

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 566**

51 Int. Cl.:

B32B 27/36	(2006.01)
C08L 69/00	(2006.01)
C08L 61/06	(2006.01)
C08K 7/14	(2006.01)
C08G 18/44	(2006.01)
C08G 64/02	(2006.01)
B32B 17/10	(2006.01)
C08G 64/42	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.05.2012 PCT/US2012/037117**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.11.2012 WO12154849**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2012 E 12782626 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017 EP 2707224**

54 Título: **Composiciones de polímero y métodos**

30 Prioridad:

09.05.2011 US 201161483949 P

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

27.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ALLEN, SCOTT, D.;
SIMONEAU, CHRISTOPHER, A. y
FARMER, JAY, J.**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 656 566 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

Composiciones de polímero y métodos

5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

La presente solicitud reivindica la prioridad del documento de solicitud de Patente provisional de Estados Unidos con número de serie 61/483.949, publicado el 9 de mayo de 2011.

10 Apoyo gubernamental

La invención se realizó en parte de con el apoyo del Gobierno de los Estados Unidos de América con la subvención DE-FE0002474, concedida por el Departamento de Energía. El Gobierno de los Estados Unidos de América tiene ciertos derechos en la invención.

15

Campo de la invención

La presente invención pertenece al campo de los polímeros. Más particularmente, la invención pertenece a composiciones de polímero que comprenden policarbonatos alifáticos adecuados para su uso en la producción de laminados de vidrio, vidrio revestido, materiales compuestos, particularmente los que comprenden mezclas inorgánicas de polímeros.

20

Antecedentes

25 La síntesis de materiales útiles a partir de CO₂ es un área de interés e importancia crecientes dado que las consecuencias negativas potenciales del aumento antropogénico del CO₂ atmosférico se han llegado a comprender con mayor profundidad. Un uso particularmente prometedor del CO₂ residual es su aplicación como monómero para la producción de polímeros de policarbonato. Este uso tiene un beneficio doble dado que no solo secuestra CO₂ de la cadena principal de un polímero longevo, sino que también desplaza una parte de los derivados del petróleo que se usan en la actualidad para preparar polímeros para productos básicos. Novomer ha desarrollado catalizadores para copolimerizar de forma eficaz CO₂ con epóxidos alifáticos para producir polímeros de policarbonato alifático (APC) con una diversidad de aplicaciones comerciales.

30

Debido a que los APC como clase tienen unas propiedades térmicas y físicas únicas, ha sido un reto utilizarlos como parte de los reemplazos de los polímeros termoplásticos derivados del petróleo. Como tal, uno de los mercados comerciales más prometedores para los polímeros basados en CO₂ implica su uso en aplicaciones donde las propiedades físicas y térmicas del polímero se complementan con la resistencia de otros materiales. Tales aplicaciones incluyen materiales compuestos y laminados de vidrio donde la resistencia del polímero se aumenta con la rigidez de placas o fibras de vidrio. Un reto potencial en el uso de los APC para estas aplicaciones es el requisito de que los polímeros tengan una buena adhesión al vidrio y otros materiales inorgánicos. Como tal, existe la necesidad de formulaciones de APC de con una adhesión mejorada al vidrio y materiales orgánicos relacionados. La presente invención proporciona, entre otras cosas, copolímeros de epóxido-CO₂ que contienen modificaciones químicas para mejorar su adhesión al vidrio y otros materiales inorgánicos tales como los que se usan en las formulaciones de materiales compuestos.

35

40

45 El documento de Patente WO 2012/027725 desvela composiciones de polímero que comprenden cadenas de policarbonato alifático que contienen sitios de insaturación olefínica. En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden sitios de insaturación olefínica capaces de participar en polimerizaciones de olefinas promovidas por radicales. Otras realizaciones incluyen materiales compuestos formados mediante la polimerización o reticulación de una combinación de monómeros olefínicos y cadenas de policarbonato alifático que contienen sitios de insaturación olefínica.

50

El documento de Patente WO 2011/005664 desvela artículos preparados a partir de poli(carbonato de propileno) estructuralmente preciso y mezclas del mismo. Tales artículos incluyen artículos fabricados a partir de poli(carbonato de propileno) en los que el PPC tiene una alta proporción cabeza con respecto a cola, un bajo contenido en uniones éter, una polidispersidad reducida y un bajo contenido de carbonato cíclico.

55

Sumario de la invención

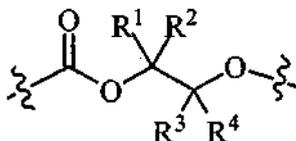
En un aspecto, la presente invención incluye composiciones de polímero que comprenden cadenas de policarbonato alifático. En ciertas realizaciones las cadenas de policarbonato alifático incorporan una funcionalidad química que aumenta la adhesión o humectación de vidrio, cerámica, y materiales inorgánicos relacionados. En ciertas realizaciones, tal funcionalidad se introduce para modificar los extremos de cadena de las cadenas de policarbonato alifático. En ciertas realizaciones, tal funcionalidad comprende un resto seleccionado entre el grupo que consiste en grupos funcionales que contienen silicio, grupos ácido carboxílico, grupos ácido sulfónico, grupos amonio, y las combinaciones de dos o más de estos.

60

65

La invención proporciona, entre otras cosas, una composición de copolímero de epóxido y CO₂ en la que las

cadenas de polímero comprenden uno o más grupos funcionales mejoradores de la adhesión de acuerdo con la reivindicación 1. En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático de tales composiciones contienen una unidad de repetición primaria que tiene una estructura:



5

donde R¹, R², R³, y R⁴, en cada aparición en la cadena de polímero, se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en -H, flúor, un grupo alifático C₁₋₄₀ opcionalmente sustituido, un grupo heteroalifático C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido, y un grupo arilo opcionalmente sustituido, donde dos cualesquiera o más de R¹, R², R³, y R⁴ se pueden tomar opcionalmente junto con los átomos intermedios para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos.

10

En ciertas realizaciones, tales cadenas de policarbonato alifático se obtienen a partir de la copolimerización de dióxido de carbono con uno o más sustratos de epóxido. Tales copolimerizaciones se muestran a modo de ejemplo en los documentos de solicitud PCT publicada WO/2010/028362 y WO2010/022388, la totalidad de cada uno de los cuales se incorpora en el presente documento por referencia. En algunas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático se obtienen a partir de óxido de etileno, óxido de propileno, epóxidos alifáticos C₃₋₃₀ opcionalmente sustituidos, o las mezclas de dos o más de estos.

15

De acuerdo con la presente invención, las cadenas de policarbonato alifático tienen un peso molecular promedio en número (M_n) de menos de aproximadamente 20.000 g/mol.

20

La funcionalidad que aumenta la adhesión o humectación puede estar presente en una o más de varias regiones de las cadenas de policarbonato alifático. La funcionalidad puede estar presente en los extremos de las cadenas, en sustituyentes presentes en las unidades de repetición de las cadenas o en restos iniciadores polifuncionales embebidos en las cadenas de policarbonato. En algunos casos, las cadenas de policarbonato alifático pueden incluir dos o más de estos rasgos, en cadenas individuales o las composiciones de policarbonato alifático pueden comprender mezclas de cadenas que tienen diferentes disposiciones de la funcionalidad que mejora las propiedades de humectación o adhesión de los policarbonatos o sus derivados.

25

30

En ciertas realizaciones, la funcionalidad de las cadenas de policarbonato alifático que aumenta la adhesión o la humectación está presente en los extremos de cadena. En algunas realizaciones, tal funcionalidad se puede introducir en una etapa de polimerización posterior tal como mediante alquilación, esterificación, oxidación o carbamoilación de los grupos hidroxilo terminales de las cadenas de policarbonato alifático. En otras realizaciones, tal funcionalidad se puede introducir llevando a cabo una copolimerización de dióxido de carbono y uno o más monómeros de epóxido con polimerización en presencia de iniciadores de polímero que tienen grupos funcionales adecuados.

35

En ciertas realizaciones, la funcionalidad para aumentar las propiedades de adhesión o humectación de la composición de policarbonato alifático está presente en una cadena lateral de una o más unidades de repetición de las cadenas de polímero. En algunas realizaciones, tales grupos se pueden introducir llevando a cabo una copolimerización de dióxido de carbono y una mezcla de monómeros de epóxido donde algunos de los monómeros de epóxido tienen cadenas laterales que contienen grupos funcionales o precursores químicos adecuados para tales grupos funcionales. En ciertas realizaciones, los epóxidos que portan las cadenas laterales que contienen tales grupos funcionales son ésteres de glicidilo, éteres de glicidilo, epiclorohidrina y sus derivados. En ciertas realizaciones, los grupos funcionales comprenden restos o precursores de restos seleccionados entre el grupo que consiste en grupos funcionales que contienen silicio, grupos ácido carboxílico, grupos ácido sulfónico, grupos que contienen boro, grupos funcionales que contienen fósforo, grupos amonio, y las combinaciones de dos o más de estos.

40

45

50

En ciertas realizaciones, las composiciones de polímero comprenden policarbonato polioles alifáticos con un alto porcentaje de grupos terminales -OH como se describe en el documento de Patente WO/2010/028362. En otras realizaciones, las composiciones de polímero de la presente invención comprenden policarbonato polioles alifáticos que tienen extremos de cadena modificados con grupos que contienen olefinas tales como acrilatos o estirenos capaces de participar en polimerizaciones de olefina para preparar composiciones de polímero reticuladas o de cadena prolongada.

55

En algunas realizaciones, las composiciones de polímero de la presente invención comprenden policarbonatos alifáticos de alto peso molecular con propiedades termoplásticas. En ciertas realizaciones, tales policarbonatos alifáticos de alto peso molecular tienen una proporción considerable de extremos de cadena que comprenden grupos AEF.

60

En otro aspecto, la presente invención incluye métodos para producir policarbonatos alifáticos que contienen grupos funcionales que aumentan su capacidad de humectarse o adherirse a vidrio y otros materiales inorgánicos. En ciertas realizaciones, estos métodos incluyen la etapa de modificar los grupos hidroxilo en los extremos de las cadenas de policarbonato alifático. En algunas realizaciones, estos métodos comprenden la etapa de tratar un copolímero de epóxido y CO₂ con un reactivo que convierte al menos una parte de los grupos -OH terminales libres del copolímero de epóxido y CO₂ en restos que comprenden un grupo funcional seleccionado entre el grupo que consiste en: grupos ácido carboxílico, grupos funcionales que contienen silicio, grupos ácido sulfónico, grupos funcionales que contienen boro, grupos funcionales que contienen fósforo, grupos amonio, y las combinaciones de dos o más de estos. En algunas realizaciones, estos métodos incluyen la etapa de copolimerizar dióxido de carbono, uno o más epóxidos C₂₋₄₀ y un éter de glicidilo o éster de glicidilo en la que los compuestos de glicidilo contienen uno o más grupos funcionales que aumentan las propiedades de humectación o adherencia. En ciertas realizaciones, los métodos incluyen copolimerizar dióxido de carbono y uno o más epóxidos C₂₋₃₀ en presencia de iniciadores y/o agentes de transferencia de cadena en los que el iniciador o los agentes de transferencia de cadena contienen uno o más grupos funcionales que aumentan las propiedades de humectación o adherencia. En algunas realizaciones, los métodos incluyen las combinaciones de dos o más de estas etapas.

En otro aspecto, la presente invención incluye polímeros superiores obtenidos a partir de las cadenas de policarbonato alifático por reacción con agentes de reticulación, agentes prolongadores de cadena, o diluyentes reactivos (por ejemplo, olefinas reactivas). En ciertas realizaciones tales agentes se seleccionan entre el grupo que consiste en isocianatos, poliisocianatos, melaminas, resinas fenol-formaldehído, resinas epoxi, acrilatos, estirenos, éteres de vinilo, y compuestos de vinilbenceno sustituidos. En ciertas realizaciones, la presente invención también incluye métodos para llevar a cabo tales copolimerizaciones y reacciones de reticulación.

En otro aspecto, la presente invención incluye resinas formuladas a partir de las composiciones de policarbonato alifático que se han modificado para aumentar su capacidad para humectarse o adherirse al vidrio.

En otro aspecto, la presente invención comprende materiales compuestos, laminados de vidrio, mezclas inorgánicas de polímero, y artículos de fabricación obtenidos a partir de las composiciones que contienen las cadenas de policarbonato alifático que tienen grupos funcionales que aumentan su capacidad para humectarse o adherirse al vidrio u otros materiales orgánicos.

Definiciones

A continuación se describen con mayor detalle definiciones de grupos funcionales y términos químicos específicos. Para los fines de la presente invención, los elementos químicos se identifican de acuerdo con la Tabla Periódica de los Elementos, versión CAS, Handbook of Chemistry and Physics, 75^a Ed., cubierta interior, y los grupos funcionales específicos se definen en términos generales como se describen en el mismo. Además, los principios generales de la Química Orgánica, así como los restos funcionales específicos y la reactividad, se describen en *Organic Chemistry*, Thomas Sorrell, University Science Books, Sausalito, 1999; Smith y March *March's Advanced Organic Chemistry*, 5^a edición, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 2001; Larock, *Comprehensive Organic Transformations*, VCH Publishers, Inc., Nueva York, 1989; Carruthers, *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, 3^a edición, Cambridge University Press, Cambridge, 1987.

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

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

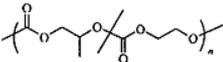
Como se usa en el presente documento, el término "isómeros" incluye todos y cada uno de los isómeros geométricos y estereoisómeros. Por ejemplo, "isómeros" incluye isómeros cis y trans, isómeros E y Z, enantiómeros R y S, diastereómeros, isómeros (D), isómeros (L), las mezclas racémicas de los mismos,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

Cuando es preferente un enantiómero particular, en algunas realizaciones, se puede proporcionar básicamente exento del enantiómero contrario, y también se puede denominar "ópticamente enriquecido". "Ópticamente

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

El término "epóxido", como se usa en el presente documento, se refiere a un oxirano sustituido o sin sustituir. Tales oxiranos sustituidos incluyen oxiranos monosustituidos, oxiranos disustituidos, oxiranos trisustituidos, y oxiranos tetrasustituidos. Tales epóxidos también pueden estar además opcionalmente sustituidos como se define en el presente documento. En ciertas realizaciones, los epóxidos comprenden un resto de oxirano individual. En ciertas realizaciones, los epóxidos comprenden dos o más restos de oxirano.

El término "polímero", como se usa en el presente documento, se refiere a una molécula de una masa molecular relativa elevada, la estructura de la cual comprende múltiples unidades de repetición obtenidas, real o conceptualmente, a partir de moléculas de masa molecular relativa baja. En ciertas realizaciones, un polímero está comprendido por unidades básicamente alternantes obtenidas a partir de CO₂ y un epóxido (por ejemplo, poli(carbonato de etileno)). En ciertas realizaciones, un polímero de la presente invención es un copolímero, terpolímero, heteropolímero, copolímero en bloque, o heteropolímero estrechado que incorpora dos o más monómeros de epóxido diferentes. Con respecto a la representación estructural de tales polímeros superiores, se puede usar en el presente documento la convención de mostrar el encadenamiento de diferentes unidades de

monómeros separadas por una barra oblicua . Se ha de interpretar que estas estructuras incluyen copolímeros que incorporan cualquier proporción de las diferentes unidades de monómeros representadas a menos que se indique de otro modo. Esta representación también pretende incluir la representación de copolímeros aleatorios, estrechados, en bloque, y están implícitas las combinaciones de dos cualesquiera o más de estos y la totalidad de estos, a menos que se indique de otro modo.

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

El término "alifático" o la expresión "grupo alifático", como se usa en el presente documento, representa un resto de hidrocarburo que puede ser de cadena lineal (es decir, sin ramificar), ramificado, o cíclico (incluyendo condensado, con puente, y policíclico espirocondensado) y puede estar completamente saturado o puede contener una o más unidades de insaturación, pero que no es aromático. A menos que se especifique de otro modo, los grupos alifáticos contienen 1-40 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alifáticos contienen 1-20 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alifáticos contienen 3-20 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 ciertas realizaciones, los grupos alifáticos contienen 1-6 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos alifáticos contienen 1-5 átomos de carbono, en algunas realizaciones, los grupos alifáticos contienen 1-4 átomos de carbono, en algunas realizaciones los grupos alifáticos contienen 1-3 átomos de carbono, y en algunas realizaciones los grupos alifáticos contienen 1 o 2 átomos de carbono. Los grupos alifáticos adecuados incluyen, pero no se limitan a, grupos alquilo, alqueno, y alquino, lineales o ramificados, e híbridos de los mismos tales como (cicloalquilo)alquilo, (cicloalqueno)alquilo o (cicloalquino)alqueno.

El término "heteroalifático", como se usa en el presente documento, se refiere a grupos alifáticos en los que uno o más átomos de carbono están reemplazados independientemente con uno o más átomos seleccionados entre el grupo que consiste en oxígeno, azufre, nitrógeno, o fósforo. En ciertas realizaciones, están reemplazados independientemente de uno a seis átomos de carbono con uno o más de oxígeno, azufre, nitrógeno, o fósforo. Los grupos heteroalifáticos pueden estar sustituidos o sin sustituir, ramificados o sin ramificar, ser cíclicos o acíclicos, e incluyen grupos saturados, insaturados o parcialmente insaturados.

Como se usa en el presente documento, la expresión "cadena de hidrocarburo divalente C₁₋₈ (o C₁₋₃) saturada o insaturada, lineal o ramificada", se refiere a cadenas de alquilo, alqueno y alquino divalentes que son lineales o ramificadas como se define en el presente documento.

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

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

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

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

El término "alcoxi", como se usa en el presente documento se refiere a un grupo alquilo, como se ha definido previamente, unido a la molécula principal a través de un átomo de oxígeno. Algunos ejemplos de alcoxi incluyen, pero no se limitan a, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, n-butoxi, terc-butoxi, neopentoxi, y n-hexoxi.

El término "acilo", como se usa en el presente documento, se refiere a una funcionalidad que contiene carbonilo, por ejemplo, -C(=O)R, en la que R es hidrógeno o un grupo alifático, heteroalifático, heterocíclico, arilo, heteroarilo opcionalmente sustituido, o es una funcionalidad que contiene oxígeno o nitrógeno (por ejemplo, que forma una funcionalidad ácido carboxílico, éster, o amida) sustituida (por ejemplo, con hidrógeno, o restos alifático, heteroalifático, arilo, o heteroarilo). El término "aciloxi", como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo acilo unido a la molécula principal a través de un átomo de oxígeno.

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

miembros" y "arilo C₆₋₁₀" se refieren a un fenilo o un anillo de arilo policíclico de 8 a 10 miembros.

Los términos "heteroarilo" y heteroar-", usados solos o como parte de un resto mayor, por ejemplo, "heteroaralquilo", o "heteroaralcoxi", se refieren a grupos que tienen de 5 a 14 átomos de anillo, preferentemente 5, 6, o 9 átomos de anillo; que tienen 6, 10, o 14 electrones π compartidos en una disposición cíclica; y que tienen, además de átomos de carbono, de uno a cinco heteroátomos. El término "heteroátomo" se refiere a nitrógeno, oxígeno, o azufre, e incluye cualquier forma oxidada de nitrógeno o azufre, y cualquier forma cuaternarizada de un nitrógeno básico. Los grupos heteroarilo incluyen, sin limitación, tienilo, furanilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, triazolilo, tetrazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, tiadiazolilo, piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, indolizínilo, purinilo, naftiridinilo, benzofuranilo y pteridinilo. Los términos "heteroarilo" y "heteroar-", como se usan en el presente documento, también incluyen grupos en los que un anillo heteroaromático está condensado con uno o más anillos de arilo, cicloalifático o heterocíclico, donde el radical o punto de unión está en el anillo heteroaromático. Algunos ejemplos no limitantes incluyen indolilo, isoindolilo, benzotienilo, benzofuranilo, dibenzofuranilo, indazolilo, benzoimidazolilo, benzotiazolilo, quinolilo, isoquinolilo, cinolinilo, ftalazinilo, quinazolínilo, quinoxalinilo, 4H-quinolizínilo, carbazolilo, acridínilo, fenazínilo, fenotiazínilo, fenoxazínilo, tetrahidroquinolínilo, tetrahidroisoquinolínilo, y pirido[2,3-b]-1,4-oxazin-3(4H)-ona. Un grupo heteroarilo puede ser mono o bicíclico. El término "heteroarilo" se puede usar de forma intercambiable con las expresiones "anillo de heteroarilo", "grupo heteroarilo", o el término "heteroaromático", cualquiera de cuyas expresiones y términos incluyen anillos que están opcionalmente sustituidos. El término "heteroaralquilo" se refiere a un grupo alquilo sustituido con un heteroarilo, en el que las partes alquilo y heteroarilo están independiente y opcionalmente sustituidas. En ciertas realizaciones, la expresión "heteroarilo de 5 a 10 miembros" se refiere a un anillo de heteroarilo de 5 a 6 miembros que tiene de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre, o a un anillo de heteroarilo bicíclico de 8 a 10 miembros que tiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre. En ciertas realizaciones, la expresión "heteroarilo de 5 a 12 miembros" se refiere a un anillo de heteroarilo de 5 a 6 miembros que tiene de 1 a 3 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre, o a un anillo de heteroarilo bicíclico de 8 a 12 miembros que tiene de 1 a 4 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre.

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

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

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

Como se describe en el presente documento, los compuestos de la invención pueden contener restos "opcionalmente sustituidos". En general, el término "sustituido", tanto si está precedido por el término "opcionalmente" como si no, significa que uno o más hidrógenos del resto designado están reemplazados con un sustituyente adecuado. A menos que se indique de otro modo, un grupo "opcionalmente sustituido" puede tener un

sustituyente adecuado en cada posición sustituible del grupo, y cuando puede esta sustituida más de una posición en cualquier estructurada con más de un sustituyente seleccionado entre un grupo especificado, el sustituyente puede ser igual o diferente en cada posición. Las combinaciones de sustituyentes previstas por la presente invención son preferentemente las que dan como resultado la formación de compuestos estables o químicamente factibles. El término "estable", como se usa en el presente documento, se refiere a compuestos que no se alteran básicamente cuando se someten a las condiciones que permiten su producción, detección y, en ciertas realizaciones, su recuperación, purificación y uso para uno o más de los fines que se desvelan en el presente documento.

Los sustituyentes monovalentes adecuados 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° ; $-(CH_2)_{0-4}O(CH_2)_{0-1}Ph$ que puede estar sustituido con R° ; $-CH=CHPh$, que puede estar sustituido con R° ; $-NO_2$; $-CN$; $-N_3$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)_2$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)R^\circ$; $-N(R^\circ)C(S)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)NR^\circ_2$; $-N(R^\circ)C(S)NR^\circ_2$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^\circ)C(O)OR^\circ$; $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)R^\circ$; $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)NR^\circ_2$; $-N(R^\circ)N(R^\circ)C(O)OR^\circ$; $-C(S)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^\circ)_2$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)SR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)OSiR^\circ_3$; $-(CH_2)_{0-4}OC(O)R^\circ$; $-OC(O)(CH_2)_{0-4}SR^\circ$; $-SC(S)SR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}SC(O)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)NR^\circ_2$; $-C(S)NR^\circ_2$; $-C(S)SR^\circ$; $-SC(S)SR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}OC(O)NR^\circ_2$; $-C(O)N(OR^\circ)R^\circ$; $-C(O)C(O)R^\circ$; $-C(O)CH_2C(O)R^\circ$; $-C(NOR^\circ)R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}SSR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2R^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2OR^\circ$; $-(CH_2)_{0-4}OS(O)_2R^\circ$; $-S(O)_2NR^\circ_2$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)R^\circ$; $-N(R^\circ)S(O)_2NR^\circ_2$; $-N(R^\circ)S(O)_2R^\circ$; $-N(OR^\circ)R^\circ$; $-C(NH)NR^\circ_2$; $-P(O)_2R^\circ$; $-P(O)R^\circ_2$; $-OP(O)R^\circ_2$; $-OP(O)(OR^\circ)_2$; SiR°_3 ; $-(alquileo lineal o ramificado C_{1-4})O-N(R^\circ)_2$; o $-(alquileo lineal o ramificado C_{1-4})C(O)O-N(R^\circ)_2$, en los que cada R° puede estar sustituido como se define posteriormente y es independientemente hidrógeno, alifático C_{1-8} , $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, o un anillo saturado, parcialmente insaturado, o de arilo de 5-6 miembros que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre o, independientemente de la definición anterior, dos apariciones independientes de R° , tomadas junto con el átomo o átomos intermedios, forman un anillo mono o policíclico saturado, parcialmente insaturado, o de arilo de 3-12 miembros que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre, que puede estar sustituido como se define posteriormente.

Los sustituyentes monovalentes adecuados en R° (o el anillo formado tomando dos apariciones independientes de R° junto con sus átomos intermedios), son independientemente halógeno, $-(CH_2)_{0-2}R^\circ$, $-(haloR^\circ)$, $-(CH_2)_{0-2}OH$, $-(CH_2)_{0-2}OR^\circ$, $-(CH_2)_{0-2}CH(OR^\circ)_2$; $-O(haloR^\circ)$, $-CN$, $-N_3$, $-(CH_2)_{0-2}C(O)R^\circ$, $-(CH_2)_{0-2}C(O)OH$, $-(CH_2)_{0-2}C(O)OR^\circ$, $-(CH_2)_{0-4}C(O)N(R^\circ)_2$; $-(CH_2)_{0-2}SR^\circ$, $-(CH_2)_{0-2}SH$, $-(CH_2)_{0-2}NH_2$, $-(CH_2)_{0-2}NHR^\circ$, $-(CH_2)_{0-2}NR^\circ_2$, $-NO_2$, $-SiR^\circ_3$, $-OSiR^\circ_3$, $-C(O)SR^\circ$, $-(alquileo lineal o ramificado C_{1-4})C(O)OR^\circ$, o $-SSR^\circ$ en los que cada R° está sin sustituir o cuando está precedido por "halo" está sustituido solo con uno o más halógenos, y se selecciona independientemente entre alifático C_{1-4} , $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, o un anillo saturado, parcialmente insaturado, o de arilo de 5-6 miembros que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre. Los sustituyentes divalentes adecuados en un átomo de carbono saturado de R° incluyen $=O$ y $=S$.

Los sustituyentes divalentes adecuados en un átomo de carbono saturado de un grupo "opcionalmente sustituido" incluyen los siguientes: $=O$, $=S$, $=NNR^\circ_2$, $=NNHC(O)R^\circ$, $=NNHC(O)OR^\circ$, $=NNHS(O)_2R^\circ$, $=NR^\circ$, $=NOR^\circ$, $-O(C(R^\circ)_2)_{2-3}O$ o $-S(C(R^\circ)_2)_{2-3}S$ en los que cada aparición independiente de R° se selecciona entre hidrógeno, alifático C_{1-6} que puede estar sustituido como se define posteriormente, o un anillo saturado, parcialmente insaturado, o de arilo de 5-6 miembros sin sustituir que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre. Los sustituyentes divalentes adecuados que están unidos a carbonos sustituibles vecinales de un grupo "opcionalmente sustituido" incluyen: $-O(CR^\circ_2)_{2-3}O$, en el que cada aparición independiente de R° se selecciona entre hidrógeno, alifático C_{1-6} que puede estar sustituido como se define posteriormente, o un anillo saturado, parcialmente insaturado, o de arilo de 5-6 miembros sin sustituir que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre.

Los sustituyentes adecuados en el grupo alifático de R° incluyen halógeno, $-R^\circ$, $-(haloR^\circ)$, $-OH$, $-OR^\circ$, $-O(haloR^\circ)$, $-CN$, $-C(O)OH$, $-C(O)OR^\circ$, $-NH_2$, $-NHR^\circ$, $-NR^\circ_2$, o $-NO_2$, en los que cada R° está sin sustituir o cuando está precedido por "halo" está sustituido solo con uno o más halógenos, y es independientemente alifático C_{1-4} , $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, o un anillo saturado, parcialmente insaturado, o de arilo de 5-6 miembros que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre.

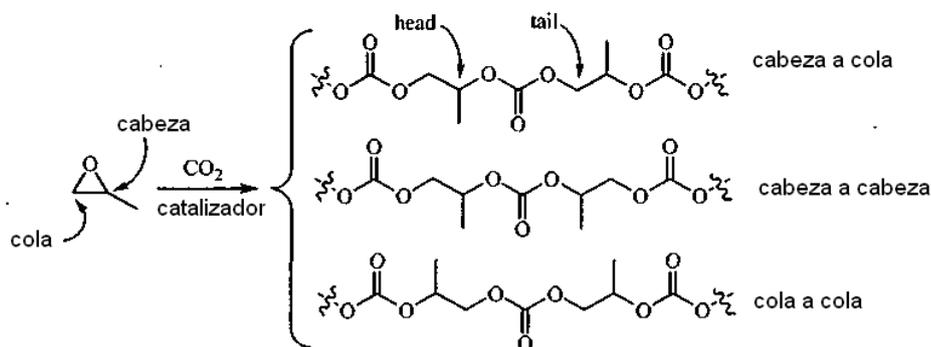
Los sustituyentes adecuados en un nitrógeno sustituible de un grupo "opcionalmente sustituido" incluyen $-R^\dagger$, $-NR^\dagger_2$, $-C(O)R^\dagger$, $-C(O)OR^\dagger$, $-C(O)C(O)R^\dagger$, $-C(O)CH_2C(O)R^\dagger$, $-S(O)_2R^\dagger$, $-S(O)_2NR^\dagger_2$, $-C(S)NR^\dagger_2$, $-C(NH)NR^\dagger_2$, o $-N(R^\dagger)S(O)_2R^\dagger$; en los que cada R^\dagger es independientemente hidrógeno, alifático C_{1-6} que puede estar sustituido como se define posteriormente, $-OPh$ sin sustituir, o un anillo saturado, parcialmente insaturado, o de arilo de 5-6 miembros sin sustituir que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre o, independientemente de la definición anterior, dos apariciones independientes de R^\dagger , tomadas junto con el átomo o átomos intermedios forman un anillo mono o bicíclico saturado, parcialmente insaturado, o de arilo de 3-12 miembros sin sustituir que tiene 0-4 heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre.

Los sustituyentes adecuados en el grupo alifático de R^\dagger son independientemente halógeno, $-R^\circ$, $-(haloR^\circ)$, $-OH$, $-OR^\circ$, $-O(haloR^\circ)$, $-CN$, $-C(O)OH$, $-C(O)OR^\circ$, $-NH_2$, $-NHR^\circ$, $-NR^\circ_2$, o $-NO_2$, en los que cada R° está sin sustituir o cuando está precedido por "halo" está sustituido solo con uno o más halógenos, y es independientemente alifático C_{1-4} , $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, o un anillo saturado, parcialmente insaturado, o de arilo de 5-6 miembros que tiene 0-4

heteroátomos seleccionados independientemente entre nitrógeno, oxígeno, o azufre.

Cuando se describen sustituyentes en el presente documento, se usa en ocasiones el término "radical" o la expresión "radical opcionalmente sustituido". En este contexto, "radical" significa un resto o grupo funcional que tiene una posición disponible para unión a la estructura a la que se une el sustituyente. En general, el punto de unión portaría un átomo de hidrógeno si el sustituyente fuera una molécula neutra independiente en lugar de un sustituyente. El término "radical" o la expresión "radical opcionalmente sustituido" en este contexto son de ese modo intercambiables con "grupo" o "grupo opcionalmente sustituido".

Como se usa en el presente documento, la "expresión cabeza a cola" o "HT", se refiere a la regioquímica de las unidades de repetición adyacentes en una cadena del polímero. Por ejemplo, en el contexto del poli(carbonato de propileno) (PPC), la expresión cabeza a cola se basa en las tres posibilidades regioquímicas que se representan a continuación:



La expresión proporción cabeza a cola (H:T) se refiere a la proporción de uniones cabeza a cola con respecto a la suma de todas las demás posibilidades regioquímicas. Con respecto a la representación de estructuras de polímeros, aunque se puede mostrar una orientación regioquímica específica de las unidades de monómero en las representaciones de las estructuras de polímeros en el presente documento, no se pretende limitar las estructuras de los polímeros a las disposiciones en regioquímicas específicas mostradas sino que se pretende incluir todas las disposiciones regioquímicas incluyendo las representadas, la regioquímica opuesta, mezclas aleatorias, materiales isotácticos, materiales sindiotácticos, materiales racémicos, y/o materiales enantioméricamente enriquecidos y las combinaciones de cualquiera de estos, a menos que se indique de otro modo.

