insaturado. En ciertas realizaciones, un resto conector consiste en el elemento cíclico sustituido, en algunas realizaciones el elemento cíclico es parte de un conector con uno o más heteroátomos no anulares o grupos alifáticos opcionalmente sustituidos que comprenden otras partes del resto conector.
- 35 En algunas realizaciones, un resto conector es de longitud suficiente para permitir que un átomo que lleva un positivo (ya sea completamente o por medio de una estructura de resonancia) dentro de un grupo funcional catiónico para posicionarse cerca de un átomo metálico de un complejo metálico. En ciertas realizaciones, un resto conector es de longitud suficiente para permitir que un átomo que lleva un positivo dentro de un grupo funcional catiónico se posicione
- 40 dentro de alrededor de 6Å, dentro de alrededor de 5Å, dentro de alrededor de 4Å, dentro de alrededor de 3,5Å, o dentro de alrededor de 3Å. En ciertas realizaciones, las restricciones estructurales son parte de un resto conector para controlar la disposición y orientación de uno o más grupos funcionales catiónicos cerca de un centro metálico de un complejo metálico. En ciertas realizaciones, tales restricciones estructurales se seleccionan del grupo que consiste en restos cíclicos, restos bicíclicos, restos cíclicos puenteados y restos tricíclicos. En algunas realizaciones, tales
- 45 restricciones estructurales son el resultado de interacciones estéricas acíclicas. En ciertas realizaciones, las interacciones estéricas debidas a syn-pentano, gauche-butano y/o alílico en un resto conector, producen restricciones estructurales que afectan a la orientación de un conector y uno o más grupos catiónicos. En ciertas realizaciones, las restricciones estructurales se seleccionan del grupo que consiste en enlaces dobles cis, enlaces dobles trans, alenos cis, alenos trans y enlaces triples. En algunas realizaciones, las restricciones estructurales se seleccionan del grupo
- 50 que consiste en carbonos sustituidos que incluyen grupos disustituidos geminalmente tales como anillos espirocíclicos, grupos gem-dimetilo, grupos gem-dietilo y grupos gem-difenilo. En ciertas realizaciones, las restricciones estructurales se seleccionan del grupo que consiste en grupos funcionales que contienen heteroátomos, tales como sulfóxidos, amidas y oximas.
- 55 En ciertas realizaciones, los restos conectores se seleccionan del grupo que consiste en:



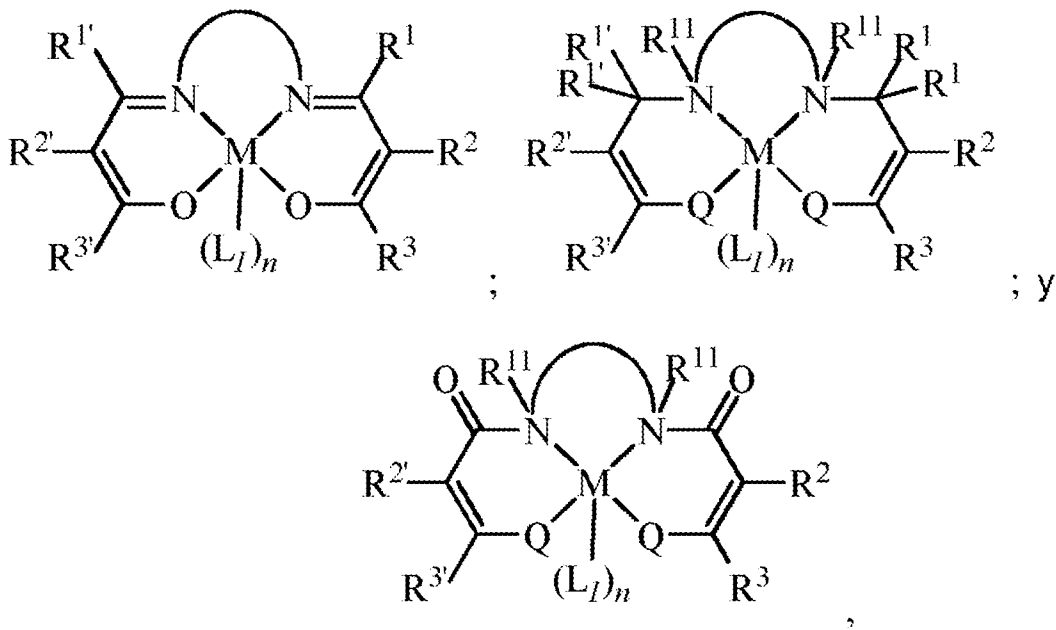
en la que cada  $s$  es independientemente 0-6,  $t$  es 0-4,  $R^y$  es como se define anteriormente y se describe en las presentes clases y subclases, \* representa el sitio de unión a un ligando, y cada # representa un sitio de unión de un

grupo Z.

5 En algunas realizaciones,  $s$  es 0. En algunas realizaciones,  $s$  es 1. En algunas realizaciones,  $s$  es 2. En algunas realizaciones,  $s$  es 3. En algunas realizaciones,  $s$  es 4. En algunas realizaciones,  $s$  es 5. En algunas realizaciones,  $s$  es 6.

En algunas realizaciones,  $t$  es 1. En algunas realizaciones,  $t$  es 2. En algunas realizaciones,  $t$  es 3. En algunas realizaciones,  $t$  es 4.

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

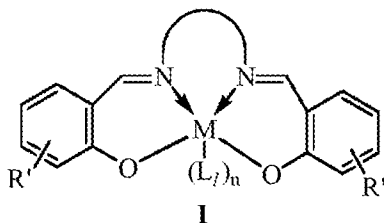


15 en la que:

M,  $L_i$ ,  $n$ ,  $R^1$ ,  $R^{11}$ ,  $R^2$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^3$ , y  $R^{11}$  son como se define anteriormente.

20 En algunas realizaciones, un conjunto de ligandos permanentes es un ligando salen. En ciertas realizaciones, un complejo metálico es un metalosalenato. En ciertas realizaciones, un complejo metálico es un complejo salen de cromo. En otras realizaciones, un complejo metálico es un complejo salen de aluminio.

En ciertas realizaciones, los complejos metálicos tienen la fórmula:



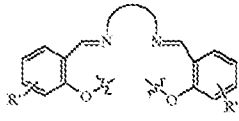
25

en la que:

30 M es el átomo metálico;

$L_i$  es un nucleófilo capaz de abrir el anillo de un epóxido;

$n$  es un número entero de 0-2 inclusive; y

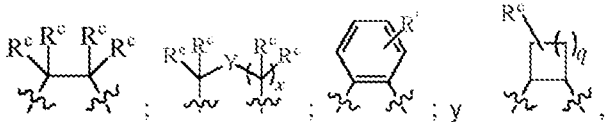


es el conjunto de ligandos permanente;

5 en la que es como se define previamente y cada R' independientemente representa uno o más sustituyentes opcionalmente presentes en los anillos fenilo.

10 En ciertas realizaciones, cada R' es independientemente un grupo R<sup>d</sup> o un grupo (Z)<sub>p</sub>, en el que dos o más grupos R' adyacentes se pueden tomar conjuntamente para formar un anillo de 3 a 12 miembros saturado, parcialmente insaturado o aromático opcionalmente sustituido que contiene de 0 a 4 heteroátomos,

En ciertas realizaciones, el resto se selecciona del grupo que consiste en:



en la que

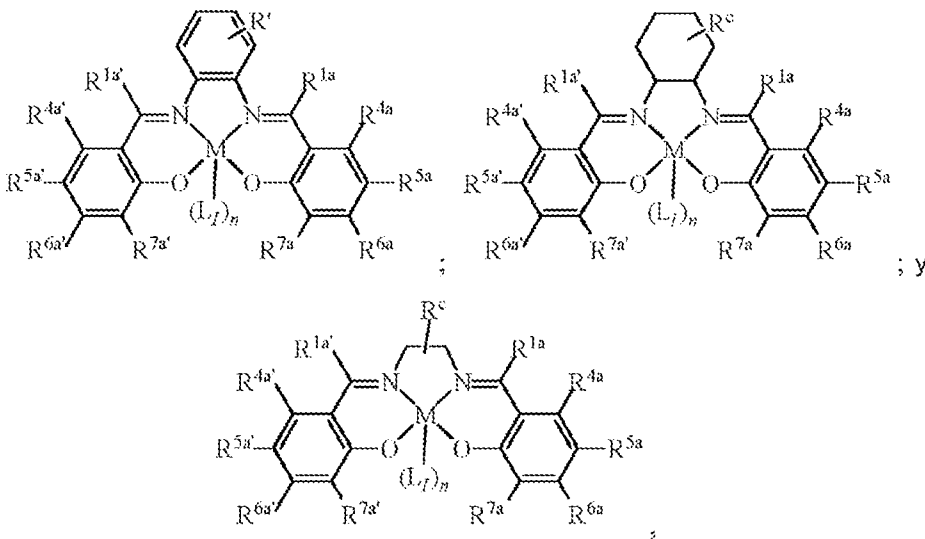
15 R<sup>c</sup> y R' son como se define previamente,

Y es un conector divalente seleccionado del grupo que consiste en: -N(R<sup>11</sup>)-; -O-, -S(O)<sub>x</sub>-; -(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>-; -C(O)-; -C(=NOR<sup>10</sup>)-; -C(R<sup>c</sup>)<sub>x</sub>H<sub>2-x</sub>-; un poliéter; un carbociclo de 3 a 8 miembros opcionalmente sustituido; y un heterociclo de 3 a 8 miembros opcionalmente sustituido,

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

x es 0, 1, o 2,

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



30 en la que:

M, R<sup>c</sup>, R', L, y n son como se define anteriormente;

R<sup>4a</sup>, R<sup>4a'</sup>, R<sup>5a</sup>, R<sup>5a'</sup>, R<sup>6a</sup>, R<sup>6a'</sup>, R<sup>7a</sup>, y R<sup>7a'</sup> son cada uno independientemente hidrógeno, un grupo (Z)<sub>p</sub>, halógeno, -

