

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 818**

51 Int. Cl.:

C08G 64/30 (2006.01)

C07D 317/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.04.2014 PCT/EP2014/058716**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.11.2014 WO14177558**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2014 E 14721328 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2017 EP 2992032**

54 Título: **Procedimiento de preparación de policarbonatos mediante polimerización de carbonatos cíclicos de anillo de cinco miembros**

30 Prioridad:

29.04.2013 EP 13290095

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

04.04.2018

73 Titular/es:

TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY (50.0%)

Zone Industrielle C

7181 Seneffe, BE y

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (50.0%)

72 Inventor/es:

CARPENTIER, JEAN-FRANÇOIS;

GUILLAUME, SOPHIE y

GUERIN, WILLIAM

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 661 818 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

Procedimiento de preparación de policarbonatos mediante polimerización de carbonatos cíclicos de anillo de cinco miembros

Campo de la invención

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de policarbonatos o copolímeros de los mismos. En particular, la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de policarbonatos, o copolímeros de los mismos, mediante polimerización con apertura de anillo de los carbonatos cíclicos con anillo de cinco miembros.

Antecedentes de la invención

- 10 Los policarbonatos son cada vez más importantes como alternativas a los polímeros sintéticos. Existen ya policarbonatos comercialmente disponibles con excelentes propiedades aislantes eléctricas, transparencia, y resistencia térmica y los policarbonatos están presentes en muchos productos, análogos de adhesivos para discos compactos, en envases, y lentes ópticas, por nombrar algunos.

- 15 Uno de los policarbonatos más ampliamente usados en, policarbonato de bisfenol A (BPA-PC), que tiene propiedades térmicas y mecánicas interesantes, pero que se ha notificado recientemente teniendo un riesgo potencial en aplicaciones de contacto alimenticias / humanas. Otros policarbonatos comercialmente disponibles tales como policarbonato de propileno (PPC), policarbonato de etileno (PEC), poli(carbonato de butileno) (PBC), o poli(carbonato de trimetileno) (PTMC), que presentan a la vez propiedades termomecánicas particulares, no proporcionan todavía una alternativa duradera y atractiva, especialmente como polímeros básicos para envases o como elastómeros.

- 20 Una alternativa al policarbonato de bisfenol A es poli(carbonato de ciclohexeno) (PCHC). PCHC tiene una temperatura de fusión de 115 °C, inferior a la de BPA-PC (150 °C) y una temperatura de degradación de ca. 310 °C, similar a la de BPA-PC (300 °C). Este tiene un alargamiento a la rotura (ϵ_r) de 2% y un módulo de Young (E) de 3500 MPa, significativamente mayor que la de BPA-PC (2400 MPa). Debido a estas propiedades, PCHC es un sustitutivo prometedor para BPA-PC.

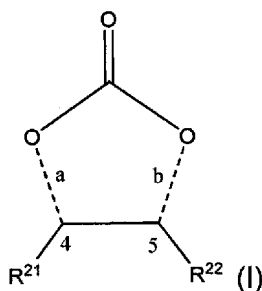
- 25 Desde finales de la década de los 90 del siglo pasado, diferentes grupos han sintetizado PCHC copolimerizando CO₂ con óxido de ciclohexeno. Esta síntesis presenta problemas en el control de la estereoquímica y la quimioselectividad del PCHC, de tal manera que la secuencia de policarbonato exento de éter es difícil de obtener.

- 30 En consecuencia, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento mejorado para la polimerización de los carbonatos cíclicos de cinco miembros. Es también un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento mejorado para la copolimerización de los carbonatos cíclicos de cinco miembros con ésteres cíclicos. Es un objeto de la presente invención proporcionar policarbonatos novedosos, particularmente poli(carbonatos cíclicos), más particularmente PCHC, con propiedades mecánicas mejoradas.

Sumario de la invención

- 35 Los presentes inventores han encontrado ahora que uno cualquiera de los anteriores objetos puede alcanzarse, utilizando los procesos que se reivindican actualmente.

