

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 306**

51 Int. Cl.:
C08G 64/30 (2006.01)
C08K 5/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09713797 .0**
96 Fecha de presentación: **17.02.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2247643**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.11.2010**

54 Título: **Monómeros derivados de recursos renovables y procedimiento para polimerizarlos**

30 Prioridad:
26.02.2008 EP 08290187

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.07.2012

73 Titular/es:
**Total Petrochemicals Research Feluy
Zone Industrielle C
7181 Seneffe (Feluy), BE y
Centre National de la Recherche Scientifique
(CNRS)**

72 Inventor/es:
**CARPENTIER, Jean-françois;
GUILLAUME, Sophie;
HELOU, Marion;
SARAZIN, Yann y
MISERQUE, Olivier**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 384 306 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

Monómeros derivados de recursos renovables y procedimientos para polimerizarlos

Esta invención se refiere a la síntesis de policarbonatos preparados a partir de monómeros cíclicos derivados de la biomasa en presencia de un sistema que comprende un catalizador organometálico y un agente de transferencia. Se refiere también a los polímeros resultantes del monómero cíclico.

Se han desarrollado algunos procedimientos para preparar policarbonatos. El material de partida se selecciona tanto de un monómero de carbonato de cinco como de seis miembros. Existe una abundante bibliografía que describe la síntesis de estos compuestos.

La síntesis de carbonatos de seis miembros se ha descrito por ejemplo en Bhanage y col. (Bhanage B.M., Fujita S., Ikushima Y., Arai M., en *Green Chemistry*, 5, 429, 2003), o en Wang y col. (Wang X.L., Zhuo, R.X., Liu L.J., He F., Liu G., en *J. Polym. Sci. Part A*, 40, 70, 2002), o en Wolinsky y col. (Wolinsky J.B., Ray III W.C., Colson Y.L., Grinstaff M.W., en *Macromolecules*, 40, 7065, 2007, o en Gasset y col. (documento EP-A-0.955.298).

La síntesis de carbonatos de cinco miembros se ha descrito por ejemplo en Aresta y Dibeneditto (Aresta M., Dibeneditto A., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 257, 149, 2006) o en Robicki y col. (Robicki G., Rakoczy P., Parzuchowski P., en *Green Chem.*, 7, 529, 2005) o en Ubaghs y col. (Ubaghs L., Fricke N., Keul H., Hôcker H., en *Macromol. Rapid Comm.*, 25, 517, 2004), o en Komura y col. (Komura H., Yoshino T., Ishido Y., en el *Boletín de la sociedad química de Japón*, 46, 550, 1973) o en Matsumoto y col. (Matsumoto K., Fuwa S., Shimojo M., Kitajima H., en *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 69, 2977, 1996).

La polimerización de carbonatos se lleva a cabo típicamente mediante la apertura del anillo de los carbonatos de cinco o seis miembros tanto mediante catálisis organometálica como mediante catálisis orgánica. La ventaja de la catálisis organometálica era que ofrece una polimerización controlada. Los componentes catalíticos más frecuentemente usados se basaban en

- Sn(Oct)₂ tal como se describe por ejemplo en Kricheldorf y Stricker (Kricheldorf H.R., Stricker A., en *Macromol. Chem. Phys.* 201, 2557, 2000)

- o metales biocompatibles tales como Mg, Ca, Fe o Zn tal como se describe por ejemplo en Darensbourg y col. (Darensbourg D., Wonsook C., Poulomi G., Casseday R., en *Macromol.* 37, 4374, 2006) o en Dobrzinsky y col. (Dobrzinsky P., Pastusiak M., Bero M., en *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 43, 1913, 2004) o en Kuran y col. (Kuran W., Sobczak M., Listos T., Debek C., Florjanczyk Z., en *Polymer.* 41, 8531, 2000)

- o complejos metálicos del grupo 3 (incluyendo la serie de los lantánidos) tales como se describe por ejemplo en Palard y col. (Palard I., Schappacher M., Belloncle B., Soum A., Guillaume S., en *Chem. Eur. J.* 13, 1511, 2007) o en Zhao y col. (Zhao B., Lu C., Shen Q., in *J. Appl. Polym. Sci.*, 25, 517, 2004) o en Sheng y col. (Sheng H., Zhou L., Zhang Y., Yao Y., Shen Q., in *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 45, 1210, 2007).

La ventaja de la catálisis orgánica era que ofrecía la polimerización en condiciones suaves con componentes catalizadores no metálicos. Estaban basados en

- enzimas tales como se describen por ejemplo en Bisht y col. (Bisht S.K., Svirkin Y.Y., Henderson L.A., Gross R.A., en *Macromolecules*, 30, 7735, 1997) o en Gross y col. (Gross R.A., Kumar A., Kalra B., en *Chem. Rev.*, 101, 2109, 2001) o en Koboyashi y col. (Koboyashi S., Uyama H., Kimura S., en *Chem. Rev.*, 101, 3793, 2001).