En algunas estructuras químicas representadas en el presente documento, los sustituyentes se muestran unidos a un enlace que cruza un enlace de un anillo o cadena de carbono de la molécula representada. Esta convención indica que pueden estar unidos uno o más de los sustituyentes al anillo o la cadena en cualquier posición disponible (habitualmente en lugar de un átomo de hidrógeno de la estructura principal). En los casos en los que un átomo de un anillo o cadena sustituido de ese modo tiene dos posiciones sustituibles, pueden estar presentes dos grupos en el mismo átomo. A menos que se indique de otro modo, cuando está presente más de un sustituyente, cada uno se define independientemente de los demás, y cada uno puede tener una estructura diferente. En los casos en los que el sustituyente mostrado que cruza un enlace del anillo es -R, esto tiene el mismo significado que si se dijera que el anillo está "opcionalmente sustituido" como se describe en el párrafo precedente.

Como se usa en el presente documento, el término "alcoxilado" significa que uno o más grupos funcionales de la molécula (habitualmente el grupo funcional es un alcohol, amina, o ácido carboxílico, pero no se limita estrictamente a estos) ha añadido a ellos una cadena de alquilo terminada en hidroxilo. Los compuestos alcoxilados pueden comprender un grupo alquilo individual o pueden ser restos oligoméricos tales como poliéteres terminados en hidroxilo. Los materiales alcoxilados se pueden obtener a partir de los compuestos precursores por tratamiento de los grupos funcionales con epóxidos.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra el espectro de RMN ^1H de una composición de poli(carbonato propileno) de la presente invención en la que la mayoría de los extremos de cadena comprenden grupos AEF de ftalato.

La Figura 2 muestra el espectro de RMN ^1H de una composición de poli(carbonato propileno) de la presente invención en la que una fracción de los extremos de cadena comprenden grupos AEF de ftalato.

La Figura 3 muestra el espectro de RMN ^1H de una composición de poli(carbonato propileno) de la presente invención en la que la mayoría de los extremos de cadena comprenden grupos AEF de maleato.

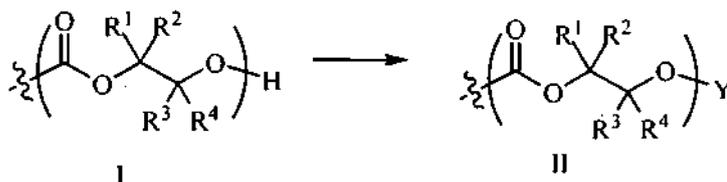
Descripción detallada de ciertas realizaciones

La presente invención incluye composiciones de polímero que comprenden cadenas de policarbonato alifático. En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden una funcionalidad que aumenta la adhesión y/o humectación de materiales tales como vidrio, cerámica, minerales, y otros materiales inorgánicos. En lo sucesivo en el presente documento, tales funcionalidades se denominan "grupos Funcionales Mejoradores de la Adhesión" o simplemente grupos "AEF" (*"Adhesion-Enhancing Functional groups"*, es decir, grupos Funcionales Mejoradores de la Adhesión), y se ha de entender que el acrónimo también incluye grupos que aumentan la humectación de materiales inorgánicos por parte de los polímeros (o, por supuesto, tanto la humectación como la adhesión). En ciertas realizaciones, tales grupos AEF comprenden restos seleccionados entre el grupo que consiste en grupos funcionales que contienen silicio, grupos ácidos sulfónico, grupos ácido carboxílico, grupos amonio, grupos funcionales que contienen boro, grupos funcionales que contienen fósforo y las combinaciones de dos o más de estos.

1) *Policarbonatos alifáticos con grupos AEF en los extremos de cadena*

En ciertas realizaciones, la presente invención incluye composiciones de polímero que contienen polímeros de policarbonato alifático que comprenden grupos AEF en uno o más extremos de cadena. En ciertas realizaciones, los grupos AEF se introducen por modificación de grupos terminales hidroxilo de las cadenas de policarbonato alifático en una etapa de posterior a la polimerización. En otras realizaciones, se introducen los grupos terminales AEF durante la polimerización por iniciación de las cadenas de policarbonato alifático con reactivos que contienen una combinación de i) un grupo funcional que puede iniciar la copolimerización de dióxido de carbono y epóxidos, y ii) uno o más grupos AEF (o uno o más precursores adecuados de grupos AEF). En algunas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático se pueden obtener a partir de una combinación de ambos enfoques.

Volviendo en primer lugar los compuestos obtenidos a partir de modificación posterior a la polimerización, en ciertas realizaciones, se modifican químicamente cadenas de policarbonato alifático que contienen al menos un grupo terminal hidroxilo en una reacción posterior a la polimerización para introducir grupos AEF:



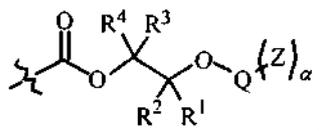
Esquema 1

Como se representa en el Esquema 1, la estructura I representa una parte de una cadena de policarbonato alifático (cada cadena puede tener más de uno de tales extremos) y la estructura II representa un análogo modificado de I con un grupo terminal Y', en las que:

R¹, R², R³, y R⁴, en cada aparición en la cadena de polímero, se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en -H, flúor, un grupo alifático C₁₋₃₀ opcionalmente sustituido, y un grupo heteroalifático C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido, y un grupo arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido, donde dos cualesquiera o más de R¹, R², R³, y R⁴ se pueden tomar opcionalmente junto con los átomos intermedios para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos y/o uno o más sitios de insaturación; y cada Y' es independientemente un resto que comprende uno o más grupos AEF.

En ciertas realizaciones, los grupos AEF de Y' se seleccionan entre el grupo que consiste en grupos ácido carboxílico, grupos funcionales que contienen silicio, grupos ácidos sulfónico, grupos funcionales que contienen boro, grupos funcionales que contienen fósforo, grupos amonio, y las combinaciones de dos o más de estos. En ciertas realizaciones, Y' comprende uno o más grupos ácido carboxílico. En ciertas realizaciones, Y' comprende uno o más grupos funcionales que contienen silicio. En ciertas realizaciones, Y' comprende uno o más grupos ácidos sulfónico. En ciertas realizaciones, cada Y' contiene un grupo AEF. En ciertas realizaciones, cada Y' contiene dos o más grupos AEF cada uno de los cuales pueden ser iguales o diferentes.

En ciertas realizaciones, Y' en la estructura II comprende un resto difuncional o multifuncional que une el extremo de cadena de policarbonato alifático a uno o más grupos AEF. En ciertas realizaciones, tales compuestos se ajustan a una fórmula:



donde, cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , y R^4 es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento

5 -Q- es un resto divalente o multivalente,

cada Z comprende un grupo AEF como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento, y

α es un número entero de 1 a 4 inclusive.

10 En aras de la claridad, en el ejemplo anterior, el grupo $-Q(Z)_\alpha$, equivalen a un grupo Y' en la estructura II, donde Q es un resto divalente o multivalente que actúa como un conector entre el átomo de oxígeno terminal de una cadena de policarbonato y el grupo o grupos AEF que están representados por -Z. En casos habituales, los grupos -Q- equivalen a la cadena principal que contiene carbono de un reactivo que tiene una combinación de i) un grupo funcional reactivo frente al grupo terminal -OH en un extremo de cadena del polímero, y ii) uno o más grupos AEF (o

15 precursores de los mismos). Algunos ejemplos más específicos de tales restos divalentes o multivalentes se describen en las clases, subclases y ejemplos posteriores.

En ciertas realizaciones, el resto divalente o multivalente Q comprende uno o más átomos de carbono y opcionalmente uno o más heteroátomos. El carbono y/o los heteroátomos de un grupo Q pueden estar

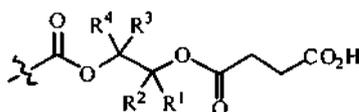
20 opcionalmente sustituidos con grupos sustituibles tales como los que se han descrito en las definiciones anteriores en el presente documento. Los grupos Q pueden contener opcionalmente sitios de insaturación, anillos carbocíclicos, y/o anillos heterocíclicos. Los grupos Q también pueden comprender estructuras oligoméricas o poliméricas.

En ciertas realizaciones, Q comprende una cadena de hidrocarburo C_{1-8} divalente insaturada o insaturada, lineal o

25 ramificada.

En ciertas realizaciones, la estructura de un grupo -Q- está dictada por la disponibilidad de reactivos adecuados que comprendan la combinación de grupos -OH reactivos y grupos AEF descrita anteriormente. Por ejemplo, si se usó anhídrido succínico para introducir el grupo AEF, entonces -Q- debería ser $-C(O)CH_2CH_2-$, -Z debería ser $-CO_2H$, α

30 debería ser 1, y el producto resultante debería ser un policarbonato alifático con uno o más extremos de cadena que tienen una estructura:



35 Existe una gran diversidad de reactivos que poseen la combinación requerida de grupos -OH reactivos y grupos AEF disponible en el mercado y/o desvelada en la bibliografía; algunos ejemplos incluyen, pero no se limitan a, reactivos con grupos funcionales -OH reactivos tales como anhídridos de ácido, haluros de ácido, haluros de ácidos sulfónico, haluros de alquilo, isocianatos, cloruros de sililo, ésteres, ortoésteres, acetales, y similares. Usando la presente divulgación y las enseñanzas del presente documento, será evidente para el experto en la materia que se puede

40 obtener o preparar un gran número de tales reactivos y que la selección de un reactivo específico dictará la estructura del grupo -Q- de la composición resultante. Tales métodos y las composiciones consecuentes se incluyen específicamente en la presente invención.

En ciertas realizaciones, el resto AEF -Z se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en: grupos

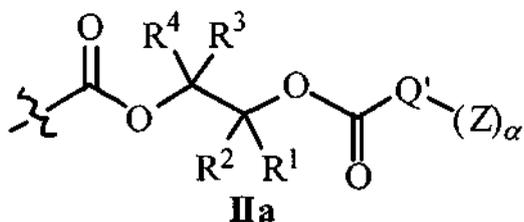
45 funcionales que contienen silicio, grupos funcionales que contienen fósforo, $-SO_3H$, $-CO_2H$, y $-NR_3^+$ donde cada R se selecciona independientemente entre -H, alifático C_{1-10} y arilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, el resto AEF -Z es $-SO_3H$. En ciertas realizaciones, el resto AEF -Z es $-CO_2H$. En ciertas realizaciones, el resto AEF -Z es un grupo funcional que contiene silicio.

En ciertas realizaciones, $-Q(Z)_\alpha$ comprende un único resto AEF (es decir α es uno). En ciertas realizaciones, una pluralidad de grupos AEF (es decir α es mayor de 1). En ciertas realizaciones, α es dos. En ciertas realizaciones, α es tres o cuatro. En ciertas realizaciones, donde α es mayor de 1, cada grupo -Z en un resto -Y es igual. En otras realizaciones, donde α es mayor de 1, dos o más grupos Z en un resto -Y son diferentes.

55 I(a) Grupos AEF unidos a éster en extremos de cadena

En ciertas realizaciones, Y' en la estructura II representa un resto unido a éster. Tales ésteres se pueden generar por

acilación del grupo terminal -OH de una cadena de policarbonato con un reactivo adecuado tal como un cloruro de ácido, un anhídrido de ácido o en condiciones de transesterificación con un éster de un alcohol inferior. En ciertas realizaciones, tal compuesto unido a éster tiene la fórmula **IIa**:



5

en la que cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , Z , y α es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento; y

Q' es un resto orgánico o multifuncional que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos.

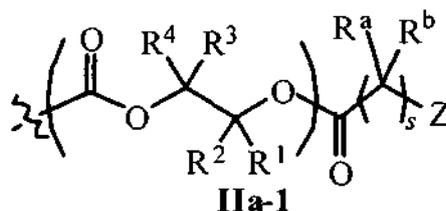
10

En ciertas realizaciones, Q' es una cadena de hidrocarburo C_{1-8} divalente saturada o insaturada, lineal o ramificada, opcionalmente sustituida.

15

En ciertas realizaciones, Q' es un anillo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, Q' es un anillo de arilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, Q' es un anillo de fenilo opcionalmente sustituido.

En ciertas realizaciones, donde Y' comprende un resto unido a éster, los compuestos de la invención de la presente invención tienen una fórmula que se ajusta a **IIa-1**:



20

donde cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , y Z es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento;

25

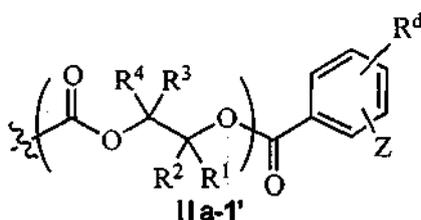
R^a , y R^b , en cada aparición, se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en -H, halógeno, un grupo alifático C_{1-20} opcionalmente sustituido, un grupo heteroalifático C_{1-20} opcionalmente sustituido, un grupo arilo C_{6-14} opcionalmente sustituido, un grupo alcoxi opcionalmente sustituido, un grupo carbocíclico de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido, y un grupo heterocíclico de 3 a 12 miembros opcionalmente sustituido, donde dos cualesquiera o más grupos R^a y R^b se pueden tomar opcionalmente junto con los átomos intermedios para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos, opcionalmente insaturados que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos, donde dos cualesquiera o más grupos R^a y R^b en átomos de carbono adyacentes se pueden tomar opcionalmente junto con los átomos intermedios para formar un anillo de arilo opcionalmente sustituido, donde un R^a o R^b en un átomo de carbono y un R^a o R^b , en un átomo de carbono adyacente se pueden tomar opcionalmente junto con el enlace entre los átomos de carbono adyacentes para representar un doble enlace entre los dos átomos de carbono, y donde un grupo R^a y R^b en el mismo átomo se pueden tomar juntos para formar un resto opcionalmente sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en: alqueno, imina, oxima, e hidrazona; y

35

s es un número entero de 1 a 12 inclusive.

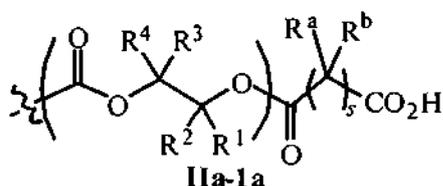
40

En ciertas realizaciones, donde Y' comprende un resto unido a éster, los compuestos tienen una fórmula que se ajusta a **IIa-1'**:



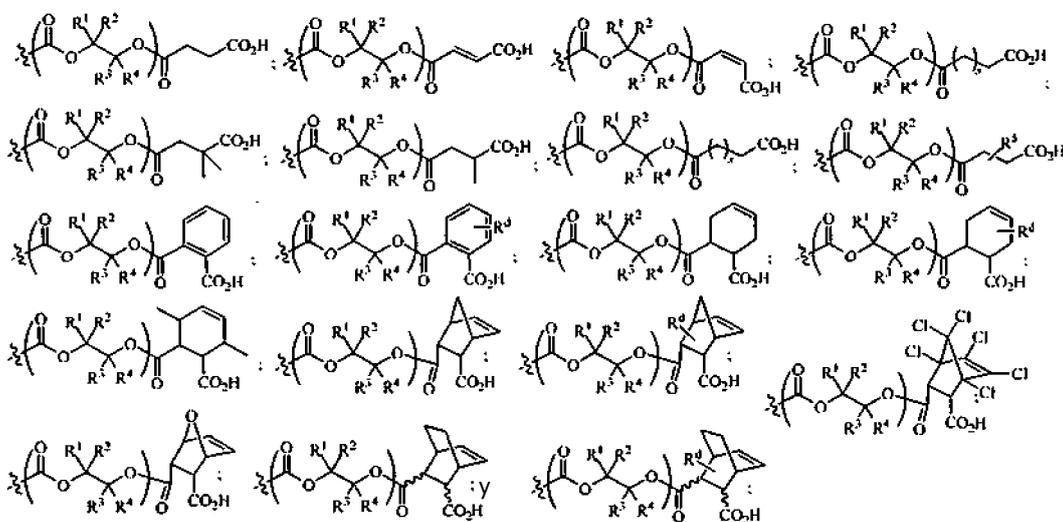
donde cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , y Z es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento; y están presentes opcionalmente uno o más grupos R^d y, si estuvieran presentes, se seleccionan, independientemente en cada aparición, entre el grupo que consiste en: halógeno, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SR}$, $-\text{S}(\text{O})\text{R}$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}$, $-\text{NRC}(\text{O})\text{R}$, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}$, $-\text{CO}_2\text{R}$, $-\text{NCO}$, $-\text{N}_3$, $-\text{OR}$, $-\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{R})_2$, $-\text{N}(\text{R})_2$, $-\text{NRC}(\text{O})\text{R}$, $-\text{NRC}(\text{O})\text{OR}$; o un radical opcionalmente sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en alifático C_{1-20} , heteroalifático C_{1-20} , un carbociclo de 3 a 14 miembros, un heterociclo de 3 a 12 miembros, un heteroarilo de 5 a 12 miembros, y un arilo de 6 a 12 miembros; donde dos o más grupos adyacentes R^d se pueden tomar juntos para formar un anillo de 5 a 12 miembros saturado, parcialmente insaturado, o aromático opcionalmente sustituido que contiene de 0 a 4 heteroátomos; donde cada aparición de R es independientemente $-\text{H}$, o un resto opcionalmente sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en alifático C_{1-6} , heteroalifático C_{1-6} , heterocíclico de 3 a 7 miembros, carbocíclico de 3 a 7 miembros, arilo de 6 a 10 miembros, y heteroarilo de 5 a 10 miembros.

En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura **II** representa un resto unido a éster, el grupo Z comprende un grupo carboxilo libre. En ciertas realizaciones, tal éster tiene una fórmula **IIa-1a**:



en la que cada uno de R^a , R^b , s , R^1 , R^2 , R^3 , y R^4 es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

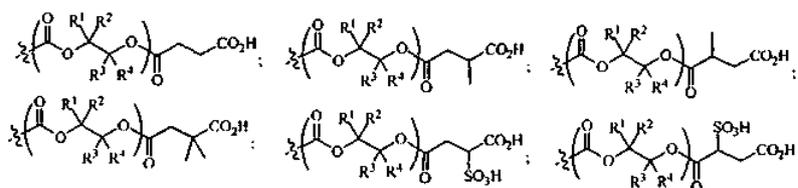
En ciertas realizaciones, los ésteres de fórmula **IIa-1a** se seleccionan entre el grupo que consiste en:



en las que cada uno de s , R^1 , R^2 , R^3 , y R^4 es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento;

R^5 , en cada aparición, se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en $-\text{CH}_3$, $-\text{Ph}$, y $-\text{SO}_3\text{H}$; R^d , en cada aparición, se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en: halógeno, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SR}$, $-\text{S}(\text{O})\text{R}$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}$, $-\text{NRC}(\text{O})\text{R}$, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}$, $-\text{CO}_2\text{R}$, $-\text{NCO}$, $-\text{N}_3$, $-\text{OR}$, $-\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{R})_2$, $-\text{N}(\text{R})_2$, $-\text{NRC}(\text{O})\text{R}$, $-\text{NRC}(\text{O})\text{OR}$; o un radical opcionalmente sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en alifático C_{1-20} , heteroalifático C_{1-20} , un carbociclo de 3 a 14 miembros, un heterociclo de 3 a 12 miembros, un heteroarilo de 5 a 12 miembros, y un arilo de 6 a 12 miembros; donde dos o más grupos adyacentes R^d se pueden tomar juntos para formar un anillo de 5 a 12 miembros saturado, parcialmente insaturado, o aromático opcionalmente sustituido que contiene de 0 a 4 heteroátomos; donde cada aparición de R es independientemente $-\text{H}$, o un resto opcionalmente sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en alifático C_{1-6} , heteroalifático C_{1-6} , heterocíclico de 3 a 7 miembros, carbocíclico de 3 a 7 miembros, arilo de 6 a 10 miembros, y heteroarilo de 5 a 10 miembros.

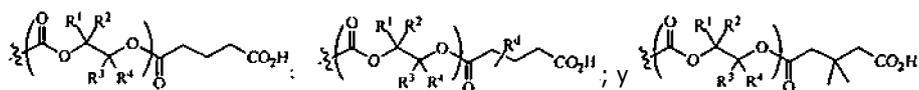
En ciertas realizaciones, los ésteres de fórmula **IIa-1a** se seleccionan entre el grupo que consiste en:



y combinaciones de dos cualesquiera con más de estos

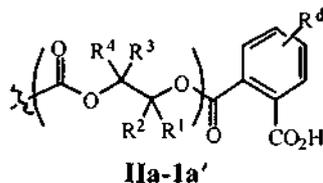
5 en la que cada uno de R¹, R², R³, y R⁴ es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, los ésteres de fórmula **IIa-1a** se seleccionan entre el grupo que consiste en:



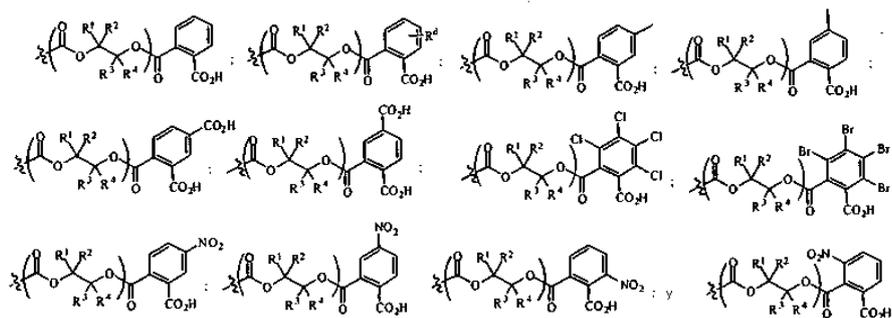
10 en la que cada uno de R^d, R¹, R², R³, y R⁴ es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

15 En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura **II** representa un resto unido a éster, y el grupo Z comprende un grupo carboxilo libre, tal éster tiene una fórmula **IIa-1a'**:



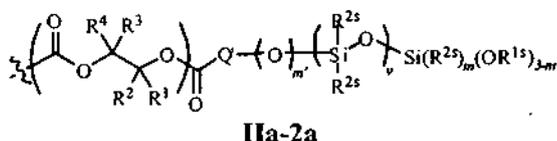
20 en la que cada uno de R^d, R¹, R², R³, y R⁴ es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, los ésteres de fórmula **IIa-1a'** se seleccionan entre el grupo que consiste en:



25 en la que cada uno de R^d, R¹, R², R³, y R⁴ es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

30 En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura **II** representa un resto unido a éster, el grupo Z comprende un grupo funcional que contiene silicio. En ciertas realizaciones, tal éster tiene una fórmula **IIa-2a**:

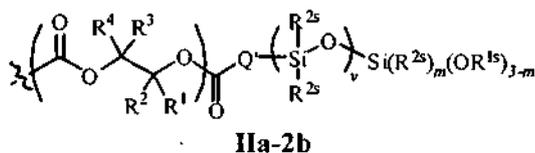


donde cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , Q' , R^{1s} , R^{2s} , m , y v es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento, cada R^{2s} es independientemente H, alifático C_{1-6} opcionalmente sustituido, o fenilo opcionalmente sustituido; cada R^{1s} es independientemente un grupo alifático C_{1-6} o un grupo arilo opcionalmente sustituido,
 m es 0, 1, 2 o 3
 v es 0 o un número entero de 1 a aproximadamente 20; y
 m' es 0 o 1.

5

En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éster y el grupo Z comprende un grupo funcional que contiene silicio, tal éster tiene una fórmula **IIa-2b**:

10

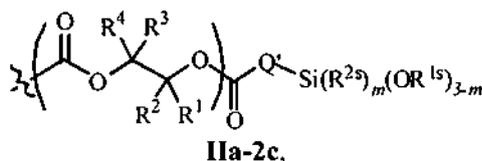


15

donde cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , Q' , R^{1s} , R^{2s} , m , y v es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éster y el grupo Z comprende un grupo funcional que contiene silicio, tal éster tiene una fórmula **IIa-2c**:

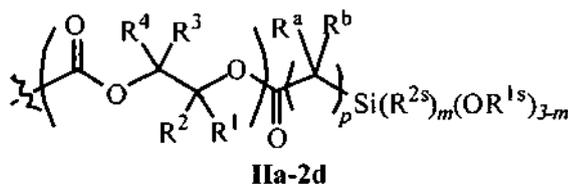
20



donde cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , Q' , R^{1s} , R^{2s} , y m es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éster y el grupo Z comprende un grupo funcional que contiene silicio, tal éster tiene una fórmula **IIa-2d**:

25

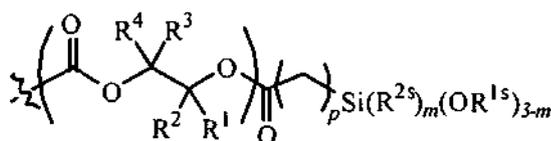


donde cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^a , R^b , R^{1s} , R^{2s} y m es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento, p es un número entero de 1 a 10.

30

En ciertas realizaciones, los policarbonatos de fórmula **IIa-2d**, se ajustan a una fórmula:

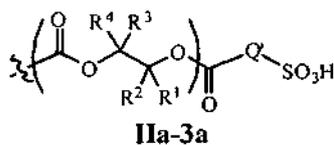
35



donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^{1s} , R^{2s} y p son como se han definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

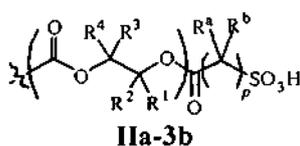
40

En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éster, el grupo Z comprende un ácido sulfónico. En ciertas realizaciones, tal éster tiene una fórmula **IIa-3a**:



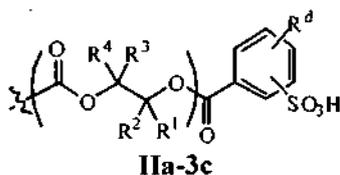
donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , y Q' son como se han definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

5 En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éster, y el grupo Z comprende un ácido sulfónico, tal éster tiene una fórmula **IIa-3b**:



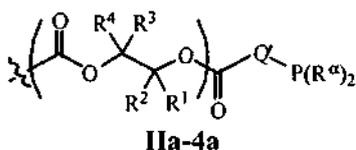
10 donde cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^a , R^b , y p es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

15 En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éster, el grupo Z comprende un ácido sulfónico, tal éster tiene una fórmula **IIa-3c**:



20 donde cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , y R^d es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

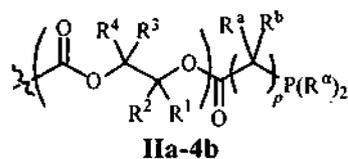
En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éster, el grupo Z comprende un grupo fosfina. En ciertas realizaciones, tal éster tiene una fórmula **IIa-4a**:



25 donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , y Q' son como se han definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento, y

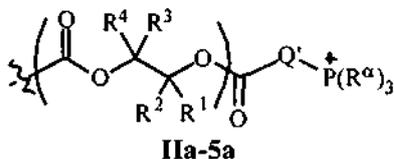
30 R^a en cada aparición, se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en fenilo opcionalmente sustituido, y alifático C_{1-12} opcionalmente sustituido.

En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éster, y el grupo Z comprende un resto fosfina, tal éster tiene una fórmula **IIa-4b**:



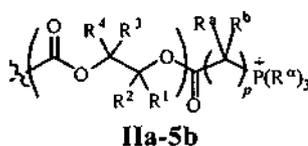
35 donde cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^a , R^b , R^a , y p es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éster, el grupo Z comprende un grupo fosfonio. En ciertas realizaciones, tal éster tiene una fórmula **IIa-5a**:



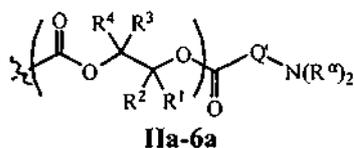
5 donde R¹, R², R³, R⁴, R^α, y Q' son como se han definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

10 En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éster y el grupo Z comprende un resto fosfonio, tal éster tiene una fórmula **IIa-5b**:



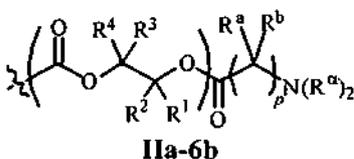
15 donde cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R^a, R^b, R^α, y p es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éster, el grupo Z comprende un grupo amina. En ciertas realizaciones, tal éster tiene una fórmula **IIa-6a**:



20 donde R¹, R², R³, R⁴, R^a, y Q' son como se han definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

25 En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éster, el grupo Z comprende un resto amina, tal éster tiene una fórmula **IIb-6b**:



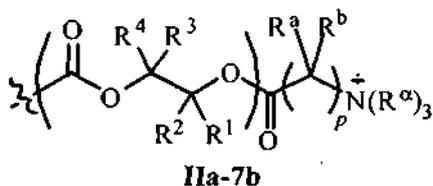
30 donde cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R^a, R^b, R^α, y p es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éster, el grupo Z comprende un grupo amonio. En ciertas realizaciones, tal éster tiene una fórmula **IIa-7a**:



40 donde R¹, R², R³, R⁴, R^α, y Q' son como se han definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

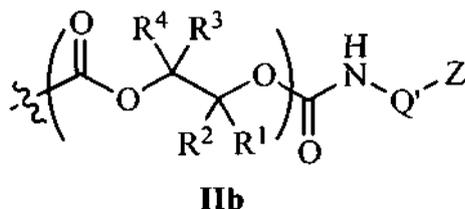
En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éster y el grupo Z comprende un resto amonio, tal éster tiene una fórmula **IIa-7b**:



5 donde cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R^a, R^b, R^α, y p es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

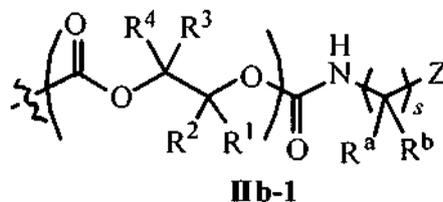
I(b) Grupos AEF unidos a carbamato en extremos de cadena

10 En ciertas otras realizaciones, Y' en la estructura II representa un resto unido a carbamato que contiene un grupo AEF. Tales compuestos se puede generar por carbamoilación del grupo terminal -OH de una cadena de policarbonato con un reactivo adecuado tal como un isocianato. En ciertas realizaciones, tal carbamato tiene una fórmula **IIb**:



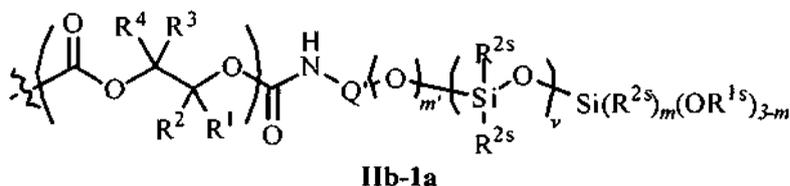
en la que cada uno de R¹, R², R³, R⁴, Q' y Z, es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

20 En ciertas realizaciones, tal carbamato tiene una fórmula **IIb-1**:



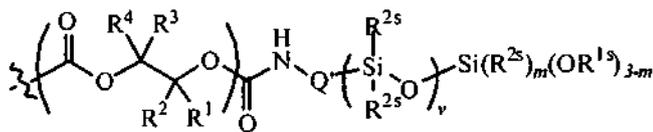
donde cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R^a, R^b, s, y Z es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

25 En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a carbamato, el grupo Z comprende un grupo funcional que contiene silicio. En ciertas realizaciones, tal carbamato tiene una fórmula **IIb-1a**:



30 donde cada uno de R¹, R², R³, R⁴, Q', R^{1s}, R^{2s}, m, m' y v es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

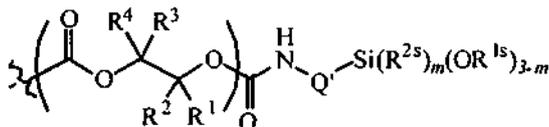
En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a carbamato y el grupo Z comprende un grupo funcional que contiene silicio, tal carbamato tiene una fórmula **IIb-1b**:



IIb-1b

donde cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , Q' , R^{1s} , R^{2s} , m , y v es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

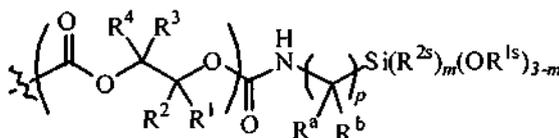
- 5 En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a carbamato y el grupo Z comprende un grupo funcional que contiene silicio, tal carbamato tiene una fórmula **IIb-1c**:



IIb-1c,

donde cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , Q' , R^{1s} , R^{2s} , y m es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