- 40 De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar un policarbonato o un copolímero del mismo. El procedimiento para preparar un policarbonato o un copolímero del mismo comprende la etapa de homopolimerización o copolimerización en presencia de al menos un catalizador, uno o más compuestos de fórmula (I), estereoisómeros, racémicos, o las mezclas de los mismos; opcionalmente con uno o más ésteres cíclicos, estereoisómeros, racémicos, o las mezclas de los mismos;

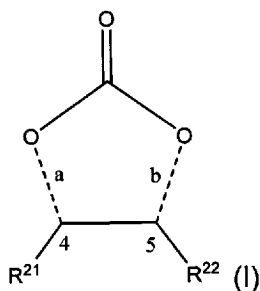


en el que

cada enlace punteado "a" y "b" representa de forma independiente un enlace sólido, un enlace en forma de cuña, o un enlace en forma de cuña de trazo discontinuo;

cada R^{21} y R^{22} se, seleccionan de forma independiente, entre alquilo C_{1-6} , cicloalquilo C_{3-6} , y arilo C_{6-10} ; o R^{21} y R^{22} tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C_{3-9} , cicloalquenileno C_{5-9} , y arileno C_{3-12} , estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C_{1-6} , haloalquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , haloalcoxi C_{1-6} , arilo C_{6-12} , alquiltio C_{1-6} , carboxilo, alcoxi C_{1-6} carbonilo, alquil C_{1-6} carboniloxi, amino; o mono- o dialquil- C_{1-6} amino.

Preferentemente, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar un policarbonato o copolímero del mismo, comprendiendo dicho procedimiento la copolimerización en presencia de al menos un catalizador, uno o más compuestos de fórmula (I), estereoisómeros, racémicos, o las mezclas de los mismos; con uno o más ésteres cíclicos, estereoisómeros, racémicos, o las mezclas de los mismos;

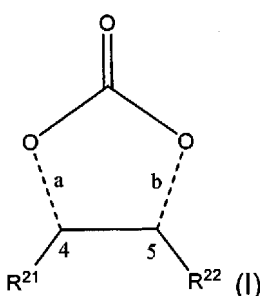


en el que

cada enlace punteado "a" y "b" representa de forma independiente un enlace sólido, un enlace en forma de cuña, o un enlace en forma de cuña de trazo discontinuo; y

R^{21} y R^{22} tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C_{3-9} , cicloalquenileno C_{5-9} , y arileno C_{3-12} , estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C_{1-6} , haloalquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , haloalcoxi C_{1-6} , arilo C_{3-12} , alquiltio C_{1-6} , carboxilo, alcoxi C_{1-6} carbonilo, alquil C_{1-6} carboniloxi, amino; o mono- o dialquil- C_{1-6} amino; en el que dos de dichos uno o más sustituyentes pueden unirse para formar un anillo condensado a dicho cicloalquileno C_{3-9} , cicloalquenileno C_{5-9} , o arileno C_{6-12} ; en el que dicho anillo formado por los mencionados dos sustituyentes se selecciona entre el grupo que comprende cicloalquilo C_{3-9} , cicloalquenilo C_{5-9} , arilo C_{3-12} , y heterociclilo, en el que cada grupos puede estar no sustituido o sustituido por uno o más R^{40} , en el que cada R^{40} se selecciona de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C_{1-6} , haloalquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , haloalcoxi C_{1-6} , arilo C_{3-12} , alquiltio C_{1-6} , carboxilo, alcoxi C_{1-6} carbonilo, alquil C_{1-6} carboniloxi, amino; o mono- o dialquil- C_{1-6} amino.

Más preferentemente, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar un policarbonato o copolímero del mismo, comprendiendo dicho procedimiento la homopolimerización o la copolimerización en presencia de al menos un catalizador, uno o más compuestos de fórmula (I), estereoisómeros, racémicos, o las mezclas de los mismos; opcionalmente con uno o más ésteres cíclicos, estereoisómeros, racémicos, o las mezclas de los mismos;