- compuestos orgánicos tales como aminas or guanidina tal como se describe por ejemplo en Nederberg y col. (Nederberg F., Lohmeijer G.B., Leibfarth F., Pratt R.C., Choi J., Dove A.P., Waymouth R.M., Heidrich J.L., en *Biomacromolecules*, 8, 153, 2007) o en Mindemark y col. (Mindemark J., Hilborn J., Bowden T., en *Macromolecules*, 40, 3515, 2007).

Se ha descrito un procedimiento para polimerizar carbonato de trimetileno con SnOct₂ en un artículo por Kricheldorf y Stricker (Hans R. Kricheldorf y Andrea Stricker en *Macromol. Chem. Phys.* 2000, 17, 201).

El documento de la técnica anterior WO01/64771 da a conocer la preparación de policarbonato de trimetileno en presencia de uno o más alcoholes y opcionalmente un catalizador seleccionado entre sales de los Grupos IA o elementos IIA de la Tabla periódica.

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para polimerizar compuestos cíclicos de carbonato usando pequeñas cantidades de metal catalizador.

Es otro objetivo de la presente invención usar, en combinación con las pequeñas cantidades del catalizador metálico, grandes cantidades de un agente de transferencia para conseguir la polimerización "inmortal" así denominada de

compuestos de carbonato cíclicos.

Es otro objetivo de la presente invención controlar y personalizar las características y propiedades de los policarbonatos resultantes.

5 En particular, es otro objetivo preparar policarbonatos funcionalizados rematados selectivamente en los extremos por un grupo originado del agente de transferencia.

Es un objetivo más de la presente invención aplicar el procedimiento de la polimerización inmortal con apertura de ciclo a los nuevos carbonatos cíclicos derivados de glicerol.

Cualquiera de estos objetivos se consigue, al menos parcialmente, por la presente invención.

Lista de figuras.

10 La Figura 1 representa el peso molecular promedio en número Mn de poli(carbonato de trimetilo) expresado en Da como una función del índice de conversión expresado en % para dos alcoholes diferentes, BnOH e ⁱPrOH respectivamente.

La Figura 2 representa la conversión del carbonato de trimetilo expresada en % como una función del tiempo expresada en minutos para dos alcoholes diferentes, BnOH e ⁱPrOH respectivamente.

15 La Figura 3 representa el espectro de RMN ¹H del polímero precipitado preparado en el ejemplo 1.

De acuerdo con esto, la presente invención da a conocer un procedimiento para polimerizar carbonatos cíclicos de cinco o seis miembros mediante la polimerización de apertura de ciclo en presencia de un sistema que comprende un compuesto organometálico y un alcohol, caracterizado porque el peso molecular promedio en número Mn del polímero final está controlado por la relación monómero/alcohol.

20 El procedimiento es muy eficaz para polimerizar carbonatos cíclicos de manera muy controlada usando pequeñas cantidades de compuestos organometálicos con un gran exceso de alcohol, en condiciones de reacción suaves.

25 El alcohol está actuando como coactivador y agente de transferencia. Es en un primer papel el iniciador de la apertura de ciclo y en un segundo papel, tiene lugar un rápido intercambio reversible entre las cadenas del polímero en crecimiento y los restos exentos de alcohol. Al estar implicadas las moléculas de alcohol en exceso en dicho intercambio rápido y reversible con las cadenas en crecimiento parecen actuar de esta manera como agentes de transferencia.

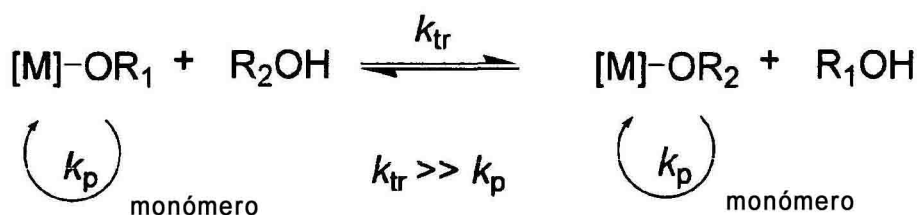
30 El compuesto organometálico se puede seleccionar de complejos metálicos de fórmula MR_n en la que M es un metal del Grupo 2, 3 (incluyendo la serie de los lantánidos, denominada a partir de ahora en el presente documento como Ln), 8, 12 o 13 de la Tabla periódica, en la que cada R se selecciona de manera independiente entre hidrógeno, un radical hidrocarbilo que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono, un grupo alcóxido OR* en el que R* es un hidrocarbilo lineal o ramificado que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono, un grupo amido NR**₂ en el que R** es de fórmula general YR#₃ en la que Y es Si o C y cada R# se selecciona de manera independiente entre hidrógeno o hidrocarbilo que tiene entre 1 y 12 átomos de carbono, un grupo borohidruro o un haluro, y en la que n es la valencia de M.