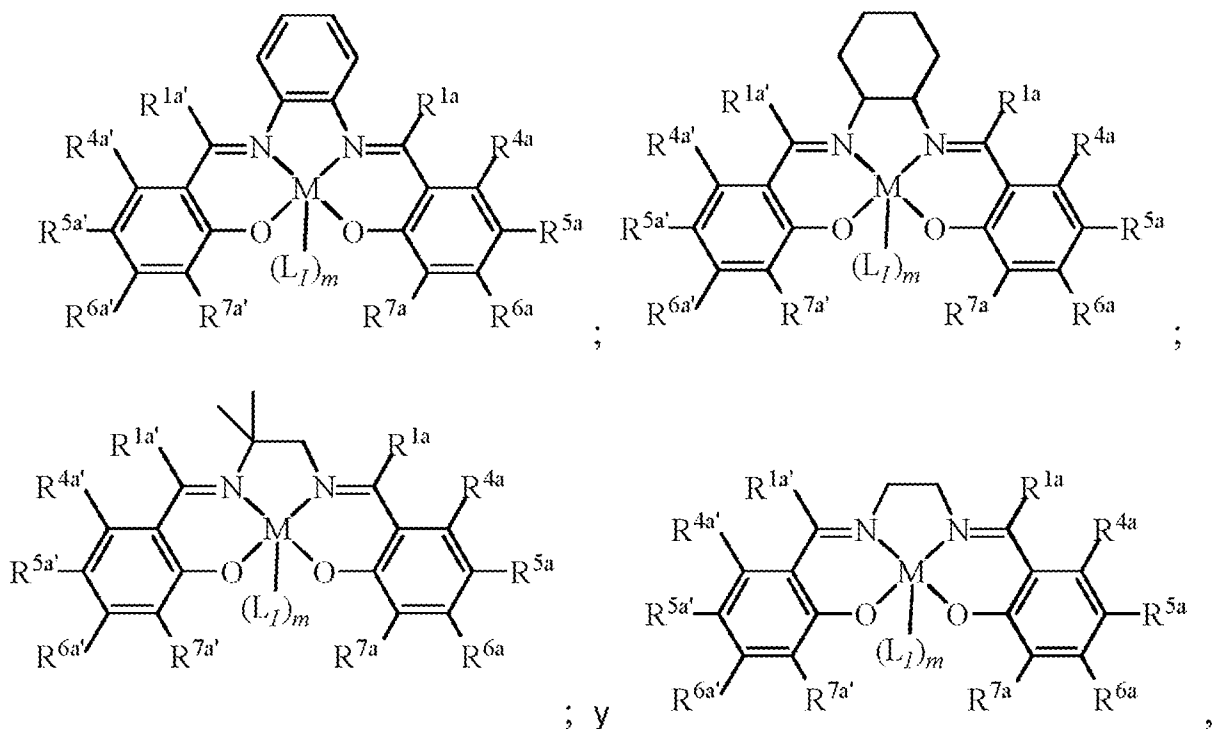
NO<sub>2</sub>, -CN, -SR<sup>13</sup>, -S(O)R<sup>13</sup>, -S(O)<sub>2</sub>R<sup>13</sup>, -NR<sup>11</sup>C(O)R<sup>13</sup>, -OC(O)R<sup>13</sup>, -CO<sub>2</sub>R<sup>13</sup>, -NCO, -N<sub>3</sub>, -OR<sup>10</sup>, -OC(O)NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>, -Si(R<sup>13</sup>)<sub>3</sub>, -NR<sup>11</sup>R<sup>12</sup>, -NR<sup>11</sup>C(O)R<sup>13</sup>, y -NR<sup>11</sup>C(O)OR<sup>13</sup>, o un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en alifático de C<sub>1-20</sub>; heteroalifático de C<sub>1-20</sub>; arilo de 6 a 10 miembros; heteroarilo de 5 a 10 miembros; y heterociclo de 3 a 7 miembros, en los que [R<sup>1a</sup> y R<sup>4a</sup>], [R<sup>1a'</sup> y R<sup>4a'</sup>] y cualquiera de dos grupos R<sup>4a</sup>, R<sup>4a'</sup>, R<sup>5a</sup>, R<sup>5a'</sup>, R<sup>6a</sup>, R<sup>6a'</sup>, R<sup>7a</sup>, y R<sup>7a'</sup> adyacentes se pueden tomar junto con los átomos que intervienen para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos;

n es 0 o un número entero de 1 a 8, inclusive; y

10 p es 0 o un número entero de 1 a 4, inclusive.

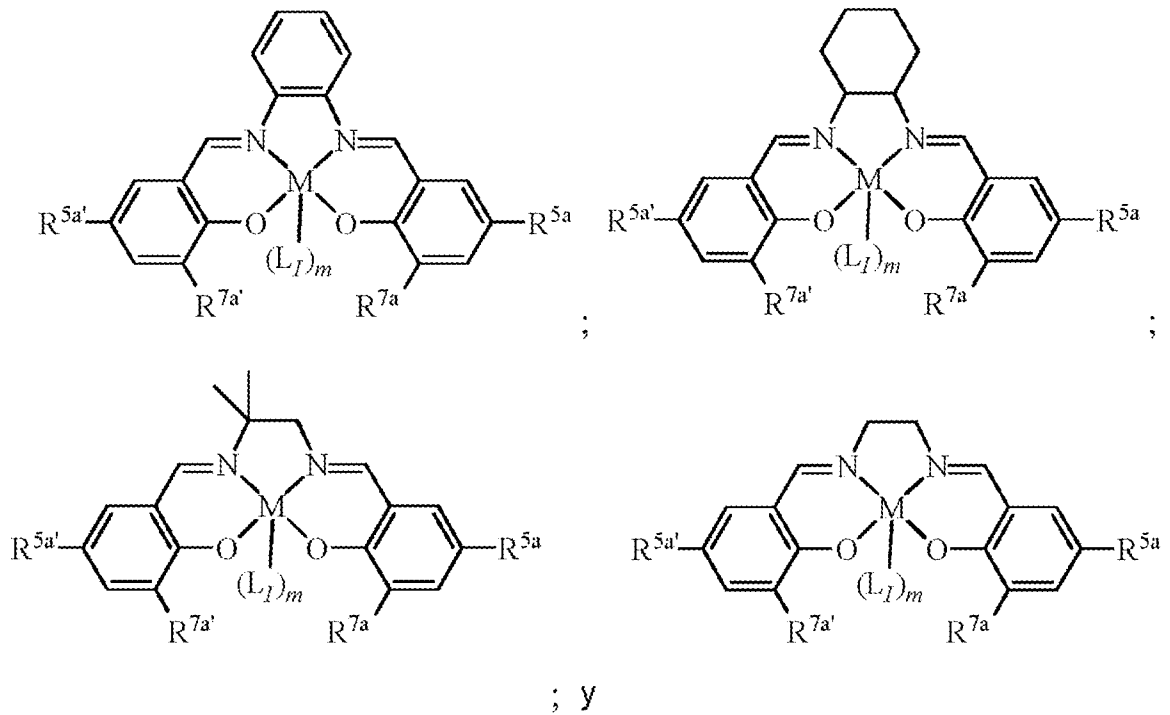
En algunas realizaciones, R<sup>1a</sup>, R<sup>1a'</sup>, R<sup>4a</sup>, R<sup>4a'</sup>, R<sup>6a</sup>, y R<sup>6a'</sup> son cada uno -H. En algunas realizaciones, R<sup>5a</sup>, R<sup>5a'</sup>, R<sup>7a</sup> y R<sup>7a'</sup> son cada uno alifático de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> opcionalmente sustituido. En algunas realizaciones, R<sup>4a</sup>, R<sup>4a'</sup>, R<sup>5a</sup>, R<sup>5a'</sup>, R<sup>6a</sup>, R<sup>6a'</sup>, R<sup>7a</sup>, y R<sup>7a'</sup> se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en: -H, -SiR<sub>3</sub>; metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, sec-butilo, *t*-butilo, isoamilo, *t*-amilo, *t*-hexilo, y tritilo. En algunas realizaciones, R<sup>1a</sup>, R<sup>1a'</sup>, R<sup>4a</sup>, R<sup>4a'</sup>, R<sup>6a</sup>, y R<sup>6a'</sup> son cada uno -H. En algunas realizaciones R<sup>7a</sup> se selecciona del grupo que consiste en -H; metilo; etilo, *n*-propilo; *i*-propilo; *n*-butilo; sec-butilo; *t*-butilo; isoamilo; *t*-amilo; *t*-hexilo; y tritilo. En algunas realizaciones, R<sup>5a</sup> y R<sup>7a</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en -H; metilo; etilo; *n*-propilo; *i*-propilo; *n*-butilo; sec-butilo; *t*-butilo; isoamilo; *t*-amilo; *t*-hexilo; y tritilo. En ciertas realizaciones, uno o más de R<sup>5a</sup>, R<sup>5a'</sup>, R<sup>7a</sup> y R<sup>7a'</sup> es un grupo  $\text{---}^{\sim}(Z)_p$ . En algunas realizaciones, R<sup>5a</sup> y R<sup>5a'</sup> son cada uno un grupo  $\text{---}^{\sim}(Z)_p$ . En algunas realizaciones R<sup>5a</sup> es un grupo  $\text{---}^{\sim}(Z)_p$  y R<sup>5a'</sup> es alifático de C<sub>1-8</sub>. En algunas realizaciones, R<sup>7a</sup> y R<sup>7a'</sup> son cada uno un grupo  $\text{---}^{\sim}(Z)_p$ . En algunas realizaciones, R<sup>7a</sup> es un grupo  $\text{---}^{\sim}(Z)_p$  y R<sup>7a'</sup> es alifático de C<sub>1-8</sub>.

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



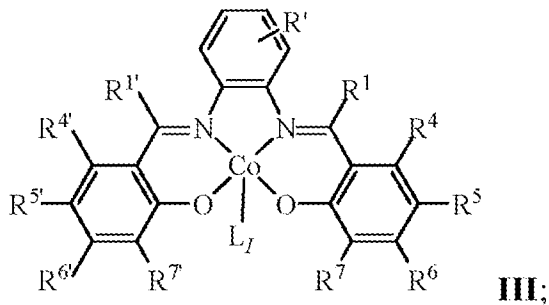
30 en la que de R<sup>1a</sup> a R<sup>7a'</sup> son como se define anteriormente.

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

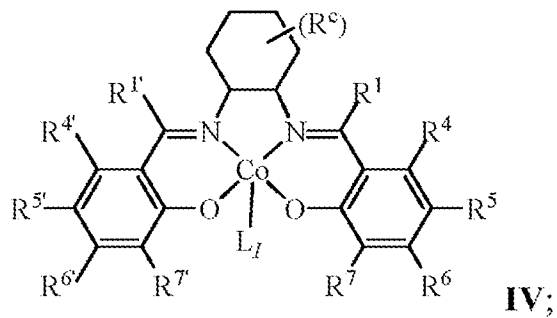


5 en la que R<sup>5a</sup>, R<sup>5a'</sup>, R<sup>7a</sup>, y R<sup>7a'</sup> son como se define anteriormente. En ciertas realizaciones, cada par de sustituyentes en las porciones de salicaldehído de los complejos anteriores son iguales (es decir, R<sup>5a</sup> y R<sup>5a'</sup> son iguales y R<sup>7a</sup> y R<sup>7a'</sup> son iguales). En otras realizaciones, por lo menos uno de R<sup>5a</sup> y R<sup>5a'</sup> o R<sup>7a</sup> y R<sup>7a'</sup> son diferentes uno del otro.