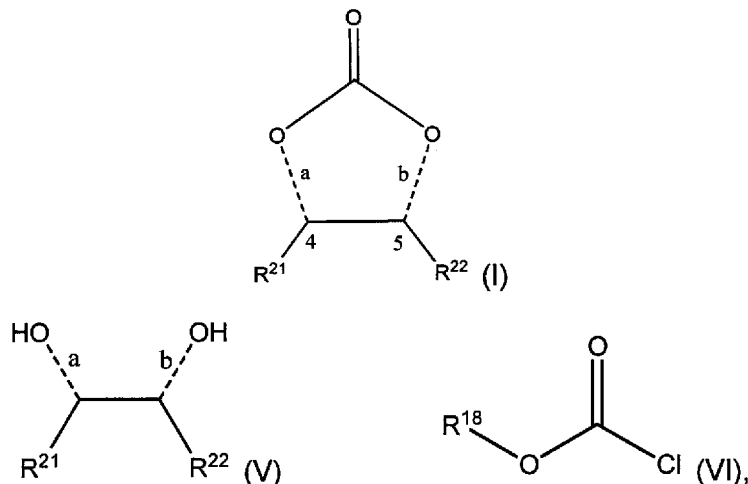
en el que

cada enlace punteado "a" y "b" representa de forma independiente un enlace sólido, un enlace en forma de cuña, o un enlace en forma de cuña de trazo discontinuo; y

R^{21} y R^{22} tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C_{3-9} , cicloalquenileno C_{5-9} , y arileno C_{6-12} , estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C_{1-6} , haloalquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , haloalcoxi C_{1-6} , arilo C_{3-12} , alquiltio C_{1-6} , carboxilo, alcoxi C_{1-6} carbonilo, alquil C_{1-6} carboniloxi, amino; o mono- o dialquil- C_{1-6} amino.

De acuerdo con un segundo aspecto, la presente invención abarca además un procedimiento para la síntesis de un

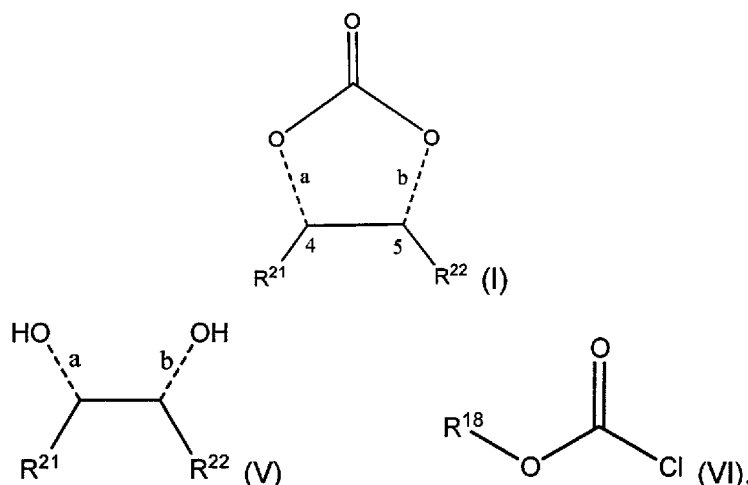
5 compuesto de fórmula (I), como se ha definido anteriormente, un estereoisómero o racemato del mismo, que comprende la etapa de poner en contacto un compuesto de fórmula (V), un estereoisómero o racemato del mismo; con al menos un reactivo seleccionado entre el grupo que consiste en un derivado de cloroformiato de alquilo o cicloalquilo de fórmula (VI); una urea; fosgeno o un derivado/sustituto de fosgeno, por ejemplo, trifosgeno; un carbonato cíclico; y dióxido de carbono;



en el que

10 cada enlace punteado "a" y "b" representa de forma independiente un enlace sólido, un enlace en forma de cuña, o un enlace en forma de cuña de trazo discontinuo;
R²¹ y **R²²** se seleccionan cada uno de forma independiente entre alquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₆, y arilo C₆₋₁₀; o **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono a los cuales se unen forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, y arileno C₆₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₃₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; y **R¹⁸** es alquilo C₁₋₆o cicloalquilo C₃₋₆.