Preferiblemente, M es Mg(II), Ca(II), Y(III), Fe(II), Fe(III), Zn(II), o Al(III).

35 Preferiblemente cada R se selecciona de manera independiente entre un grupo amido tal como N(SiMe₃)₂, N(SiHMe₂)₂, un grupo alcóxido OR' tal como OiPr, OMe, OBn,....., o un grupo borohidruro (BH₄)...

Se puede representar el alcohol mediante la fórmula R'OH en la que R' es un hidrocarbilo, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono. Preferiblemente R' es un resto alquilo secundario o un grupo bencílico, más preferiblemente es isopropilo (ⁱPr) o bencilo (Bn) o una de sus combinaciones.

40 La reacción de polimerización se puede representar mediante:



R_1, R_2 = cadena polimérica en crecimiento; $[M]$: fragmento organometálico

K_{tr} : constante de la velocidad de transferencia; k_p : constante de la velocidad de propagación

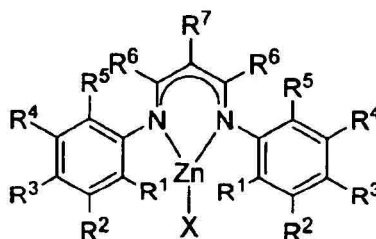
5 En el presente esquema de polimerización, el alcohol actúa como un agente de transferencia reversible. Durante la propagación de la cadena, tiene lugar un rápido intercambio alcóxido/alcohol. Se observa, por la primera vez para los monómeros de carbonato cíclico, que, a medida que aumenta la relación alcohol/metal, disminuye el peso molecular de la cadena de polímero en la misma extensión.

Si la constante de la velocidad de transferencia de reacción k_{tr} es suficientemente rápida con respecto a la constante de la velocidad k_p , la distribución de la masa molar de las macromoléculas formadas es estrecha.

10 A una relación alcohol/metal constante, el peso molecular del policarbonato depende de la naturaleza del alcohol tal como se puede observar en la Figura 1 que representa el peso molecular promedio M_n del poli(carbonato de trimetilo) como una función del porcentaje de conversión de dos alcoholes diferentes, BnOH e ¹PrOH, respectivamente. Se observa también que la relación es lineal.

15 Se observa también que la naturaleza del alcohol tiene una influencia sobre la actividad del sistema generado a partir de $ZnEt_2$. Más generalmente, los inventores han especulado que esto puede reflejar el grado de agregación (m) de las especies metálicas de alcóxido $\{M(OR)_n\}_m$ generadas a partir de la combinación del precursor MR_n y el agente $R'OH$. Esto se puede observar por ejemplo en la Figura 2 que representa el porcentaje de conversión del carbonato de trimetileno como una función del tiempo para dos alcoholes diferentes, BnOH e ¹PrOH, respectivamente. Se puede observar que no existe periodo de inducción cuando se usa BnOH como agente de transferencia mientras que el sistema catalítico basado en ¹PrOH muestra un importante periodo de inducción de unos 20 minutos.

20 En otra forma de realización de acuerdo con la presente invención, el sistema catalizador usado para comenzar la polimerización de apertura de ciclo de los carbonatos cíclicos es un componente catalizador de un solo sitio basado en ligandos β -diiminato (BDI) voluminosos como describen Coates y col. (B.M. Chamberlain, M. Cheng, D.R. Moore, T.M. Ovitt, E.B. Lobkovsky, y G.W. Coates, en J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 3229). Esto se representa mediante la fórmula general



25 en la que cada uno de $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6$ y R^7 se seleccionan manera independiente entre hidrógeno, hidrocarbilo no sustituido o sustituido, o grupo funcional inerte y en la que dos o más de dichos grupos pueden estar unidos entre sí formando uno o más anillos, en la que X es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alcóxido OR^* , un grupo amido NR^{**}_2 o un grupo borohidruro (BH_4).

30 Está actuando mediante un mecanismo de coordinación/inserción.

Entre los compuestos catalíticos preferidos de acuerdo con la presente invención, se pueden citar $[BDI]Zn(N(SiMe_3)_2)$, $\{[BDI]Zn(OiPr)\}_2$, $Zn(N(SiMe_3)_2)$, $ZnEt_2$, $Y(N(SiMe_3)_2)$, " $Y(OiPr)_3$ ", and $Al(OiPr)_3$.

35 En estas formas de realización, el sistema catalizador comprende también un alcohol, tal como se ha descrito anteriormente. Este alcohol actúa como un activador, transformando eventualmente in situ el precursor de catalizador en una especie activa de alcóxido metálico. El alcohol en exceso actúa como agente de transferencia, transfiriendo cadenas de policarbonato propagadoras desde el centro metálico activo a las cadenas de policarbonato terminadas en hidroxilo durmientes. De acuerdo con estos, se observa que el peso molecular promedio en número aumenta cuando aumenta la relación monómero/alcohol. La cantidad de alcohol se selecciona para obtener una relación monómero/alcohol que varía entre 25 y 25000, preferiblemente entre 200 y 2500.