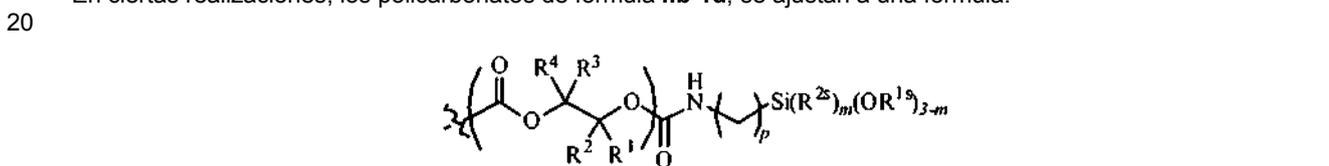
- 10 En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a carbamato y el grupo Z comprende un grupo funcional que contiene silicio, tal carbamato tiene una fórmula **IIb-1d**:



IIb-1d

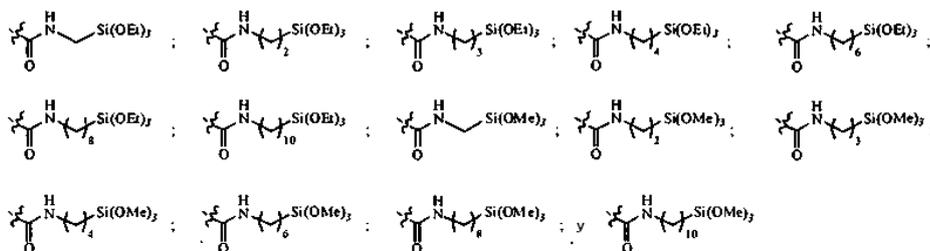
- 15 donde cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^a , R^b , R^{1s} , R^{2s} , p , y m es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, los policarbonatos de fórmula **IIb-1d**, se ajustan a una fórmula:

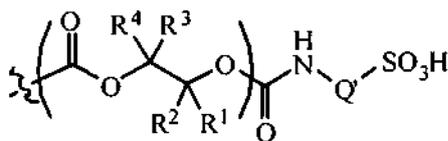


donde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^{1s} , R^{2s} , m , y p son como se han definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

- 25 En ciertas realizaciones, para los policarbonatos de fórmula **IIb-1d**, cada resto unido a carbamato se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en:



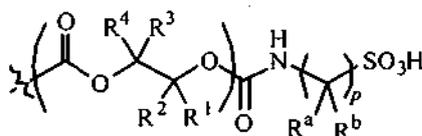
- 30 En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a carbamato, el grupo Z comprende un ácido sulfónico. En ciertas realizaciones, tal carbamato tiene una fórmula **IIb-2a**:



IIb-2a

donde R¹, R², R³, R⁴, y Q' son como se han definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

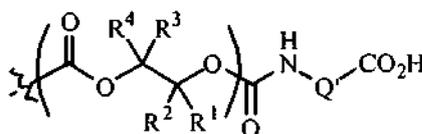
5 En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a carbamato y el grupo Z comprende un ácido sulfónico, tal carbamato tiene una fórmula **IIb-2b**:



IIb-2b

10 donde cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R^a, R^b, y p es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

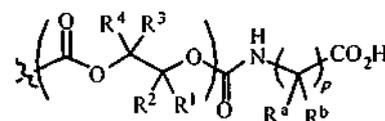
15 En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a carbamato el grupo Z comprende un ácido carboxílico. En ciertas realizaciones, tal carbamato tiene una fórmula **IIb-3a**:



IIb-3a

20 donde R¹, R², R³, R⁴, y Q' son como se han definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

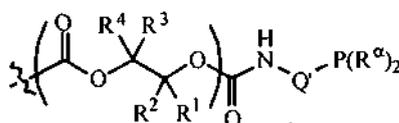
En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a carbamato y el grupo Z comprende un ácido carboxílico, tal carbamato tiene una fórmula **IIb-3b**:



IIb-3b

25 donde cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R^a, R^b, y p es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

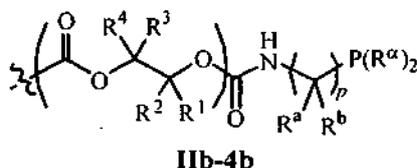
30 En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a carbamato, el grupo Z comprende un grupo fosfina. En ciertas realizaciones, tal carbamato tiene una fórmula **IIb-4a**:



IIb-4a

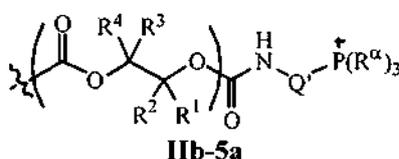
35 donde R¹, R², R³, R⁴, R^{alpha}, y Q' son como se han definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a carbamato, y el grupo Z comprende un resto fosfina, tal carbamato tiene una fórmula **IIb-4b**:



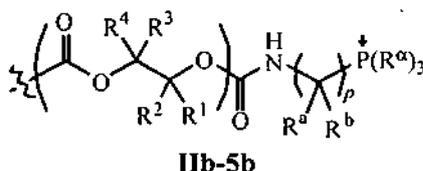
5 donde cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R^a, R^b, R^α, y p es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

10 En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a carbamato, el grupo Z comprende un grupo fosfonio. En ciertas realizaciones, tal carbamato tiene una fórmula **IIb-5a**:



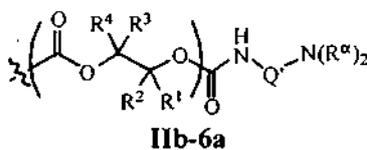
15 donde R¹, R², R³, R⁴, R^a, y Q' son como se han definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a carbamato y el grupo Z comprende un resto fosfonio, tal carbamato tiene una fórmula **IIb-5b**:



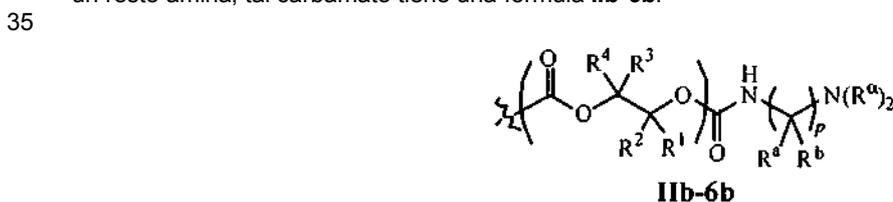
20 donde cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R^a, R^b, R^α, y p es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

25 En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a carbamato, el grupo Z comprende un grupo amina. En ciertas realizaciones, tal carbamato tiene una fórmula **IIb-6a**:



30 donde R¹, R², R³, R⁴, R^a, y Q' son como se han definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a carbamato, el grupo Z comprende un resto amina, tal carbamato tiene una fórmula **IIb-6b**:

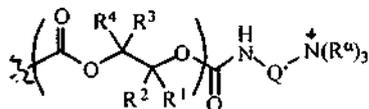


donde cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R^a, R^b, R^α, y p es como se ha definido anteriormente y en las clases y

subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a carbamato, el grupo Z comprende un grupo amonio. En ciertas realizaciones, tal carbamato tiene una fórmula **IIb-7a**:

5



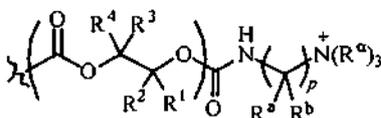
IIb-7a

donde R¹, R², R³, R⁴, R^a, y Q' son como se han definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento, y

10 R^a en cada aparición, se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en fenilo opcionalmente sustituido, y alifático C₁₋₁₂ opcionalmente sustituido.

En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a carbamato y el grupo Z comprende un resto amonio, tal carbamato tiene una fórmula **IIb-7b**:

15



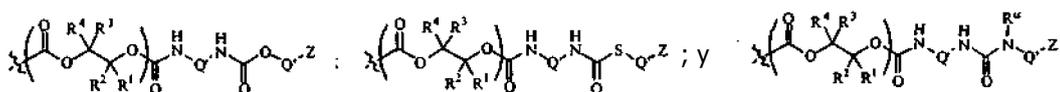
IIb-7b

donde cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R^a, R^b, R^a, y p es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

20

En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a carbamato, el grupo Y' se obtiene a partir de un diisocianato. Por ejemplo, se puede hacer reaccionar un compuesto de alcohol, amina, o mercaptano que contiene un grupo Z (o un precursor de un grupo Z) con un diisocianato para proporcionar un monoisocianato unido a través de una unión carbamato, tiocarbamato, o urea a un grupo Z. Tal reactivo se puede usar para reaccionar con un grupo hidroxilo terminal de un policarbonato alifático para proporcionar los compuestos incluidos por la presente invención. En ciertas realizaciones, tales materiales tienen una estructura seleccionada entre el grupo que consiste en:

25

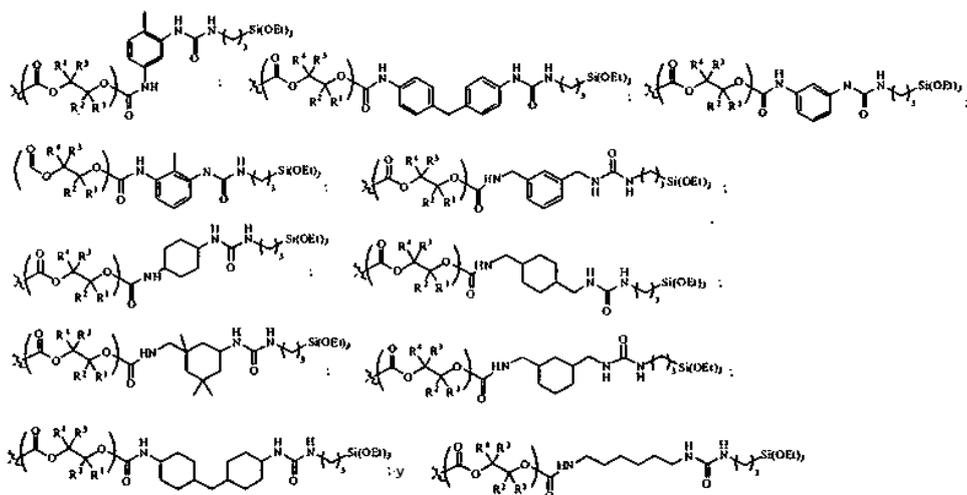


30

donde cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R^a, Q', y Z es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento y cada uno de los dos restos Q' pueden ser iguales o diferentes.

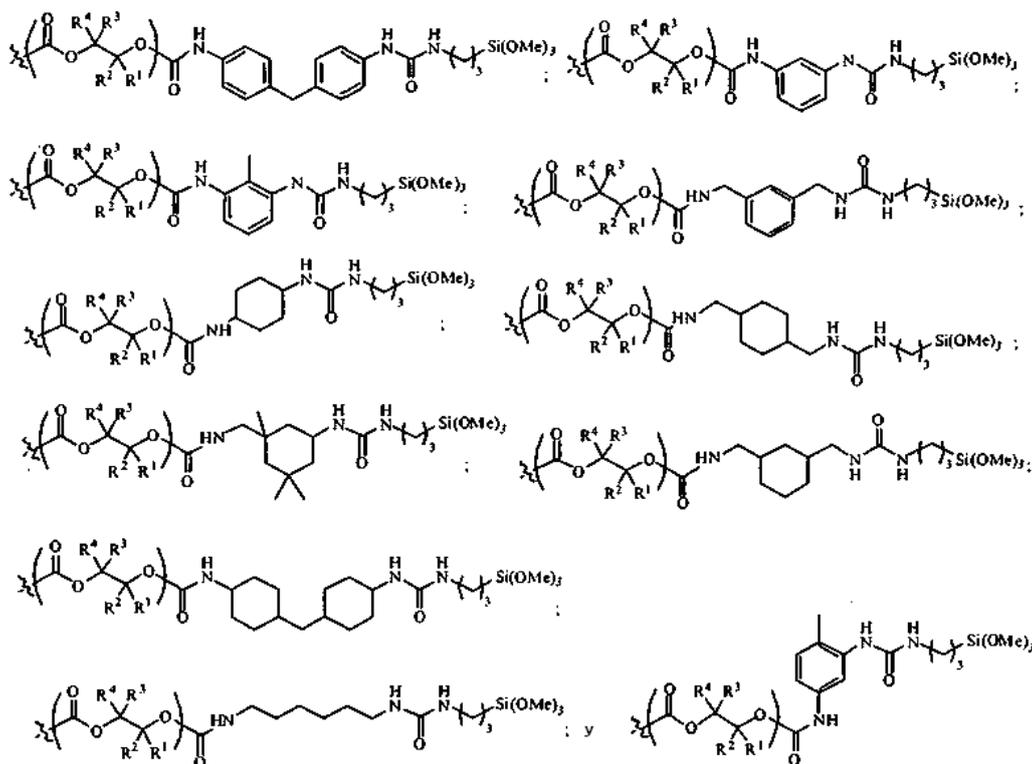
35

En ciertas realizaciones, donde se obtiene un grupo Y' a partir de un diisocianato, el grupo Z comprende un grupo funcional que contiene silicio. En ciertas realizaciones, tales compuestos tienen una estructura que se ajusta seleccionada entre el grupo que consiste en:



donde R^1 , R^2 , R^3 , y R^4 son como se han definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

5 En ciertas realizaciones, donde se obtiene un grupo Y' a partir de un diisocianato y el grupo Z comprende un grupo funcional que contiene silicio, tales compuestos tienen una estructura que se ajusta seleccionada entre el grupo que consiste en:

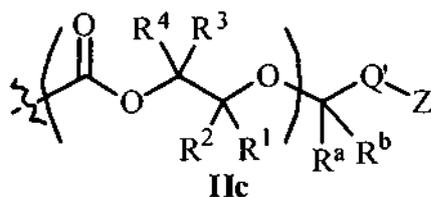


donde R^1 , R^2 , R^3 , y R^4 son como se han definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

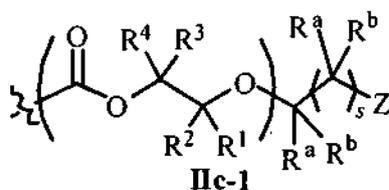
15 **I(c) Grupos AEF unidos a éter en extremos de cadena**

En ciertas otras realizaciones, Y' en la estructura II representa un resto unido a éter que contiene un grupo AEF. Tales compuestos se pueden generar por alquilación del grupo terminal -OH de una cadena de policarbonato con un reactivo adecuado tal como un haluro de alquilo, un óxido, o un sulfonato de alquilo. En ciertas realizaciones, tal éter tiene una fórmula IIc:

20

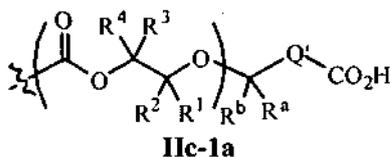


5 en la que cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R^a, R^b, Q', y Z, es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento. En ciertas realizaciones, tal éter tiene una fórmula **IIc-1**:



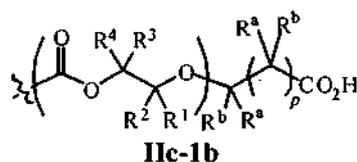
10 en la que cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R^a, R^b, s, y Z, es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éter, el grupo Z comprende un ácido carboxílico. En ciertas realizaciones, tal éter tiene una fórmula **IIc-1a**:



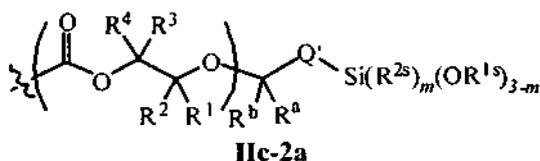
15 donde R¹, R², R³, R⁴, R^a, R^b, y Q' son como se han definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

20 En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éter, el grupo Z comprende un ácido carboxílico, tal éter tiene una fórmula **IIc-1b**:



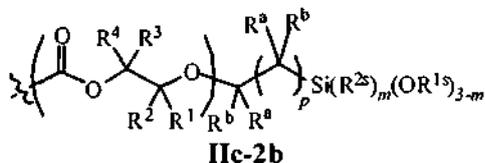
25 donde cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R^a, R^b, y p es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éter, el grupo Z comprende un grupo funcional que contiene silicio. En ciertas realizaciones, tal éter tiene una fórmula **IIc-2a**:



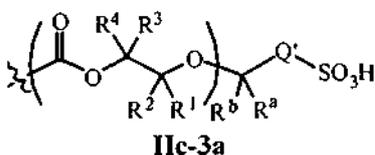
30 donde R¹, R², R³, R⁴, R^a, R^b, y Q' son como se han definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éter, y el grupo Z comprende un grupo funcional que contiene silicio, tal éter tiene una fórmula **IIc-2b**:



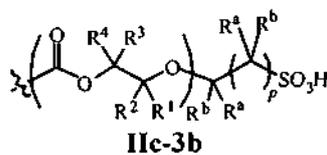
5 donde cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R^a, R^b, y p es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

10 En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éter, el grupo Z comprende un ácido sulfónico. En ciertas realizaciones, tal éter tiene una fórmula **IIc-3a**:



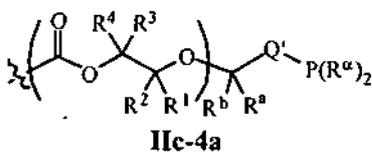
15 donde R¹, R², R³, R⁴, R^a, R^b, y Q' son como se han definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éter, y el grupo Z comprende un ácido sulfónico, tal éter tiene una fórmula **IIc-3b**:



20 donde cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R^a, R^b, y p es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

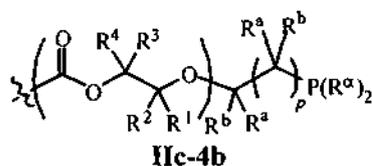
25 En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éter, el grupo Z comprende un grupo fosfina. En ciertas realizaciones, tal éter tiene una fórmula **IIc-4a**:



30 donde R¹, R², R³, R⁴, R^a, y Q' son como se han definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éter, y el grupo Z comprende un resto fosfina, tal éter tiene una fórmula **IIc-4b**:

35

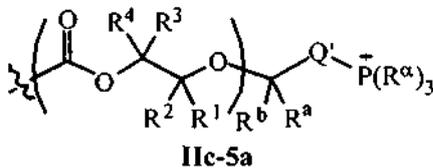


donde cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R^a, R^b, R^a, y p es como se ha definido anteriormente y en las clases y

subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éter, el grupo Z comprende un grupo fosfonio. En ciertas realizaciones, tal éter tiene una fórmula **IIc-5a**:

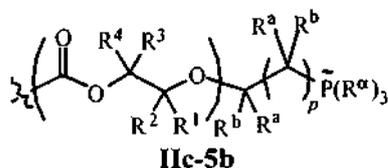
5



donde R¹, R², R³, R⁴, R^a, R^b, R^α, y Q' son como se han definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

10

En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éter y el grupo Z comprende un resto fosfonio, tal éter tiene una fórmula **IIc-5b**:

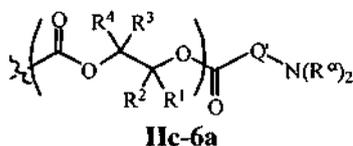


15

donde cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R^a, R^b, R^α, y p es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éter, el grupo Z comprende un grupo amina. En ciertas realizaciones, tal éter tiene una fórmula **IIc-6a**:

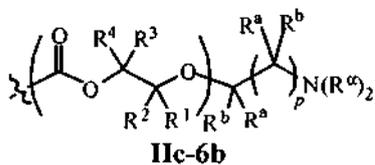
20



donde R¹, R², R³, R⁴, R^a, y Q' son como se han definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

25

En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éter, y el grupo Z comprende un resto amina, tal éter tiene una fórmula **IIb-6b**:

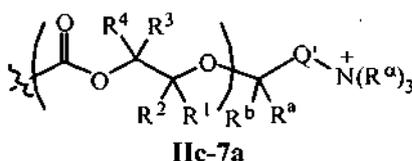


30

donde cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R^a, R^b, R^α, y p es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

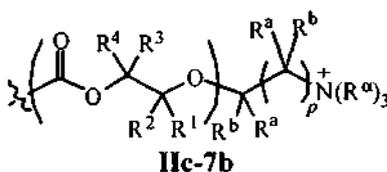
En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éter, el grupo Z comprende un grupo amonio. En ciertas realizaciones, tal éter tiene una fórmula **IIc-7a**:

35



donde R¹, R², R³, R⁴, R^a, R^b, R^α, y Q' son como se han definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento, y

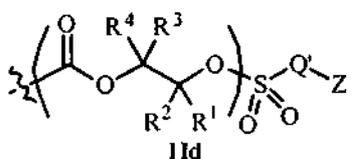
5 En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éter y el grupo Z comprende un resto amonio, tal éter tiene una fórmula IIc-7b:



10 donde cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R^a, R^b, R^α, y p es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

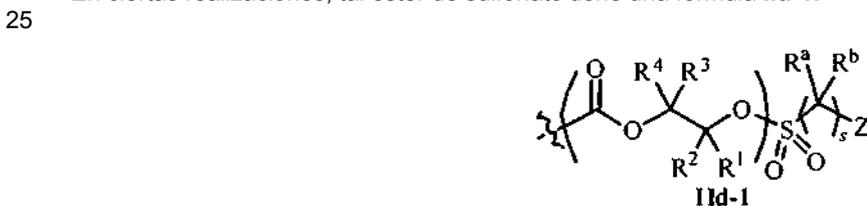
I(d) Grupos AEF unidos a éster de sulfonato en extremos de cadena

15 En ciertas otras realizaciones, Y' en la estructura II representa un resto unido a éster de sulfonato que contiene un grupo AEF. En ciertas realizaciones, tal éster de sulfonato tiene una fórmula IId:



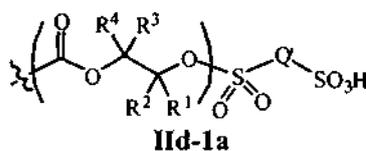
20 en la que cada uno de, R¹, R², R³, R⁴, Z, y Q' es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, tal éster de sulfonato tiene una fórmula IId-1:



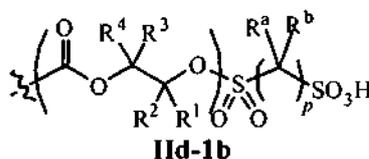
en la que cada uno de, R¹, R², R³, R⁴, R^a, R^b, s, y Z es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

30 En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éster de sulfonato, el grupo Z comprende un ácido sulfónico. En ciertas realizaciones, tal éster de sulfonato tiene una fórmula IId-1a:



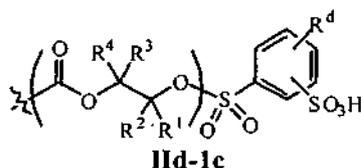
35 donde R¹, R², R³, R⁴, y Q' son como se han definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éster de sulfonato, y el grupo Z comprende un ácido sulfónico, tal éster de sulfonato tiene una fórmula **IId-1b**:



5 donde cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R^a, R^b, y p es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

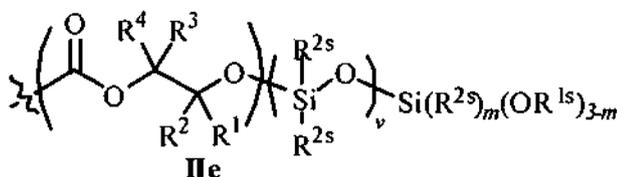
10 En ciertas realizaciones, donde Y' en la estructura II representa un resto unido a éster de sulfonato, y el grupo Z comprende un ácido sulfónico, tal éster de sulfonato tiene una fórmula **IId-1c**:



15 donde cada uno de R¹, R², R³, R⁴, y R^d es como se ha definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.

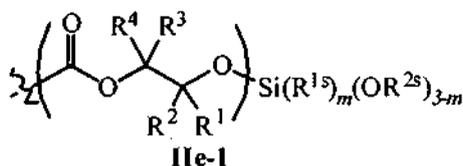
I(e) Grupos AEF de silicio en extremos de cadena

20 En ciertas otras realizaciones, Y' en la estructura II representa un resto que contiene silicio. Tales compuestos se pueden generar por siliación o siloxilación del grupo terminal -OH de una cadena de policarbonato con un reactivo de siliación o siloxilación adecuado tal como un haluro de sililo, un siloxi haluro, o un ortosilicato. En ciertas realizaciones, tal compuesto que contiene silicio tiene una fórmula **Ile**:



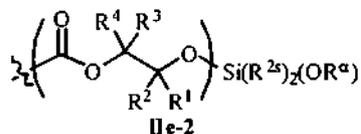
25 en la que cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R^{1s}, R^{2s}, m, y v es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

30 En ciertas realizaciones, tal compuesto terminado con silicio tiene una fórmula **Ile-1**:



35 en la que cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R^{1s}, R^{2s}, y m es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

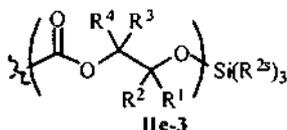
En ciertas realizaciones, tal compuesto terminado con silicio tiene una fórmula **Ile-2**:



en la que cada uno de R¹, R², R³, R⁴, R^{2s}, y R^α es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, tal compuesto terminado con silicio tiene una fórmula **IIe-2**:

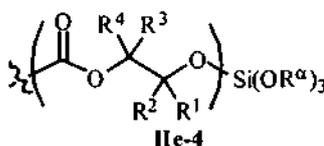
5



en la que cada uno de R¹, R², R³, R⁴, y R^{2s} es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

10

En ciertas realizaciones, tal compuesto terminado con silicio tiene una fórmula **IIe-4**:

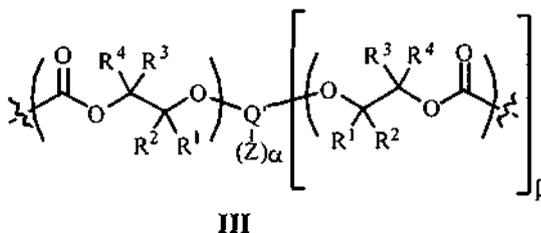


15 en la que cada uno de R¹, R², R³, R⁴, y R^α es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

II) Policarbonatos alifáticos con grupos AEF en posiciones distintas de los extremos de cadena

20 En las realizaciones precedentes, los grupos AEF se disponen en los extremos de las cadenas de policarbonato. En ciertas realizaciones, un grupo AEF puede estar situado en otras ubicaciones en la cadena de policarbonato. En particular, las composiciones en las que el grupo AEF está unido a un resto multivalente a partir del que radian dos o más cadenas de policarbonato, se incluyen en la presente invención. En ciertas realizaciones, tales compuestos se ajustan a una fórmula **III**:

25



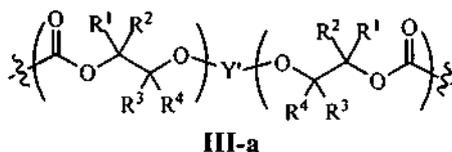
en la que cada uno de R¹, R², R³, R⁴, Q, Z, y α, es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento, y

30

β es un número entero de 1 a 5.

En ciertas realizaciones, los grupos Y' se pueden obtener a partir de reactivos capaces de formar dos o más uniones con grupos hidroxilo de la cadena de policarbonato. En ciertas realizaciones, tal reactivo tiene dos grupos reactivos frente a hidroxilo. En ciertas realizaciones, tales polímeros comprenden grupos que tienen una fórmula **III-a**:

35

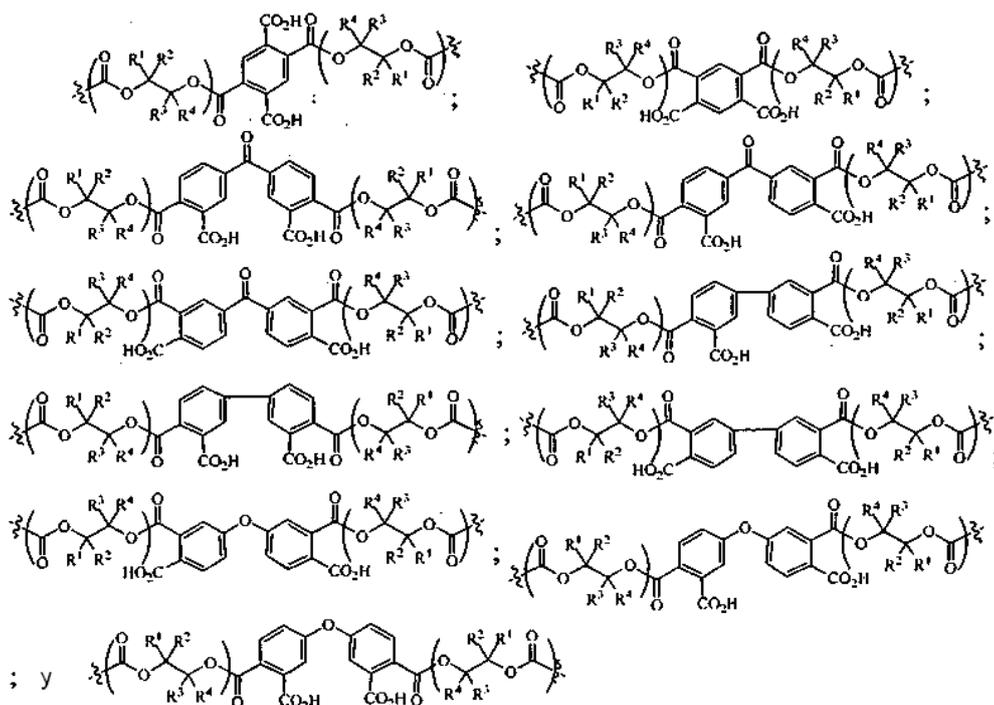


en la que cada uno de Y', R¹, R², R³, y R⁴ es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

40 En ciertas realizaciones, tales grupos Y' se pueden obtener a partir de reactivos capaces de formar dos o más enlaces éster (tales como dianhídridos o cloruros de diácido). En tales casos, se pueden conseguir unir dos o más extremos de cadena del polímero mediante una conexión a través de un grupo Y'.

En ciertas realizaciones, los fragmentos de cadena de policarbonato de fórmula III-a se obtienen a partir de reactivos que comprenden dos restos anhídrido en una molécula individual. En ciertas realizaciones, los fragmentos de cadena de policarbonato de fórmula III-a se obtienen a partir de reactivos que comprenden dos restos de anhídrido succínico, maleico, o ftálico en una molécula individual. Durante la reacción, cada uno de tales dianhídridos puede reaccionar con un extremo de cadena para formar un enlace éster y un ácido carboxílico libre. Se ha de entender que tales reactivos pueden ser capaces de reaccionar para producir dos o más regioisómeros. Los compuestos de la presente invención incluyen específicamente la totalidad de tales regioisómeros y mezclas de regioisómeros. En ciertas realizaciones, los fragmentos de cadena de policarbonato de fórmula III-a se seleccionan entre el grupo que consiste en:

10



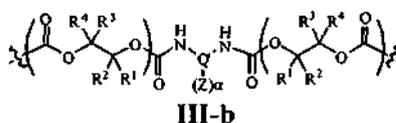
en la que cada uno de R¹, R², R³, y R⁴ es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

15

En ciertas realizaciones, los compuestos de estructura III-a pueden comprender compuestos cíclicos formados por reacción de un dianhídrido o cloruro de diácido con dos extremos de cadena en la misma molécula.

20

En ciertas realizaciones, los fragmentos de cadena de policarbonato de fórmula III se obtienen a partir de reactivos que comprenden dos restos isocianato en una molécula individual. En ciertas realizaciones, tales compuestos comprenden las estructuras III-b:



25

en la que cada uno de R¹, R², R³, R⁴, Q, Z, y α es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

III) Policarbonatos alifáticos

30

La presente sección proporciona más detalles de las estructuras y las propiedades de los policarbonatos alifáticos representados en las composiciones descritas anteriormente. Se ha de entender que las representaciones genéricas de las cadenas de policarbonato mostradas en cada una de las fórmulas anteriores incluyen la totalidad de las clases, subclases y realizaciones específicas que se describen en esta sección.

35

Los policarbonatos alifáticos de la presente invención se pueden distinguir ampliamente como materiales de peso molecular inferior útiles para la formación de polímeros superiores a través de reacción con agentes de reticulación

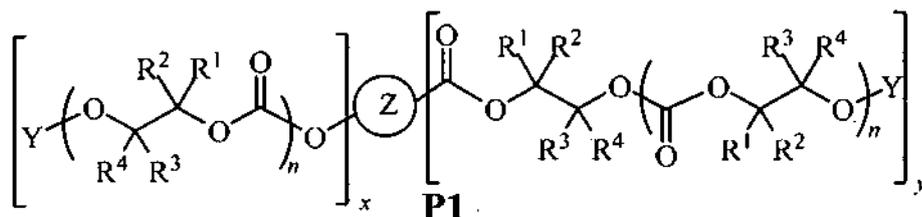
adecuados, y materiales de peso molecular superior con propiedades termoplásticas útiles como resinas de moldeado, películas, laminados y similares. Los polímeros de peso molecular inferior se pueden obtener por inclusión de un agente de transferencia de cadena (CTA) polifuncional en la mezcla de polimerización, mientras que los polímeros de peso molecular superior no incorporan necesariamente (pero pueden hacerlo) tales CTA.