15 Preferentemente, la presente invención proporciona además un procedimiento para la síntesis de un compuesto de fórmula (I), un estereoisómero o un racemato del mismo, que comprende la etapa de poner en contacto un compuesto de fórmula (V), un estereoisómero o racemato del mismo; con al menos un reactivo seleccionado entre el grupo que consiste en un cloroformiato de alquilo o cicloalquilo de fórmula (VI); una urea; un fosgeno o derivado del mismo; un carbonato cíclico; y dióxido de carbono;

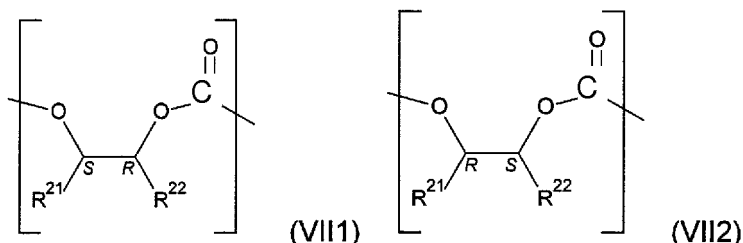


en el que

25 cada enlace punteado "a" y "b" representa de forma independiente un enlace sólido, un enlace en forma de cuña, o un enlace en forma de cuña de trazo discontinuo;
R²¹ y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono a los cuales se unen forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, y arileno C₃₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo

C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₃₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; y
R¹⁸ es alquilo C₁₋₆, o cicloalquilo C₃₋₆.

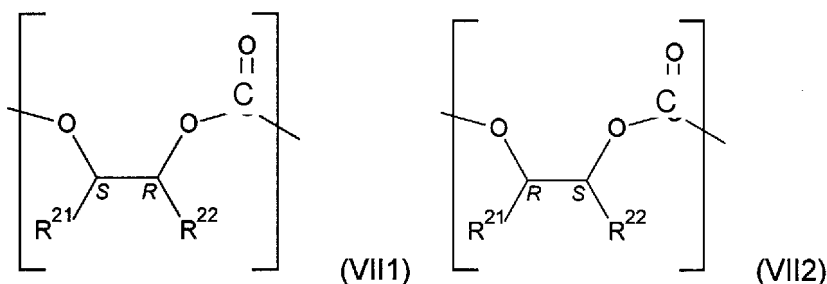
5 De acuerdo con un tercer aspecto, la presente invención abarca también un policarbonato o copolímero del mismo que comprende una unidad recurrente de fórmula (VII1) y/o (VII2),



en el que

10 **R²¹** y **R²²** se seleccionan cada uno de forma independiente entre alquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₆, y arilo C₆₋₁₀; o **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 a los cuales se unen forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, y arileno C₃₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₃₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino.

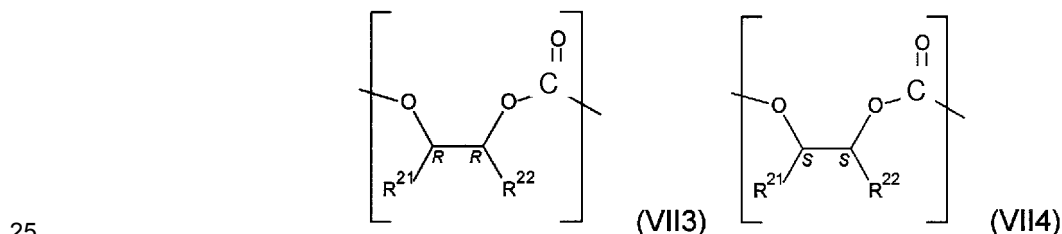
15 Preferentemente, la presente invención abarca también un policarbonato o copolímero del mismo que comprende una unidad recurrente de fórmula (VII1) y/o (VII2),



en la que

20 **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono a los cuales se unen forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, y arileno C₆₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino.

De acuerdo con un cuarto aspecto, la presente invención abarca también un policarbonato o copolímero del mismo que comprende una unidad recurrente de fórmula (VII3) o (VII4),

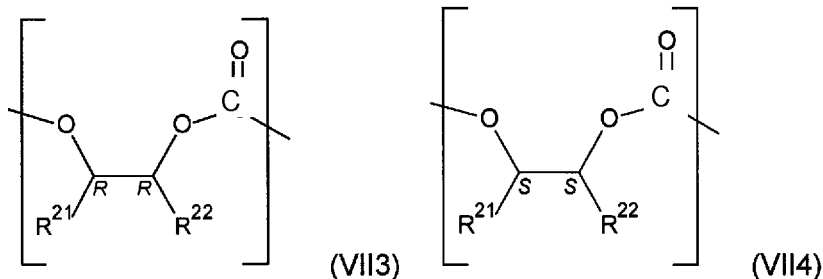


en la que

30 **R²¹** y **R²²** se seleccionan cada uno de forma independiente entre alquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₆, y arilo C₆₋₁₀; o **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono a los cuales se unen forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, y arileno C₆₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino;

en el que dicho policarbonato o copolímero del mismo se caracteriza por un espectro RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ que comprende solo una señal presente en las áreas que varían de δ 150 a 155 ppm.