40 Este sistema permite transformar cantidades muy grandes de monómero con cantidades muy pequeñas de catalizador metálico. La relación monómero/metal es de entre 100 hasta 100000.

Opcionalmente, el alcohol puede contener un grupo funcional que rematará selectivamente el extremo de cada cadena de policarbonato. Este grupo funcional se puede usar con diversos fines. Como ejemplos no limitantes, se pueden citar:

- a) Grupos terminales vinilo que pueden promover la copolimerización adicional con otros monómeros;
- b) Grupos terminales de nitróxido o alcoamina que pueden promover la polimerización radicalaria controlada y/o polimerizaciones de apertura de anillo,
- c) Colas de caballo fluoradas

5 La polimerización se puede llevar a cabo en masa o en disolución. Se pueden usar para este objetivo hidrocarburos aromáticos y alifáticos usuales.

La polimerización se lleva a cabo a una temperatura que varía entre 20°C y 180°C, preferiblemente entre 50 y 150°C. La presión varía de 0,5 a 20 atm, preferiblemente es 1 atm.

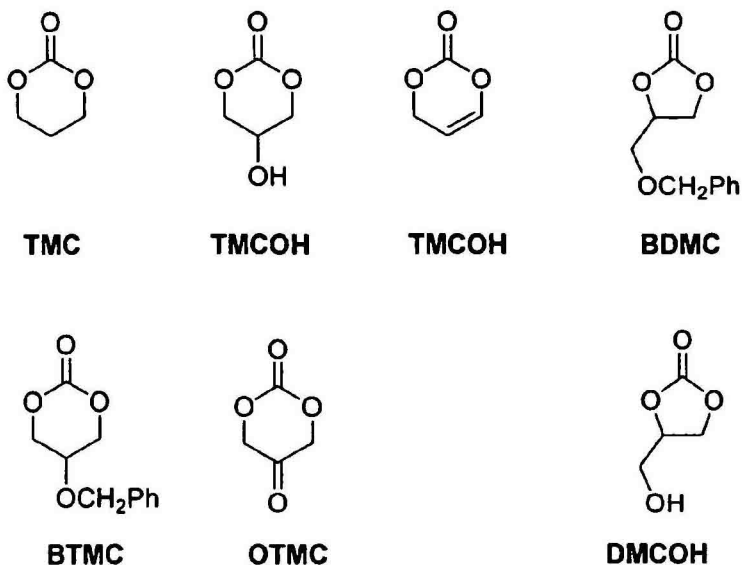
10 Los policarbonatos preparados de esta manera muestra normalmente una distribución unimodal de pesos moleculares que varía de 1,1 a 5,0, más normalmente de 1,5 a 2,5.

El peso molecular promedio en número M_n puede modificarse mediante la relación monómero a alcohol y varía de 1 000 a 1 000 000 g/mol, más normalmente de 10 000 a 250 000 g/mol.

Este procedimiento de polimerización es operativo para carbonatos cíclicos de 5 a 7 miembros. Preferiblemente, este procedimiento de polimerización es operativo para carbonatos cíclicos de 6 miembros.

15 Como ejemplos no limitantes, se pueden citar: carbonato de trimetileno (TMC), carbonato de 2-benciloxi-trimetileno (BTMC), carbonato de 2-hidroxi-trimetileno (TMCOH), 4-(benciloximetil)-1,3-dioxolan-2-ona (BDMC), 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona (DMCOH).

En particular, se pueden citar nuevos carbonatos cíclicos tales como carbonato de 2-oxi-trimetileno (OTMC), y carbonato de deshidrotrimetileno (DHTMC).



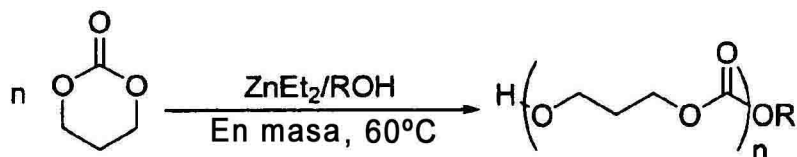
20 Los copolímeros resultantes de cualquier combinación de estos monómeros se incluyen también en la presente invención.

Ejemplos

25 La polimerización del carbonato de trimetileno (TMC) se ha llevado a cabo con varios componentes catalizadores, iniciadores alcohol y condiciones de polimerización.

Ejemplo 1

Se polimerizó TMC en presencia de dietilcinc ($ZnEt_2$) y un iniciador alcohol



ROH

Se seleccionó el alcohol ROH a partir de ¹PrOH o BnOH, la temperatura de polimerización fue de 60°C.