5

III(a) Policarbonatos alifáticos que comprenden agentes de transferencia de cadena

En ciertas realizaciones, donde las cadenas de policarbonato alifático contienen uno o más fragmentos de fórmula II, cada cadena de polímero contiene, en promedio, al menos dos de tales fragmentos. En ciertas realizaciones, tales polímeros tienen una estructura P1:

10



en la que cada uno de R¹, R², R³, R⁴, y es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento;

15

Y, en cada aparición, se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en -H, Y', una unión uretano, o un resto que tiene una olefina reactiva tal como un acrilato, un estireno, un vinil éter, o un derivado de cualquiera de estos donde Y' es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento;

20

n es un número entero de aproximadamente 2 a aproximadamente 100;

Ⓩ es un resto multivalente; y

x e y son cada uno independientemente de 0 a 6, donde la suma de x e y está entre 2 y 6.

En ciertas realizaciones, tales cadenas de policarbonato tienen dos extremos terminados cada uno con un grupo -Y como se ha definido anteriormente en el presente documento. En ciertas realizaciones, los grupos -Y son iguales en cada aparición y se obtienen mediante reacciones posteriores a la polimerización en los grupos terminales hidroxilo de una cadena de policarbonato. En otras realizaciones, uno o más grupos -Y son diferentes de otros grupos -Y.

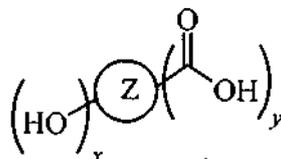
25

En ciertas realizaciones, un resto multivalente Ⓩ embebido en la cadena de policarbonato alifático se obtiene a partir de un agente de transferencia de cadena polifuncional que tiene dos o más sitios a partir de los que se puede producir la copolimerización de epóxido/CO₂. En ciertas realizaciones, tales copolimerizaciones se llevan a cabo en presencia de agentes de transferencia de cadena polifuncionales que se muestran a modo de ejemplo en el documento de solicitud PCT publicado WO/2010/028362, la totalidad del cual se incorpora en el presente documento por referencia.

30

En ciertas realizaciones, un agente de transferencia de cadena polifuncional tiene una fórmula:

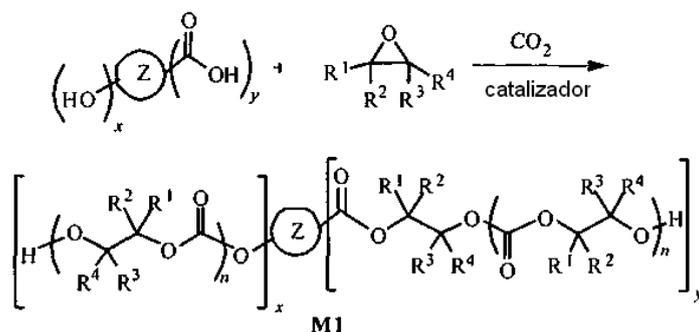
35



en la que cada uno de Ⓩ, x, e y es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

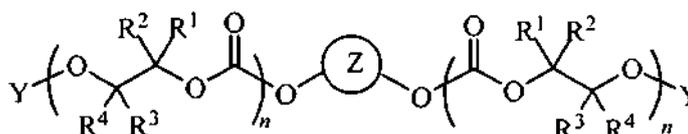
40

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático en las composiciones de polímero de la invención se obtienen a partir de la copolimerización de uno o más epóxidos con dióxido de carbono en presencia de tales agentes de transferencia de cadena polifuncionales como se muestra en el Esquema 2:



Esquema 2

5 En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático en las composiciones de polímero de la presente invención comprenden cadenas con la estructura **P2**:

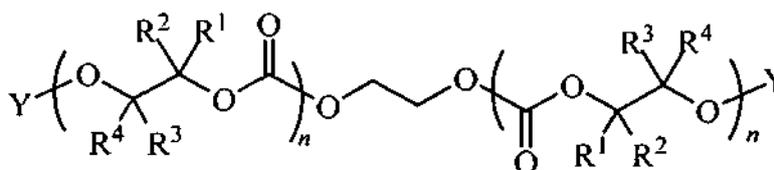


P2

10 en la que cada uno de R¹, R², R³, R⁴, Y, (Z) y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones donde las cadenas de policarbonato alifático tienen una estructura **P2**, (Z) se obtiene a partir de un alcohol dihídrico. En tales casos (Z) representa la cadena principal que contiene carbono del alcohol dihídrico, mientras que los dos átomos de oxígeno adyacentes a (Z) se obtienen a partir de los grupos -OH del diol.

15 Por ejemplo, si el alcohol dihídrico se obtuvo a partir de etilenglicol, entonces (Z) sería -CH₂CH₂- y **P2** tendría la siguiente estructura:



20 En ciertas realizaciones, donde (Z) se obtiene a partir de un alcohol dihídrico, el alcohol dihídrico comprende un diol C₂₋₄₀. En ciertas realizaciones, el alcohol dihídrico se selecciona entre el 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, 2-metil-2,4-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 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, 1,4-ciclohexanodietanol, isosorbida, monoésteres de glicerol, monoésteres de glicerol, monoésteres de trimetilolpropano, monoésteres de trimetilolpropano, diésteres de pentaeritritol, diésteres de pentaeritritol, y los derivados alcoxilados de cualquiera de estos.

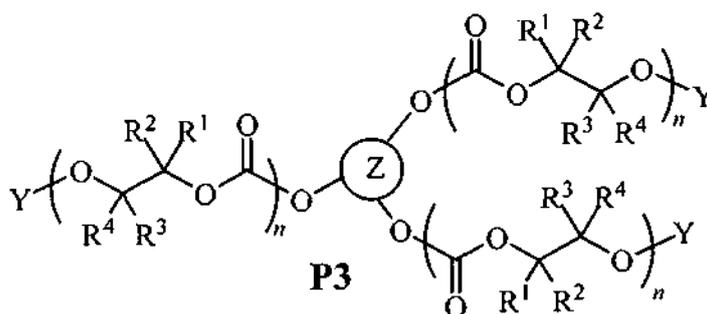
30 En ciertas realizaciones, donde (Z) se obtiene a partir de un alcohol dihídrico, el alcohol dihídrico se selecciona entre el grupo que consiste en: dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, poli(etilenglicol) superior, tal como los que tienen un peso molecular promedio en número de 220 a aproximadamente 2000 g/mol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, y poli(propilenglicoles) superiores tales como los que tienen un peso molecular promedio en número de 234 a aproximadamente 2000 g/mol.

35 En ciertas realizaciones, donde (Z) se obtiene a partir de un alcohol dihídrico, el alcohol dihídrico comprende un derivado alcoxilado de un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en: un diácido, un diol, o un

hidroxiácido. En ciertas realizaciones, los derivados alcoxilados comprenden compuestos etoxilados o propoxilados.

5 En ciertas realizaciones, donde \textcircled{Z} se obtiene a partir de un alcohol dihídrico, el alcohol dihídrico comprende un diol polimérico. En ciertas realizaciones, el diol polimérico se selecciona entre el grupo que consiste en poliéteres, poliésteres, poliolefinas terminadas en hidroxilo, poliéter-copolíesteres, poliéter policarbonatos, policarbonato-copolíesteres, y los análogos alcoxilados de cualquiera de estos. En ciertas realizaciones, el diol polimérico tiene un peso molecular promedio menor de aproximadamente 2000 g/mol.

10 En ciertas realizaciones, \textcircled{Z} se obtiene a partir de un alcohol polihídrico con más de dos grupos hidroxilo. En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático en las composiciones de polímero de la presente invención comprenden cadenas de policarbonato alifático donde el resto \textcircled{Z} se obtiene a partir de un triol. En ciertas realizaciones, tales cadenas de policarbonato alifático tienen la estructura **P3**:



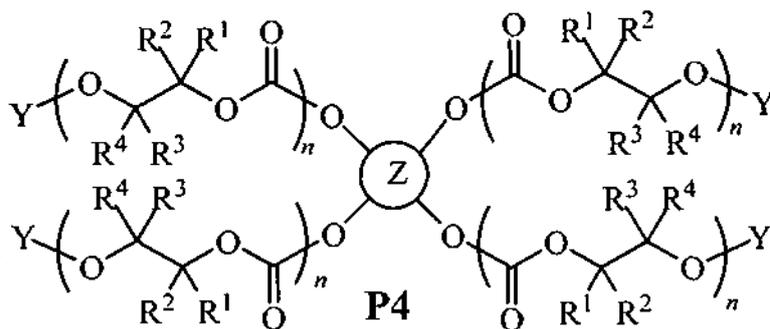
15 en la que cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , Y , \textcircled{Z} y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

20 En ciertas realizaciones, donde \textcircled{Z} se obtiene a partir de un triol, el triol se selecciona entre el grupo que consiste en: glicerol, 1,2,4-butanotriol, 2-(hidroximetil)-1,3-propanodiol; hexanotrioles, trimetilolpropano, trimetiloletano, trimetilolhexano, 1,4-ciclohexanotrimetanol, monoésteres de pentaeritritol, monoésteres de pentaeritritol, y los análogos alcoxilados de cualquiera de estos. En ciertas realizaciones, los derivados alcoxilados comprenden compuestos etoxilados o propoxilados.

25 En ciertas realizaciones, \textcircled{Z} se obtiene a partir de un derivado alcoxilado de un ácido carboxílico trifuncional o un hidroxiácido trifuncional. En ciertas realizaciones, los derivados poliméricos alcoxilados comprenden compuestos etoxilados o propoxilados.

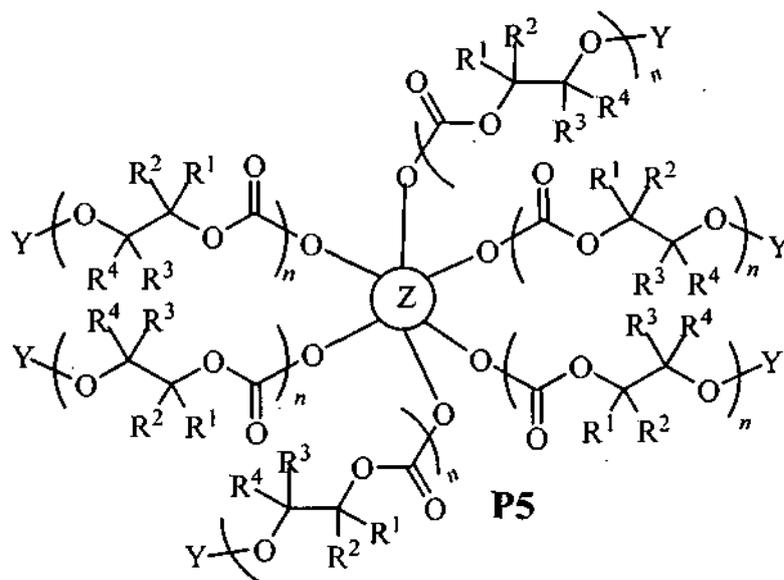
30 En ciertas realizaciones, donde \textcircled{Z} se obtiene a partir de un triol polimérico, el triol polimérico se selecciona entre el grupo que consiste en poliéteres, poliésteres, poliolefinas terminadas en hidroxilo, poliéter-copolíesteres, poliéter policarbonatos, policarbonato-copolíesteres, y los análogos alcoxilados de cualquiera de estos. En ciertas realizaciones, los trioles poliméricos alcoxilados comprenden compuestos etoxilados o propoxilados.

35 En ciertas realizaciones, \textcircled{Z} se obtiene a partir de un alcohol polihídrico con cuatro grupos hidroxilo. En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático en las composiciones de polímero de la presente invención comprenden cadenas de policarbonato alifático donde el resto \textcircled{Z} se obtiene a partir de un tetraol. En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático en las composiciones de polímero de la presente invención comprenden cadenas con la estructura **P4**:



5 en la que cada uno de R¹, R², R³, R⁴, Y, (Z) y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

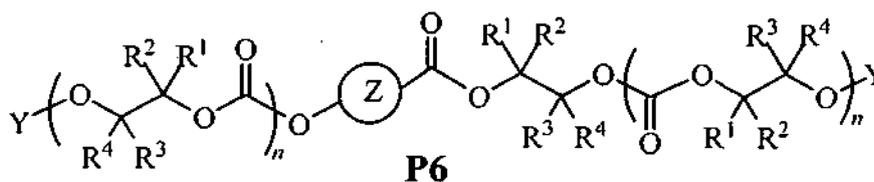
5 En ciertas realizaciones, (Z) se obtiene a partir de un alcohol polihídrico con más de cuatro grupos hidroxilo. En ciertas realizaciones, (Z) se obtiene a partir de un alcohol polihídrico con seis grupos hidroxilo. En ciertas realizaciones, un alcohol polihídrico es dipentaeritritol o un análogo alcoxilado del mismo. En ciertas realizaciones, un alcohol polihídrico es sorbitol o un análogo alcoxilado del mismo. En ciertas realizaciones, las cadenas de polycarbonato alifático en las composiciones de polímero de la presente invención comprenden cadenas con la estructura **P5**:



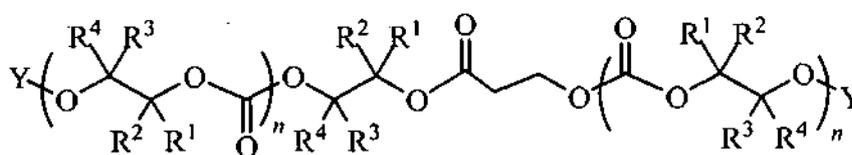
15 en la que cada uno de R¹, R², R³, R⁴, Y, (Z) y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

20 En ciertas realizaciones, los polycarbonatos alifáticos de la presente invención comprenden una combinación de cadenas difuncionales (por ejemplo, los polycarbonatos de fórmula **P2**) en combinación con cadenas funcionales superiores (por ejemplo, uno o más polycarbonatos de fórmula **P3 a P5**).

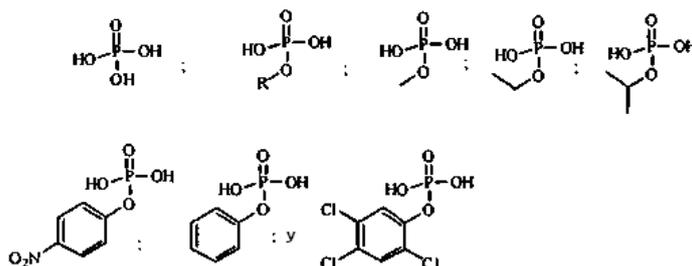
25 En ciertas realizaciones, (Z) se obtiene a partir de un hidroxiaácido. En ciertas realizaciones, las cadenas de polycarbonato alifático en las composiciones de polímero de la presente invención comprenden cadenas con la estructura **P6**:



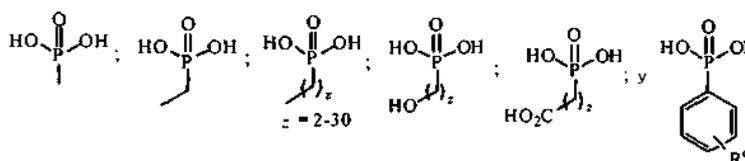
- 5 en la que cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , Y , \textcircled{Z} y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento. En tales casos, \textcircled{Z} representa la cadena principal que contiene carbono del hidroxiácido, mientras que las uniones éster y carbonato adyacentes a \textcircled{Z} se obtienen a partir del grupo $-\text{CO}_2\text{H}$ y el grupo hidroxilo del hidroxiácido. Por ejemplo, si \textcircled{Z} se obtuvo a partir de ácido 3-hidroxipropanoico, entonces \textcircled{Z} sería $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ y **P6** tendría la siguiente estructura:



- 10 En ciertas realizaciones, \textcircled{Z} se obtiene a partir de un hidroxiácido C_{2-40} opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, \textcircled{Z} se obtiene a partir de un poliéster. En ciertas realizaciones, tales poliésteres tienen un peso molecular menor de aproximadamente 2000 g/mol.
- 15 En ciertas realizaciones, el hidroxiácido es un alfa-hidroxiácido. En ciertas realizaciones, el hidroxiácido se selecciona entre el grupo que consiste en: ácido glicólico, ácido DL-láctico, ácido D-láctico, ácido L-láctico, ácido cítrico, y ácido mandélico.
- 20 En ciertas realizaciones, el hidroxiácido es un beta-hidroxiácido. En ciertas realizaciones, el hidroxiácido se selecciona entre el grupo que consiste en: ácido 3-hidroxiipropiónico, ácido DL-3-hidroxiбутírico, ácido D-3-hidroxiбутírico, ácido L-3-hidroxiбутírico, ácido DL-3-hidroxi-valérico, ácido D-3-hidroxi-valérico, ácido L-3-hidroxi-valérico, ácido salicílico, y derivados de ácido salicílico.
- 25 En ciertas realizaciones, el hidroxiácido es un α - ω hidroxiácido. En ciertas realizaciones, el hidroxiácido se selecciona entre el grupo que consiste en: α - ω hidroxiácidos alifáticos C_{3-20} opcionalmente sustituidos y ésteres oligoméricos.
- En ciertas realizaciones, el hidroxiácido se selecciona entre el grupo que consiste en:



5 En ciertas realizaciones, ^(z) tienen una fórmula $-P(O)(R)_k-$ donde R es un grupo alifático C_{1-20} opcionalmente sustituido o un grupo arilo opcionalmente sustituido y k es 0, 1 o 2. En ciertas realizaciones, ^(z) se obtiene a partir de una molécula que contiene fósforo seleccionada entre el grupo que consiste en:



10 donde R es como se ha definido anteriormente.

15 En ciertas realizaciones, ^(z) tiene una fórmula $-PR-$ donde R es un grupo alifático C_{1-20} opcionalmente sustituido o un grupo arilo opcionalmente sustituido.

20 Dependiendo de la aplicación destinada del policarbonato alifático, una proporción ampliamente variable de los extremos de cadena de las composiciones de policarbonato alifático pueden comprender grupos $-Y'$. En ciertas realizaciones, la mayoría de los extremos de cadena comprende grupos $-Y'$. En otras realizaciones, solo un porcentaje relativamente bajo de los extremos de cadena de polímero comprende grupos $-Y'$. El porcentaje de los extremos de cadena que comprende grupos $-Y'$ se puede controlar mediante diferentes estrategias. En ciertas realizaciones donde los extremos de cadena se modifican mediante una reacción posterior a la polimerización, el reactivo que convierte los extremos de cadena $-OH$ en extremos de cadena $-OY'$ se pueden introducir como un reactivo limitante para convertir una fracción deseada de los extremos de cadena y dejar los extremos de cadena remanentes sin modificar. En otro enfoque, una composición de polímero con una concentración mayor de lo deseado de extremos de cadena $-OY'$ se puede mezclar con una composición de polímero que tenga una concentración menor de lo deseado. En una realización de este enfoque, una composición de polímero que comprende básicamente todos los extremos de cadena $-OY'$ se mezcla con una cantidad deseada de una composición de polímero que no tiene ningún extremo de cadena $-OY'$. Se ha de entender que estos dos enfoques conducen a diferentes composiciones de materia. Por ejemplo, en el caso de usar un reactivo limitante para introducir un 10 % de extremos de cadena $-OY'$, los extremos modificados se distribuirán de forma aleatoria entre las cadenas de polímero y la composición será una mezcla estadística de todas las posibles combinaciones de extremos de cadena modificados y sin modificar --- por otra parte, si se prepara una composición con un 10 % de extremos de cadena $-OY'$ por mezcla de un polímero totalmente funcionalizado con un polímero sin funcionalizar, la composición contendrá 1 parte de un polímero con un 100 % de extremos de cadena $-OY'$ y 9 partes de un polímero que no tiene ningún extremo de cadena $-OY'$. En ciertas realizaciones, la presente invención incluye composiciones de materia que comprenden un polímero de policarbonato alifático donde una fracción de los extremos de cadena está modificada con grupos AEF caracterizadas por que la distribución de los grupos AEF entre las cadenas individuales es básicamente aleatoria. En otras realizaciones, la presente invención incluye composiciones de materia que comprenden un polímero de policarbonato alifático donde una fracción de los extremos de cadena está modificada con grupos AEF caracterizadas por que la distribución de los grupos AEF entre las cadenas individuales se controla mediante mezcla física de dos o más composiciones.

35 En ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención que contienen cadenas de policarbonato alifático de cualquiera de las fórmulas **P1** a **P8** se caracterizan por que una parte de los grupos $-Y$ comprende grupos $-Y'$ como se han definido anteriormente en el presente documento y la mayoría de los grupos $-Y$ remanentes son $-H$. En ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención que contienen cadenas de policarbonato alifático de cualquiera de las fórmulas **P1** a **P8** se caracterizan por que una parte de los grupos $-Y$ comprende grupos $-Y'$ como se han definido anteriormente en el presente documento y la mayoría de los grupos $-Y$ remanentes son restos que tienen dobles enlaces reactivos tales como acrilatos, estirenos, o sus derivados.

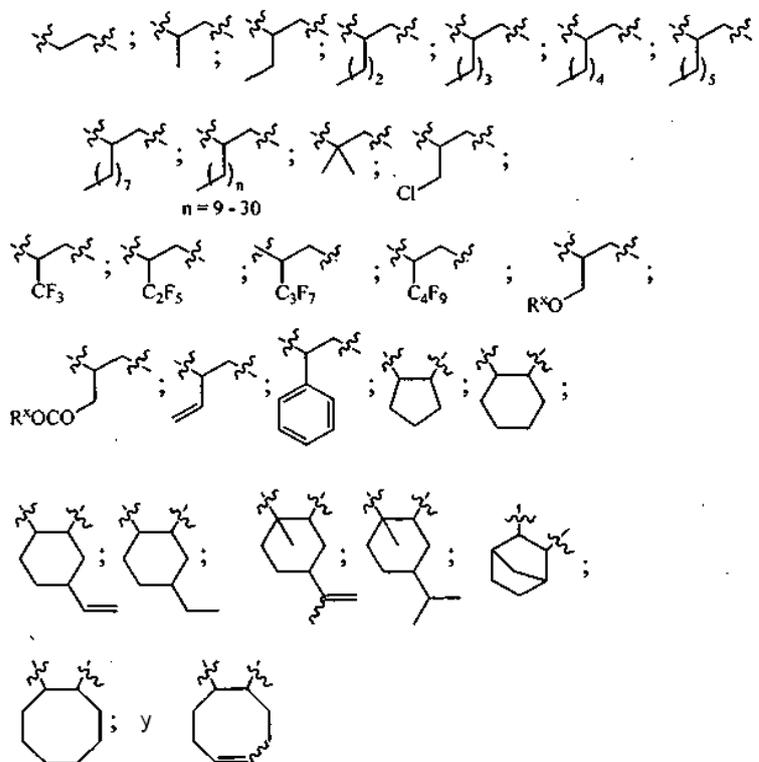
45 En ciertas realizaciones, donde son una parte de los grupos terminales comprende grupos $-Y'$, menos de



5 En ciertas realizaciones, donde las composiciones de polímero de la presente invención comprenden cadenas de policarbonato alifático de cualquiera de las fórmulas **P1** a **P8**, Y es un resto Y' seleccionado entre el grupo que consiste en los restos que se han descrito anteriormente en el presente documento en las descripciones de los compuestos de fórmulas **II** a **Ile**.



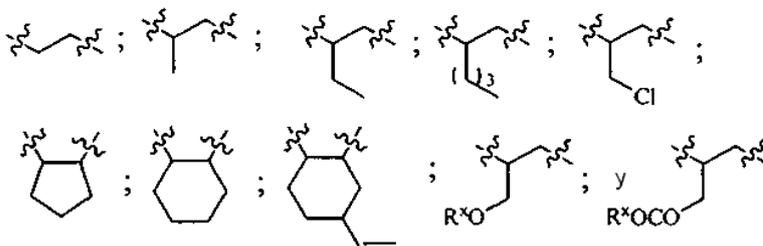
10 En ciertas realizaciones, cada resto $\begin{matrix} R^1 & R^2 \\ | & | \\ C & \\ | & | \\ R^3 & R^4 \end{matrix}$ en las estructuras indicadas anteriormente en el presente documento se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en:



15 en la que cada R^x es independientemente un grupo opcionalmente sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en alifático C_{2-20} , heteroalifático C_{2-20} , carbocíclico de 3 a 14 miembros, arilo de 6 a 10 miembros, heteroarilo de 5 a 10 miembros, y heterocíclico de 3 a 12 miembros.



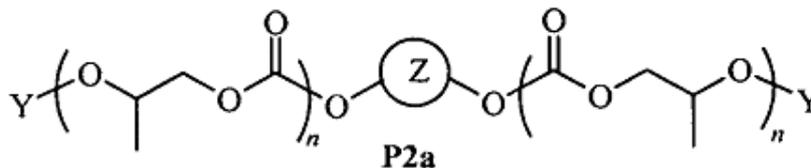
En ciertas realizaciones, cada $\begin{matrix} R^1 & R^2 \\ | & | \\ C & \\ | & | \\ R^3 & R^4 \end{matrix}$ en las estructuras indicadas anteriormente en el presente documento se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en:



en la que R^x es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden:

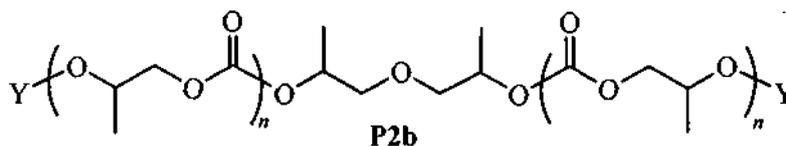
5



en la que cada uno de Z , $-Y$, y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

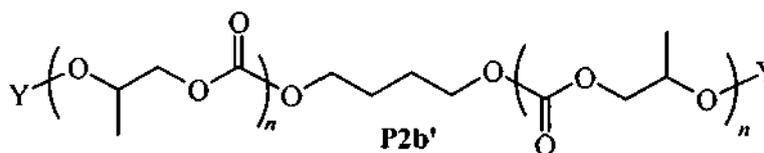
10

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



15 en la que cada uno de $-Y$ y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

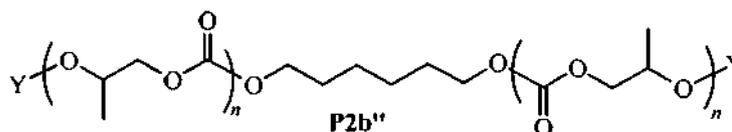
En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



20

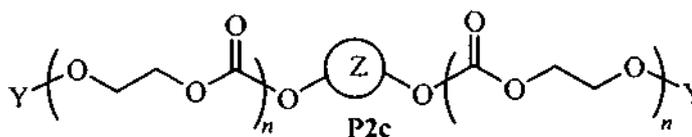
en la que cada uno de $-Y$ y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

25 En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



30 en la que cada uno de $-Y$ y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

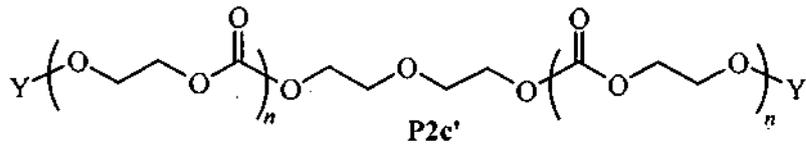
En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



35

en la que cada uno de Z , y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

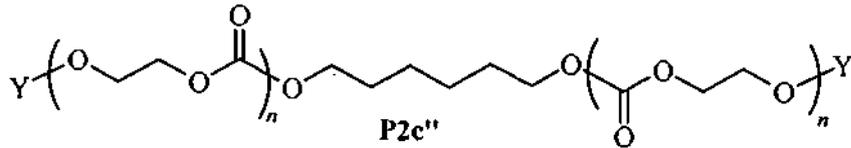
En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



en la que cada uno de -Y y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

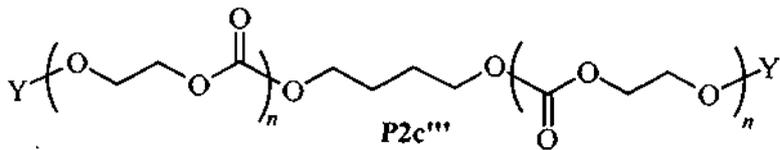
5

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



10 en la que cada uno de -Y y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

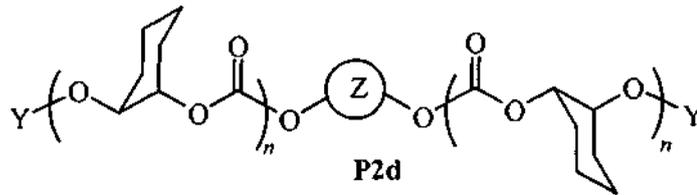
En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



15

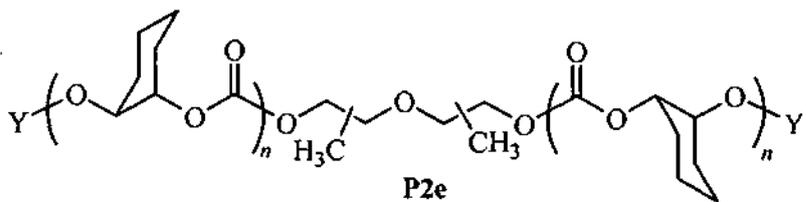
en la que cada uno de -Y y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

20 En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



25 en la que cada uno de \textcircled{Z} , y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden

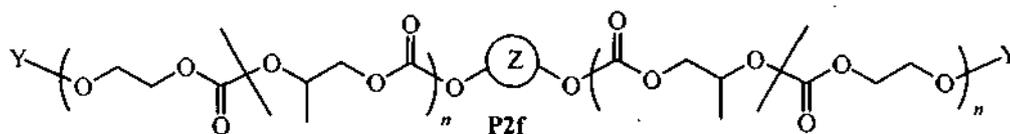


30

en la que cada uno de -Y y n son es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden

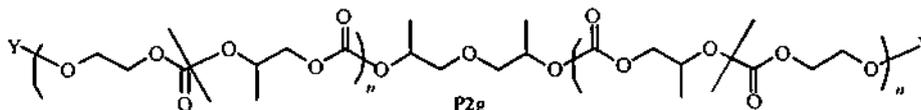
35



en la que cada uno de \textcircled{Z} , -Y, y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

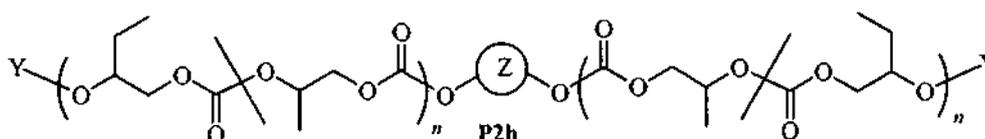
5

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



10 en la que cada uno de -Y y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

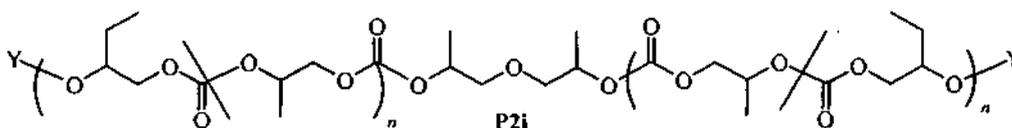
En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



15

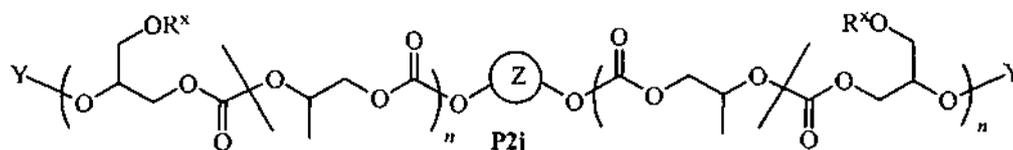
en la que cada uno de -Y, y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

20 En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



25 en la que cada uno de -Y y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden

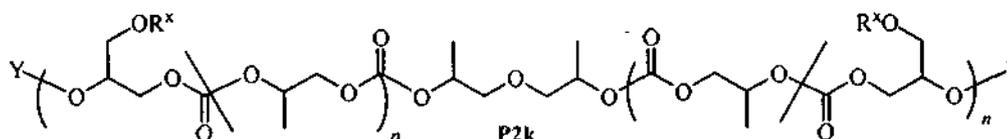


30

en la que cada uno de \textcircled{Z} , -Y, R^x , y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden

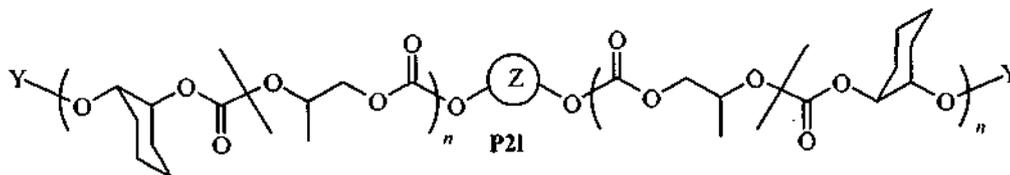
35



en la que cada uno de $-Y$, R^x , y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden

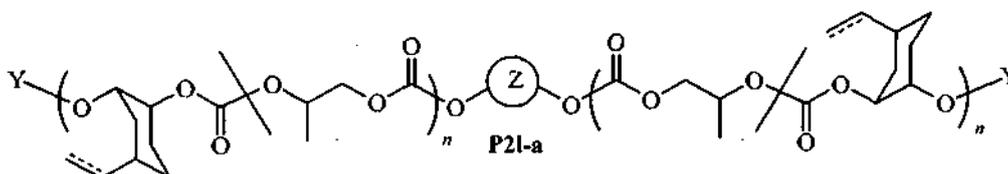
5



en la que cada uno de \textcircled{Z} , $-Y$, y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

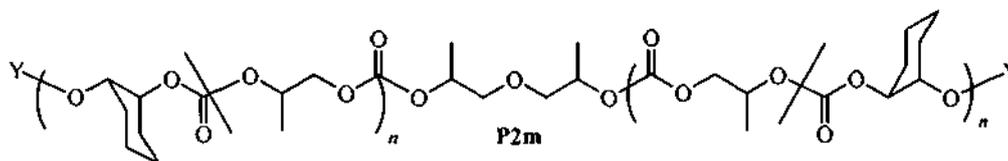
10

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



15 en la que cada uno de \textcircled{Z} , y n son es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento; y cada ----- representa independientemente un enlace sencillo o doble.