Preferentemente, la presente invención abarca también un policarbonato o copolímero del mismo que comprende unidades recurrentes de fórmula (VII3) o de fórmula (VII4),



en la que

R^{21} y R^{22} tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 a los cuales se unen forman un anillo seleccionado entre cicloalquileo C_{3-9} , cicloalquilenilo C_{5-9} , y arileno C_{3-12} , estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C_{1-6} , haloalquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , haloalcoxi C_{1-6} , arilo C_{3-12} , alquiltio C_{1-6} , carboxilo, alcoxi C_{1-6} carbonilo, alquil C_{1-6} carbonilo, amino; o mono- o dialquil- C_{1-6} amino; y

10 en el que dicho policarbonato o copolímero del mismo se caracteriza por un espectro RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ que comprende solo una señal presente en las áreas del carbonilo que varían de δ 150 a 155 ppm; preferentemente, dicho policarbonato o copolímero del mismo se caracteriza por un espectro RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de alta resolución (100 MHz o mayor) que comprende una única resonancia aguda presente en las áreas del carbonilo que varían de δ 150 a 155 ppm.

En una realización, dicho policarbonato o copolímero del mismo de acuerdo con el cuarto aspecto de la invención comprende también menos de un 2% de monómero que tiene al menos un centro quiral o una configuración inversa en comparación con la del monómero enantioméricamente puro. Se puede medir este porcentaje, después de la hidrólisis del polímero precipitado, mediante cromatografía quiral del diol vecinal resultante de la hidrólisis.

En un quinto aspecto, La presente invención abarca también un artículo que comprende un policarbonato o un copolímero del mismo de acuerdo con el tercero o cuarto aspecto de la invención, o un policarbonato preparado de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

Los procesos de la presente invención permiten la producción de policarbonatos y copolímeros de los mismos con tacticidad controlada, y propiedades mejoradas tales como masa molecular alta y distribución estrecha de masa molecular, y características térmicas originales, de una manera eficaz y económica. Además, los procesos de la presente invención permiten la preparación de policarbonatos y copolímeros de los mismos en procedimientos en un recipiente y una etapa.

Las reivindicaciones independientes y dependientes establecen características particulares y preferidas de la invención. Las características de las reivindicaciones dependientes se pueden combinar con las características de las reivindicaciones independientes u otras reivindicaciones dependientes según sea apropiado.

Las características anteriores, y otras características, rasgos y ventajas de la presente invención serán evidentes a partir de las siguientes descripciones detalladas, tomados junto con los dibujos con los dibujos adjuntos, que ilustran, por medio de ejemplos, los principios de la invención. Los números de referencia citados a continuación se refieren a los dibujos adjuntos.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 representa la fórmula así como el espectro RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) de un PCHC sintetizado de *trans-rac-CHC* en presencia de $[(\text{NNO})\text{ZnEt}]/\text{BnOH}$ en tolueno a 100 °C (Ejemplo 1, Tabla 1, entrada 8; CDCl_3).

La Figura 2 representa la fórmula, así como el espectro RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) de un PCHC sintetizado de *trans-rac-CHC* en presencia de $[(\text{NNO})\text{ZnEt}]/\text{BnOH}$ en tolueno a 100 °C (PCHC del Ejemplo 1, Tabla 1, entrada 5).

La Figura 3 representa un gráfico que reproduce trazas de la calorimetría de barrido diferencial (DSC) de una muestra de PCHC sintetizada a partir de *trans-rac-CHC* (PCHC del Ejemplo 1, Tabla 1, entrada 3).

La Figura 4 representa el espectro RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) de un copolímero PLLA-co-PCHC

sintetizado a partir de *trans-rac-CHC* y L-LA en presencia de un sistema [(NNO)ZnEt]/BnOH en tolueno a 100 °C (con presencia de CH₂Cl₂ y MeOH residuales tras la precipitación del polímero).