El tiempo de polimerización y la relación TMC/ZnEt₂/ROH se variaron tal como se indica en la Tabla I.

- 5 El índice de conversión expresado en %, el peso molecular promedio en número teórico y experimental y el índice de polidispersión D se dan a conocer en la Tabla I.

El índice de polidispersión IP se determinó mediante la relación Mw/Mn del peso molecular promedio en peso Mw sobre el peso molecular promedio en número Mn.

El peso molecular promedio en número teórico se calculó como

$$10 \quad M_{n_{\text{teo}}} = [\text{TMC}]/[\text{BnOH}] \times M_{\text{TMC}} \times \text{conversión} + M_{\text{BnOH}}$$

Con $M_{\text{TMC}} = 102,9 \text{ g/mol}$, $M_{\text{BnOH}} = 108,14$ y $M_{\text{iPr}} = 60,10 \text{ g/mol}$

TABLA I

| Alcohol | TMC/ZnEt ₂ /ROH | Tiempo min | Conv, % | M _n theo g/mol | M _n exp g/mol | IP |
|-------------------|----------------------------|------------|---------|---------------------------|--------------------------|------|
| ¹ PrOH | 1000/1/2 | 120 | 99 | 51100 | 64400 | 1,65 |
| ¹ PrOH | 1000/1/5 | 150 | 100 | 20500 | 28500 | 1,75 |
| ¹ PrOH | 1000/1/10 | 150 | 100 | 10300 | 21000 | 1,56 |
| ¹ PrOH | 1000/1/20 | 130 | 100 | 5160 | 7600 | 1,3 |
| BnOH | 1000/1/2 | 60 | 99 | 50600 | 65200 | 1,68 |
| BnOH | 1000/1/5 | 60 | 100 | 20500 | 21100 | 1,74 |
| BnOH | 1000/1/10 | 60 | 100 | 10300 | 15000 | 1,48 |
| BnOH | 1000/1/20 | 60 | 100 | 5100 | 6500 | 1,28 |
| BnOH | 1000/1/50 | 150 | 90 | 1950 | 2600 | 1,15 |

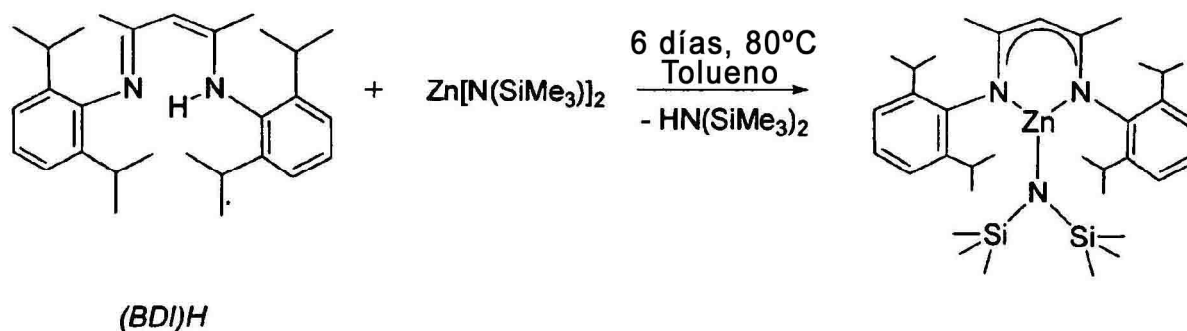
- 15 Los pesos moleculares Mn y Mw, y el índice de polidispersión se determinaron mediante Cromatografía de Exclusión por Tamaño (SEC) en THF frente a los estándares de PS y se corrigió con un factor de Mark-Houwink de 0,73

Existe una excelente correlación entre los valores teóricos y los experimentales (corregidos) del peso molecular Mn. Se puede observar también que el peso molecular disminuye cuando disminuye la relación TMC/alcohol, esto es, cuando aumenta la cantidad de alcohol.

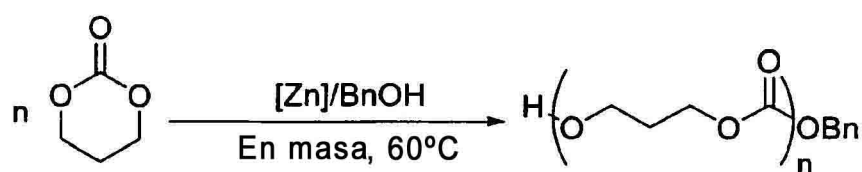
Se puede ver en la Figura 3 el espectro RMN ¹H del polímero precipitado.

20 Ejemplo 2

Se llevó a cabo la polimerización del carbonato de trimetileno con β-diiminato-Zn-[N(SiMe₃)₂] y un alcohol. En un primer paso, se preparó β-diiminato-Zn-[N(SiMe₃)₂] de acuerdo con un procedimiento desarrollado por Coates y col. (B.M. Chamberlain, M. Cheng, D.R. Moore, T.M. Ovitt, E.B. Lobkovsky, y G.W. Coates, en J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 3229).