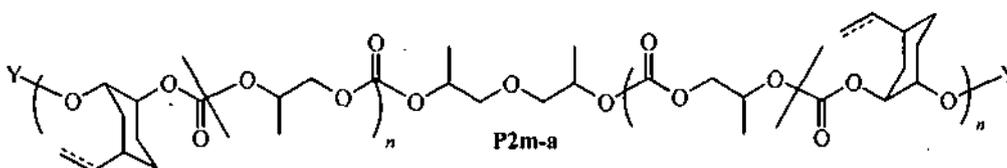
En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



20

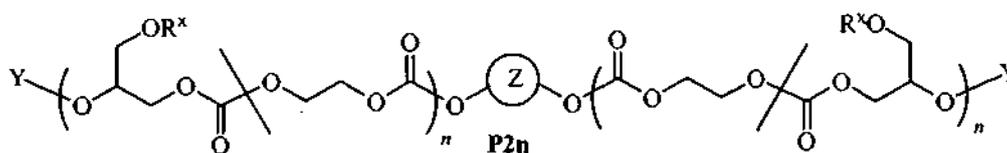
en la que cada uno de $-Y$ y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

25 En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



30 en la que cada uno de $-Y$, ----- , y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden

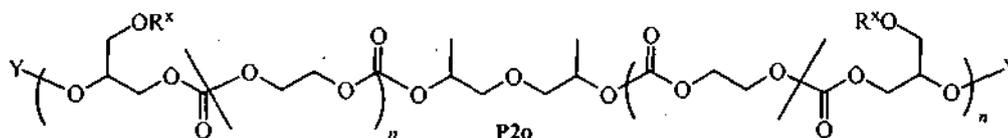


35

en la que cada uno de \textcircled{Z} , R^x , $-Y$ y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases

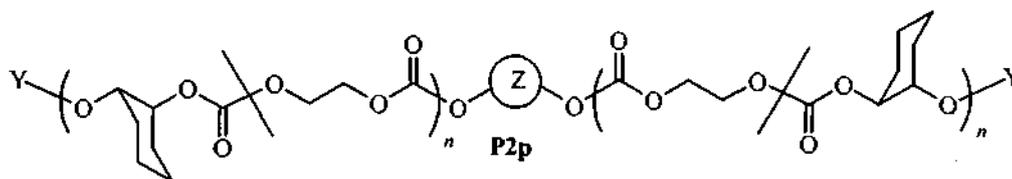
en el presente documento.

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



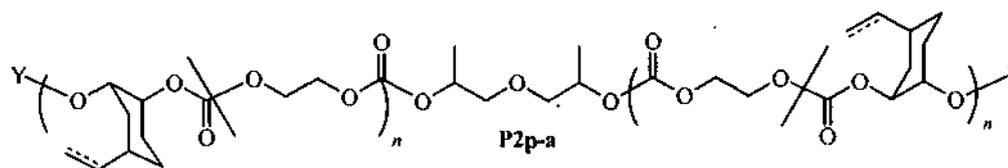
en la que cada uno de -Y, R^x, y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

10 En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



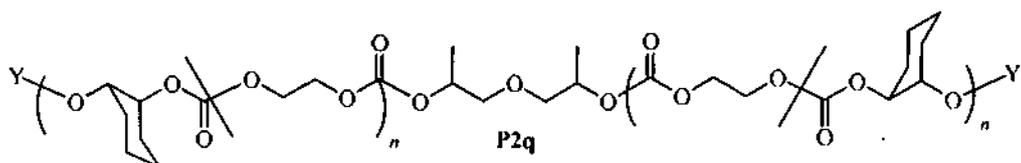
15 en la que cada uno de \textcircled{Z} , -Y, y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



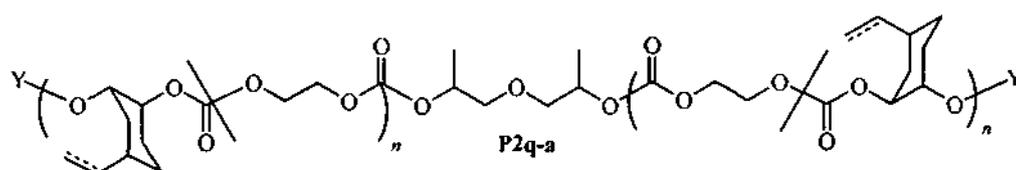
en la que cada uno de -Y, --- , y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



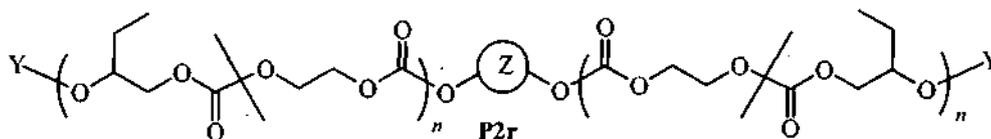
en la que cada uno de -Y y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

30 En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



35 en la que cada uno de -Y, --- , y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

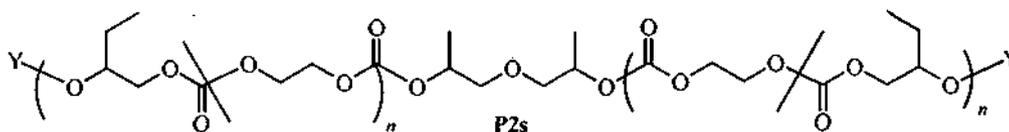
En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



en la que cada uno de \textcircled{Z} , -Y, y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

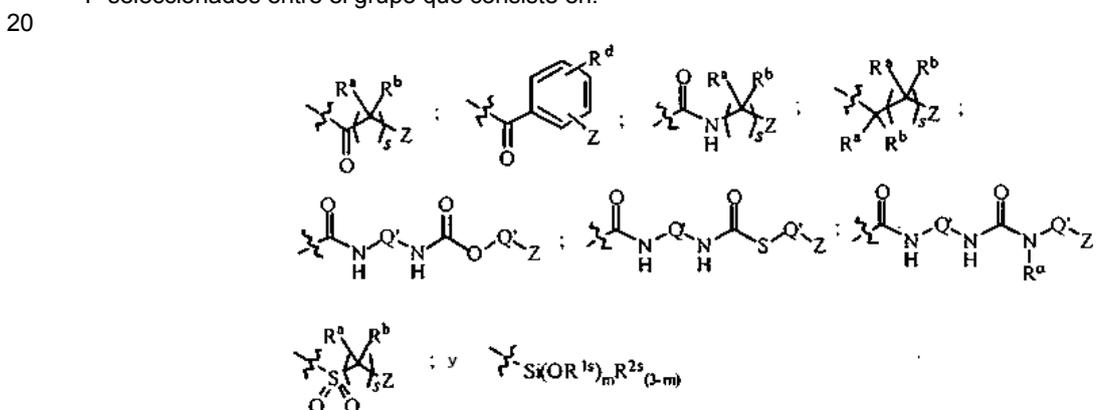
5 En ciertas realizaciones, en los policarbonatos de estructuras **P2a**, **P2c**, **P2d**, **P2f**, **P2h**, **P2j**, **P21**, **P21-a**, **P2n**, **P2p**, y **P2r**, \textcircled{Z} se selecciona entre el grupo que consiste en: etilenglicol; dietilenglicol, trietilenglicol, 1,3-propanodiol; 1,4-butanodiol, hexilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, y los derivados alcoxilados de cualquiera de estos.

10 En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



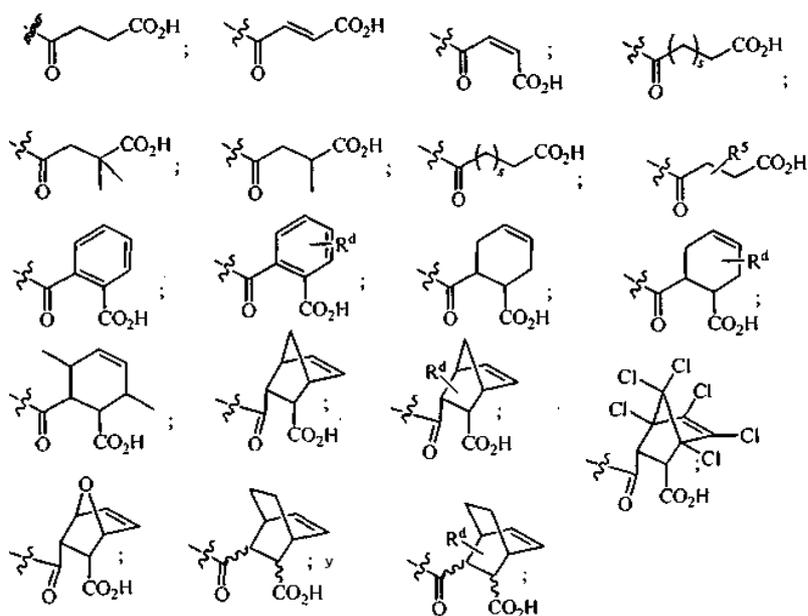
15 en la que cada uno de -Y y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, en los policarbonatos de fórmulas **P2a** a **P2s**, una parte de los grupos -Y comprende grupos -Y' seleccionados entre el grupo que consiste en:



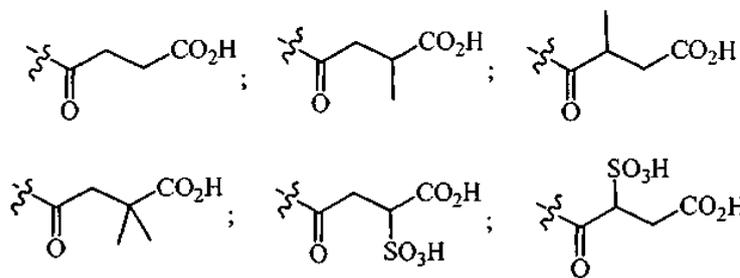
donde cada uno de R^a , R^b , Z, s, Q', R^d , R^{1s} , R^{2s} , y m es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

25 En ciertas realizaciones, en los policarbonatos de fórmulas **P2a** a **P2s**, una parte de los grupos -Y comprende grupos -Y' seleccionados entre el grupo que consiste en:

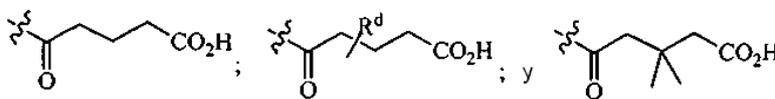


en los que cada uno de s y R^d es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento;

5 En ciertas realizaciones, en los policarbonatos de fórmulas **P2a** a **P2s**, una parte de los grupos -Y comprende grupos -Y' seleccionados entre el grupo que consiste en:

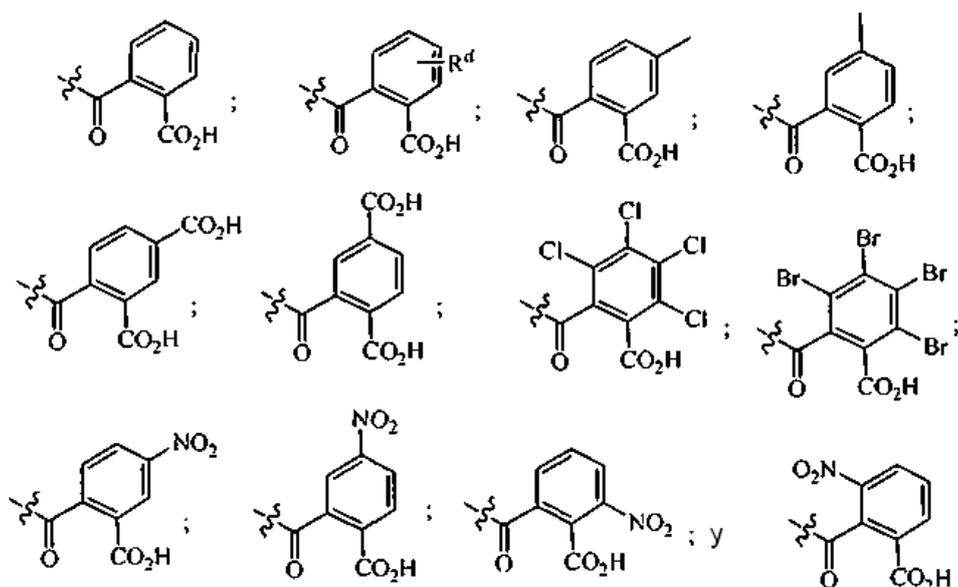


10 y las combinaciones de dos cualesquiera o más de estos.
En ciertas realizaciones, en los policarbonatos de fórmulas **P2a** a **P2s**, una parte de los grupos -Y comprende grupos -Y' seleccionados entre el grupo que consiste en:



15 en los que cada R^d , es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

20 En ciertas realizaciones, en los policarbonatos de fórmulas **P2a** a **P2s**, una parte de los grupos -Y comprende grupos -Y' seleccionados entre el grupo que consiste en:



en los que cada R^d , es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

5

III(b) Policarbonatos alifáticos que comprenden iniciadores de polimerización monofuncionales

Las estructuras **P1** a **P8** son representativas de policarbonatos alifáticos que se pueden obtener a partir de la copolimerización de dióxido de carbono y un epóxido o epóxidos en presencia de un agente de transferencia de cadena. Los epóxidos adecuados incluyen uno o más epóxidos alifáticos tales como óxido de propileno, óxido de etileno, óxido de butileno, óxido de ciclohexeno, óxido de 3-vinilciclohexeno, óxido de 3-etilciclohexeno, y ésteres o éteres de glicidol. Se ha de entender que son posibles numerosas variaciones de estos compuestos incluyendo el uso de epóxidos adicionales o diferentes, el uso de diferentes agentes de transferencia de cadena, y la introducción de diferentes grupos Y. Tales variaciones serán evidentes para el experto en la materia basándose en la divulgación y las enseñanzas de la presente solicitud y se incluyen de forma específica dentro del alcance de la presente invención.

10

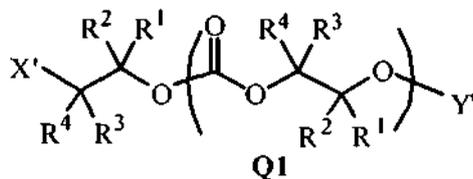
15

En otras realizaciones, los policarbonatos alifáticos que comprenden grupos AEF se pueda obtener a partir de copolimerizaciones de epóxido y CO_2 en las que no están presentes agentes de transferencia de cadena multifuncionales (o están presentes solo en pequeñas cantidades). Esto es particularmente cierto en polímeros de peso molecular superior (por ejemplo, policarbonatos alifáticos con un M_n mayor de aproximadamente 40.000 g/mol). En estas realizaciones, las composiciones de polímero comprenden cadenas de policarbonato que no contienen un resto multifuncional embebido (tal como $\textcircled{2}$ en las estructuras **P1** a **P8**).

20

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático de la presente intervención comprenden compuestos de fórmula **Q1**:

25



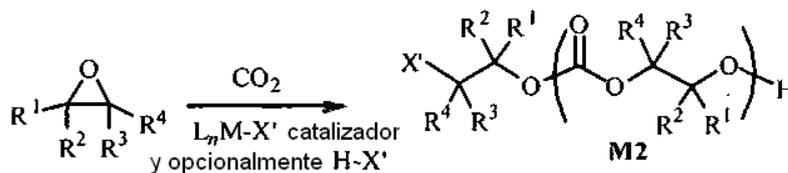
30

en la que cada uno de R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , Y' y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento, y

X' representa la forma unida de un iniciador de polimerización nucleófilo capaz de apertura de anillo de un epóxido.

35

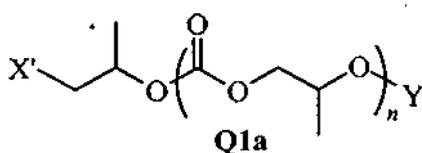
En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático en las composiciones de polímero de la invención se obtienen a partir de la copolimerización de uno o más epóxidos con dióxido de carbono en presencia de un catalizador (por ejemplo, un complejo metálico de fórmula L_nM-X' , donde L_n representa uno o más ligandos coordinados, y X' es un iniciador de polimerización, y opcionalmente un agente de transferencia de cadena monofuncional de fórmula (H- X') como se muestra en el Esquema 3:



Esquema 3

5 En ciertas realizaciones, X' se selecciona entre el grupo que consiste en aciloxi C₁₋₂₀, halógeno, alcoxi, nitrato, azida, fenoxi opcionalmente sustituido, nitrofenoxi y sulfonato. En ciertas realizaciones, X' puede comprender un AEF, o un precursor de un AEF.

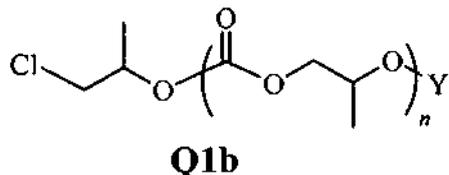
En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático de la presente intervención comprenden



10

en la que cada uno de Y', X' y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

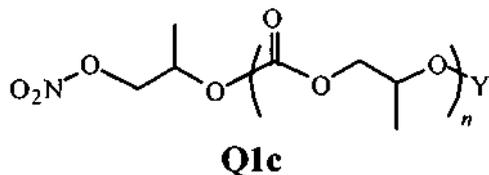
15 En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



20

en la que Y' y n son como se han definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden

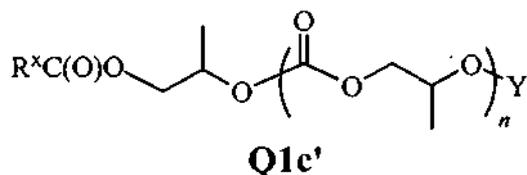


25

en la que Y' y n son como se han definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden

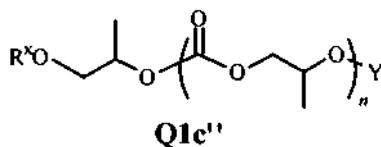
30



en la que cada uno de Y', R^x y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

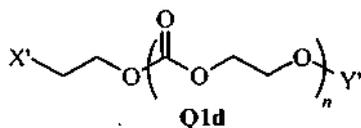
35

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



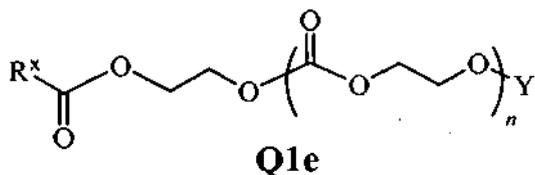
5 en la que cada uno de Y', R^x y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



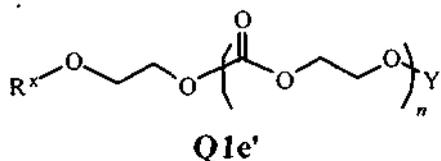
10 en la que cada uno de Y', X', y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

15 En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



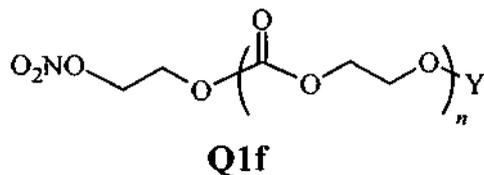
20 en la que cada uno de Y', R^x, y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



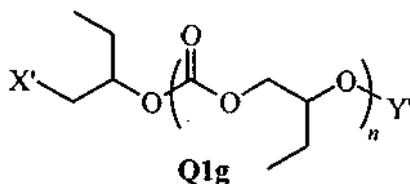
25 en la que cada uno de Y', R^x, y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

30 En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



35 en la que cada uno de -Y' y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

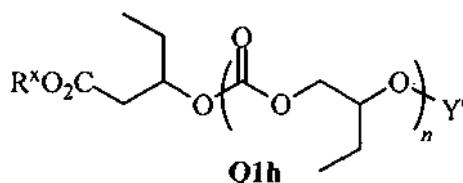
En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



en la que cada uno de Y', X', y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

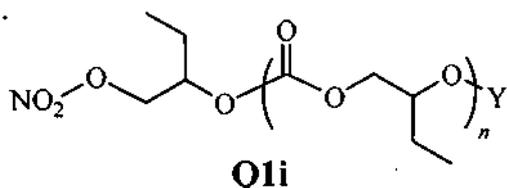
5

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



10 en la que cada uno de -Q y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

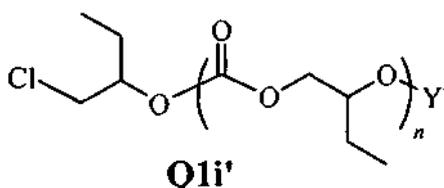
En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



15

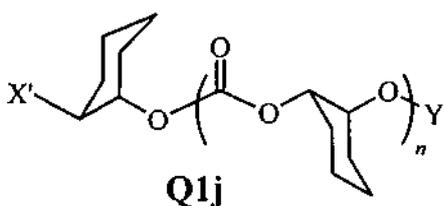
en la que cada uno de -Y' y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

20 En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



25 en la que cada uno de -Y' y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

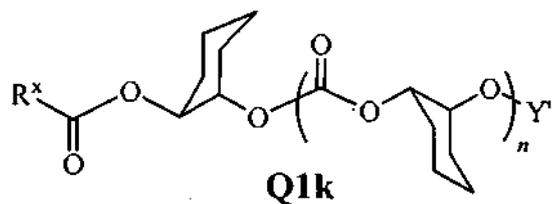
En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



30

en la que cada uno de Y', X', y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

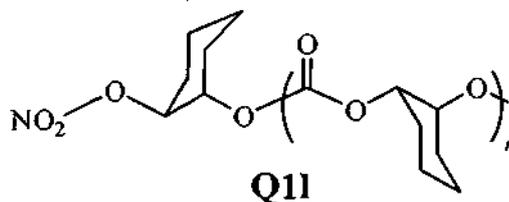
En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



en la que cada uno de -Y', R^x, y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

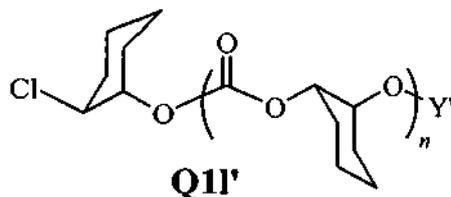
5

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



10 en la que cada uno de -Y', y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

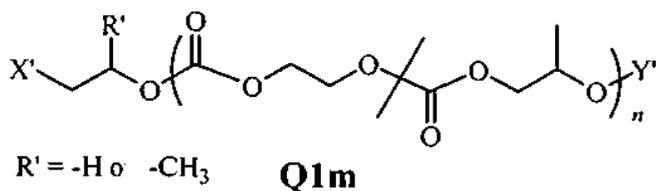
En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



15

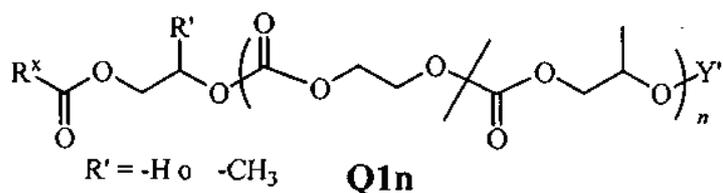
en la que cada uno de -Y', y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

20 En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



25 en la que cada uno de Y', X', y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden

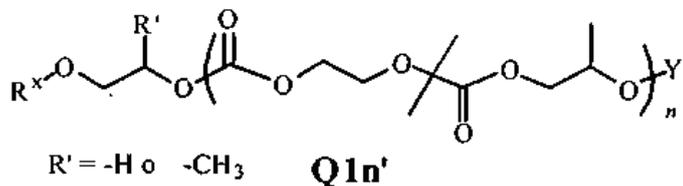


30

en la que cada uno de Y' y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el

presente documento.

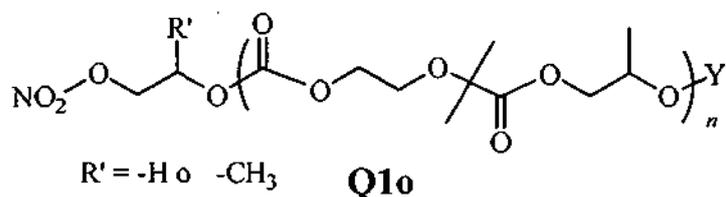
En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



5

en la que cada uno de Y' y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

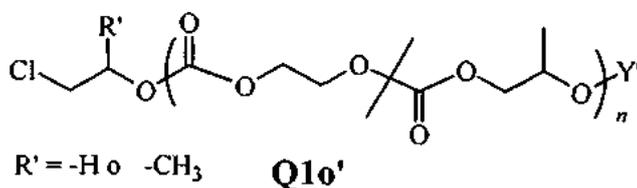
10 En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



15

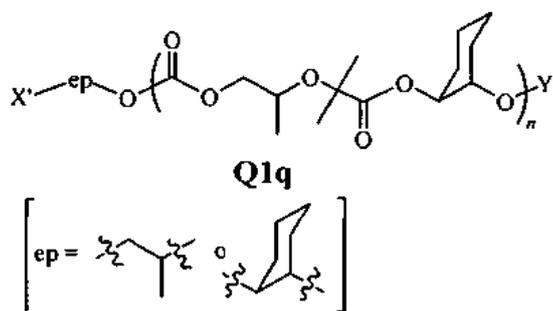
en la que cada uno de Y' y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



20

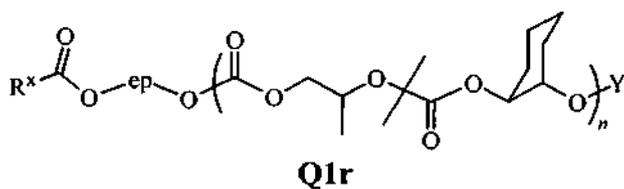
En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



25

en la que cada uno de X', Y', y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

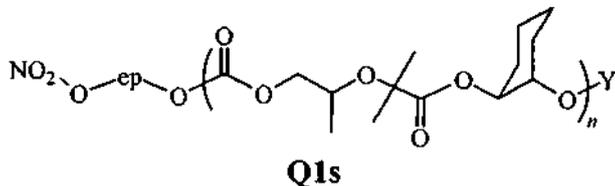
En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



30

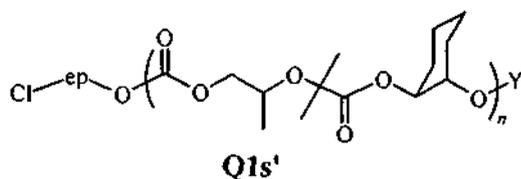
en la que cada uno de -Y', R^x, -ep-, y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

5 En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



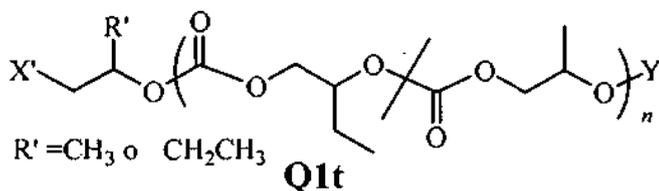
en la que cada uno de -Y', -ep-, y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

10 En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



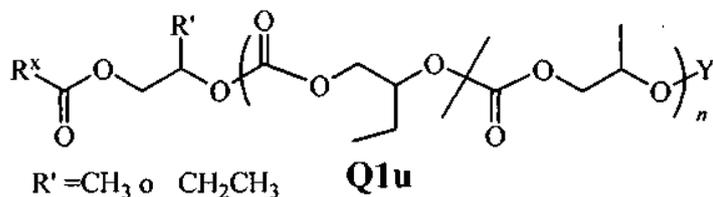
15 en la que cada uno de -Y', -ep-, y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



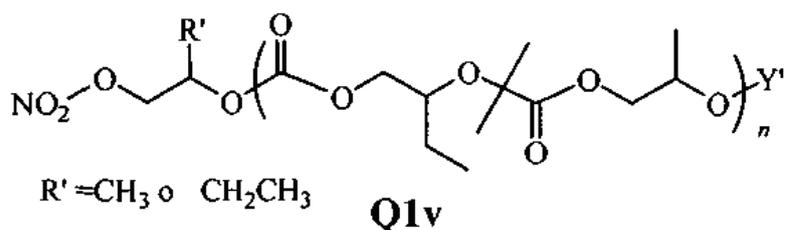
20 en la que cada uno de Y', X', y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

25 En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



30 en la que cada uno de Y', R^x, y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

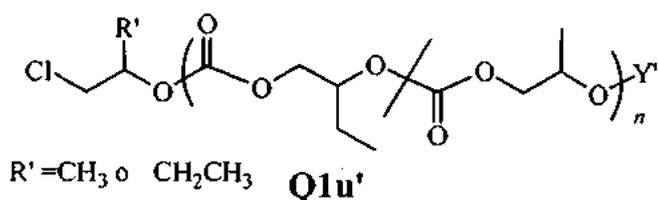
En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



en la que cada uno de Y' y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

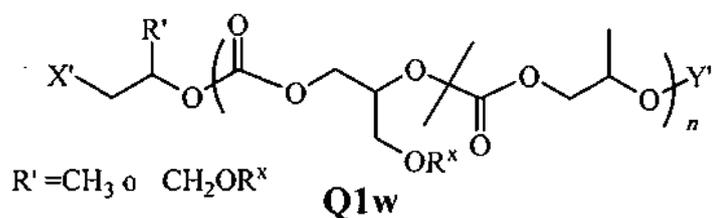
5

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



10 en la que cada uno de Y' y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

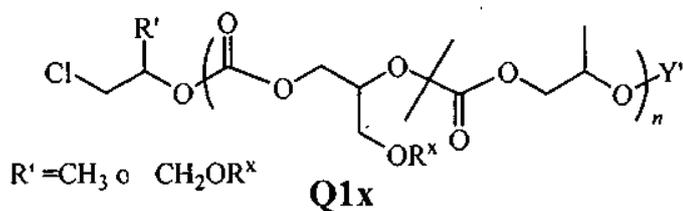
Inciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



15

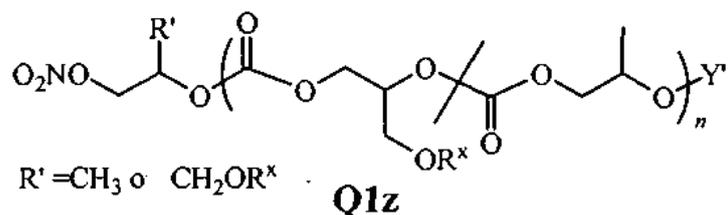
en la que cada uno de X', Y', R", y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