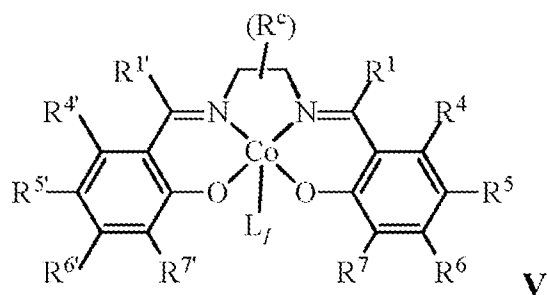
En ciertas realizaciones, un complejo metálico tiene la fórmula III:



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



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



en las que:

5  $R^c$ ,  $R^d$ ,  $L_i$ , y  $q$  son como se describe anteriormente, y

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

10 en la que  $[R^1$  y  $R^4]$ ,  $[R^1$  y  $R^4]$  y cualquiera de dos grupos  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ , y  $R^7$  adyacentes se pueden tomar junto con los átomos que intervienen para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos  $R^{20}$ .

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

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

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

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

35 En ciertas realizaciones, en las que un complejo metálico tiene la fórmula IV,  $R^4$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ , y  $R^7$  se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en: -H,  $-\text{Si}(\text{R}^{13})_3$ ;  $-\text{Si}(\text{R}^{13})_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_k\text{R}^{22}]_z$ ; metilo, etilo, *n-propilo*, *i-propilo*, *n-butilo*, *sec-butilo*, *i-butilo*, isoamilo, *t-amilo*, *t-hexilo*, tritilo,  $-(\text{CH}_2)_p\text{C}[(\text{CH}_2)_p\text{R}^{22}]_z\text{H}_{(3-z)}$ .

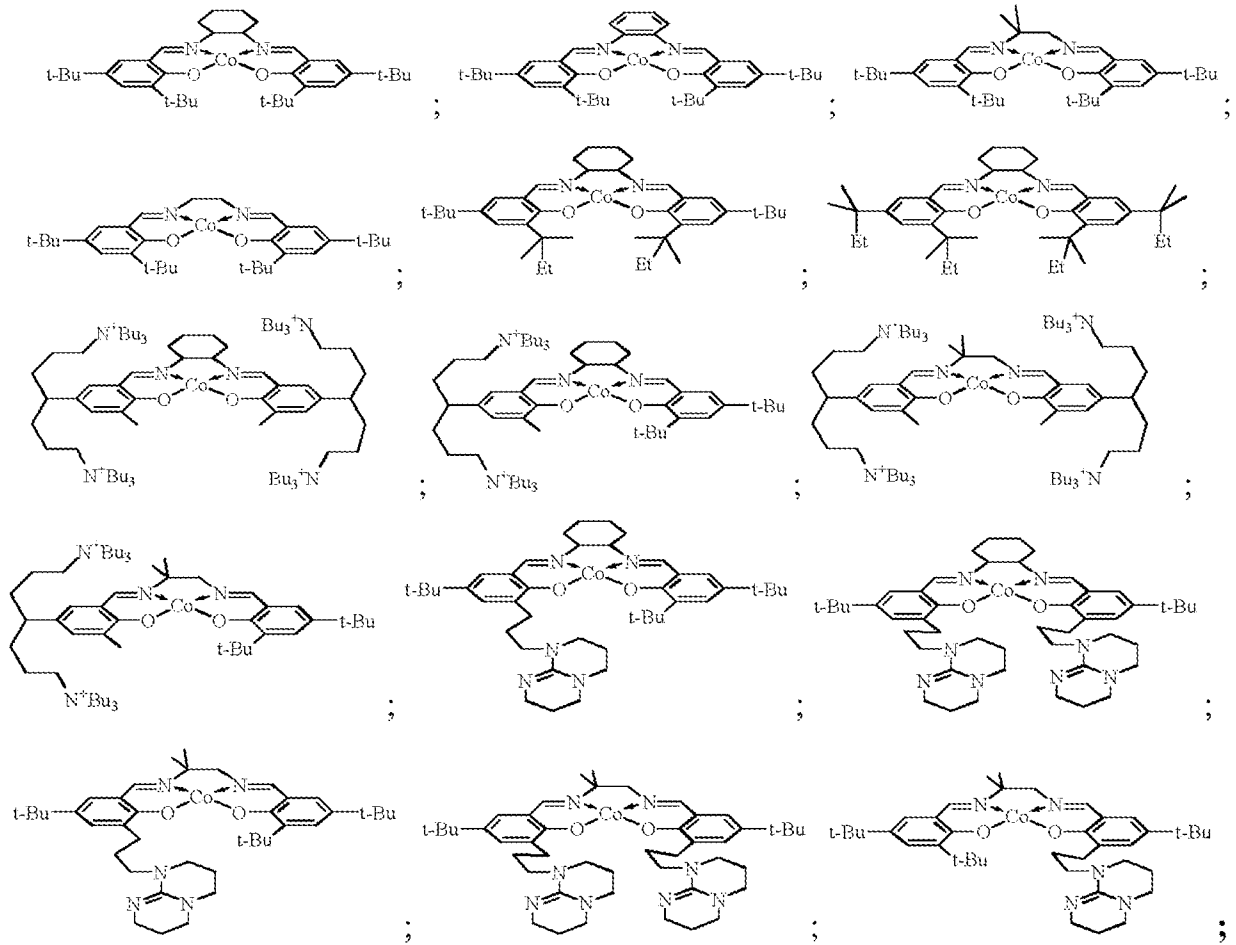
40 En ciertas realizaciones, en las que un complejo metálico tiene la fórmula IV,  $R^7$  se selecciona del grupo que consiste en -H; metilo; etilo; *n-propilo*; *i-propilo*; *n-butilo*; *sec-butilo*; *t-butilo*; isoamilo; *t-amilo*; *t-hexilo*; y tritilo; y  $R^5$  se selecciona del grupo que consiste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

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

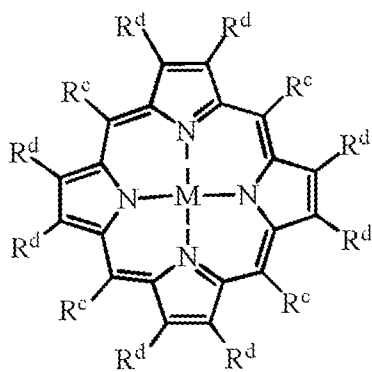
50 En ciertas realizaciones, en las que un complejo metálico tiene la fórmula V,  $R^4$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ , y  $R^7$  se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en: -H,  $-\text{Si}(\text{R}^{13})_3$ ;  $-\text{Si}[(\text{CH}_2)_k\text{R}^{21}]_z(\text{R}^{13})_{(3-z)}$ ; metilo, etilo, *n-propilo*, *i-propilo*, *n-butilo*, *sec-butilo*, *i-butilo*, isoamilo, *t-amilo*, *t-hexilo*, tritilo,  $-(\text{CH}_2)_p\text{CH}_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_p\text{R}^{22}]_z$  y  $-\text{Si}(\text{R}^{13})_{(3-z)}[(\text{CH}_2)_k\text{R}^{22}]_z$ .

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

En algunas realizaciones, un complejo metálico tiene una estructura  $L_p\text{-M}-(L_i)_n$ , en la que  $L_p\text{-M}$  se selecciona del grupo que consiste en:



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



**XLVIII,**

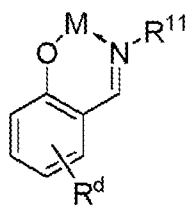
10 en la que:

$M$ ,  $L_i$ ,  $R^c$ , y  $R^d$  son como se define anteriormente y cualquier dos grupos  $R^c$  o  $R^d$  adyacentes se pueden tomar conjuntamente para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos con uno o más grupos  $R^{20}$ .

15 En ciertas realizaciones en las que el conjunto de ligandos permanentes comprende un anillo de porfirina,  $M$  es un átomo metálico seleccionado del grupo que consiste en: cobalto; cromo; aluminio; titanio; rutenio, y manganeso.

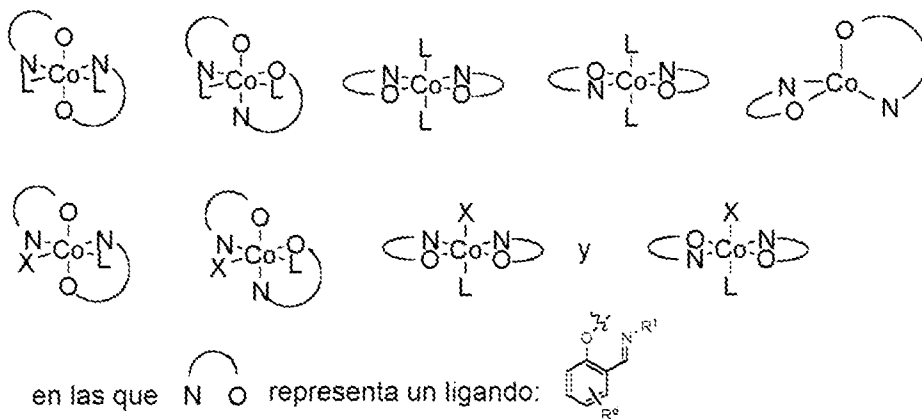
Como se advirtió anteriormente, en algunas realizaciones aquí, el conjunto de ligandos permanentes puede comprender una pluralidad de ligandos discretos. En ciertas realizaciones el conjunto de ligandos permanentes incluye

dos ligandos bidentados. En ciertas realizaciones, tales ligandos bidentados pueden tener la estructura



- 5 en la que  $R^d$  y  $R^{11}$  son como se define aquí anteriormente. Los complejos metálicos que tienen dos de tales ligandos pueden adoptar una de varias geometrías, y la presente descripción incluye complejos que tienen cualquiera de las geometrías posibles, así como mezclas de dos o más isómeros geométricos.

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



### 15 I.a.3 Ligandos iniciadores

Además de un átomo metálico y un conjunto de ligandos permanentes descritos aquí anteriormente, los complejos metálicos apropiados para los sistemas de polimerización descritos aquí incluyen opcionalmente uno o más ligandos iniciadores  $-L_i$ . En algunas realizaciones, estos ligandos actúan como iniciadores de polimerización y se convierten en una parte de una cadena de polímero en crecimiento. En ciertas realizaciones, hay un ligando iniciador presente (es decir,  $n = 1$ ). En otras realizaciones, hay dos ligandos iniciadores presentes (es decir,  $n = 2$ ). En ciertas realizaciones, puede estar ausente un ligando de iniciación (es decir,  $n = 0$ ). En ciertas realizaciones, se puede añadir un complejo metálico a una mezcla de reacción sin un ligando iniciador, pero puede formar una especie *in situ* que incluye uno o dos ligandos iniciadores. En ciertas realizaciones, un ligando iniciador contiene un grupo hidroxilo enmascarado.