A continuación se llevó a cabo la polimerización de acuerdo con el siguiente esquema



5

El alcohol usado en todos los experimentos de polimeración fue BnOH y la temperatura fue de 60°C a 110°C. El complejo de cinc y el alcohol se hicieron reaccionar con agitación antes de la introducción del monómero durante un periodo de tiempo de entre 15 minutos a 180 minutos. En ausencia de reacción preliminar, el peso molecular observado M_n fue mucho mayor que el M_n calculado. En la Tabla II se muestran las condiciones experimentales y los resultados.

TABLA II

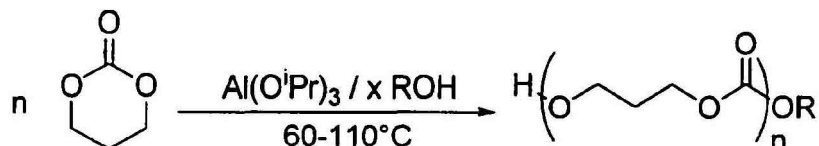
| TMC/Zn/ROH | Temp (°C) | Tiempo min | Conv, % | $M_{n_{teo}}$ g/mol | $M_{n_{RMN}}$ g/mol | $M_{n_{exp}}$ g/mol | IP |
|------------|-----------|------------|---------|---------------------|---------------------|---------------------|------|
| 500/1/1 | 60 | 8 | 95 | 48600 | 46300 | 42000 | 1,7 |
| 500/1/2 | 60 | 8 | 100 | 25600 | 30250 | 27700 | 1,65 |
| 500/1/5 | 60 | 7 | 99 | 10200 | 10400 | 12400 | 1,55 |
| 500/1/10 | 60 | 30 | 100 | 5200 | 5750 | 7300 | 1,35 |
| 500/1/20 | 60 | 60 | 99 | 2600 | 2800 | 3500 | 1,35 |
| 1000/1/5 | 60 | 10 | 100 | 2040 | 25600 | 25900 | 1,6 |
| 1000/1/50 | 60 | 20 | 89 | 1920 | 1990 | 2200 | 1,17 |
| 2000/1/5 | 60 | 15 | 79 | 32200 | nd | 35700 | 1,9 |
| 2000/1/20 | 60 | 30 | 95 | 9800 | 11000 | 13100 | 1,38 |
| 5000/1/20 | 60 | 75 | 90 | 23060 | nd | 28760 | 1,70 |
| 10000/1/20 | 60 | 180 | 89 | 45500 | nd | 45900 | 1,67 |
| 25000/1/5 | 110 | 40 | 80 | 408470 | nd | 190000 | 1,70 |
| 25000/1110 | 110 | 40 | 83 | 211949 | nd | 185200 | 1,63 |
| 25000/1/20 | 60 | 900 | 75 | 95820 | nd | 93440 | 1,65 |
| 25000/1/20 | 110 | 30 | 73 | 93190 | nd | 102200 | 1,69 |
| 25000/1/20 | 110 | 50 | 96 | 122500 | nd | 110230 | 1,84 |
| 25000/1/50 | 110 | 40 | 80 | 40945 | nd | 50300 | 1,88 |
| 50000/1/20 | 110 | 120 | 93 | 237150 | nd | 160600 | 1,68 |

Se puede ver que, en este ejemplo también, el peso molecular promedio en número M_n aumenta con el aumento de la relación monómero/alcohol.

Pequeñas cantidades de cinc, tan bajas como 20 ppm frente al monómero, se pueden usar para convertir hasta 50.000 equiv. de TMC en periodos de tiempo de reacción cortos.

5 **Ejemplo 3**

Se llevó a cabo la polimerización del carbonato de trimetileno con tris(isopropóxido) de aluminio $Al(O^iPr)_3$ a una temperatura de 60 o 110°C con y sin alcohol, tal como se indica en la tabla III.



En la Tabla III se muestran las condiciones y resultados experimentales.

10

TABLA III.