La Figura 5 representa un gráfico que reproduce trazas de DSC de una muestra del copolímero PLLA-co-PCHC con una Mn de 15.760 g/mol.

- 5 La Figura 6 representa la fórmula, así como el espectro RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, 25 °C) de un PCHC sintetizado a partir de (*R,R*)-CHC en presencia de [(NNO)ZnEt]/BnOH en tolueno a 60 °C (PCHC del Ejemplo 2, Tabla 2, entrada 1)

La Figura 7 representa un gráfico que reproduce trazas de la calorimetría de barrido diferencial (DSC) de una muestra de PCHC (PCHC del Ejemplo 2, Tabla 2, entrada 2).

- 10 La Figura 8 sección a) representa parte de un espectro RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, 25°C) de un PCHC sintetizado mediante ROP de *rac*-CHC de acuerdo con una realización de la invención (Tabla 4, entrada 1'); sección b) representa parte del espectro RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, 25°C) de un PCHC sintetizado mediante ROP de *rac*-CHC, de acuerdo con una realización de la invención (Tabla 4, entradas 5 y 6, correspondiendo la última a la línea más oscura).

- 15 La Figura 9 representa la fórmula así como el espectro RMN ¹H (500 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) de un copolímero PLLA-co-PCHC de acuerdo con una realización de la invención (Tabla 5, entrada 8).

La Figura 10 representa la fórmula así como el espectro RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) de un copolímero PLLA-co-PCHC de acuerdo con una realización de la invención (Tabla 5, entrada 8); en el que x indica el CHC sin reaccionar, y * indica las resonancias de los disolventes residuales.

- 20 La Figura 11 representa la fórmula así como el espectro RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃, 25°C) de un copolímero PCHC-*b*-PLLA de acuerdo con una realización de la invención (Tabla 6, entrada 2).

La Figura 12 representa la fórmula, así como el espectro RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, 25°C) de un copolímero PCHC-*b*-PLLA de acuerdo con una realización de la invención (Tabla 6, entrada 2), en el que * indica las resonancias del disolvente residual.

- 25 La Figura 13 representa la fórmula así como el espectro RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 25°C) del producto bruto procedente de la copolimerización secuencial *rac*-CHC:LLA (1:1) de acuerdo con una realización de la invención (Tabla 6, entrada 2').

- 30 La Figura 14 representa la fórmula así como el espectro RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 25°C) del copolímero PCHC-*b*-PLLA obtenido de la precipitación de la mezcla de reacción bruta en el Ejemplo 8 (producida a partir de la copolimerización secuencial *rac*-CHC:LLA (1:1) descrita en la Tabla 6, entrada 2') en metanol frío.

La Figura 15 representa la fórmula así como el espectro RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 25°C) del copolímero PLLA-*b*-PCHC descrito en el Ejemplo 8 (obtenido mediante copolimerización secuencial de L-LA y *rac*-CHC, donde L-LA se añadió antes de la adición de *rac*-CHC), en el que * indica las resonancias del disolvente residual.

- 35 La Figura 16 representa la fórmula así como el espectro RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) del copolímero PLLA-*b*-PCHC descrito en el Ejemplo 8 (obtenido mediante copolimerización secuencial de L-LA y *rac*-CHC, donde L-LA se añadió antes de la adición de *rac*-CHC), en el que * indica las resonancias del disolvente residual.

La Figura 17 representa la fórmula así como el espectro RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) de un copolímero PCHC-*b*-PLLA de acuerdo con una realización de la invención (Tabla 8, entrada 2), en el que * indica las resonancias del disolvente residual. 13 1

- 40 La Figura 18 representa la fórmula así como el espectro RMN C{H} (100 MHz, CD₂Cl₂, 25°C) de un copolímero PCHC-*b*-PCHC de acuerdo con una realización de la invención (Tabla 8, entrada 2), en el que * indica las resonancias del disolvente residual.

- 45 La Figura 19 representa la fórmula así como el espectro RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃, 25°C) de un copolímero PCHC-co-PTMC de acuerdo con una realización de la invención (Tabla 9, entrada 2), en el que * indica las resonancias del disolvente residual.

La Figura 20 representa la fórmula, así como el espectro RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, 25°C) de un copolímero PCHC-co-PTMC de acuerdo con una realización de la invención (Tabla 9, entrada 2), en el que * indica las resonancias del disolvente residual.