En ciertas realizaciones,  $-L_i$  es cualquier anión. En ciertas realizaciones,  $-L_i$  es un nucleófilo. En algunas realizaciones, los ligandos de iniciación  $-L_i$  son nucleófilos capaces de abrir un anillo de un epóxido. En algunas realizaciones, un iniciador de polimerización  $L_i$  se selecciona del grupo que consiste en: azida, haluros, alquilsulfonatos, carboxilatos, alcóxidos y fenolatos.

En algunas realizaciones, los ligandos de iniciación incluyen, pero no están limitados a,  $-OR^x$ ,  $-SR^x$ ,  $-OC(O)R^x$ ,  $-OC(O)OR^x$ ,  $-OC(O)N(R^x)_2$ ,  $-NR^x C(O)R^x$ ,  $-CN$ , halo (por ejemplo,  $-Br$ ,  $-I$ ,  $-Cl$ ),  $-N_3$ , y  $-OSO_2R^x$  en las que cada  $R^x$  se selecciona independientemente de entre hidrógeno, alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido y en las que dos grupos  $R^x$  se pueden tomar conjuntamente para formar un anillo opcionalmente sustituido que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos adicionales.

En algunas realizaciones, los complejos metálicos  $L_p-M-(L_i)_n$ , incluyen uno o más ligandos de iniciación  $-L_i$  caracterizados porque cada ligando es capaz de iniciar dos o más cadenas de polímero. En algunas realizaciones, el ligando iniciador es cualquiera de las moléculas descritas anteriormente como apropiadas como agentes de transferencia de cadena. En ciertas realizaciones, un ligando iniciador es un anión derivado de cualquiera de los agentes de transferencia de cadena descritos aquí anteriormente.

5 En algunas realizaciones, los sistemas de polimerización descritos aquí incluyen además por lo menos un cocatalizador. En algunas realizaciones, un cocatalizador se selecciona del grupo que consiste en: aminas, guanidinas, amidinas, fosfinas, heterociclos que contienen nitrógeno, sales de amonio, sales de fosfonio, sales de arsonio, sales de amonio de bisfosfina y una combinación de dos cualquiera o más de los anteriores. En ciertas realizaciones, un cocatalizador está unido covalentemente al conjunto de ligandos permanentes del complejo metálico.

10 En ciertas realizaciones, los sistemas de polimerización comprenden un catalizador y un cocatalizador de tal manera que el ligando iniciador en el complejo metálico y un anión presente para equilibrar la carga de un cocatalizador catiónico son la misma molécula.

15 En realizaciones en las que el cocatalizador es una sal de "onio", necesariamente hay un anión presente para equilibrar la carga de la sal. En ciertas realizaciones, este es cualquier anión. En ciertas realizaciones, el anión es un nucleófilo. En algunas realizaciones, el anión es un nucleófilo capaz de abrir un anillo de un epóxido. En algunas realizaciones, el anión se selecciona del grupo que consiste en: azida, haluros, alquilsulfonatos, carboxilatos, alcóxidos y fenolatos. En ciertas realizaciones, un anión cocatalizador contiene un grupo hidroxilo enmascarado.

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

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

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

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

40 En ciertas realizaciones, un anión cocatalizador es  $-OR^x$ , en la que  $R^x$  se selecciona de alifático opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido.

45 Por ejemplo, en ciertas realizaciones, un anión cocatalizador es  $-OR^x$ , en la que  $R^x$  es arilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, un anión cocatalizador es  $-OR^x$ , en la que  $R^x$  es fenilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, un anión cocatalizador es  $-OC_6H_5$  o  $-OC_6H_2(2,4-NO_2)$ .

En ciertas realizaciones, un anión cocatalizador es halo. En ciertas realizaciones, un anión cocatalizador es  $-Br$ . En ciertas realizaciones, un anión cocatalizador es  $-Cl$ . En ciertas realizaciones, un anión cocatalizador es  $-I$ .

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

55 En ciertas realizaciones, los sistemas de polimerización descritos aquí incluyen un cocatalizador catiónico que tiene un contraión caracterizado por el hecho de que el contraión es capaz de iniciar la polimerización en dos o más sitios. En algunas realizaciones, un contraión es cualquiera de las moléculas descritas anteriormente que son apropiadas como ligandos ( $L_i$ ) iniciadores. En ciertas realizaciones, un anión se deriva de cualquiera de los agentes de transferencia de cadena descritos aquí anteriormente.

#### 60 Ic. Estequiometría de los sistemas de polimerización

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

mientras se consigue el policarbonato polioli de peso molecular deseado.

En algunas realizaciones, un complejo metálico y un agente de transferencia de cadena están presentes en una relación molar mayor que 1:10. En algunas realizaciones, un complejo metálico y un agente de transferencia de cadena están presentes en una relación molar mayor que 1:100. En algunas realizaciones, un complejo metálico y un agente de transferencia de cadena están presentes en una relación molar mayor que 1:1000. En algunas realizaciones, un complejo metálico y un agente de transferencia de cadena están presentes en una relación molar que varía de alrededor de 1:10 a alrededor de 1:1000. En algunas realizaciones, un complejo metálico y un agente de transferencia de cadena están presentes en una relación molar que varía de alrededor de 1:10 a alrededor de 1:10000. En ciertas realizaciones, la relación está entre alrededor de 1:1000 y alrededor de 1:5000. En ciertas realizaciones, la relación está entre alrededor de 1:1000 y alrededor de 1:3000. En ciertas realizaciones, la relación está entre alrededor de 1:1000 y alrededor de 1:2000. En ciertas realizaciones, la relación está entre alrededor de 1:2000 y alrededor de 1:4000. En ciertas realizaciones, la relación está entre alrededor de 1:50 y alrededor de 1:5000. En ciertas realizaciones, la relación está entre alrededor de 1:50 y alrededor de 1:1000. En ciertas realizaciones, la relación está entre alrededor de 1:50 y alrededor de 1:500. En ciertas realizaciones, la relación está entre alrededor de 1:20 y alrededor de 1:500. En ciertas realizaciones, la relación está entre alrededor de 1:50 y alrededor de 1:250. En ciertas realizaciones, la relación está entre alrededor de 1:20 y alrededor de 1:100. En ciertas realizaciones, la relación está entre alrededor de 1:100 y alrededor de 1:250. En algunas realizaciones, un complejo metálico y un agente de transferencia de cadena están presentes en una relación molar de menos de 1:1000.

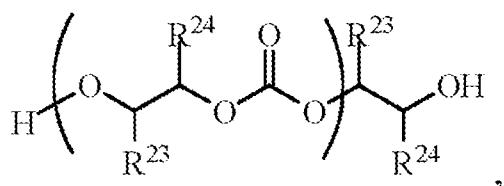
En algunas realizaciones, un complejo metálico y un cocatalizador están presentes en una relación molar que varía de alrededor de 0,1:1 a alrededor de 1:10. En ciertas realizaciones, la relación es de alrededor de 0,5:1 a alrededor de 5:1. En otras realizaciones, la relación es de alrededor de 1:1 a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

Es generalmente deseable mantener la concentración de un complejo metálico en una polimerización a un nivel bajo en relación con el epóxido. En ciertas realizaciones, la relación molar de complejo metálico a epóxido varía de alrededor de 1:100 a alrededor de 1:1.000.000. En ciertas realizaciones, la relación varía de alrededor de 1:5000 a alrededor de 1:500000. En algunas realizaciones, la relación varía de alrededor de 1:10000 a alrededor de 1:200000. En otras realizaciones, la relación varía de alrededor de 1:20000 a alrededor de 1:100000.

## II. Composiciones de policarbonato polioli

Como se describe anteriormente, no ha habido métodos disponibles hasta ahora para producir resinas de policarbonato polioli alifático que combinen las características del alto contenido de uniones carbonato, un alto porcentaje de grupos terminales hidroxilo y bajo peso molecular (por ejemplo, menos de alrededor de 20 kg/mol), y en los que sustancialmente todas las cadenas de policarbonato que tienen grupos terminales hidroxilo no tienen agente de transferencia de cadena incorporado. Estos nuevos materiales se describen aquí.

En ciertas realizaciones, tales materiales se ajustan a una estructura:



en la que cada uno de  $R^{23}$ , y  $R^{24}$  se selecciona independientemente del grupo que consiste en: -H; y un grupo opcionalmente sustituido seleccionado de alifático de  $C_{1-30}$ , arilo de  $C_{6-14}$ ; heterociclo de 3 a 12 miembros, y heteroarilo de 5 a 12 miembros, en la que dos o más cualesquiera de  $R^{23}$  y  $R^{24}$  se pueden tomar conjuntamente con los átomos que intervienen para formar uno o más anillos de 3 a 12 miembros, que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos.

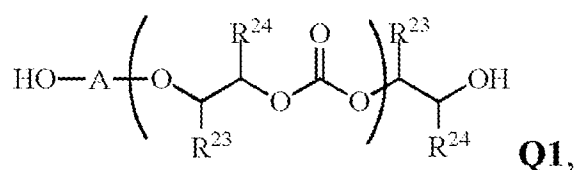
Tal como se usa aquí, la expresión "sustancialmente todo" quiere decir casi todo, o todo hasta un punto medible. En algunas realizaciones, "sustancialmente todo" se refiere a por lo menos 95 %, por lo menos 96 %, por lo menos 97 %, por lo menos 98 %, por lo menos 99 %, o por lo menos 99,9 %.

En algunas realizaciones, se describen aquí copolímeros de  $CO_2$  y epóxido con un peso molecular promedio en número entre alrededor de 400 y alrededor de 20000 caracterizado por el hecho de que las cadenas poliméricas tienen un contenido de carbonato de >90 %, y por lo menos el 90 % de los grupos terminales son grupos hidroxilo, y en el que sustancialmente todas las cadenas de policarbonato que tienen grupos terminales hidroxilo no tienen incorporado

agente de transferencia de cadena. En algunas realizaciones, por lo menos el 95 % de los grupos terminales del policarbonato polioliol son grupos OH. En algunas realizaciones, por lo menos el 97 % de los grupos terminales del policarbonato polioliol son grupos OH. En algunas realizaciones, por lo menos el 98 % de los grupos terminales del policarbonato polioliol son grupos OH. En algunas realizaciones, por lo menos el 99 % de los grupos terminales del policarbonato polioliol son grupos OH.