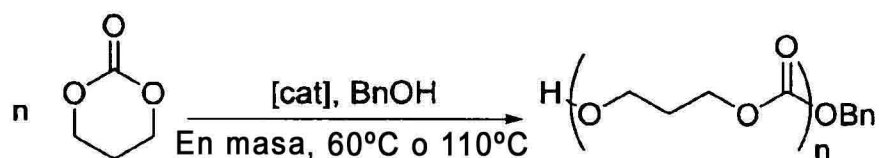
| Alcohol | TMC/Al/ROH | T °C | Tiempo min | Conv, % | $M_{n_{teo}}$ g/mol | $M_{n_{RMN}}$ g/mol | IP |
|-------------------|------------|------|------------|---------|---------------------|---------------------|------|
| - | 1500/1/0 | 60 | 60 | 5 | 2500 | nd | nd |
| - | 1500/1/0 | 60 | 120 | 26 | 13300 | nd | nd |
| - | 500/1/0 | 110 | 5 | 70 | 17000 | 124000 | 1,66 |
| - | 500/1/0 | 110 | 10 | 100 | 17000 | 118000 | 1,63 |
| - | 500/1/0 | 110 | 10 | 100 | 17000 | 119000 | 1,66 |
| - | 500/1/0 | 110 | 20 | 100 | 17000 | 95100 | 1,89 |
| ⁱ PrOH | 500/1/5 | 110 | 10 | 100 | 10260 | 15700 | 1,4 |
| BnOH | 500/1/5 | 110 | 10 | 100 | 10300 | 11300 | 1,47 |
| BnOH | 2000/1/20 | 110 | 30 | 99 | 10200 | 12800 | 1,38 |

En ausencia de alcohol, no existe correlación entre el peso molecular observado y calculado M_n y la actividad es muy baja. Se puede concluir que el componente catalizador está modificado mediante la adición de alcohol.

15

Comparando los diferentes sistemas catalizadores usados en la polimerización de carbonatos, se pueden extraer las siguientes conclusiones.

En la reacción



- en la que [cat] era tanto $Al(iPrO)_3$ como $(BDI)Zn[N(SiMe_3)_2]$ y de esta manera en la que en la que se usó un metal diferente

20

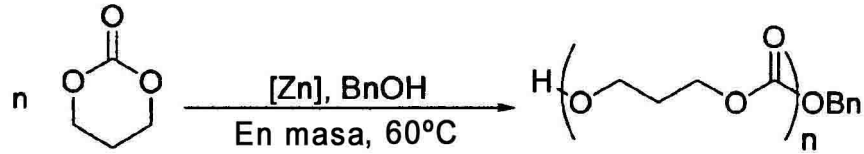
- en la que $TMC/(Zn \text{ o } Al)/BnOH = 2000/1/20$

se observaron resultados similares en términos del índice de conversión (95%), peso molecular M_n (12000), e índice de polidispersión (1,38),

pero la temperatura de polimerización fue mucho mayor para Al que para Zn El cinc es de esta manera más activo que

el aluminio.

En la reacción



5

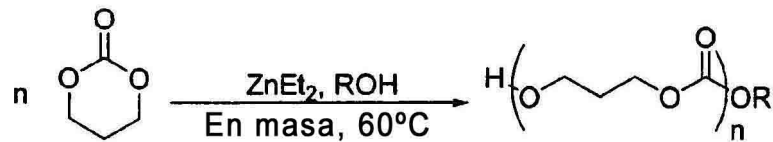
- en la que se usó el mismo metal, pero en diferentes compuestos metálicos, ZnEt_2 y $(\text{BDI})\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ respectivamente,

- en la que $\text{TMC}/\text{Zn}/\text{BnOH} = 1000/1/50$

se obtuvieron similares resultados en términos del índice de conversión (90%), peso molecular M_n (2000) e índice de polidispersión (1,15) pero la polimerización con $(\text{BDI})\text{Zn}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ se produjo mucho más rápidamente que con ZnEt_2 , 20 minutos frente a 150 minutos respectivamente.

10

En la reacción



- en la que el compuesto metálico es ZnEt_2 ,

- en la que la temperatura de polimerización es de 60°C , y

- en la que la relación $\text{TCM}/\text{Zn}/\text{ROH} = 1000/1/2$, pero

15

- en la que se usan diferentes alcoholes, BnOH frente a ${}^i\text{PrOH}$

se observaron resultados similares en términos del índice de conversión (99%), peso molecular M_n (64400) e índice de polidispersión (1,65), pero el tiempo de polimerización es más corto para BnOH que para ${}^i\text{PrOH}$, 60 minutos frente a 120 minutos respectivamente.

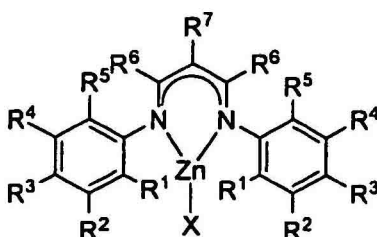
Se observó adicionalmente que el índice de conversión aumentó con el aumento de la temperatura.

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para polimerizar carbonatos cíclicos de cinco o seis o siete miembros mediante polimerización de apertura de anillo en presencia de un sistema que comprende un compuesto organometálico y alcohol,

5 en el que el compuesto organometálico se selecciona entre complejos metálicos de fórmula MR_n en la que M es un metal del Grupo 2, 3 (incluyendo la serie de los lantánidos), 8, 12 o 13 de la Tabla periódica, en el que cada R se selecciona de manera independiente entre hidrógeno, un radical hidrocarbilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alcóxido OR^* en el que R^* es un hidrocarbilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo amido NR^{**}_2 en el que cada R^{**} es de manera independiente de fórmula general $YR^{\#}_3$ en la que Y es Si o C y cada $R^{\#}$ se selecciona de manera independiente entre hidrógeno o hidrocarbilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo borohidruro o un haluro, y en la que n es la valencia de M.