- 50 La Figura 21 representa la fórmula, así como el espectro RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, 25°C) de un copolímero PCHC-co-PTMC de acuerdo con una realización de la invención (Tabla 10, entrada 2), en el que * indica las resonancias del disolvente residual.

La Figura 22 representa la fórmula así como el espectro RMN ^1H (500 MHz, CDCl_3 , 25°C) de un copolímero PCHC-co-PTMC de acuerdo con una realización de la invención (Tabla 11, entrada 2), en el que * indica las resonancias del disolvente residual.

5 La Figura 23 representa la fórmula, así como el espectro RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25°C) de un copolímero PCHC-co-PTMC de acuerdo con una realización de la invención (Tabla 11, entrada 2), en el que * indica las resonancias del disolvente residual.

Descripción detallada de la invención

10 Antes de que se describa el presente procedimiento de la invención, debe entenderse que la presente invención no se limita a los procesos concretos, componentes, o dispositivos descritos, ya que dichos procesos, componentes, y dispositivos puede, por supuesto, variar. También debe entenderse que la terminología usada en el presente documento no pretende ser limitante, puesto que el ámbito de la presente invención estará limitado solo por las reivindicaciones adjuntas.

Como se usa en el presente documento, las formas singulares "un", "uno" y "el" y "la" incluyen tanto referencias en singular como en plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

15 Las expresiones "que comprende", "comprende" y "compuesto/a de", tal como se usa en el presente documento, son sinónimos con "que incluye", "incluye" o "que contiene", "contiene", y son inclusivos o de extremo abierto y no excluyen miembros adicionales, no citados, elementos o etapas del procedimiento. Las expresiones "que comprende", "comprende" y "compuesto/a de" también incluyen el término "que consiste en".

20 La mención de intervalos numéricos por puntos finales incluye todos los números y fracciones incluidos dentro de los respectivos intervalos, así como los puntos finales enumerados.

25 El término "aproximadamente", tal como se usa en el presente documento, cuando se refiere a un valor medible, tal como un parámetro, una cantidad, una duración temporal, y similares, se entiende que abarca variaciones de +/- 10 % o menos, preferentemente +/- 5 % o menos, más preferentemente +/- 1% o menos, y todavía más preferentemente +/- 0,1% o menos de y procedente del valor especificado, en la medida en que dichas variaciones son adecuadas para llevar a cabo la invención desvelada. Debe entenderse que el valor al que se refiere el modificador "aproximadamente" también se desvela por sí mismo específicamente y preferentemente.

30 A menos que se defina de otro modo, todos los términos usados en la descripción de la invención, que incluyen términos técnicos y científicos, tienen el mismo significado que el que entiende comúnmente un experto en la materia a la que pertenece la presente invención. Como guía adicional, se han incluido definiciones de los términos utilizados en la descripción para apreciar mejor la enseñanza de la presente invención.

35 A lo largo de la presente memoria descriptiva se hace referencia a "una realización" o "unas realizaciones" que significa que un rasgo, estructura o característica concreta descrita junto con la realización se incluyen en al menos una realización de la presente invención. Por lo tanto, las apariciones de las expresiones "en una realización" o "en la realización" en diferentes puntos a lo largo de la presente memoria descriptiva no se refieren necesariamente, todas ellas, a la misma realización, aunque puede ser. Además, los rasgos, estructuras o características concretas pueden combinarse de cualquier manera adecuada, como será evidente para un experto en la técnica a partir de la presente divulgación, en una o más realizaciones. Además, aunque algunas realizaciones descritas en el presente documento incluyen algunos pero no otros aspectos incluidos en otras realizaciones, se entiende que las combinaciones de rasgos de diferentes realizaciones están comprendidas en el ámbito de la invención, y constituyen diferentes realizaciones, como apreciarán los expertos en la técnica. Por ejemplo, en las siguientes reivindicaciones, cualquiera de las reivindicaciones puede usarse en cualquier combinación.

40

Cuando se describe la presente invención, los términos usados deben interpretarse de acuerdo con las siguientes definiciones, salvo que el contexto indique otra cosa.