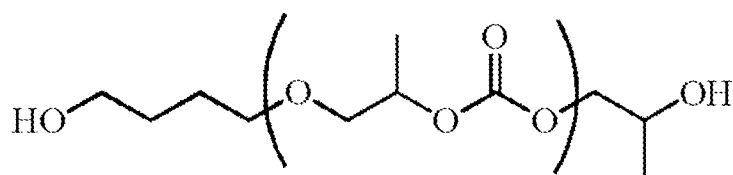
En ciertas realizaciones, se describen aquí nuevas composiciones de materia que comprende cadenas de policarbonato alifático terminado en hidroxilo con un fragmento unido a un extremo del carbonato en el que el fragmento también comprende un grupo hidroxilo.

En ciertas realizaciones, tales materiales se ajustan a una estructura Q1:



en la que cada uno de -A-, R<sup>23</sup>, y R<sup>24</sup> es como se define anteriormente y en las presentes clases y subclases.

Por ejemplo, si un polímero descrito aquí se preparara por copolimerización de óxido de propileno y CO<sub>2</sub> con 1,4-butanodiol mono-OH protegido como agente de transferencia de cadena, entonces, para el polímero resultante de fórmula Q1, R<sup>23</sup> sería -H, R<sup>24</sup> sería -CH<sub>3</sub>, (o viceversa), -A- sería -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, y el polímero tendría la estructura:



Los otros polímeros incluidos en la presente descripción se pueden comprender considerando los materiales análogos que son el resultado de la copolimerización de uno cualquiera o más de los epóxidos descritos aquí con CO<sub>2</sub> en presencia de los agentes de transferencia de cadena Y-A-(Y)<sub>n</sub> descritos anteriormente. La presente descripción contempla todas estas combinaciones y variaciones individualmente y en combinación.

En ciertas realizaciones, el contenido de uniones carbonato de las cadenas de policarbonato de los copolímeros de epóxido y CO<sub>2</sub> es por lo menos 90 %. En algunas realizaciones, más del 92 % de las uniones son uniones carbonato. En ciertas realizaciones, por lo menos el 95 % de las uniones son uniones carbonato. En ciertas realizaciones, por lo menos el 97 % de las uniones son uniones carbonato. En algunas realizaciones, más del 98 % de las uniones son uniones carbonato. En algunas realizaciones, esencialmente todas las uniones son uniones carbonato (es decir, hay esencialmente solo uniones carbonato detectables por métodos típicos, como la espectroscopía de RMN de <sup>1</sup>H o <sup>13</sup>C).

En ciertas realizaciones, el contenido de uniones éter de las cadenas de policarbonato de los copolímeros de epóxido y CO<sub>2</sub> es inferior al 10 %. En algunas realizaciones, menos del 8 % de las uniones son uniones éter. En ciertas realizaciones, menos del 5 % de las uniones son uniones éter. En ciertas realizaciones, no más del 3 % de las uniones son uniones éter. En algunas realizaciones, menos del 2 % de las uniones son uniones éter. En algunas realizaciones, menos del 1 % de las uniones son uniones éter. En algunas realizaciones, esencialmente ninguna de las uniones es una unión éter (es decir, no hay esencialmente enlaces éter detectables por métodos típicos tales como espectroscopía de RMN de <sup>1</sup>H o <sup>13</sup>C).

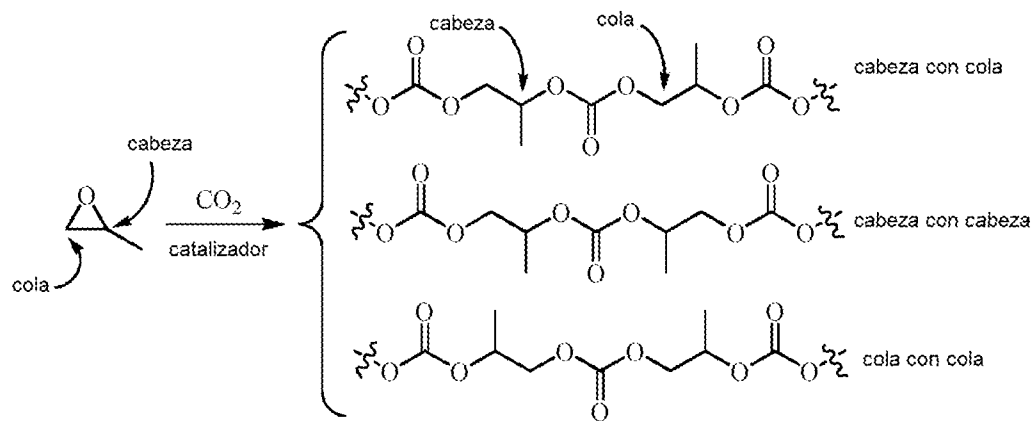
En algunas realizaciones, los copolímeros de CO<sub>2</sub> y epóxido tienen pesos moleculares promedio en número que varían de alrededor de 400 a alrededor de 400000 g/mol. En algunas realizaciones, los copolímeros de CO<sub>2</sub> y epóxido tienen pesos moleculares promedio en número que varían de alrededor de 300 a alrededor de 20000 g/mol. En algunas realizaciones, los copolímeros de CO<sub>2</sub> y epóxido tienen pesos moleculares promedio en número que varían de alrededor de 400 a alrededor de 20000 g/mol. En algunas realizaciones, los copolímeros tienen un Mn entre alrededor de 500 y alrededor de 15000 g/mol. En algunas realizaciones, los copolímeros tienen un Mn entre alrededor de 500 y alrededor de 5000 g/mol. En algunas realizaciones, los copolímeros tienen un Mn entre alrededor de 500 y alrededor de 1500 g/mol. En otras realizaciones, los copolímeros tienen un Mn entre alrededor de 800 y alrededor de 4000 g/mol. En otras realizaciones, los copolímeros tienen un Mn entre alrededor de 800 y alrededor de 5000 g/mol. En algunas realizaciones, los copolímeros tienen un Mn entre alrededor de 1000 y alrededor de 3000 g/mol. En algunas

realizaciones, los copolímeros tienen un Mn de alrededor de 700 g/mol. En algunas realizaciones, los copolímeros tienen un Mn de alrededor de 1000 g/mol. En algunas realizaciones, los copolímeros tienen un Mn de alrededor de 2000 g/mol. En algunas realizaciones, los copolímeros tienen un Mn de alrededor de 3000 g/mol. En algunas realizaciones, los copolímeros tienen un Mn de alrededor de 4000 g/mol. En algunas realizaciones, los copolímeros tienen un Mn de alrededor de 5000 g/mol. En algunas realizaciones, los copolímeros tienen un Mn de alrededor de 6000 g/mol. En algunas realizaciones, los copolímeros tienen un Mn de alrededor de 7000 g/mol. En algunas realizaciones, los copolímeros tienen un Mn de alrededor de 8000 g/mol. En ciertas realizaciones, los copolímeros de CO<sub>2</sub> y epóxido tienen de alrededor de 10 a alrededor de 200 unidades repetidas. En otras realizaciones, los copolímeros tienen de alrededor de 20 a alrededor de 100 unidades repetidas.

En algunas realizaciones, los copolímeros de epóxido y CO<sub>2</sub> se forman a partir de CO<sub>2</sub> y un tipo de epóxido. En otras realizaciones, los copolímeros incorporan dos o más tipos de epóxido. En algunas realizaciones, los copolímeros incorporan predominantemente un epóxido con cantidades menores de uno o más epóxidos adicionales. En ciertas realizaciones en las que están presentes dos o más epóxidos, el copolímero es aleatorio con respecto a la posición de los restos de epóxido dentro de la cadena. En otras realizaciones en las que están presentes dos o más epóxidos, el copolímero es un copolímero cónico con respecto a la incorporación de diferentes epóxidos. En algunas realizaciones en las que están presentes dos o más epóxidos, el copolímero es un copolímero de bloques con respecto a la incorporación de diferentes epóxidos.

En ciertas realizaciones, los policarbonato polioles de la presente descripción se caracterizan además por el hecho de que tienen una polidispersidad estrecha. En ciertas realizaciones, el PDI de las composiciones poliméricas proporcionadas es menor de 2. En algunas realizaciones, el PDI es menor de 1,6. En algunas realizaciones, el PDI es menor de 1,5. En otras realizaciones, el PDI es menor de alrededor de 1,4. En ciertas realizaciones, el PDI es menor que alrededor de 1,2. En otras realizaciones, el PDI es menor que alrededor de 1,1. En ciertas realizaciones, las composiciones de policarbonato polioliol se caracterizan adicionalmente por el hecho de que tienen una distribución de peso molecular unimodal.

En ciertas realizaciones, los policarbonato polioles de la presente descripción contienen unidades repetidas derivadas de epóxidos que no son simétricas en C<sub>2</sub>. En estos casos, el epóxido se puede incorporar a la cadena de polímero en crecimiento en una de varias orientaciones. La regioquímica del encadenamiento de monómeros adyacentes en tales casos se caracteriza por la relación de cabeza con cola de la composición. Tal como se usa aquí el término "cabeza con cola" se refiere a la regioquímica del encadenamiento de un epóxido sustituido en la cadena de polímero como se muestra en la figura a continuación para el óxido de propileno:



En ciertas realizaciones, la descripción incluye composiciones de policarbonato polioliol caracterizadas por el hecho de que, en promedio, más de alrededor del 80 % de las uniones entre unidades monoméricas de epóxido adyacentes son uniones de cabeza con cola. En ciertas realizaciones, en promedio, más del 85 % de las uniones entre unidades de monómero de epóxido adyacentes son uniones de cabeza con cola. En ciertas realizaciones, en promedio, más del 90 % de las uniones entre unidades de monómero de epóxido adyacentes son uniones de cabeza con cola. En ciertas realizaciones, más del 95 % de las uniones entre unidades monoméricas de epóxido adyacentes son uniones de cabeza con cola. En ciertas realizaciones, más del 99 % de las uniones entre unidades monoméricas de epóxido adyacentes son uniones de cabeza con cola.

En ciertas realizaciones, los policarbonato polioles de la presente descripción contienen unidades de repetición derivadas de epóxidos que contienen un centro quiral. En estos casos, el epóxido se puede incorporar a la cadena polimérica en crecimiento en orientaciones definidas en relación con las unidades monoméricas adyacentes. En algunos ejemplos, los estereocentros adyacentes están dispuestos aleatoriamente dentro de las cadenas poliméricas. En ciertas realizaciones, los policarbonato polioles de la presente descripción son atácticos. En otras realizaciones,



En otras realizaciones, los policarbonato polioles de la presente descripción comprenden poli(carbonato de propileno). En otras realizaciones, los policarbonato polioles de la presente descripción comprenden poli(carbonato de ciclohexeno). En otras realizaciones, los policarbonato polioles de la presente descripción comprenden poli(carbonato de epíclorhidrina). En ciertas realizaciones, los policarbonato polioles de la presente descripción incorporan un éter glicídico o éster glicídico. En ciertas realizaciones, los policarbonato polioles de la presente descripción incorporan éter fenilglicídico. En ciertas realizaciones, los policarbonato polioles de la presente descripción incorporan éter *t*-butilglicídico.