10 o entre un componente catalizador de sitio único basado en un ligando β -diiminato (BDI) voluminoso representado por la fórmula general



15 en la que cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 se seleccionan manera independiente entre hidrógeno, hidrocarbilo no sustituido o sustituido, o grupo funcional inerte y en la que dos o más de dichos grupos pueden estar unidos entre sí formando uno o más anillos, en la que X es un radical hidrocarbilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alcóxido OR^* , un grupo amido NR^{**}_2 o un grupo borohidruro (BH_4).

en el que la relación monómero/metal varía entre 1000 y 100000,

20 caracterizándose dicho procedimiento porque el peso molecular promedio en número M_n del polímero final aumenta con el aumento de la relación monómero/alcohol.

2.- El procedimiento de la reivindicación 1 en el que M es Mg(II), Ca(II), Y(III), Fe(II), Fe(III), Zn(II), o Al(III).

3.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que cada R se selecciona de manera independiente entre un grupo amido tal como $N(SiMe_3)_2$, $N(SiHMe_2)_2$, un grupo alcóxido OR^* tal como un OiPr, OMe, OBn, o un grupo borohidruro (BH_4).

25 4.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el compuesto organometálico se selecciona entre $[BDI]Zn(N(SiMe_3)_2)$, $\{[BDI]Zn(OiPr)\}_2$, $Zn(N(SiMe_3)_2)$, $ZnEt_2$, $Y(N(SiMe_3)_2)$, $Y(OiPr)_3$, y $Al(OiPr)_3$.

5.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el alcohol es $R'OH$ en el que R' es un hidrocarbilo, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y en el que la relación monómero/alcohol es de 25 a 2500, preferiblemente de 200 a 2500.

30 6.- El procedimiento de la reivindicación 5 en el que el alcohol es isopropilo (iPr) o bencilo (Bn).

7.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el alcohol contiene adicionalmente un grupo funcional que está rematando el extremo de cada cadena de policarbonato.

8.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores para preparar homo o copolímeros de carbonato y en el que el carbonato es un carbonato cíclico de 5 o 6 miembros seleccionado entre carbonato de trimetileno (TMC), carbonato de 2-benciloxi-trimetileno (BTMC), carbonato de 2-hidroxi-trimetileno (TMCOH), 4-(benciloximetil)-1,3-dioxolan-2-ona (BDMC), 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona (DMCOH), carbonato de 2-oxi-trimetileno (OTMC), carbonato de deshidrotrimetileno (DHTMC), o una de sus combinaciones.

9.- El procedimiento de la reivindicación 8 en el que el carbonato cíclico de cinco o seis miembros se selecciona entre OTMC o DHTMC.

FIGURA 1

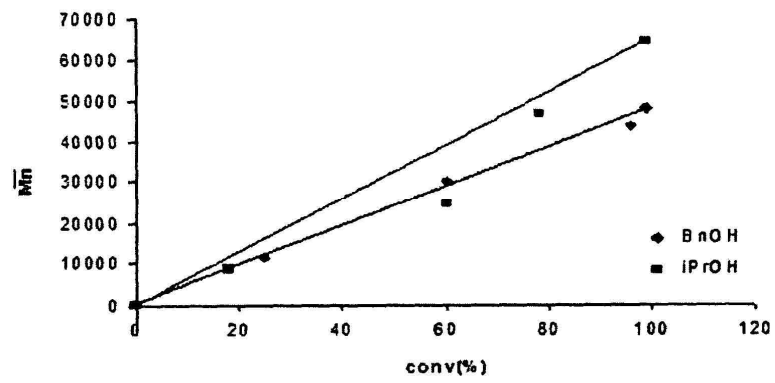


FIGURA 2.

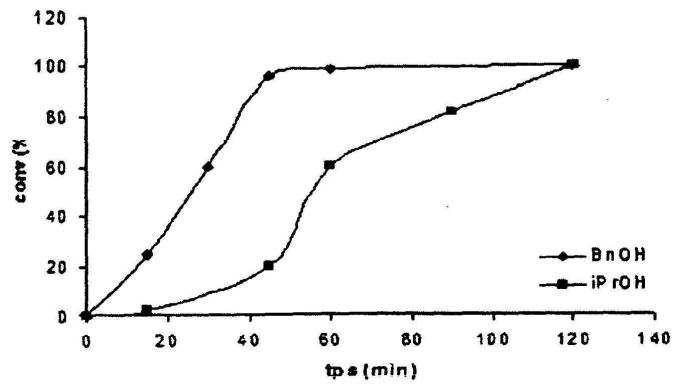


FIGURA 3