20 En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



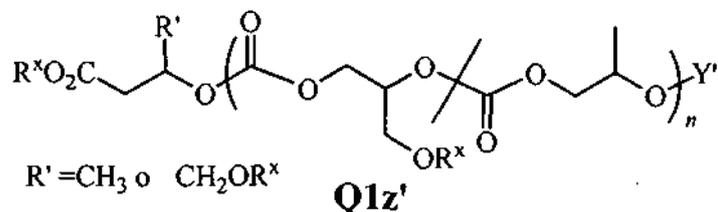
25 en la que cada uno de -Y', R^x, y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



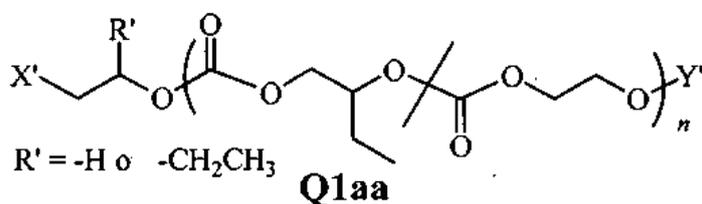
en la que cada uno de $-Y'$, R^x , y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

5 En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



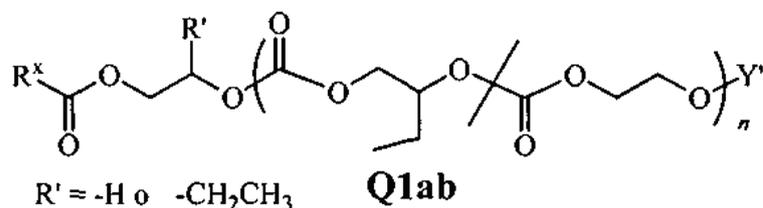
en la que cada uno de $-Y'$, R^x , y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

10 En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



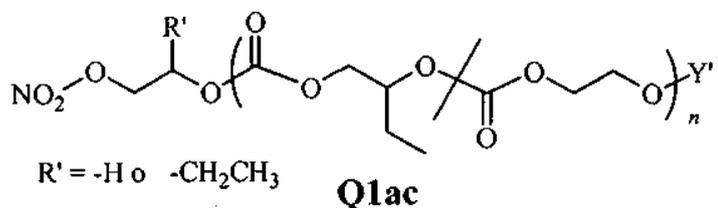
15 en la que cada uno de Y' , X' , y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



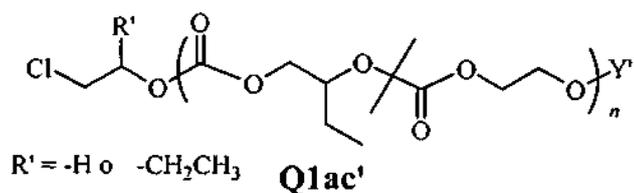
20 en la que cada uno de Y' , R^x , y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

25 En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



30 en la que cada uno de Y' y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden

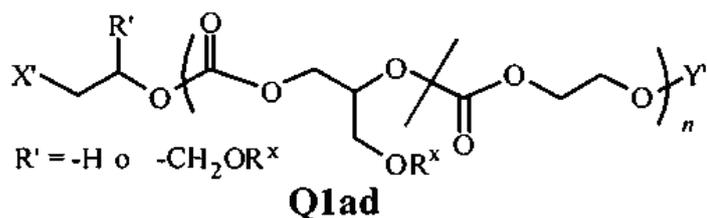


en la que cada uno de Y' y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

5

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden

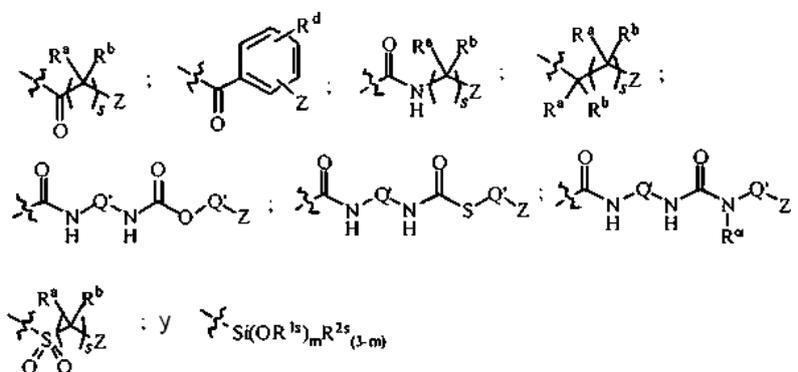
En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden



10

en la que cada uno de Y' , X' , R^x , y n es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

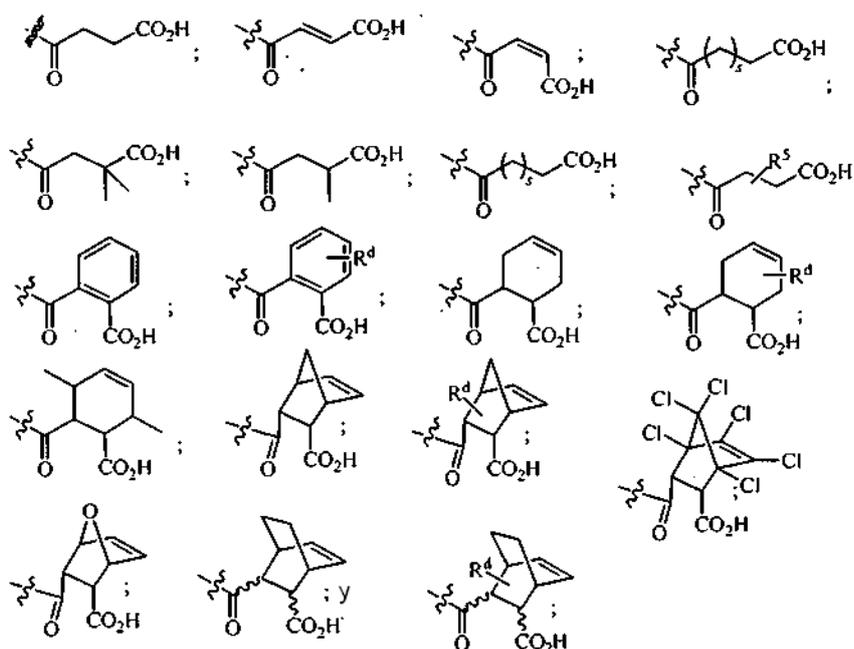
15 En ciertas realizaciones, en los policarbonatos de fórmulas **Q1a** a **Q1ad**, al menos una parte de los grupos $-Y'$ comprende grupos $-Y'$ seleccionados entre el grupo que consiste en:



20 donde cada uno de R^a , R^b , Z , s , Q' , R^{α} , R^{1s} , R^{2s} , y m es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

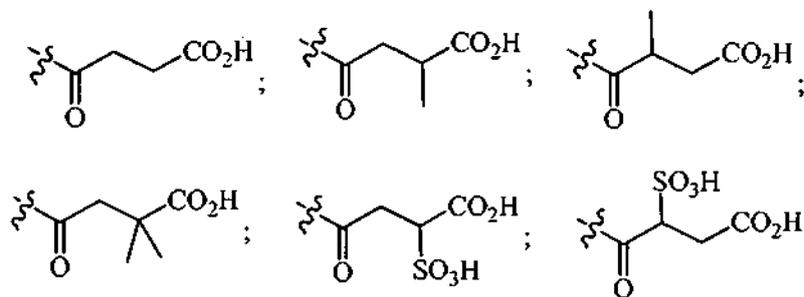
En ciertas realizaciones, en los policarbonatos de fórmulas **Q1a** a **Q1ad**, el resto Y' se selecciona entre el grupo que consiste en:

25



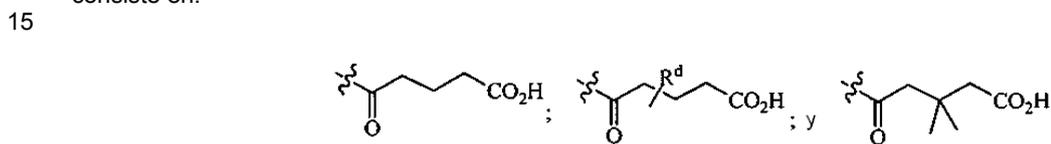
en la que cada uno de s y R^d es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento;

5 En ciertas realizaciones, en los policarbonatos de fórmulas **Q1a** a **Q1ad**, el resto Y' se selecciona entre el grupo que consiste en:



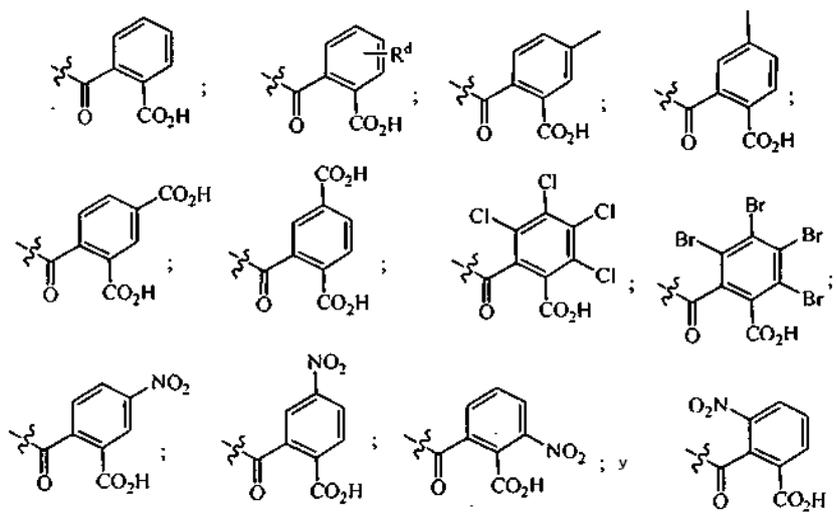
10 y las combinaciones de dos cualesquiera o más de estos.

En ciertas realizaciones, en los policarbonatos de fórmulas **Q1a** a **Q1ad**, el resto Y' se selecciona entre el grupo que consiste en:



en la que cada R^d , es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

20 En ciertas realizaciones, en los policarbonatos de fórmulas **Q1a** a **Q1ad**, el resto Y' se selecciona entre el grupo que consiste en:



en la que cada R^d, es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

5

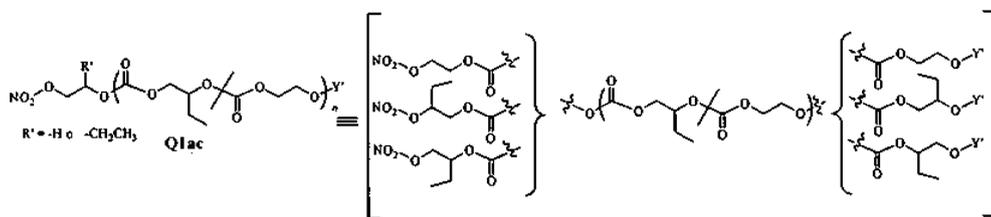
Para los policarbonatos que comprenden unidades de repetición obtenidas a partir de dos o más epóxidos, tales como las representadas mediante las estructuras **Q1m** a **Q1ad**, representadas anteriormente, se ha de entender que las estructuras dibujadas pueden representar mezclas de isómeros posicionales o regioisómeros que no se muestran explícitamente. Por ejemplo, la unidad de repetición de polímero adyacente a cualquiera de los grupos terminales de las cadenas de policarbonato se puede obtener a partir de cualquiera de los dos epóxidos que comprenden los copolímeros. De ese modo, aunque los polímeros se pueden dibujar con una unidad de repetición particular unida a un grupo terminal, las unidades de repetición terminales se podrían obtener a partir de cualquiera de los dos epóxidos y una composición de polímero dada podría comprender una mezcla de la totalidad de las posibilidades en proporciones variables. La proporción de estos grupos terminales puede estar influida por varios factores que incluyen la proporción de los diferentes epóxidos usados en la polimerización, la estructura del catalizador usado, las condiciones de reacción usadas (es decir, temperatura, presión, etc.) y el tiempo de adición de los componentes de reacción. De forma análoga, aunque los dibujos anteriores pueden mostrar una regioquímica definida para las unidades de repetición obtenidas a partir de epóxidos sustituidos, las composiciones de polímero contendrán, en algunos casos, mezclas de regioisómeros. La regioselectividad de una polimerización dada puede estar influida por numerosos factores que incluyen la estructura del catalizador usado y las condiciones de reacción empleadas. Con el fin de aclararlo, esto significa que la composición representada mediante la estructura **Q1ac** anterior, puede contener una mezcla de varios compuestos que se muestran en el siguiente diagrama. Este diagrama muestra gráficamente los isómeros para el polímero **Q1ac**, donde la estructura entre corchetes representa el polímero con cada posible regioisómero e isómero posicional para la unidad de monómero adyacente a los grupos terminales en cada lado de la cadena principal del polímero. Cada grupo terminal del polímero se puede seleccionar independientemente entre los grupos que se muestran a la izquierda o la derecha. En ciertas realizaciones, la composición de polímero comprende una mezcla de todas las posibles combinaciones de estos. En otras realizaciones, la composición de polímero está enriquecida en uno o más de estos.

10

15

20

25



30

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden un copolímero de dióxido de carbono y un epóxido. En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden un copolímero de dióxido de carbono y óxido de propileno. En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden un copolímero de dióxido de carbono y óxido de etileno. En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden un copolímero de dióxido de carbono y óxido de ciclohexeno. En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden un copolímero de dióxido de carbono y óxido de ciclopenteno. En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden un copolímero de dióxido de carbono y óxido de 3-vinilciclohexano.

40

En otras realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden un terpolímero de dióxido de carbono y dos epóxidos diferentes. En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden un copolímero de dióxido de carbono y óxido de propileno junto con uno o más epóxidos adicionales seleccionados entre el grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de 1,2-buteno, óxido de 2,3-buteno, óxido de ciclohexeno, óxido de 3-
 5 vinilciclohexeno, epiclorohidrina, ésteres de glicidilo, éteres de glicidilo, óxidos de estireno, y epóxidos de alfa olefinas superiores. En ciertas realizaciones, tales terpolímeros contienen la mayoría de unidades de repetición obtenidas a partir de óxido de propileno con cantidades menores de unidades de repetición obtenidas a partir de uno o más epóxidos adicionales. En ciertas realizaciones, los terpolímeros contienen de aproximadamente un 50 % a aproximadamente un 99,5 % de unidades de repetición obtenidas a partir de óxido de propileno. En ciertas
 10 realizaciones, los terpolímeros contienen más de un 60 % de unidades de repetición obtenidas a partir de óxido de propileno. En ciertas realizaciones, los terpolímeros contienen más de un 75 % de unidades de repetición obtenidas a partir de óxido de propileno. En ciertas realizaciones, los terpolímeros contienen más de un 80 % de unidades de repetición obtenidas a partir de óxido de propileno. En ciertas realizaciones, los terpolímeros contienen más de un 85 % de unidades de repetición obtenidas a partir de óxido de propileno. En ciertas realizaciones, los terpolímeros contienen más de un 90 % de unidades de repetición obtenidas a partir de óxido de propileno. En ciertas
 15 realizaciones, los terpolímeros contienen más de un 95 % de unidades de repetición obtenidas a partir de óxido de propileno.

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático comprenden un terpolímero de dióxido de carbono y óxido de etileno junto con uno o más epóxidos adicionales seleccionados entre el grupo que consiste en óxido de propileno, óxido de 1,2-buteno, óxido de 2,3-buteno, óxido de ciclohexeno, óxido de 3-vinilciclohexeno, epiclorohidrina, ésteres de glicidilo, éteres de glicidilo, óxidos de estireno, y epóxidos de alfa olefinas superiores. En ciertas realizaciones, tales terpolímeros contienen la mayoría de unidades de repetición obtenidas a partir de óxido de etileno con cantidades menores de unidades de repetición obtenidas a partir de uno o más epóxidos adicionales. En ciertas
 20 realizaciones, los terpolímeros contienen de aproximadamente un 50 % a aproximadamente un 99,5 % de unidades de repetición obtenidas a partir de óxido de etileno. En ciertas realizaciones, los terpolímeros contienen más de aproximadamente un 60 % de unidades de repetición obtenidas a partir de óxido de etileno. En ciertas realizaciones, los terpolímeros contienen más de un 75 % de unidades de repetición obtenidas a partir de óxido de etileno. En ciertas realizaciones, los terpolímeros contienen más de un 80 % de unidades de repetición obtenidas a partir de óxido de etileno. En ciertas realizaciones, los terpolímeros contienen más de un 85 % de unidades de repetición obtenidas a partir de óxido de etileno. En ciertas realizaciones, los terpolímeros contienen más de un 90 % de unidades de repetición obtenidas a partir de óxido de etileno. En ciertas realizaciones, los terpolímeros contienen más de un 95 % de unidades de repetición obtenidas a partir de óxido de propileno.

En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático tienen un M_n entre 500 g/mol y 20.000 g/mol. En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático tienen un M_n entre 1.000 g/mol y 10.000 g/mol. En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático tienen un M_n entre 1.000 g/mol y 5.000 g/mol. En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático tienen un M_n entre 500 g/mol y 1.000 g/mol. En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático tienen un M_n entre 1.000 g/mol y 3.000 g/mol. En ciertas
 40 realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático tienen un M_n de 5.000 g/mol. En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático tienen un M_n de 4.000 g/mol. En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático tienen un M_n de 3.000 g/mol. En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático tienen un M_n de 2.500 g/mol. En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático tienen un M_n de 2.000 g/mol. En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático tienen un M_n de 1.500 g/mol. En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático tienen un M_n de 1.000 g/mol. En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático tienen un M_n de 700 g/mol. En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático tienen un M_n de 500 g/mol.

En ciertas realizaciones, en las composiciones de polímero que se han descrito anteriormente en el presente documento, las cadenas de policarbonato alifático se caracterizan por que tienen una distribución de peso molecular reducida. Esto se puede indicar mediante los índices de polidispersidad (PDI) de los polímeros de policarbonato alifático. En ciertas realizaciones, las composiciones de policarbonato alifático tienen un PDI menor de 2. En ciertas realizaciones, las composiciones de policarbonato alifático tienen un PDI menor de 1,8. En ciertas realizaciones, las composiciones de policarbonato alifático tienen un PDI menor de 1,5. En ciertas realizaciones, las composiciones de policarbonato alifático tienen un PDI menor de 1,4. En ciertas realizaciones, las composiciones de policarbonato alifático tienen un PDI entre aproximadamente 1,0 y 1,2. En ciertas realizaciones, las composiciones de policarbonato alifático tienen un PDI entre aproximadamente 1,0 y 1,1.

En ciertas realizaciones las composiciones de policarbonato alifático de la presente invención comprenden polímeros básicamente alternantes que contienen un alto porcentaje de uniones carbonato y un bajo contenido de uniones éter. En ciertas realizaciones, las composiciones de policarbonato alifático de la presente invención se caracterizan por que, en promedio en la composición, el porcentaje de uniones carbonato es un 85 % o mayor. En ciertas realizaciones, las composiciones de policarbonato alifático de la presente invención se caracterizan por que, en promedio en la composición, el porcentaje de uniones carbonato es un 90 % o mayor. En ciertas realizaciones, las composiciones de policarbonato alifático de la presente invención se caracterizan por que, en promedio en la composición, el porcentaje de uniones carbonato es un 91 % o mayor. En ciertas realizaciones, las composiciones

de policarbonato alifático de la presente invención se caracterizan por que, en promedio en la composición, el porcentaje de uniones carbonato es un 92 % o mayor. En ciertas realizaciones, las composiciones de policarbonato alifático de la presente invención se caracterizan por que, en promedio en la composición, el porcentaje de uniones carbonato es un 93 % o mayor. En ciertas realizaciones, las composiciones de policarbonato alifático de la presente invención se caracterizan por que, en promedio en la composición, el porcentaje de uniones carbonato es un 94 % o mayor. En ciertas realizaciones, las composiciones de policarbonato alifático de la presente invención se caracterizan por que, en promedio en la composición, el porcentaje de uniones carbonato es un 95 % o mayor. En ciertas realizaciones, las composiciones de policarbonato alifático de la presente invención se caracterizan por que, en promedio en la composición, el porcentaje de uniones carbonato es un 96 % o mayor. En ciertas realizaciones, las composiciones de policarbonato alifático de la presente invención se caracterizan por que, en promedio en la composición, el porcentaje de uniones carbonato es un 97 % o mayor. En ciertas realizaciones, las composiciones de policarbonato alifático de la presente invención se caracterizan por que, en promedio en la composición, el porcentaje de uniones carbonato es un 98 % o mayor. En ciertas realizaciones, las composiciones de policarbonato alifático de la presente invención se caracterizan por que, en promedio en la composición, el porcentaje de uniones carbonato es un 99 % o mayor. En ciertas realizaciones, las composiciones de policarbonato alifático de la presente invención se caracterizan por que, en promedio en la composición, el porcentaje de uniones carbonato es un 99,5 % o mayor. En ciertas realizaciones, los porcentajes anteriores excluyen las uniones éter presentes en los iniciadores de polimerización o los agentes de transferencia de cadena y se refieren solo a las uniones formadas durante la copolimerización de epóxido y CO₂. En ciertas realizaciones, las composiciones de policarbonato alifático de la presente invención se caracterizan por que no contienen básicamente ninguna unión éter en las cadenas de polímero obtenidas a partir de la copolimerización de epóxido y CO₂ o en cualquier iniciador de polimerización, agente de transferencia de cadena o grupo terminal que pueda estar presente en el polímero. En ciertas realizaciones, las composiciones de policarbonato alifático de la presente invención se caracterizan por que contienen, en promedio, menos de una unión éter por cadena de polímero en la composición.

En ciertas realizaciones donde un policarbonato alifático se obtiene a partir de epóxidos monosustituidos (por ejemplo, tal como óxido de propileno, óxido de 1,2-butileno, epiclorohidrina, o un derivado de glicidol), el policarbonato alifático se caracteriza por que es regioregular. La regioregularidad se puede expresar como el porcentaje de unidades de monómero adyacentes que están orientadas en una disposición cabeza a cola en la cadena de polímero. En ciertas realizaciones, las cadenas de policarbonato alifático en las composiciones de polímero de la invención tienen un contenido de cabeza a cola mayor de aproximadamente un 80 %. En ciertas realizaciones, el contenido de cabeza a cola es mayor de aproximadamente un 85 %. En ciertas realizaciones, el contenido de cabeza a cola es mayor de aproximadamente un 90 %. En ciertas realizaciones, el contenido de cabeza a cola es mayor de aproximadamente un 91 %, mayor de aproximadamente un 92 %, mayor de aproximadamente un 93 %, mayor de aproximadamente un 94 %, o mayor de aproximadamente un 95 %.

IV) Polímeros superiores

En un aspecto, la presente invención incluye polímeros superiores obtenidos a partir de las composiciones de policarbonato que se han descrito anteriormente en el presente documento. En ciertas realizaciones, tales polímeros superiores se forman por reacción del policarbonato con agentes de reticulación adecuados. En ciertas realizaciones, se seleccionan reticuladores que incluyen grupos funcionales reactivos frente a grupos hidroxilo, por ejemplo, entre grupos epoxi, isocianato, melanina. En ciertas realizaciones, tales agentes de reticulación son poliisocianatos, melaninas, o resinas epoxi o fenol/formaldehído. Se describen métodos, reactivos y composiciones pertinentes para el uso de los compuestos en el presente documento tales como resinas de polioli para tecnología de poliuretano en Ulrich Meier-Westhues Polyurethanes Coatings, Adhesives and Sealants, 2007 Vincentz Network GmbH & Co. y en Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes 2005 Rapra Technology Ltd.

En ciertas realizaciones, los polímeros superiores de la presente invención obtenidos a partir de policarbonato polioles que contienen AEF tienen unas propiedades mejoradas de adhesión o humectación con respecto a los polímeros comparables obtenidos a partir de polioles análogos que carecen de tales grupos AEF. En ciertas realizaciones, tales polímeros superiores o los precursores formulados de tales composiciones de polímero superior tienen unas propiedades mejoradas de adhesión y/o humectación cuando se ponen en contacto con un sustrato inorgánico. En ciertas realizaciones, tales polímeros superiores o precursores formulados de tales composiciones de polímero superior tienen características mejoradas de manipulación o rendimiento debido a la presencia de los grupos AEF. En ciertas realizaciones, tales características mejoradas incluyen la dispersión de materiales inorgánicos tales como fibras de vidrio, compuestos de refuerzo, cargas, pigmentos y similares en las formulaciones.

En ciertas realizaciones, la reticulación o las reacciones de prolongación de cadena de los policarbonatos tienen lugar principalmente en los grupos terminales hidroxilo de las cadenas de polímero con la exclusión básica de la reacción en los grupos AEF que puedan estar presentes en algunos extremos de cadena. En otras realizaciones, la reticulación o las reacciones de prolongación de cadena de los policarbonatos tienen lugar tanto en los grupos terminales hidroxilo como en al menos una parte de los grupos AEF.

En ciertas realizaciones, tales agentes de reticulación son poliisocianatos. En algunas realizaciones, se selecciona un isocianato difuncional o de funcionalidad superior entre diisocianatos, los biurets y cianuratos de diisocianatos, y

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

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

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

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

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

En ciertas realizaciones, la presente invención incluye prepolímeros terminados en isocianato obtenidos a partir de una o más composiciones de policarbonato alifático que contienen AEF que se han descrito anteriormente en el presente documento. Un prepolímero terminado en isocianato de la presente invención se puede usar para usos conocidos en la técnica y que son familiares para el experto en la materia. En algunas realizaciones, se puede usar para una composición curable con humedad que se cura mediante una reacción con la humedad del aire, una composición curable de dos partes que se hace reaccionar con un agente de curado tal como una poliamina, un polioli o un polioli de bajo peso molecular, un elastómero de poliuretano de fundición, u otras aplicaciones.

La presente invención también proporciona una resina de poliuretano obtenida por reacción de las composiciones de polioli anteriores 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 polioli de bajo peso molecular, o catalizadores formadores de uretano.

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

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

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

El reticulador se usa generalmente en una cantidad que corresponde a una proporción de equivalentes de NCO:OH

de 0,5 a 2, preferentemente de 0,75 a 1,5 y lo más preferentemente de 0,8 a 1,2.

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

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

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

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

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

(v) epoxicompuestos 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 epoxicompuestos mixtos cicloalifático-alifáticos tales como diepóxido de limoneno.

En algunas realizaciones, la presente divulgación incluye polímeros superiores formados con resinas de polioliol de la presente invención que incluyen además un polímero de endurecimiento que comprende unidades de (met)acrililo y/o vinilaromáticas. El endurecimiento es obtenible mediante polimerización por radicales libres de monómeros (met)acrílicos o monómeros vinilaromáticos. Algunos ejemplos de monómeros adecuados son estireno, estirenos alquilados en el anillo con radicales alquilo preferentemente C₁₋₄ tales como α -metilestireno, p-metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida o metacrilamida, acrilatos y metacrilatos de alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo, en particular metacrilato de metilo. Se da preferencia al uso de monómeros y mezclas de monómeros que dan lugar a un polímero o copolímero que tiene una temperatura de transición vítrea de más de +20 °C y preferentemente más de +50 °C.

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

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

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

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

Los estabilizadores adecuados son, por ejemplo, sulfuro de 2-benzotiazolilo, benzotiazol, tiazol, acetilendicarboxilato de dimetilo, acetilendicarboxilato de dietilo, BHT, butilhidroxianisol, vitamina E.

Los materiales poliméricos superiores adicionales que se pueden obtener a partir de los polioliol de la invención

incluyen polímeros de tipo vinilo preparados mediante polimerización de derivados etilénicamente insaturados de los polioles. Tales derivados se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de los polioles con ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, por ejemplo los ácidos acrílico, metacrílico e itacónico o derivados formadores de éster de los mismos.

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

15 Los derivados etilénicamente insaturados de los policarbonatos se pueden polimerizar, preferentemente en presencia de comonómeros tales como acrilonitrilo, estireno, acrilato de etilo, acrilato de butilo o metacrilato de metilo, usando condiciones que se han descrito completamente en la técnica anterior para polimerizaciones de vinilo. Se pueden preparar de este modo artículos de plástico moldeado y materiales compuestos útiles.

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

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

30 En otro aspecto, la presente invención incluye composiciones de polímero superior que resultan de polimerizaciones de olefinas que incorporan las composiciones de policarbonato alifático que se han descrito anteriormente en el presente documento. En ciertas realizaciones, tales materiales se obtienen por prolongación de cadena o reticulación de las cadenas de policarbonato alifático por exposición de los grupos olefina en los restos -Y a condiciones que estimulan la polimerización de olefinas. En ciertas realizaciones, los policarbonatos alifáticos se combinan con materiales adicionales que participan en la polimerización de olefinas. Tales materiales pueden incluir monómeros o prepolímeros olefínicos. Las condiciones que estimulan la polimerización de olefinas pueden incluir la presencia de iniciadores de polimerización o catalizadores. En ciertas realizaciones, tales polimerizaciones de reticulación de olefinas son polimerizaciones por radicales. En algunas realizaciones, la fuente del iniciador de radicales puede ser peróxidos, otros compuestos químicos, calor, o radiación de alta energía.

40 En ciertas realizaciones, los monómeros de olefina se seleccionan entre el grupo que consiste en estireno o derivados del mismo, ácido acrílico o derivados del mismo, vinil éteres, ésteres de vinilo, materiales poliméricos que contienen uno cualquiera o más de estos, y las combinaciones de dos o más de los anteriores.

45 Los métodos para llevar a cabo tales polimerizaciones por radicales se conocen bien en la técnica. En algunas realizaciones, el monómero de olefina es un monómero acrílico. Los monómeros acrílicos incluyen ácido acrílico o metacrílico, ésteres de ácido acrílico o (met)acrílico y los derivados y las mezclas de los mismos, tales como, pero no limitados a, acrilamidas y acrilonitrilos. Algunos ejemplos no limitantes de monómeros acrílicos adecuados son ésteres de acrilato tales como acrilatos de alquilo que tienen 1-18 átomos de carbono en el grupo alquilo tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de n-butilo acrilato de isopropilo, acrilato de isobutilo, acrilato de t-butilo, acrilato de n-amilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de isoamilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de nonilo, acrilato de laurilo, acrilato de estearilo, y similares. También se pueden usar acrilatos cicloalifáticos tales como acrilato de trimetilciclohexilo, acrilato de t-butilciclohexilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo, y similares. También se pueden usar acrilatos de arilo tales como acrilato de bencilo, acrilato de fenilo. Algunos ejemplos no limitantes de monómeros (met)acrílicos adecuados son ésteres de (met)acrilato tales como metacrilatos de alquilo que tienen 1-18 átomos de carbono en el grupo alquilo tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de n-amilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de isoamilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo, y similares. También se pueden usar (met)acrilatos cicloalifáticos tales como (met)acrilato de trimetilciclohexilo, (met)acrilato de t-butilciclohexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de isobornilo, y similares. También se pueden usar (met)acrilatos de arilo tales como (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de fenilo, y similares.

65 Otros monómeros acrílicos adecuados incluyen derivados de ácido acrílico tales como: ácido acrílico y sus sales, acrilonitrilo, acrilamida, N-alquilacrilamida, N,N-dialquilacrilamida, N-fenil-acrilamida y acroleína. Otros monómeros (met)acrílicos adecuados incluyen derivados de ácido (met)acrílico tales como: ácido (met)acrílico y sus sales, (met)acrilonitrilo, (met)acrilamida, N-alquil(met)acrilamida, N,N-dialquil(met)acrilamida, N-fenil-(met)acrilamida y (met) acroleína.

Otros monómeros no acrílicos polimerizables que se pueden usar para formar el polímero incluyen compuestos vinilaromáticos tales como estireno, alfa-metilestireno, t-butilestireno, viniltolueno, divinilbenceno, acetato de vinilo, y viniltrimetoxisilano, o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el monómero es estireno. En algunas realizaciones, el monómero es viniltolueno.

5 En algunas realizaciones, el monómero es acrilato de 2-fenoxietilo (PHEA), diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDA), triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), hexaacrilato de pentaeritritol (DPHA), o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el monómero es metacrilato de 2-fenoxietilo (PHEM), dimetacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDMA), trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), hexametacrilato de dipentaeritritol (DPHMA), o una
10 combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, el agente de reticulación que reacciona con un polímero de la invención es un polímero u oligómero en lugar de un monómero. En algunas realizaciones, el agente de reticulación es triacrilato de pentaeritritol (PETA), tetraacrilato de pentaeritritol (PETA-4), N,N'-metileno-bisacrilamida (MBAAm), dimetacrilato de tetra(etilenglicol) (TEGDMA), diacrilato de oligo(etilenglicol), di(met)acrilato de poli(etilenglicol, o trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA).