En ciertas realizaciones, los epóxidos se derivan de materiales de origen natural tales como resinas o aceites epoxidizados. Los ejemplos de tales epóxidos incluyen, pero no están limitados a: aceite de soja epoxidizado; aceite de linaza epoxidizado; sojato de octilo epoxidizado; PGDO epoxidizado; sojato de epoxi metilo; sojato de epoxi butilo; sojato de octilo epoxidizado; linazato de epoxi metilo; linazato de epoxi butilo; y linazato de epoxi octilo. Estos y otros materiales similares están disponibles comercialmente en Arkema Inc. con el nombre comercial Vikoflex®. Los ejemplos de tales materiales de Vikoflex® disponibles comercialmente incluyen el aceite de soja epoxidizado Vikoflex 7170, la linaza epoxidizada Vikoflex 7190, el sojato de octilo epoxidizado Vikoflex 4050, PGDO epoxidizado Vikoflex 5075, sojato de metilo epoxi Vikoflex 7010, sojato de butilo epoxi Vikoflex 7040, sojato de octilo epoxidizado Vikoflex 7080, linazato de metilo epoxi Vikoflex 9010, linazato de butilo epoxi Vikoflex 9040, y linazato de octilo epoxi Vikoflex 9080. En ciertas realizaciones, los policarbonato polioles de la presente descripción incorporan ácidosgrasos epoxidizados.

En ciertas realizaciones, los epóxidos se derivan de alfa-olefinas. Los ejemplos de tales epóxidos incluyen, pero no están limitados a los derivados de alfa-olefina de C<sub>10</sub>, alfa-olefina de C<sub>12</sub>, alfa-olefina de C<sub>14</sub>, alfa-olefina de C<sub>16</sub>, alfaolefina de C<sub>18</sub>, alfa-olefina de C<sub>20</sub>-C<sub>24</sub>, alfa-olefina de C<sub>24</sub>-C<sub>28</sub> y alfa-olefinas de C<sub>30+</sub>. Estos y materiales similares están disponibles comercialmente en Arkema Inc. con el nombre comercial Vikolox®. En ciertas realizaciones, las mezclas de epóxidos que incluyen alfa-olefinas también incluyen otros monómeros de epóxido más simples que incluyen, pero no están limitados a: óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de hexeno, óxido de ciclopenteno y óxido de ciclohexeno.

En algunas realizaciones, los policarbonato polioles de la presente descripción comprenden poli(propileno-cocarbonato de etileno). En ciertas realizaciones, los policarbonato polioles de la presente descripción comprenden poli(carbonato de propileno) que incorpora de alrededor de 0,1 a alrededor de 10 % de un epóxido de C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>. En ciertas realizaciones, los policarbonato polioles de la presente descripción comprenden poli(carbonato de propileno) que incorpora de alrededor de 0,1 a alrededor de 10 % de un éter glicídico. En ciertas realizaciones, los policarbonato polioles de la presente descripción comprenden poli(carbonato de propileno) que incorpora de alrededor de 0,1 a alrededor de 10 % de un éster glicídico. En ciertas realizaciones, los policarbonato polioles de la presente descripción comprenden poli(carbonato de etileno) que incorpora de alrededor de 0,1 a alrededor de 10 % de un éter glicídico. En ciertas realizaciones, los policarbonato polioles de la presente descripción comprenden poli(carbonato de etileno) que incorpora de alrededor de 0,1 a alrededor de 10 % de un éster glicídico. En ciertas realizaciones, los policarbonato polioles de la presente descripción comprenden poli(carbonato de etileno) que incorpora de alrededor de 0,1 a alrededor de 10 % de un epóxido de C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>.

En ciertas realizaciones, los monómeros de epóxido incorporados en policarbonato polioles de la presente descripción incluyen epóxidos derivados de materiales de origen natural tales como resinas o aceites epoxidizados. En ciertas realizaciones, los policarbonato polioles incorporan epóxidos derivados de alfa-olefinas.

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

### III. Métodos para preparar policarbonato polioles

La presente invención incluye métodos para producir policarbonato polioles.

El método se define en las reivindicaciones.

#### III.a. Epóxidos

En algunas realizaciones, los monómeros de epóxido proporcionados en la etapa (a) incluyen cualquiera de los epóxidos descritos aquí anteriormente con respecto a las composiciones poliméricas de materia.

#### III.b. Agentes de transferencia de cadena

En ciertas realizaciones, un agente de transferencia de cadena proporcionado en el sistema de polimerización de la etapa (a) del método anterior es cualquiera de los agentes de transferencia de cadena descritos aquí anteriormente o mezclas de dos o más de estos.

## III.b.1. Retirada de grupos hidroxilo enmascarados

Como se describe anteriormente, en ciertas realizaciones, los grupos hidroxilo enmascarados son grupos hidroxilo protegido. Las químicas de desprotección para grupos protectores son conocidas en la técnica y son familiares para la persona experta. Sin desear estar vinculados a ninguna teoría en particular, se cree que condiciones particulares de desprotección son ventajosas en el contexto de los policarbonatos, por ejemplo, condiciones térmicas, de hidrogenación, ácidas o una combinación de las mismas. En algunas realizaciones, la persona experta seleccionará un grupo protector apropiado de tal manera que se pueda lograr la desprotección manteniendo la integridad del polímero de policarbonato.

En algunas realizaciones, un grupo protector se retira en condiciones ácidas. En algunas realizaciones, las condiciones ácidas son acuosas. En algunas realizaciones, las condiciones ácidas son no acuosas. En algunas realizaciones, las condiciones ácidas comprenden un ácido inorgánico, un ácido orgánico y/o un ácido de Lewis. En algunas realizaciones, las condiciones ácidas comprenden calor.

En algunas realizaciones, un grupo protector se retira en condiciones térmicas. En algunas realizaciones, las condiciones térmicas comprenden calentar hasta la temperatura de reflujo del disolvente. En algunas realizaciones, las condiciones térmicas comprenden calentar a 50°C o más. En algunas realizaciones, las condiciones térmicas comprenden calentar a 75°C o más. En algunas realizaciones, las condiciones térmicas comprenden calentar a 100°C o más. En algunas realizaciones, las condiciones térmicas comprenden calentar a 150°C o más.

En algunas realizaciones, un grupo protector se retira en condiciones de hidrogenación, en algunas realizaciones, las condiciones de hidrogenación comprenden hidrógeno gaseoso y níquel Raney. En algunas realizaciones, las condiciones de hidrogenación comprenden hidrógeno gaseoso y platino. En algunas realizaciones, las condiciones de hidrogenación comprenden hidrógeno gaseoso y paladio. En algunas realizaciones, las condiciones de hidrogenación comprenden hidrógeno gaseoso y catalizador Lindlar. En algunas realizaciones, las condiciones de hidrogenación comprenden hidrógeno gaseoso y rodio. En algunas realizaciones, las condiciones de hidrogenación comprenden calor. En algunas realizaciones, las condiciones de hidrogenación comprenden pH ácido. En algunas realizaciones, las condiciones de hidrogenación comprenden hidracina.

En algunas realizaciones, las condiciones descritas anteriormente para retirar un grupo protector son útiles para exponer un grupo hidroxilo latente. En otras realizaciones, un grupo hidroxilo latente se expone no retirando lo que se consideraría un grupo protector tradicional, sino más bien convirtiendo un grupo funcional en un grupo hidroxilo. Tales conversiones a grupos hidroxilo son conocidas en la técnica, y cualquier técnica disponible conocida en la técnica se puede aplicar a grupos hidroxilo latentes. Véase, por ejemplo, March, *supra*.

En ciertas realizaciones, se crea un grupo hidroxilo latente por hidrólisis de un haluro de alquilo, un éster carboxílico, un éster inorgánico, un ortoéster o un éster sulfónico. En ciertas realizaciones, se crea un grupo hidroxilo latente mediante la reducción de un grupo éster carboxílico, usando hidruro de litio y aluminio u otro agente reductor apropiado (véase March, *supra*). En algunas realizaciones, un grupo hidroxilo latente se crea por oxidación de un alqueno o borano (véase March, *supra*).

## III.c. Catalizadores de polimerización

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

## III.d. Cocatalizadores

En algunas realizaciones, los métodos de la presente invención incluyen el uso de por lo menos un cocatalizador. En algunas realizaciones, un cocatalizador está presente en la etapa (b). En ciertas realizaciones, un cocatalizador es una o más de las especies cocatalíticas descritas anteriormente en la descripción de los sistemas de polimerización de la presente descripción.

## III.e. Condiciones de reacción

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

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

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

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

10 En ciertas otras realizaciones, los disolventes apropiados incluyen, pero no están limitados a: acetato de metilo, acetato de etilo, acetona, metiletilcetona, óxido de propileno, tetrahidrofurano, monoglimala, triglimala, propionitrilo, 1-nitropropano, ciclohexanona.

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

20 En ciertas realizaciones, el CO<sub>2</sub> está presente a una presión de entre alrededor de 30 psi (0,2 MPa) y alrededor de 800 psi. En ciertas realizaciones, el CO<sub>2</sub> está presente a una presión de entre alrededor de 30 psi y alrededor de 500 psi. En ciertas realizaciones, el CO<sub>2</sub> está presente a una presión de entre alrededor de 30 psi y alrededor de 400 psi. En ciertas realizaciones, el CO<sub>2</sub> está presente a una presión de entre alrededor de 30 psi y alrededor de 300 psi. En ciertas realizaciones, el CO<sub>2</sub> está presente a una presión de entre alrededor de 30 psi y alrededor de 200 psi. En ciertas realizaciones, el CO<sub>2</sub> está presente a una presión de entre alrededor de 30 psi y alrededor de 100 psi. En ciertas realizaciones, el CO<sub>2</sub> está presente a una presión de entre alrededor de 30 psi y alrededor de 80 psi. En ciertas realizaciones, el CO<sub>2</sub> está presente a una presión de alrededor de 30 psi. En ciertas realizaciones, el CO<sub>2</sub> está presente a una presión de alrededor de 50 psi. En ciertas realizaciones, el CO<sub>2</sub> está presente a una presión de alrededor de 100 psi. En ciertas realizaciones, el CO<sub>2</sub> es supercrítico.

35 En ciertas realizaciones de los métodos anteriores, la reacción se realiza a una temperatura de entre alrededor de 0°C y alrededor de 150°C. En ciertas realizaciones, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de entre alrededor de 23°C y alrededor de 100°C. En ciertas realizaciones, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de entre alrededor de 23°C y alrededor de 80°C. En ciertas realizaciones, la reacción se realizará a una temperatura de entre alrededor de 23°C y alrededor de 50°C.