En ciertas realizaciones, los métodos de reticulación por radicales libres comprenden un iniciador de peróxido o azoico. En algunas realizaciones, el iniciador se selecciona entre el grupo que consiste en peróxidos de diacilo, peroxi-dicarbonatos de dialquilo, peroxiésteres de terc-alquilo, peroxicetales de di-(terc-alquilo), y peróxidos de di-terc-alquilo.

En ciertas realizaciones, el iniciador se selecciona entre el grupo que consiste en peróxido de t-butilo, peróxido de metil etil cetona, peróxido de benzoilo, peroxineodecanoato de cumilo, peroxineopheptanoato de cumilo, peroxineodecanoato de t-amilo, peroxineodecanoato de t-butilo, peroxi-dicarbonato de di-(2-etilhexilo), peroxipivalato de t-amilo, peroxipivalato de t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-bis(2-etil-hexanoilperoxi)hexano, peróxido de dibenzoilo, peroxi-2-etilhexanoato de t-amilo, peroxi-2-etilhexanoato de t-amilo, 1,1-di-(t-amilperoxi)ciclohexano, 1,1-di-(t-butilperoxi)3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-di-(t-butilperoxi)ciclohexano, monoperoxicarbonato de O,O-t-amilo y O-(2-etilhexilo), monoperoxicarbonato de O,O-t-butilo y O-isopropilo, monoperoxicarbonato de O,O-t-butilo y O-(2-etilhexilo), peroxibenzoato de t-amilo, peroxibenzoato de t-butilo, peroxiacetato de t-butilo, 3,3-di-(t-amilperoxi)butirato de etilo, 3,3-di-(t-butilperoxi)butirato de etilo, peróxido de dicumilo, peroctoato de t-butilo, hidroperóxido de cumeno, 2,2'-azobis(isobutironitrilo).

En algunas realizaciones, la reticulación se fotoinicia y comprende un fotoiniciador. En ciertas realizaciones, el fotoiniciador es 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona, 2,2-dimetilo-2-hidroxiacetofenona, 2,2-dimetil-2-hidroxiacetofenona, 2'4-hidroxibenzofenona, benzofenona, 2-bencil-2-(dimetilamino)-1-(4-(4-morforlinil)fenil)-1-butanona, 2-metil-1-(4-metiltio)fenil-2-(4-morfolinil)-1-propanona, óxido de difenil-(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina, óxido de fenil bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina, bencil-dimetilcetal, isopropiltioxantona, benzoato de 4-(dimetilamino), y las combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el fotoiniciador es una alquil cetona o cetona aromática tal como benzofenona, benzoína, acetofenona, 4,4-bis(dimetilamino)benzofenona, benzoína metil éter, [2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona], [1-(4-dodecilfenil)-2-hidroxi-2-metilpropan-1-ona], [1-(4-isopropilfenil)-2-hidroxi-2-metilpropan-1-ona] y una mezcla de 2-(1-metiletil)-9H-tioxanten-9-ona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona y alcanforquinona. Esta lista no es exhaustiva; se puede usar cualquier fotoiniciador conocido que se pueda usar en la composición de un policarbonato alifático.

En ciertas realizaciones, la presente invención proporciona métodos para producir una composición de polímero reticulada, en los que la composición de policarbonato alifático que tiene sitios de insaturación olefínica que se ha descrito anteriormente se combina en condiciones adecuadas con un iniciador adecuado y opcionalmente un agente de reticulación para producir una composición de polímero reticulada. En ciertas realizaciones, el iniciador comprende un fotoiniciador y el método comprende además la etapa de aplicar radiación. En algunas realizaciones, la radiación es radiación gamma y/o ultravioleta. En algunas realizaciones, las condiciones adecuadas comprenden un disolvente orgánico que produce una solución, suspensión, o emulsión del polímero. En algunas realizaciones, el disolvente es un reactivo químico en la reacción de reticulación. En algunas realizaciones, el disolvente no es un reactivo químico en la reticulación.

En ciertas realizaciones, los policarbonatos alifáticos que contienen olefinas que se han descrito anteriormente en el presente documento, se combinan con uno o más polímeros o resinas insaturados adicionales. En ciertas realizaciones, la invención comprende mezclas de los policarbonatos alifáticos que contienen olefinas que se han descrito anteriormente en el presente documento con resinas de éster de vinilo comerciales. En ciertas realizaciones, la invención comprende mezclas de los policarbonatos alifáticos que contienen olefinas que se han descrito anteriormente en el presente documento con poliésteres insaturados comerciales. Tales mezclas también pueden comprender cualquiera de los iniciadores y aditivos que se describen en el presente documento.

Se ha de entender que la presente invención incluye composiciones de polímero reticulado que resultan de tales métodos.

V) Materiales compuestos

En otro aspecto, la presente invención incluye materiales compuestos que incorporan las composiciones de polímero que se han descrito anteriormente en el presente documento. En ciertas realizaciones, la presente invención incluye materiales compuestos de polímero inorgánico formados por curado de resinas termoestables o de curado reactivo que contienen policarbonato polioles que comprenden los grupos AEF que se han descrito anteriormente en el presente documento. En algunas realizaciones, tales materiales compuestos se obtienen a partir de polimerizaciones por radicales de las composiciones que contienen las cadenas de policarbonato alifático que tienen sitios de insaturación olefínica. En algunas realizaciones, tales materiales compuestos se obtienen a partir del curado de composiciones que contienen cadenas de policarbonato alifático que tienen grupos terminales epoxi. En algunas realizaciones, tales materiales compuestos se obtienen a partir del curado de composiciones que contienen policarbonato polioles alifáticos que tienen un alto porcentaje de grupos terminales -OH con reactivos de reticulación tales como poliisocianatos o melanina.

En ciertas realizaciones, la presente invención incluye materiales compuestos de polímero inorgánico formados a partir de composiciones de policarbonato alifático termoplástico que comprenden los grupos AEF que se han descrito anteriormente en el presente documento. En ciertas realizaciones, tales policarbonatos termoplásticos tienen un Mn por encima de aproximadamente 50 kg/mol. En ciertas realizaciones, tales policarbonatos termoplásticos tienen un Mn por encima de aproximadamente 100 kg/mol, o por encima de aproximadamente 150 kg/mol. En ciertas realizaciones, tales policarbonatos termoplásticos comprenden poli(carbonato de propileno) (PPC), poli(carbonato de etileno) (PEC), poli(carbonato de óxido de ciclohexeno) (PCHC), o los terpolímeros o las mezclas de estos tales como PPC/PCHC, PEC/PCHC, o los terpolímeros de PPC con otros epóxidos sustituidos. En ciertas realizaciones, tales materiales compuestos comprenden mezclas con otros polímeros termoplásticos tales como poliolefinas, poliésteres, poliéteres y similares.

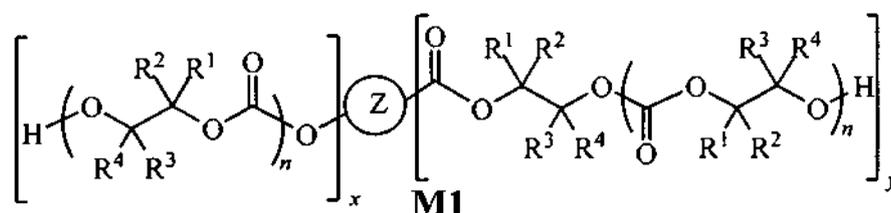
En ciertas realizaciones, tales composiciones comprenden además fibras o sólidos. En ciertas realizaciones, tales fibras o sólidos están revestidos con o embebidos en las composiciones de polímero que se han descrito anteriormente en el presente documento. En ciertas realizaciones, los materiales compuestos comprenden fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de cerámica, fibras minerales y similares. En ciertas realizaciones, tales materiales compuestos contienen materiales inorgánicos, alúmina, sílice, dióxido de circonio, arcillas, dióxido de titanio y similares. En ciertas realizaciones, los materiales compuestos comprenden materiales inorgánicos tales como arcillas, cerámica, alúmina, materiales silíceos, y similares. En ciertas realizaciones, los materiales compuestos comprenden nanopartículas o materiales formados por partículas relacionados. En ciertas realizaciones, los materiales compuestos comprenden nanotubos de carbono y otras fibras de carbono. En ciertas realizaciones, los materiales compuestos comprenden otros polímeros en forma de láminas, fibras, entelados y similares.

En ciertas realizaciones, los materiales compuestos pueden comprender también, o alternativamente, sólidos orgánicos tales como fibras de madera, papel, celulosa, fibras derivadas de plantas, y similares.

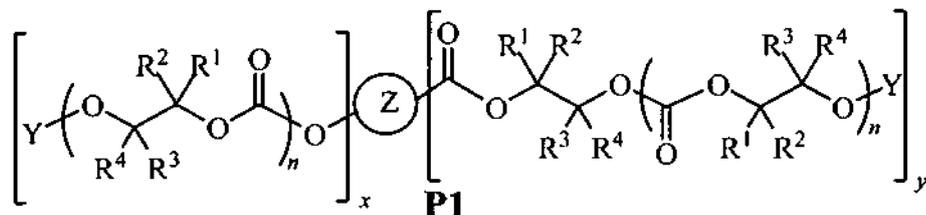
VI) Métodos de preparación

En otro aspecto, la presente invención incluye métodos de producción de las cadenas de policarbonato alifático que tienen grupos terminales que contienen grupos AEF.

En ciertas realizaciones, la presente invención incluye un método de tratamiento de un polímero de policarbonato alifático de fórmula **M1**:

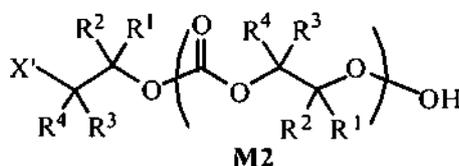


con un agente de alquilación, un agente de acilación, un compuesto de sililo, un compuesto que contiene boro, un compuesto que contiene fósforo, un compuesto que contiene amonio o un isocianato en condiciones adecuadas para proporcionar un compuesto de fórmula **P1**:

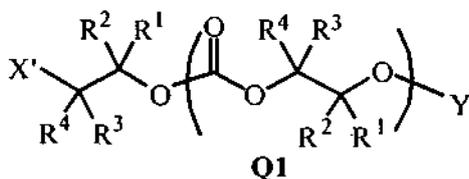


en la que cada uno de Z, R¹, R², R³, R⁴, n, x, y, e Y es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

5 En ciertas realizaciones, la presente invención incluye un método de tratamiento de un polímero de policarbonato alifático de fórmula **M2**:



10 con un agente de alquilación, un agente de acilación, un compuesto de sililo, un compuesto que contiene boro, un compuesto que contiene fósforo, un compuesto que contiene amonio o un isocianato en condiciones adecuadas para proporcionar un compuesto de fórmula **Q1**:



15 en la que cada uno de Z, R¹, R², R³, R⁴, n, x, y, e Y' es como se ha definido anteriormente y se describe en las clases y subclases en el presente documento.

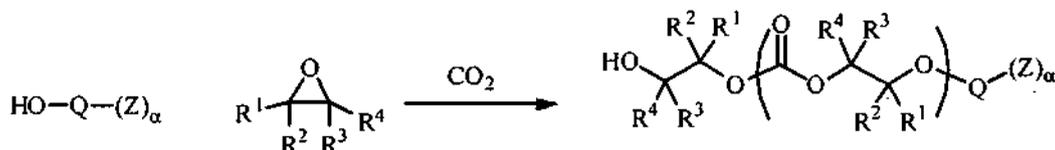
20 En ciertas realizaciones, los métodos de la presente invención incluyen la etapa de tratar un polímero de fórmula **M1** o **M2** con un agente de alquilación, un agente de acilación, o un isocianato que contiene grupos AEF o precursores de grupos AEF adecuados. En ciertas realizaciones, el agente de acilación comprende un anhídrido de ácido cíclico. En ciertas realizaciones, el agente de acilación comprende un isocianato que comprende un grupo funcional que contiene silicio. En ciertas realizaciones, el agente de acilación comprende un isocianato que comprende un trisiloxisilano.

25 En ciertas realizaciones, los métodos de la presente invención incluyen la etapa de tratar un polímero de fórmula **M1** o **M2** con un agente de alquilación, un agente de acilación, o un isocianato que contiene grupos AEF o precursores de grupos AEF adecuados, en los que el agente de alquilación, el agente de acilación o el isocianato es capaz de reaccionar con dos cadenas de polímero. En ciertas realizaciones, tal reactivo comprende un bis anhídrido cíclico. En ciertas realizaciones, tal reactivo comprende un diisocianato que comprende un grupo funcional que contiene silicio. En ciertas realizaciones, el agente de acilación comprende un isocianato que comprende un trisiloxisilano.

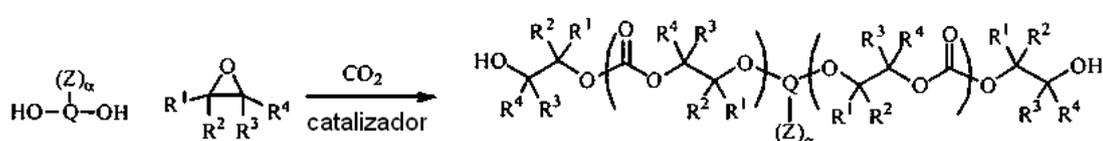
30 En ciertas realizaciones, los métodos de tratamiento de un polímero de fórmula **M1** o **M2** incluyen la adición de un disolvente. En ciertas realizaciones, los disolventes añadidos incluyen disolventes orgánicos no próticos. En ciertas realizaciones, los disolventes añadidos se seleccionan entre el grupo que consiste en éteres, ésteres, amidas, nitrilos, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos halogenados, hidrocarburos aromáticos, y las combinaciones de dos cualesquiera o más de estos.

35 En ciertas realizaciones, los métodos de tratamiento de un polímero de fórmula **M1** o **M2** incluyen la adición de un correactivo o catalizador. En ciertas realizaciones, los correactivos añadidos incluyen bases, ácidos, sales metálicas y similares. En ciertas realizaciones, los catalizadores añadidos incluyen sales metálicas, haluros, bases orgánicas, ácidos y similares.

En ciertas realizaciones, los métodos de la presente invención incluyen la etapa de copolimerizar uno o más epóxidos y CO₂ en presencia de un catalizador y un agente de transferencia de cadena adecuados, en la que el agente de transferencia de cadena comprende la combinación de: un grupo funcional que inicia el crecimiento de una cadena de polímero (ya sea por apertura de anillo de un epóxido, o inserción de una molécula de CO₂) y un grupo AEF o precursor de un grupo AEF como se ha definido anteriormente en el presente documento. En ciertas realizaciones, el agente de transferencia de cadena tiene una fórmula HO-Q-(Z)_α, donde Q, Z y α son como se han definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.



En ciertas realizaciones, tal agente de transferencia de cadena tiene una fórmula HO-Q-OH, donde Q, Z y α son como se han definido anteriormente y en las clases y subclases en el presente documento.



En ciertas realizaciones, el grupo del agente de transferencia de cadena comprende un grupo que contiene silicio, un grupo trisiloxilano, o un grupo trialquilsilano. En ciertas realizaciones, el grupo funcional que inicia el crecimiento de la cadena de polímero en tal método comprende un alcohol o ácido carboxílico.

VII) Artículos de fabricación

En otro aspecto, la presente divulgación incluye artículos de fabricación que comprenden las composiciones de policarbonato alifático que se han descrito anteriormente en el presente documento. En ciertas realizaciones, el artículo de fabricación comprende un laminado de vidrio, un material compuesto, una espuma, o un artículo revestido. En ciertas realizaciones el material compuesto, la espuma o el revestimiento comprende un material inorgánico.

En ciertas realizaciones, los artículos comprenden montajes de laminado de vidrio que comprenden una o más capas de vidrio y una o más capas de polímero que comprenden las composiciones de policarbonato alifático que se describen en el presente documento. En ciertas realizaciones, el montaje de laminado de vidrio comprende una celda fotovoltaica. En ciertas realizaciones, el montaje de laminado de vidrio comprende un vidrio de seguridad. En ciertas realizaciones, el montaje de laminado de vidrio comprende una ventana de vehículo.

En ciertas realizaciones, el montaje de laminado de vidrio comprende un policarbonato alifático que tiene un Mn entre 40.000 y 500.000 g/mol en el que la mayoría de los extremos de cadena comprenden grupos AEF. En ciertas realizaciones, tales laminados de vidrio comprenden poli(carbonato de propileno). En ciertas realizaciones, tales laminados de vidrio comprenden poli(carbonato de etileno).

En otras realizaciones, el montaje de laminado de vidrio comprende un policarbonato poliol alifático que comprende grupos AEF y que tiene un Mn de menos de 40.000 g/mol. En ciertas realizaciones, el policarbonato poliol alifático comprende poli(carbonato de propileno), poli(carbonato de etileno) o poli(carbonato de propileno-co-etileno). En ciertas realizaciones, el policarbonato poliol alifático tiene un Mn de 500 g/mol a 5000 g/mol. En ciertas realizaciones, el policarbonato poliol está reticulado por reacción con uno o más poliisocianatos. En ciertas realizaciones, el policarbonato poliol está reticulado por reacción con melanina. En ciertas realizaciones, el policarbonato poliol está reticulado por reacción con resinas epoxi. En otras realizaciones, el policarbonato poliol contiene grupos olefina y reacciona a través de polimerización de olefinas con un diluyente reactivo para formar un material termoestable.

En ciertas realizaciones, la presente divulgación incluye materiales compuestos de polímero inorgánico formados por curado de resinas termoestables o de curado reactivo que contienen policarbonato polioles que comprenden grupos AEF como se han descrito anteriormente en el presente documento. En ciertas realizaciones, tales materiales compuestos contienen materiales inorgánicos tales como fibra de vidrio, fibra de carbono, alúmina, sílice, dióxido de circonio, arcillas, dióxido de titanio y similares.

En ciertas realizaciones, la divulgación incluye materiales compuestos de polímero inorgánico formados por combinación de policarbonatos termoplásticos (por ejemplo, los que se han descrito anteriormente con un Mn por

encima de aproximadamente 50 kg/mol). En ciertas realizaciones, tales materiales compuestos contienen materiales inorgánicos tales como fibra de vidrio, fibra de carbono, alúmina, sílice, dióxido de circonio, arcillas, dióxido de titanio y similares.

- 5 Los materiales compuestos de polímero pueden tener propiedades deseables sobre sus constituyentes individuales, tales como un aumento de rigidez o resistencia, con respecto a su densidad. En algunas realizaciones, los materiales compuestos ofrecen las ventajas de resistencia a la corrosión, aislamiento eléctrico, mejores propiedades de fatiga, inercia biológica, y coste de montaje disminuido. Esto hace a tales materiales particularmente útiles en aplicaciones eléctricas, electrodomésticos, hardware, aplicaciones dentales, ortopédicas, dispositivos médicos y otras aplicaciones biomédicas. Algunas aplicaciones comunes adicionales para tales materiales compuestos incluyen aspas de molino de viento, embarcaciones de fibra de vidrio, partes de automóviles, artículos deportivos y similares.

15 Los polímeros reforzados con fibra de vidrio se conocen por ser útiles en diseños donde se usan habitualmente metales (por ejemplo, aluminio y cinc fundidos). Por ejemplo, la adición de cantidades variables de fibra de vidrio a policarbonatos aromáticos aumenta la resistencia a la tracción, rigidez, resistencia compresiva, y disminuye el coeficiente de expansión térmica. Tal policarbonato reforzado con vidrio es generalmente más resistente al impacto que la mayoría de los demás plásticos y el aluminio fundido. La presente invención incluye artículos de fabricación que contienen materiales compuestos reforzados con vidrio de las composiciones de policarbonato alifático proporcionadas.

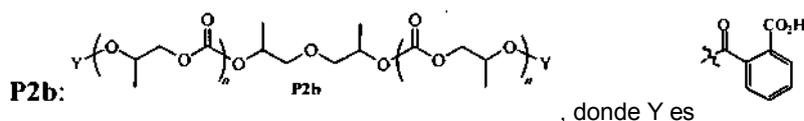
20 Aunque la divulgación anterior se ha centrado en el uso de los nuevos policarbonatos alifáticos que contienen AEF como composiciones mejoradas para el uso en mezclas de polímero inorgánico, los inventores también reconocen el potencial de estas composiciones para encontrar usos en otros campos y aplicaciones. Por ejemplo, dado que los grupos AEF tienden a ser polares, algunos de ellos también son hidrófilos. Esto puede tener efectos ventajosos para compatibilizar los polímeros con materiales orgánicos tales como almidón, materiales celulósicos, ligninas, fibras de plantas y similares, y mejorar la biocompatibilidad (por ejemplo, en aplicaciones biomédicas). Además, dado que las cadenas de policarbonato son relativamente hidrófobas, ciertas composiciones que se desvelan en el presente documento son anfífilas y pueden encontrar aplicaciones útiles como tensioactivos, detergentes, o modificadores de la viscosidad. Además, dado que tanto las moléculas que contienen silicio como las composiciones de policarbonato alifático se conocen por tener una solubilidad relativamente buena en CO₂ supercrítico, existen razones para pensar que los híbridos de estas desveladas en el presente documento pueden encontrar aplicación como aditivos para CO₂ líquido o supercrítico. Estas y otras aplicaciones relacionadas, que serán fácilmente evidentes para los científicos de materiales basándose en las enseñanzas y la divulgación del presente documento, también se incluyen en la presente invención.

35

Ejemplos

Ejemplo 1

- 40 Síntesis de composiciones de policarbonato alifático de fórmula



- 45 **Ejemplo 1a**, donde la mayoría de los grupos terminales está acilada:

Se combinaron 100 g de poli(carbonato de propileno) poliol de fórmula P2b donde Y es -H y que tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 691 g/mol, un PDI de 1,1, y un contenido de carbonato mayor de un 99 %, con acetonitrilo (100 ml) en un matraz de fondo redondo de 500 ml y se calentaron a 60 °C. Se cargó anhídrido ftálico (61 g, 0,41 mol) y la reacción se agitó a 60 °C durante 20 min. Se añadió 1-metilimidazol (27 g, 0,33 mol) durante 2 min y la mezcla de reacción se mantuvo a 60 °C durante 21 h.

La reacción se enfrió a ta, se interrumpió mediante la adición de HCl ac. (1 N, 100 ml) y la reacción se calentó a 60 °C durante 1 h. La reacción se enfrió de nuevo y la fase orgánica se concentró al vacío para retirar la mayor parte del disolvente. El poliol resultante se disolvió en EtOAc (100 ml) y se extrajo con agua (2 x 50 ml) y solución salina saturada (25 ml). El poliol se secó sobre MgSO₄, se filtró y se concentró al vacío a 50 °C para producir un poliol de color amarillo pálido (122 g, 90 % de rendimiento (corregido para disolvente)). RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) (Figura 1) indicó que aproximadamente un 90 % de los grupos terminales del polímero estaban acilados.

- 55 **Ejemplo 1b**, donde una fracción minoritaria de los grupos terminales está acilada:

60 Se combinaron 20 g del mismo poliol usado en el ejemplo 1a, y anhídrido ftálico (0,82 g, 5,5 mmol) y 2-butanona (18 ml) en un vial de 40 ml y se calentaron a 60 °C. Se cargó 1-metilimidazol (0,36 g, 4,4 mmol) durante 1 min, y la reacción se mantuvo a 60 °C durante 2 h. Se realizó el procesamiento de la reacción como en el Ejemplo 1a para producir un poliol de color amarillo pálido (21 g, 78 % de rendimiento). RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) mostrado en la

Figura 2, indicó que aproximadamente un 5 % de los grupos terminales del polímero estaban acilados.

Ejemplo 1c, condiciones de acilación alternante

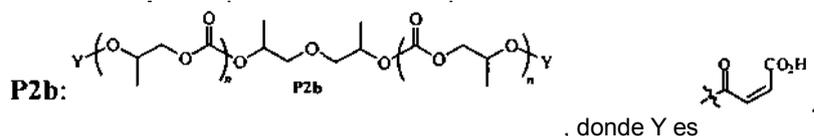
- 5 Se combinaron 2,0 g del mismo poliol usado en los Ejemplos 1a y 1b, anhídrido ftálico (82 mg, 0,6 mmol) y 2-butanona (3 ml) en un vial de 20 ml y se calentaron a 60 °C. Se cargó TMEDA (13 mg, 0,1 mmol) durante 1 min, y la reacción se mantuvo a 60 °C durante 6 h. Se realizó el procesamiento de la reacción como en el procedimiento 1) para producir un poliol de color amarillo pálido. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) fue similar al del ejemplo 1b.

10 **Ejemplo 1d**, condiciones de acilación alternante

- Se combinaron 1,0 g del mismo poliol usado en los Ejemplos 1a a 1c, anhídrido ftálico (0,5 g, 2,2 mmol), y diclorometano (5 ml) se combinaron en un vial de 20 ml y se calentaron a 60 °C. Se cargaron 4-dimetilaminopiridina (DMAP) (0,3 g, 2,2 mmol) y trietilamina (0,2 g, 2,2 mmol) durante 1 min, y la reacción se mantuvo a 60 °C durante 2 h. Se realizó el procesamiento de la reacción como en el Ejemplo 1a para producir un poliol de color amarillo pálido. RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) fue similar al del ejemplo 1a.

Ejemplo 2

- 20 Síntesis de composiciones de policarbonato alifático de fórmula



- 25 Se combinaron 2,0 g del mismo poliol usado en el Ejemplo 1a, anhídrido maleico (0,5 g, 5,5 mmol), y diclorometano (3 ml) en un vial de 20 ml y se calentaron a 60 °C. Se cargaron 4-dimetilaminopiridina (DMAP) (0,3 g, 2,2 mmol) y trietilamina (0,6 g, 4,4 mmol) y la reacción se mantuvo a 60 °C durante 2 h. Se realizó el procesamiento de la reacción como en el Ejemplo 1a para producir un poliol de color rojizo (2,0 g, 81 % de rendimiento). RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) que indicó que la mayoría de los extremos de cadena estaban modificados se muestra la Figura 3.

- 30 Las divulgaciones completas de todos los documentos de patente, solicitudes de patente incluyendo solicitudes de patente provisionales, y publicaciones, y el material disponible electrónicamente citadas en el presente documento se incorporan por referencia.

Otras realizaciones

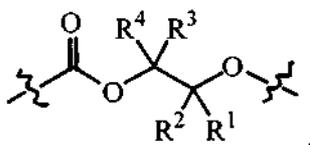
- 35 Lo expuesto anteriormente ha sido una descripción de ciertas realizaciones no limitantes de la invención. Por lo tanto, se ha de entender que las realizaciones de la invención que se describen en el presente documento son meramente ilustrativas de la aplicación de los principios de la invención. La referencia hecha en el presente documento a detalles de las realizaciones ilustradas no se pretende que limite el alcance de las reivindicaciones, que por sí mismas indican las características consideradas como esenciales para la invención.
- 40

REIVINDICACIONES

1. Composición de copolímero de epóxido y CO₂ en la que las cadenas de polímero comprenden uno o más grupos funcionales mejoradores de la adhesión seleccionados entre el grupo que consiste en: grupos funcionales que contienen silicio, grupos funcionales que contienen fósforo, grupos ácidos sulfónico, grupos funcionales que contienen boro y grupos amonio, en la que el peso molecular promedio en número, M_n; de las cadenas de policarbonato alifático obtenidas a partir de la copolimerización de epóxido con CO₂ es menos de aproximadamente 20.000 g/mol.

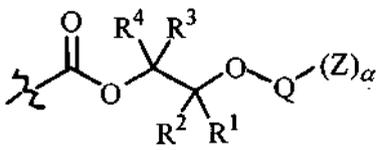
2. La composición de copolímero de epóxido y CO₂ de la reivindicación 1, en la que uno o más extremos de cadena comprenden un grupo funcional mejorador de la adhesión.

3. La composición de copolímero de epóxido y CO₂ de la reivindicación 1, en la que las cadenas de polímero comprenden una unidad de repetición principal que tiene una fórmula:



donde, R¹, R², R³, y R⁴, en cada aparición en la cadena de polímero, se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en -H, flúor, un grupo alifático C₁₋₃₀ opcionalmente sustituido, un grupo heteroalifático C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido, y un grupo arilo C₆₋₁₀ opcionalmente sustituido, donde dos cualesquiera o más de R¹, R², R³, y R⁴ se pueden tomar opcionalmente junto con los átomos intermedios para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos y/o uno o más sitios de insaturación.

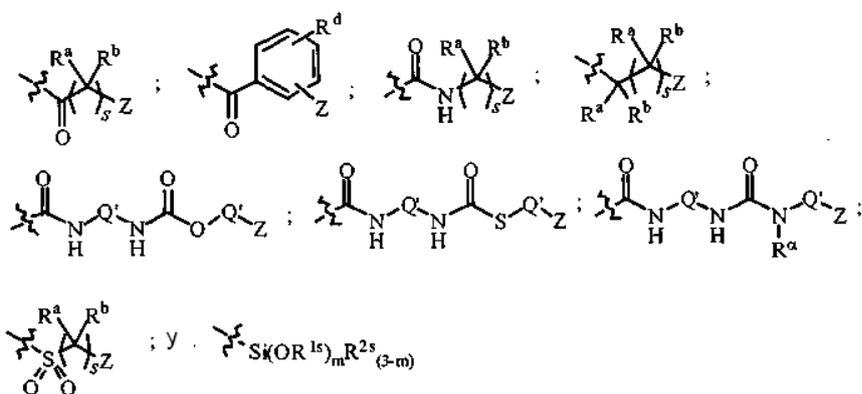
4. La composición de copolímero de epóxido y CO₂ de la reivindicación 3, que comprende extremos de cadena que tiene una fórmula:



donde, -Q- es un resto divalente o multivalente, cada Z comprende un resto seleccionado independientemente entre el grupo que consiste en: grupos funcionales que contienen silicio, grupos funcionales que contienen fósforo, -SO₃H, y -N(R^α)₃⁺ donde cada R^α en cada aparición, se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en fenilo opcionalmente sustituido, y alifático C₁₋₁₂ opcionalmente sustituido, y

α es un número entero de 1 a 4 inclusive.

5. La composición de copolímero de epóxido y CO₂ de la reivindicación 4, en la que los restos -Q-(Z)_α se seleccionan entre el grupo que consiste en:



- 5 donde R^a , y R^b , en cada aparición, se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en -H, halógeno, un grupo alifático C_{1-20} opcionalmente sustituido, un grupo heteroalifático C_{1-20} opcionalmente sustituido, un grupo arilo C_{6-14} opcionalmente sustituido, un grupo aciloxi opcionalmente sustituido, un grupo acilo opcionalmente sustituido, un grupo alcoxi opcionalmente sustituido, un grupo carbocíclico de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido, y un grupo heterocíclico de 3 a 12 miembros opcionalmente sustituido, donde dos cualesquiera o más grupos R^a y R^b se pueden tomar opcionalmente junto con los átomos intermedios para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos, opcionalmente insaturados que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos, donde dos cualesquiera o más grupos R^a y R^b en átomos de carbono adyacentes se pueden tomar opcionalmente junto con los átomos intermedios para formar un anillo de arilo opcionalmente sustituido, donde un R^a o R^b en un átomo de carbono y un R^a o R^b , en un átomo de carbono adyacente se pueden tomar opcionalmente junto con el enlace entre los átomos de carbono adyacentes para representar un doble enlace entre los dos átomos de carbono, y donde los grupos R^a y R^b unidos al mismo átomo se pueden tomar juntos para formar un resto opcionalmente sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en: alqueno, imina, oxima, e hidrazona; y
- 10 cada R^{1s} es independientemente un grupo alifático C_{1-6} o un grupo arilo opcionalmente sustituido; cada R^{2s} es independientemente -H, alifático C_{1-6} opcionalmente sustituido, o fenilo opcionalmente sustituido; cada Q' es un resto orgánico multifuncional que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos y cada Q' puede ser igual o diferente;
- 15 s es un número entero de 1 a 8; y
- 20 m es 0, 1, 2 o 3.