40 En ciertas realizaciones, una etapa de polimerización de cualquiera de los métodos anteriores produce carbonato cíclico como un subproducto en cantidades de menos de alrededor del 20 %. En ciertas realizaciones, el carbonato cíclico se produce como un subproducto en cantidades de menos de alrededor del 15 %. En ciertas realizaciones, el carbonato cíclico se produce como un subproducto en cantidades de menos de alrededor del 10 %. En ciertas realizaciones, el carbonato cíclico se produce como un subproducto en cantidades de menos de alrededor del 5 %. En ciertas realizaciones, el carbonato cíclico se produce como un subproducto en cantidades de menos de alrededor del 1 %. En ciertas realizaciones, la reacción no produce ningún subproducto detectable (por ejemplo, detectable mediante <sup>1</sup>H-RMN y/o cromatografía de líquidos (LC)).

50 En ciertas realizaciones, el tiempo de polimerización está entre alrededor de 30 minutos y alrededor de 48 horas. En algunas realizaciones, la reacción se deja procesar durante menos de 24 horas. En algunas realizaciones, se permite que la reacción progrese durante menos de 12 horas. En algunas realizaciones, se permite que la reacción avance durante entre alrededor de 4 y alrededor de 12 horas.

55 En ciertas realizaciones, se permite que una reacción de polimerización avance hasta que el peso molecular promedio en número de los polímeros formados sea el de los pesos moleculares medios descritos aquí para composiciones de policarbonato polioli.

60 En ciertas realizaciones, los métodos proporcionados incluyen además la etapa de muestrear la reacción y determinar el peso molecular del polímero en un momento dado. En ciertas realizaciones, este muestreo y la determinación del peso molecular se realizan en dos o más intervalos de tiempo. En ciertas realizaciones, se construye una gráfica de la ganancia de peso molecular a lo largo del tiempo y el método incluye además la etapa de determinar a partir de esta gráfica el tiempo en el que estará presente un polímero de peso molecular deseado. En ciertas realizaciones, el tiempo en el que se termina la polimerización se determina mediante este método.

65 En ciertas realizaciones, una reacción de polimerización avanza hasta que se consume entre alrededor del 20 % y alrededor del 100 % del epóxido proporcionado. En ciertas realizaciones, la conversión está entre alrededor del 40 % y alrededor del 90 %. En ciertas realizaciones, la conversión es por lo menos 50 %. En otras realizaciones, la conversión es por lo menos 60 %, por lo menos 80 % o por lo menos 85 %. En ciertas realizaciones, por lo menos el

80 % del epóxido proporcionado se convierte en polímero.

#### IV. Polímeros superiores

5 La presente descripción incluye polímeros superiores derivados de los policarbonato polioles descritos aquí anteriormente. En ciertas realizaciones, tales polímeros superiores se forman haciendo reaccionar los polioles con agentes de reticulación apropiados. En el documento WO 2011/163250 se describen ejemplos de polímeros superiores que se pueden preparar usando los polioles de la presente descripción, así como reactivos, condiciones, métodos de procesamiento y formulaciones apropiados.

10 En ciertas realizaciones, los reticuladores que incluyen grupos funcionales reactivos frente a grupos hidroxilo se seleccionan, por ejemplo, de grupos epoxi e isocianato. En ciertas realizaciones, tales agentes de reticulación son poliisocianatos.

15 En algunas realizaciones, un isocianato difuncional o de funcionalidad superior se selecciona de diisocianatos, los biurets y cianuratos de diisocianatos, y los aductos de diisocianatos con polioles. Los diisocianatos apropiados tienen generalmente de 4 a 22 átomos de carbono. Los diisocianatos se seleccionan típicamente de entre diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, por ejemplo 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1,2-, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 2,4- y 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano, 4,4'-bis(isocianatociclohexil)metano, isofoconadiisocianato (=1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano), diisocianato de 2,4- y 2,6-tolileno, diisocianato de tetrametileno-p-xilileno (=1,4-bis(2-isocianatoprop-2-il)benceno), 4,4'-diisocianatodifenilmetano, preferentemente 1,6-diisocianatohexano diisocianatohexano e isofocon diisocianato, y mezclas de los mismos.

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

30 En algunas realizaciones, un poliisocianato usado puede ser, por ejemplo, un poliisocianato aromático tal como diisocianato de tolileno, diisocianato de difenilmetano o isocianato de polimetilfenileno, un poliisocianato alifático tal como diisocianato de hexametileno, diisocianato de xilileno, diisocianato de dicitclohexilmetano, diisocianato de lisina o diisocianato de tetrametilxilileno, un poliisocianato alicíclico tal como diisocianato de isofocon, o un producto modificado de los mismos.

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

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

45 Un prepolímero terminado en grupo isocianato de la presente descripción se puede usar para usos conocidos en la técnica y familiares para la persona experta. En algunas realizaciones, se puede usar para una composición curable por humedad que se cura mediante una reacción con humedad en aire, una composición curable en dos partes para reaccionar con un agente de curado tal como una poliamina, un polioliol o un polioliol de bajo peso molecular, un elastómero de poliuretano de moldeo, u otras aplicaciones.

50 También se describe aquí una resina de poliuretano obtenida haciendo reaccionar la composición de polioliol anterior con un poliisocianato. Tal resina de poliuretano se puede producir mediante un método conocido, y se puede usar opcionalmente un agente de curado tal como una poliamina o un polioliol de bajo peso molecular, o el catalizador que forma uretano mencionado anteriormente.

55 En la producción de poliuretanos, los polioles de la descripción se pueden hacer reaccionar con los poliisocianatos usando técnicas convencionales que se han descrito completamente en la técnica anterior. Dependiendo de si el producto va a ser un elastómero homogéneo o microcelular, una espuma flexible o rígida, un adhesivo, revestimiento u otra forma, la mezcla de reacción puede contener otros aditivos convencionales, tales como los alargadores de cadena, por ejemplo 1,4-butanodiol o hidracina, catalizadores, por ejemplo, aminas terciarias o compuestos de estaño, tensioactivos, por ejemplo, copolímeros de siloxano-oxialquileno, agentes de expansión, por ejemplo, agua y

triclorofluorometano, agentes de reticulación, por ejemplo, trietanolamina, cargas, pigmentos, ignífugos y similares.

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

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

Se usa generalmente un reticulante en una cantidad que corresponde a una relación de equivalentes de NCO:OH de 0,5 a 2, preferentemente de 0,75 a 1,5 y lo más preferentemente de 0,8 a 1,2.

15 Los agentes de reticulación apropiados también son compuestos epoxi que tienen por lo menos dos grupos epóxido en la molécula, y sus productos de extensión formados por extensión preliminar (prepolímeros para resinas epoxi, como se describe, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, 2000, Electronic Release, en el capítulo "Epoxy Resins"). Los compuestos epoxi que tienen por lo menos dos grupos epóxido en la molécula incluyen, en particular:

20 (i) Ésteres de poliglicidilo y poli( $\beta$ -metilglicidilo) que se pueden obtener haciendo reaccionar un compuesto que tiene por lo menos dos grupos carboxilo, tal como un ácido policarboxílico alifático o aromático con epiclorhidrina o betametilepiclorhidrina. La reacción se efectúa, preferentemente, en presencia de una base. Los ácidos policarboxílicos alifáticos apropiados son ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido azelaico, ácido linolénico dimerizado o trimerizado, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico o ácido 4-metilhexahidroftálico. Los ácidos policarboxílicos aromáticos apropiados son, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico.

30 (ii) Ésteres de poliglicidil o poli( $\beta$ -metilglicidilo) que se derivan, por ejemplo, de alcoholes acíclicos, tales como etilenglicol, dietilenglicol, poli(oxietilenglicoles), propano-1,2-diol, poli(oxipropilenglicoles), propano-1,3-diol, butano-1,4-diol, poli(oxitetrametilenglicoles), pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,4,6-triol, glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano, pentaeritrol, sorbitol; o alcoholes cíclicos tales como 1,4-ciclohexanodimetanol, bis(4-hidroxiciclohexil)metano o 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano; o comprenden anillos aromáticos, tales como N,N-bis(2-hidroxi-etil)anilina o p,p-bis(2-hidroxi-etilamino)difenilmetano. Los éteres glicidílicos también se pueden derivar de fenoles monocíclicos, como el resorcinol o hidroquinona, o fenoles policíclicos, tales como bis(4-hidroxifenil)metano, 4,4'-dihidroxibifenilo, bis(4-hidroxifenil)sulfona, 1,1,2,2-tetrakis(4-hidroxifenil)etano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano, o de novolacas que son obtenibles condensando aldehídos, tales como formaldehído, acetaldehído, cloral o furfural, con fenoles, tales como fenol, 4-clorofenol, 2-metilfenol, 4-terc-butilfenol o bisfenoles.

40 (iii) Compuestos de poli(N-glicidilo) que son obtenibles mediante deshidrocloración de los productos de reacción de la epiclorhidrina con aminas que tienen por lo menos dos átomos de hidrógeno de amina, tales como anilina, nbutilamina, bis(4-aminofenil)metano, *m*-xililendiamina o bis(4-metilaminofenil)metano. Los compuestos de poli(N-glicidilo) también incluyen isocianuratos de triglicidilo, derivados de N,N'-diglicidilo de alquilenureas tales como etilenurea o 1,3-propilenurea, y los derivados de diglicidilo o hidantoínas tales como 5,5-dimetilhidantoína.

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

50 (v) Compuestos epoxi cicloalifáticos tales como bis(2,3-epoxiciclopentil)-éter, 2,3-epoxiciclopentil-glicidil-éter, 1,2-bis(2,3-epoxiciclopentiloxi)etano o 3',4'-epoxiciclohexancarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo; o compuestos epoxi mixtos cicloalifáticos-alifáticos, tales como diepóxido de limoneno.

55 En algunas realizaciones, la presente descripción incluye polímeros superiores formados con resinas de polioliol de la presente descripción que comprenden adicionalmente un polímero de rigidización que comprende unidades de (met)acrililo y/o vinilaromáticas. La rigidización es obtenible mediante polimerización por radicales libres de monómeros (met)acrílicos o monómeros vinilaromáticos. Los ejemplos de monómeros apropiados son estireno, estirenos alquilados en el anillo con preferentemente radicales alquilo de C<sub>1-4</sub> tales como *a*-metilestireno, pmetilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida o metacrilamida, acrilatos y metacrilatos de alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo, en particular metacrilato de metilo. Se da preferencia al uso de monómeros y mezclas de monómeros que dan lugar a un polímero o copolímero que tiene una temperatura de transición vítrea de más de +20°C y preferentemente más de +50°C.

65 El polímero de rigidización puede comprender, además de monómeros (met)acrílicos o monómeros vinilaromáticos, varios monómeros. Los monómeros (met)acrílicos o monómeros vinilaromáticos constituyen generalmente por lo menos 20 % en peso, preferentemente por lo menos 50 % en peso, en particular por lo menos 70 % en peso, de los

monómeros constituyentes.

Las composiciones poliméricas superiores incluidas pueden comprender además ayudas habituales tales como cargas, diluyentes o estabilizantes.

5 Las cargas apropiadas son, por ejemplo, sílice, sílice coloidal, carbonato de calcio, negro de carbono, dióxido de titanio, mica y similares.

10 Los diluyentes apropiados son, por ejemplo, polibuteno, polibutadieno líquido, polibutadieno hidrogenado, aceite de parafina, naftenenatos, polipropileno atáctico, ftalatos de dialquilo, diluyentes reactivos, por ejemplo, alcoholes y oligoisobutenos.

15 Los estabilizantes apropiados son, por ejemplo, sulfuro de 2-benzotiazolilo, benzotiazol, tiazol, acetilenodicarboxilato de dimetilo, acetilenodicarboxilato de dietilo, BHT, butilhidroxianisol, vitamina E.

20 Los materiales poliméricos superiores adicionales que se pueden obtener de los polioles descritos aquí incluyen polímeros de tipo vinilo preparados por polimerización de derivados etilénicamente insaturados de los polioles. Tales derivados se pueden obtener, por ejemplo, haciendo reaccionar los polioles con ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, por ejemplo, ácidos acrílico, metacrílico e itacónico o derivados que forman éster de los mismos.

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

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

35 Los materiales poliméricos superiores adicionales que se pueden obtener de los polioles descritos aquí incluyen resinas epoxi preparadas de manera convencional a partir de derivados epoxi de los polioles. Dichos derivados se pueden obtener, por ejemplo, haciendo reaccionar los polioles con epíclorhidrina en presencia de bases.

40 Los artículos de fabricación que comprenden policarbonato poliol y/o composiciones de poliuretano se pueden preparar usando métodos y procedimientos conocidos descritos en la técnica. La persona experta, después de leer la presente descripción, será capaz de fabricar tales artículos usando protocolos y técnicas bien conocidas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la síntesis de policarbonato polioles alifáticos que tienen un alto porcentaje de grupos terminales -OH, comprendiendo el método las etapas de:

(a) poner en contacto, en presencia de dióxido de carbono, una mezcla de reacción que comprende uno o más epóxidos con un sistema de polimerización para la copolimerización de CO<sub>2</sub> y epóxidos, comprendiendo el sistema de polimerización:

(i) un complejo metálico que incluye un conjunto de ligandos permanentes y por lo menos un ligando que es un iniciador de polimerización;

(ii) un agente de transferencia de cadena que tiene uno o más sitios capaces de iniciar la copolimerización de epóxidos y CO<sub>2</sub>, en el que el agente de transferencia de cadena contiene uno o más grupos hidroxilo enmascarados;

(b) permitir que la reacción de polimerización avance hasta que se ha formado un policarbonato poliol alifático de peso molecular deseado,

(c) terminar la polimerización; y

(d) tratar el policarbonato poliol alifático en condiciones apropiadas para desenmascarar el uno o más grupos hidroxilo enmascarados, en el que el uno o más grupos hidroxilo enmascarados son grupos protectores de hidroxilo o grupos hidroxilo latentes,

en el que un "grupo hidroxilo enmascarado" es un resto químico que, tras la exposición a condiciones apropiadas, se convierte, o "desenmascara", en un grupo hidroxilo,

en el que un "grupo protector de hidroxilo" es un resto químico que, tras la exposición a condiciones apropiadas, se convierte, o "desenmascara", en un grupo hidroxilo, en el que el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo que está desenmascarándose no ha participado en sí mismo en la reacción de polimerización, y

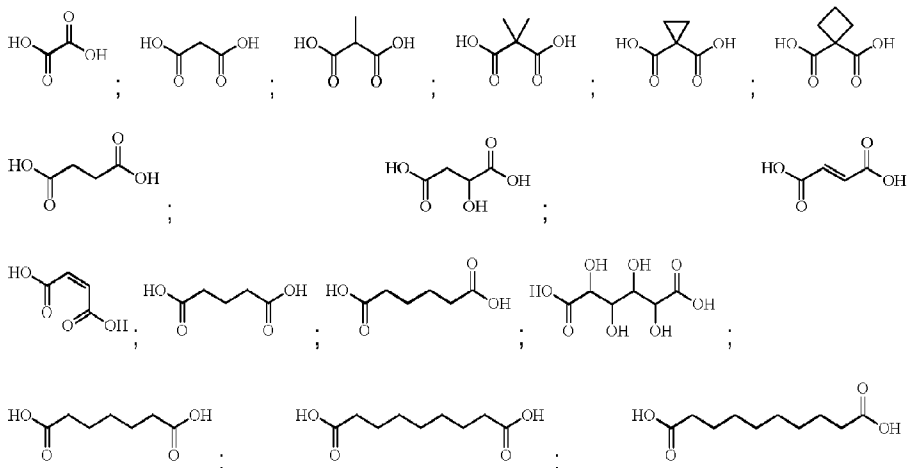
en el que un "grupo hidroxilo latente" es un resto químico que, tras la exposición a condiciones apropiadas, se convierte, o "desenmascara", en un grupo hidroxilo, en el que el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo que está desenmascarándose ha participado en sí mismo en la reacción de polimerización,

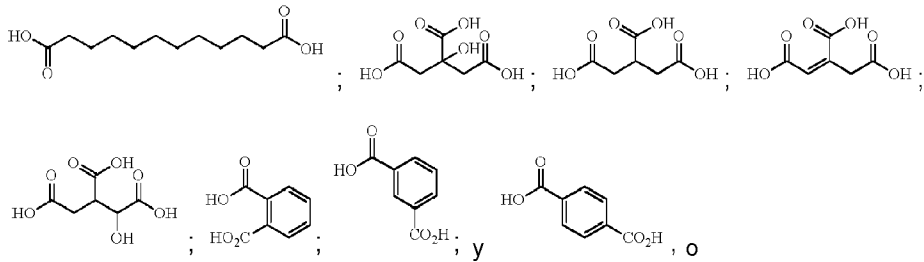
en el que:

(i) el agente de transferencia de cadena comprende uno o más grupos ácido carboxílico que inician el crecimiento de la cadena en la copolimerización de un epóxido y dióxido de carbono, y los grupos éster resultantes se hidrolizan en la etapa (d) para proporcionar extremos de cadena polimérica con grupos hidroxilo libres, o

(ii) un agente de transferencia de cadena es un diácido, un triácido o un poliácido superior, o

(iii) un agente de transferencia de cadena incluye un compuesto seleccionado del grupo que consiste en:



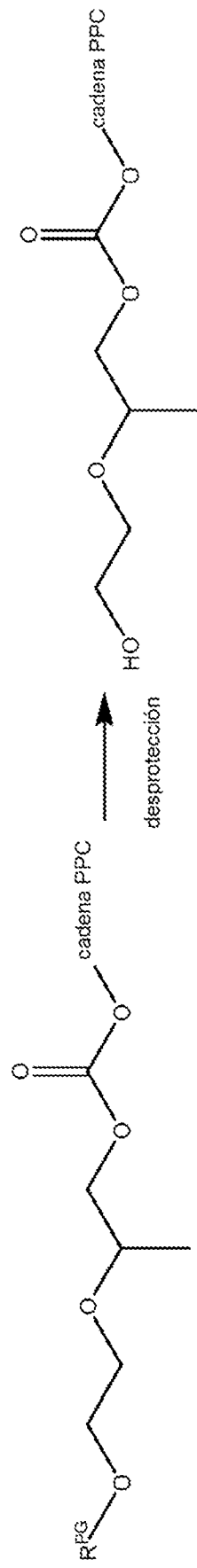


- 5 (iv) un agente de transferencia de cadena se selecciona del grupo que consiste en ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido maléico, ácido succínico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico y ácido azelaico.
- 10 2. El método según la reivindicación 1,
- (i) en el que el grupo protector se retira en condiciones ácidas, o
- (ii) en el que el grupo protector se retira en condiciones térmicas, o
- 15 (iii) en el que el grupo protector se retira en condiciones de hidrogenación, o
- (iv) en el que el grupo latente se retira en condiciones ácidas para revelar un grupo hidroxilo libre, o
- (v) en el que el grupo latente se retira en condiciones térmicas para revelar un grupo hidroxilo libre, o
- 20 (vi) en el que el grupo latente se retira en condiciones de hidrogenación para revelar un grupo hidroxilo libre.
3. El método según la reivindicación 1,
- 25 (i) en el que por lo menos el 90 % de los grupos terminales del policarbonato polioliol formado son grupos OH, o
- (ii) en el que por lo menos el 95 % de los grupos terminales del policarbonato polioliol formado son grupos OH, o
- 30 (iii) en el que por lo menos el 97 % de los grupos terminales del policarbonato polioliol formado son grupos OH, o
- (iv) en el que por lo menos el 98 % de los grupos terminales del policarbonato polioliol formado son grupos OH, o
- 35 (v) en el que por lo menos el 99 % de los grupos terminales del policarbonato polioliol formado son grupos OH.
4. El método según la reivindicación 1, en el que el PDI del policarbonato polioliol formado es menos de 1,6, o
- 40 en el que el PDI del policarbonato polioliol formado es menos de 1,2.
5. El método según la reivindicación 1,
- 45 (i) en el que más del 80 % de las uniones formadas por el complejo metálico son uniones carbonato, o
- (ii) en el que más del 90 % de las uniones formadas por el complejo metálico son uniones carbonato, o
- (iii) en el que más del 95 % de las uniones formadas por el complejo metálico son uniones carbonato.
- 50 6. El método según la reivindicación 1, en el que el epóxido comprende óxido de propileno.
7. El método según la reivindicación 1, en el que se forma menos de aproximadamente el 5 % de carbonato cíclico.
- 55 8. El método según la reivindicación 1, en el que sustancialmente todas las cadenas de policarbonato que tienen grupos terminales hidroxilo no tienen agente de transferencia de cadena incrustado.

9. El método según la reivindicación 1, en el que el policarbonato polioliol tiene un peso molecular promedio en número de entre 300 g/mol y 20.000 g/mol.
  10. El método según la reivindicación 1, en el que el policarbonato polioliol tiene un peso molecular promedio en número de entre 500 g/mol y 15.000 g/mol.
- 5

Figura 1

A



B