6. La composición de copolímero de epóxido y CO_2 de una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en la que cada



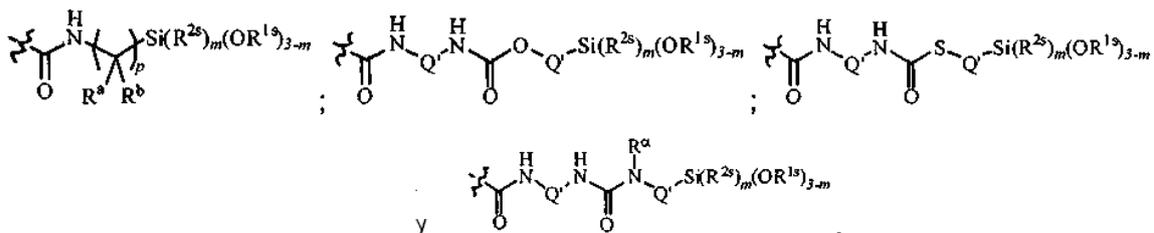
25 resto R^3 y R^4 en la cadena de polímero se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en:

25

mezcla de -H y grupos $\text{---Q}^{(Z)\alpha}$.

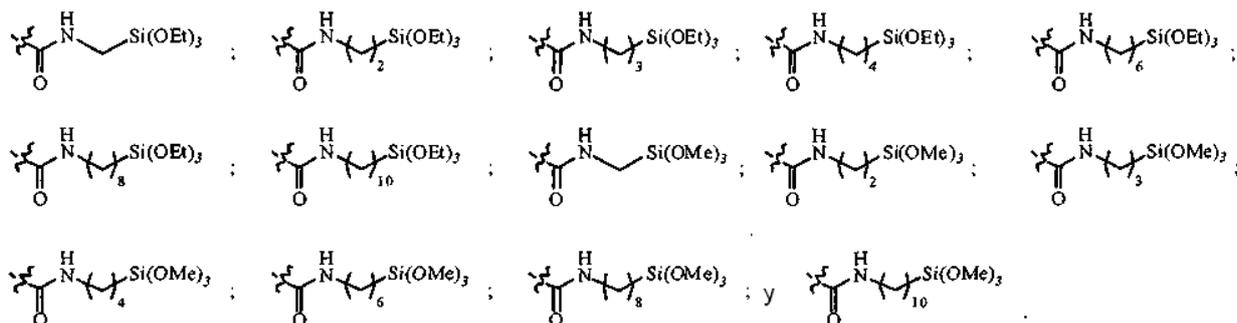
9. La composición de copolímero de epóxido y CO₂ de la reivindicación 7, en la que los grupos Y representan una mezcla de grupos acrilato y grupos $\text{---Q}^{(Z)\alpha}$.

5 10. La composición de copolímero de epóxido y CO₂ de la reivindicación 8 o la reivindicación 9, en la que cada grupo Y- representa independientemente grupos $\text{---Q}^{(Z)\alpha}$, que se seleccionan entre el grupo que consiste en:

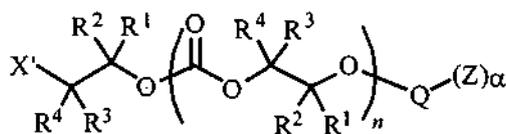


10 donde *p* es un número entero de 1 a 10, preferentemente:

en la que los grupos $\text{---Q}^{(Z)\alpha}$ se seleccionan entre el grupo que consiste en:

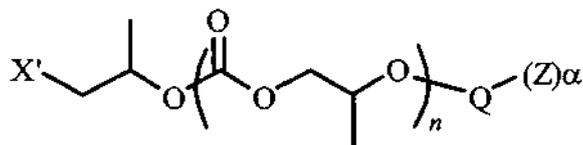


15 11. La composición de copolímero de epóxido y CO₂ de la reivindicación 4, que comprende cadenas de polímero de fórmula:



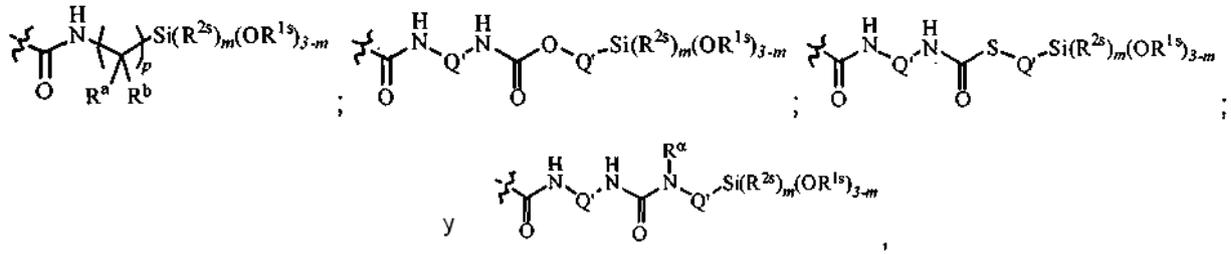
20 donde X' se selecciona entre el grupo que consiste en aciloxi C₁₋₂₀, halógeno, alcoxi, nitrato, azida, fenoxi opcionalmente sustituido, nitrofenoxi y sulfonato; y *n* es un número entero de 5 a aproximadamente 500.

25 12. La composición de copolímero de epóxido y CO₂ de la reivindicación 11, que comprende cadenas de polímero de fórmula:

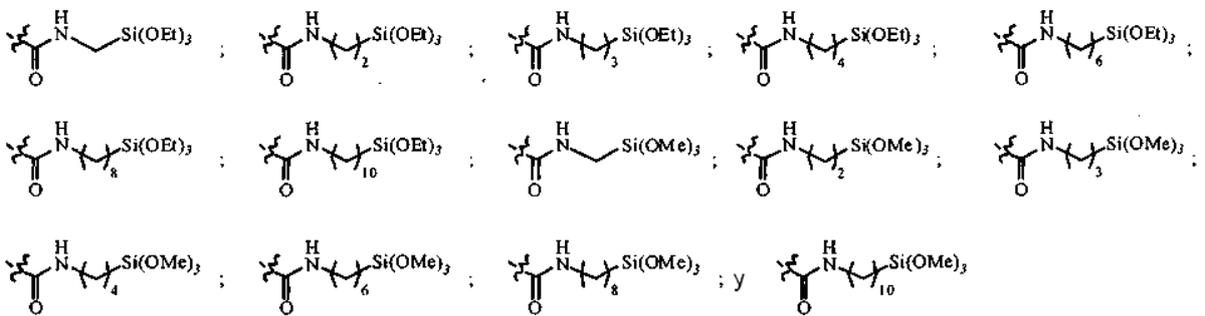


30 13. La composición de copolímero de epóxido y CO₂ de una de las reivindicaciones 11 o 12, en la que los grupos

$\text{---Q}^{(Z)\alpha}$ se seleccionan entre el grupo que consiste en:

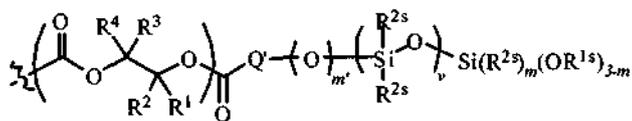


5 preferentemente en la que los grupos $\text{---Q}^{(Z)\alpha}$ se seleccionan entre el grupo que consiste en:

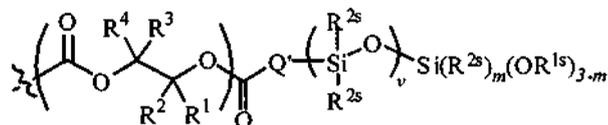


14. La composición de copolímero de epóxido y CO₂ de la reivindicación 4, en la que las cadenas de polímero comprenden extremos de cadena seleccionados entre las siguientes fórmulas:

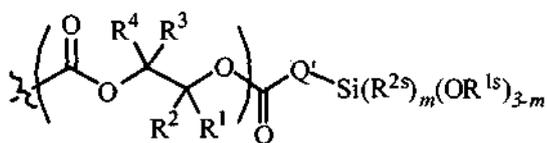
10



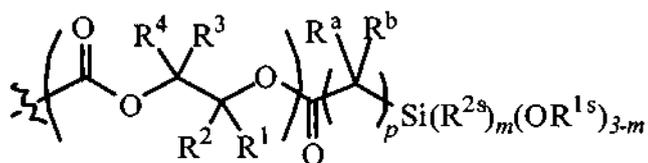
IIa-2a



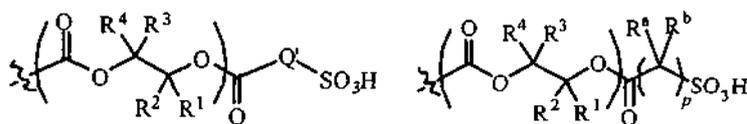
IIa-2b



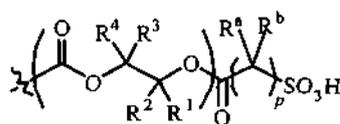
IIa-2c



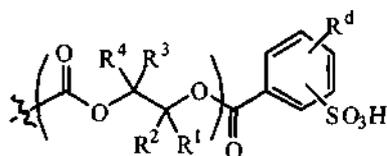
IIa-2d



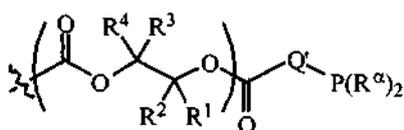
IIa-3a



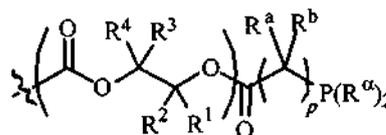
IIa-3b



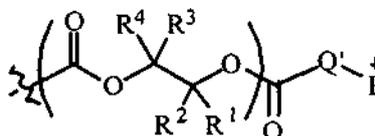
IIa-3c



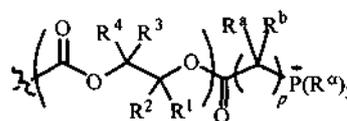
IIa-4a



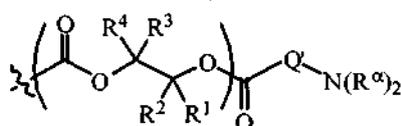
IIa-4b



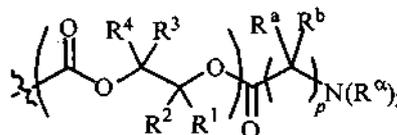
IIa-5a



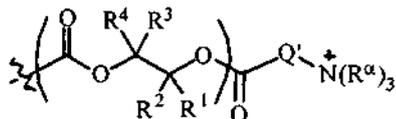
IIa-5b



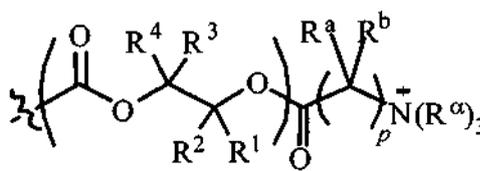
IIa-6a



IIa-6b



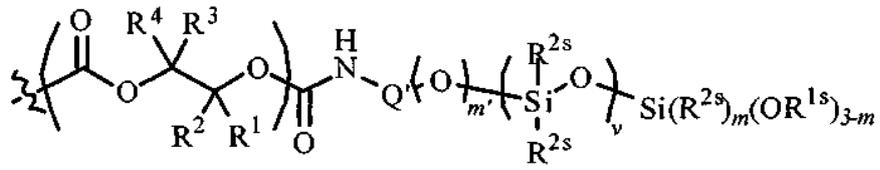
IIa-7a



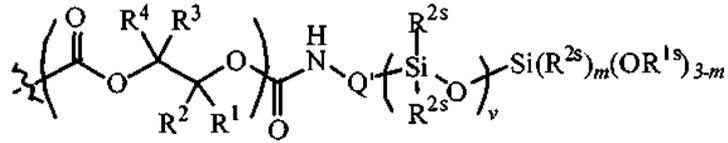
IIa-7b

- donde R^a , y R^b , en cada aparición, se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en -H, halógeno, un grupo alifático C_{1-20} opcionalmente sustituido, un grupo heteroalifático C_{1-20} opcionalmente sustituido, un grupo arilo C_{6-14} opcionalmente sustituido, un grupo alciloxi opcionalmente sustituido, un grupo acilo opcionalmente sustituido, un grupo alcoxi opcionalmente sustituido, un grupo carbocíclico de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido, y un grupo heterocíclico de 3 a 12 miembros opcionalmente sustituido, donde dos cualesquiera o más grupos R^a y R^b se pueden tomar opcionalmente junto con los átomos intermedios para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos, opcionalmente insaturados que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos, donde dos cualesquiera o más grupos R^a y R^b en átomos de carbono adyacentes se pueden tomar opcionalmente junto con los átomos intermedios para formar un anillo de arilo opcionalmente sustituido, donde un R^a o R^b en un átomo de carbono y un R^a o R^b , en un átomo de carbono adyacente se pueden tomar opcionalmente junto con el enlace entre los átomos de carbono adyacentes para representar un doble enlace entre los dos átomos de carbono, y donde los grupos R^a y R^b unidos al mismo átomo se pueden tomar juntos para formar un resto opcionalmente sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en: alqueno, imina, oxima, e hidrazona;
- R^d , en cada aparición, se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en: halógeno, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{SR}$, $-\text{S}(\text{O})\text{R}$, $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}$, $-\text{NRC}(\text{O})\text{R}$, $-\text{OC}(\text{O})\text{R}$, $-\text{CO}_2\text{R}$, $-\text{NCO}$, $-\text{N}_3$, $-\text{OR}$, $-\text{OC}(\text{O})\text{N}(\text{R})_2$, $-\text{N}(\text{R})_2$, $-\text{NRC}(\text{O})\text{R}$, $-\text{NRC}(\text{O})\text{OR}$; o un radical opcionalmente sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en alifático C_{1-20} , heteroalifático C_{1-20} , un carbociclo de 3 a 14 miembros, un heterociclo de 3 a 12 miembros, un heteroarilo de 5 a 12 miembros, y un arilo de 6 a 10 miembros; donde dos o más grupos R^d adyacentes se pueden tomar juntos para formar un anillo de 5 a 12

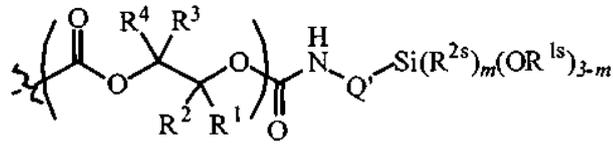
- miembros saturado, parcialmente insaturado, o aromático opcionalmente sustituido que contiene de 0 a 4 heteroátomos; donde cada aparición de R es independientemente -H, o un resto opcionalmente sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en alifático C₁₋₆, heteroalifático C₁₋₆, heterocíclico de 3 a 7 miembros, carbocíclico de 3 a 7 miembros, arilo de 6 a 10 miembros, y heteroarilo de 5 a 10 miembros;
- 5 cada Q' es un resto orgánico multifuncional que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos y cada Q' puede ser igual o diferente;
- cada R^{2s} es independientemente H, alifático C₁₋₆ opcionalmente sustituido, o fenilo opcionalmente sustituido;
- cada R^{1s} es independientemente un grupo alifático C₁₋₆ o un grupo arilo opcionalmente sustituido;
- m es 0, 1, 2 o 3;
- 10 v es 0 o un número entero de 1 a aproximadamente 20;
- p es un número entero de 1 a 10;
- m' es 0 o 1; y
- R^a en cada aparición, se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en fenilo opcionalmente sustituido, y alifático C₁₋₁₂ opcionalmente sustituido.
- 15 15. La composición de copolímero de epóxido y CO₂ de la reivindicación 4, en la que las cadenas de polímero comprenden extremos de cadena seleccionados entre las siguientes fórmulas:



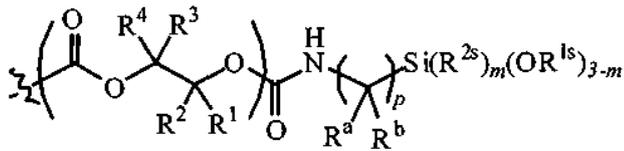
IIb-1a



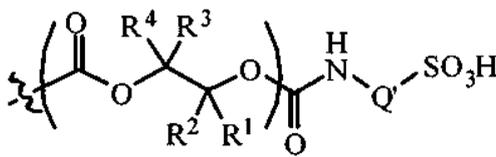
IIb-1b



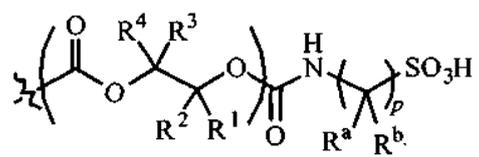
IIb-1c



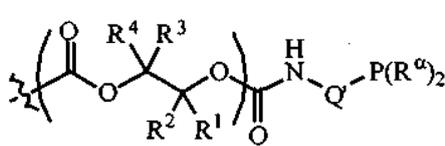
IIb-1d



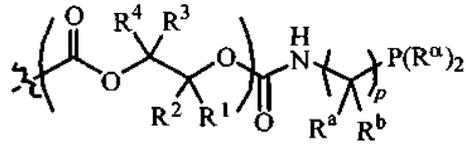
IIb-2a



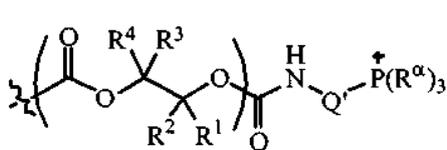
IIb-2b



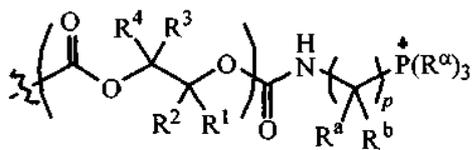
IIb-4a



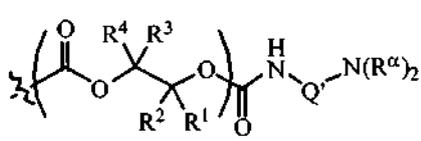
IIb-4b



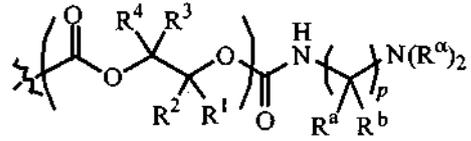
IIb-5a



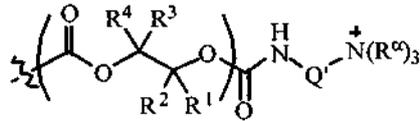
IIb-5b



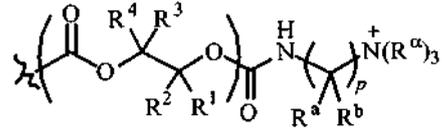
IIb-6a



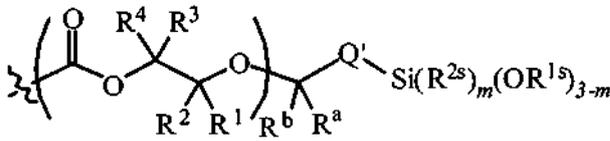
IIb-6b



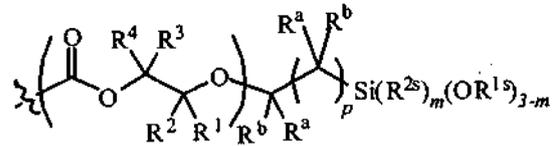
IIb-7a



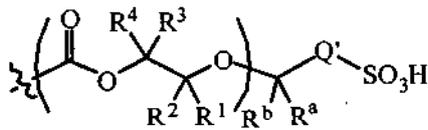
IIb-7b



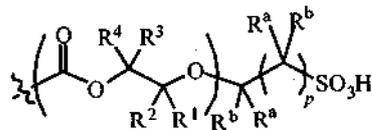
IIc-2a



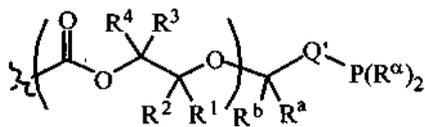
IIc-2b



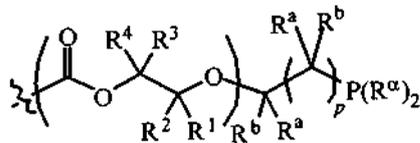
IIc-3a



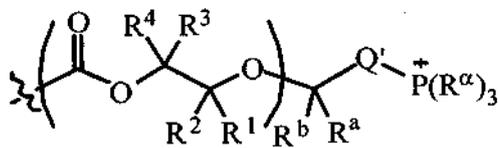
IIc-3b



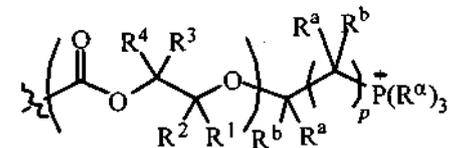
IIc-4a



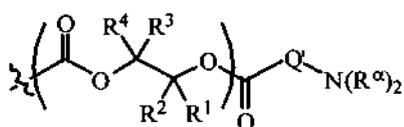
IIc-4b



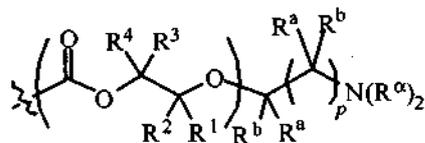
IIc-5a



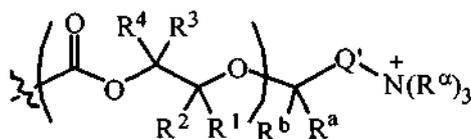
IIc-5b



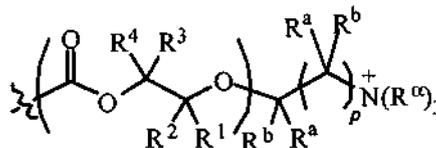
IIc-6a



IIc-6b



IIc-7a



IIc-7b

donde R^a , y R^b , en cada aparición, se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en -H, halógeno, un grupo alifático C_{1-20} opcionalmente sustituido, un grupo heteroalifático C_{1-20} opcionalmente sustituido, un grupo arilo C_{6-14} opcionalmente sustituido, un grupo alciloxi opcionalmente sustituido, un grupo acilo opcionalmente sustituido, un grupo alcoxi opcionalmente sustituido, un grupo carbocíclico de 3 a 14 miembros opcionalmente sustituido, y un grupo heterocíclico de 3 a 12 miembros opcionalmente sustituido, donde dos cualesquiera o más grupos R^a y R^b se pueden tomar opcionalmente junto con los átomos intermedios para formar uno o más anillos opcionalmente sustituidos, opcionalmente insaturados que contienen opcionalmente uno o más heteroátomos,

donde dos cualesquiera o más grupos R^a y R^b en átomos de carbono adyacentes se pueden tomar opcionalmente junto con los átomos intermedios para formar un anillo de arilo opcionalmente sustituido, donde un R^a o R^b en un átomo de carbono y un R^a o R^b , en un átomo de carbono adyacente se pueden tomar opcionalmente junto con el enlace entre los átomos de carbono adyacentes para representar un doble enlace entre los dos átomos de carbono, y donde los grupos R^a y R^b unidos al mismo átomo se pueden tomar juntos para formar un resto opcionalmente sustituido seleccionado entre el grupo que consiste en: alqueno, imina, oxima, e hidrazona;

cada Q' es un resto orgánico multifuncional que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos y cada Q' puede ser igual o diferente;

cada R^{2s} es independientemente H, alifático C_{1-6} opcionalmente sustituido, o fenilo opcionalmente sustituido;

cada R^{1s} es independientemente un grupo alifático C_{1-6} o un grupo arilo opcionalmente sustituido;

m es 0, 1, 2 o 3;

v es 0 o un número entero de 1 a aproximadamente 20;

p es un número entero de 1 a 10;

m' es 0 o 1; y

R^a en cada aparición, se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en fenilo opcionalmente sustituido, y alifático C_{1-12} opcionalmente sustituido.

16. Polímero superior que comprende (i) el producto de reacción de una composición de copolímero de epóxido y CO_2 de la reivindicación 8 con un reactivo polifuncional seleccionado entre el grupo que consiste en: poliisocianatos, melamina, y resinas de fenol formaldehído, o:

un polímero superior que comprende (ii) un producto de reacción de polimerización de olefinas entre una composición de copolímero de epóxido y CO_2 de la reivindicación 9 y un diluyente reactivo que comprende una olefina reactiva, preferentemente en el que el diluyente reactivo se selecciona entre el grupo que consiste en: estireno o derivados del mismo, ácido acrílico o derivados del mismo, vinil éteres, ésteres de vinilo, materiales poliméricos que contienen uno cualquiera o más de estos, y las combinaciones de dos o más de los anteriores, además preferentemente en el que el diluyente reactivo se selecciona entre el grupo que consiste en: acrilonitrilo, estireno, divinilbenceno, viniltolueno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo, y las mezclas de dos cualesquiera o más de estos.

17. Material compuesto que comprende una composición de polímero superior de la reivindicación 16 en combinación con uno o más materiales inorgánicos, que comprenden preferentemente fibras de vidrio.

18. Laminado de vidrio que comprende una composición de copolímero de epóxido y CO_2 de la reivindicación 11 o la reivindicación 12, preferentemente en el que la composición de copolímero de epóxido y CO_2 está dispuesta entre dos capas de vidrio.

19. Método para producir una composición de copolímero de epóxido y CO_2 que tiene adhesión a vidrio mejorada que comprende la etapa de tratar el copolímero de epóxido y CO_2 con un reactivo para convertir al menos una parte de los grupos terminales -OH libres del copolímero de epóxido y CO_2 en restos que comprenden un grupo funcional seleccionado entre el grupo que consiste en: grupos funcionales que contienen silicio, grupos ácido sulfónico, grupos funcionales que contienen boro, grupos funcionales que contienen fósforo, grupos amonio, y las combinaciones de dos o más de estos.

FIG. 1

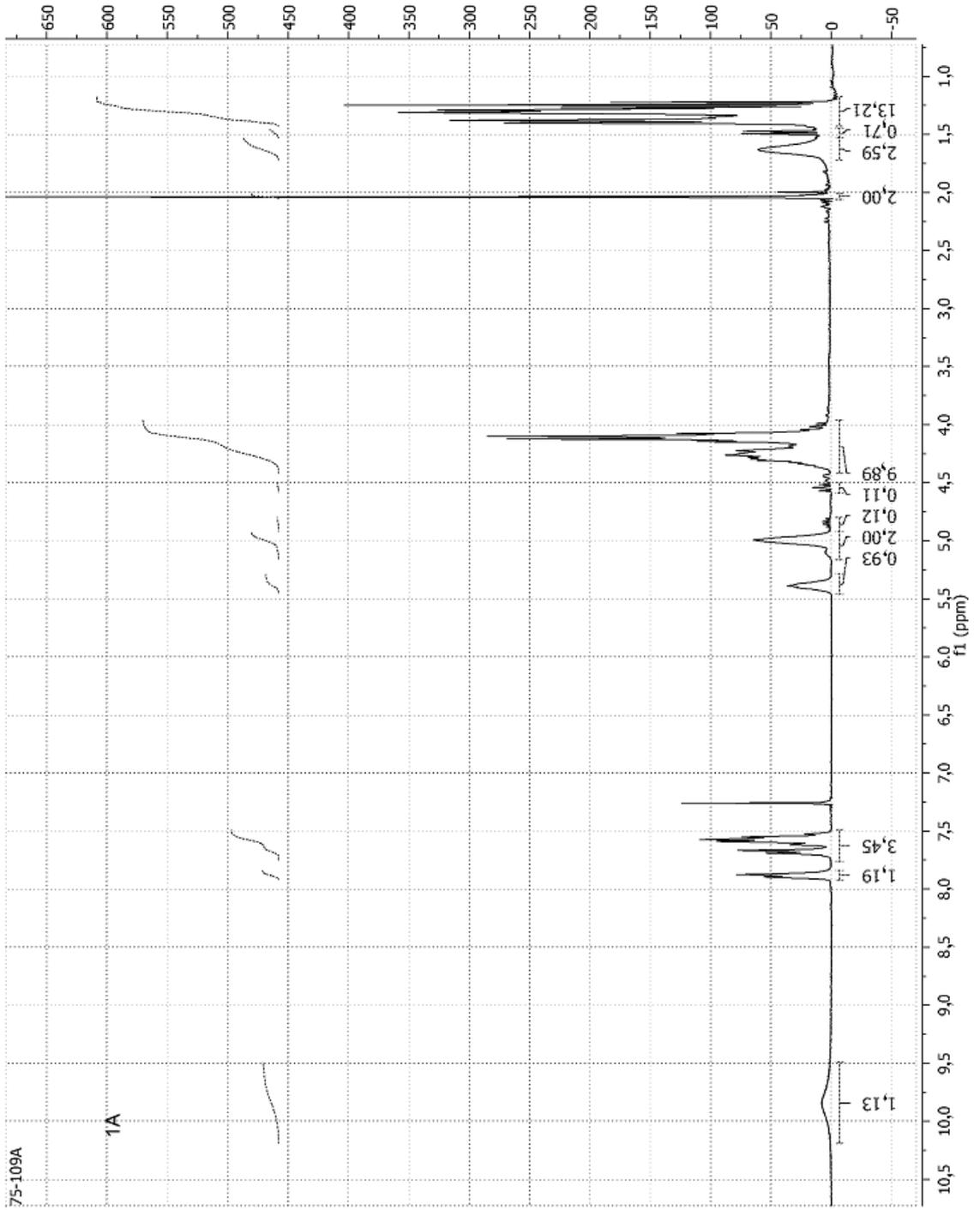


FIG. 2

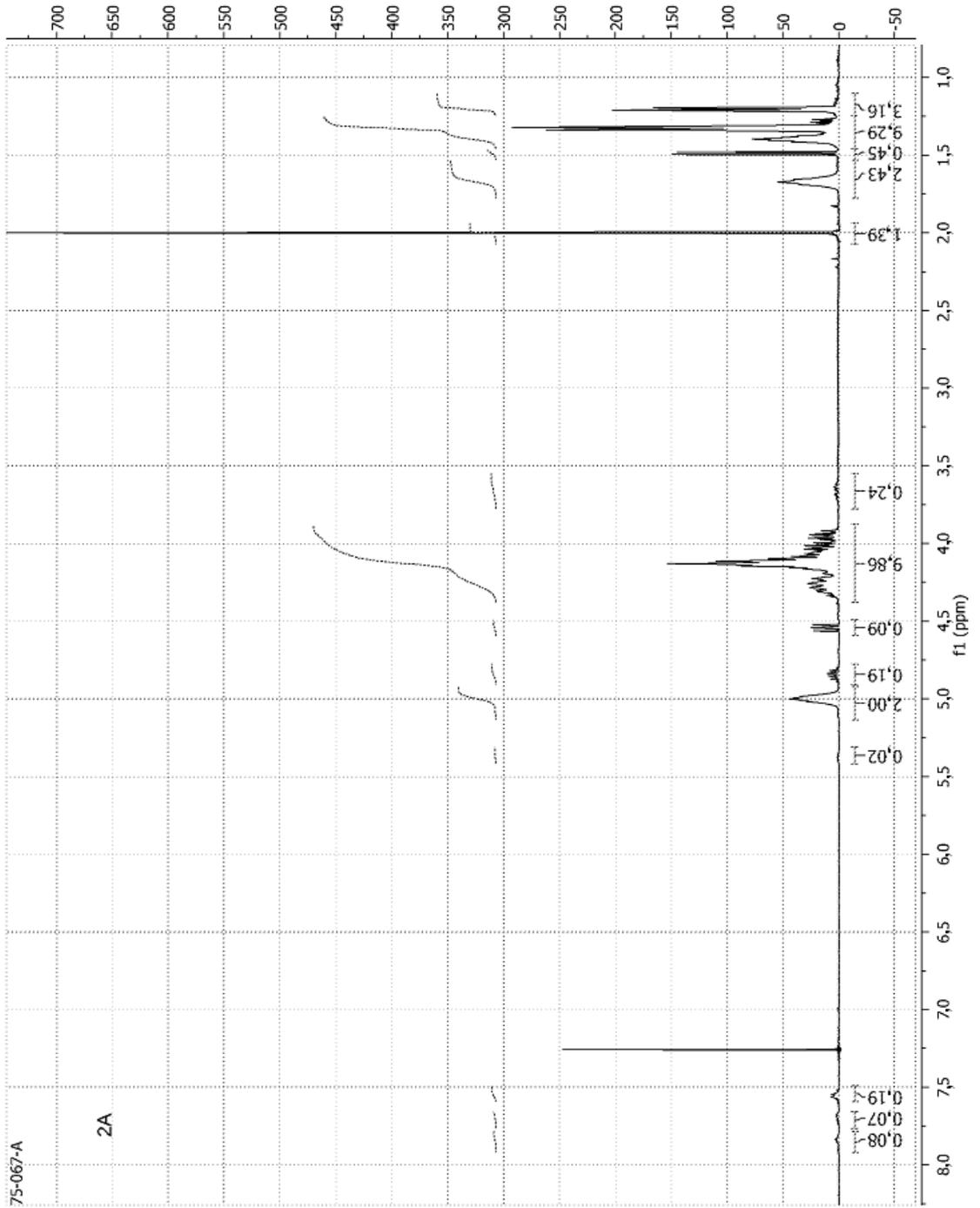


FIG. 3