45 Siempre que se use el término "sustituido" en la presente invención, se entiende que indica que uno o más de los átomos de hidrógeno del átomo indicado en la expresión que usa "sustituido" está reemplazado por una selección del grupo indicado, siempre que la valencia normal del átomo indicado no se supere, y que la sustitución dé como resultado un compuesto químicamente estable, es decir, un compuesto que es suficientemente robusto para sobrevivir al aislamiento hasta un grado útil de pureza de una mezcla de reacción.

50 la expresión "alquilo C_{1-20} ", como grupo o parte de un grupo, se refiere a un radical hidrocarbilo de Fórmula $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ en el que n es un número que varía de 1 a 20. Generalmente, los grupos alquilo comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono, más preferentemente 1, 2, 3, 4, 5, 6 átomos de carbono. Los grupos alquilo pueden ser lineales o ramificados, y pueden estar sustituidos tal como se indica en el presente documento. Cuando se usa el subíndice en el presente documento tras un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que el grupo nombrado puede contener. Por lo tanto, por ejemplo, los grupos alquilo C_{1-20} incluyen todos los grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono y esto incluye, por

55

ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, 2-metil-etilo, butilo y sus isómeros (por ejemplo, *n*-butilo, *i*-butilo y *t*-butilo); pentilo y sus isómeros, hexilo y sus isómeros, heptilo y sus isómeros, octilo y sus isómeros, nonilo y sus isómeros, decilo y sus isómeros, undecilo y sus isómeros, dodecilo y sus isómeros, tridecilo y sus isómeros, tetradecilo y sus isómeros, pentadecilo y sus isómeros, hexadecilo y sus isómeros, heptadecilo y sus isómeros, octadecilo y sus isómeros, nonadecilo y sus isómeros, icosilo y sus isómeros, y similares. Por ejemplo, alquilo C₁₋₁₀ incluye todos los grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 10 átomos de carbono y esto incluye, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, 2-metil-etilo, butilo y sus isómeros (por ejemplo, *n*-butilo, *i*-butilo y *t*-butilo); pentilo y sus isómeros, hexilo y sus isómeros, heptilo y sus isómeros, octilo y sus isómeros, nonilo y sus isómeros, decilo y sus isómeros y similares. Por ejemplo, alquilo C₁₋₆ incluye todos los grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 6 átomos de carbono y esto incluye, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, 2-metil-etilo, butilo y sus isómeros (por ejemplo, *n*-butilo, *i*-butilo y *t*-butilo); pentilo y sus isómeros, hexilo y sus isómeros. Cuando el sufijo "eno" se usa junto con un grupo alquilo, es decir, "alquileno", se pretende que signifique el grupo alquilo como se ha definido en el presente documento que tiene dos enlaces simples como puntos de unión a otros grupos.

La expresión "alcoxi C₁₋₆" o "alquiloxi C₁₋₆", como grupo o parte de un grupo, se refiere a un grupo que tiene la Fórmula -OR^a en la que R^a es alquilo C₁₋₆. Los ejemplos no limitantes de un alcoxi C₁₋₆ adecuado incluyen metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, pentoxi y exiloxi.

la expresión "cicloalquilo C₃₋₉", como grupo o parte de un grupo, se refiere a un grupo alquilo cíclico, es decir, un grupo hidrocarbilo monovalente, saturado, que tiene 1 o más estructuras cíclicas, y que comprende de 3 a 9 átomos de carbono, más preferentemente de 3 a 8 átomos de carbono, más preferentemente de 3 a 6 átomos de carbono, aún más preferentemente de 5 a 6 átomos de carbono. Cicloalquilo incluye grupos hidrocarburo completamente saturados que contienen 1 o más anillos, incluidos grupos monocíclicos o bicíclicos. Los anillos adicionales, o los cicloalquilos multianillo pueden estar tanto condensados, como unidos en forma de puente y/o unidos a través de uno o más átomos de tipo espiro. Los ejemplos de grupos cicloalquilo C₃₋₆ incluyen, pero no están limitados a, ciclopropilo, ciclopropililo, ciclopropileno, ciclohexilo. Cuando el sufijo "eno" se usa junto con un grupo cicloalquilo, es decir, cicloalquileno, se pretende que signifique el grupo cicloalquilo como se ha definido en el presente documento que tiene dos enlaces simples como puntos de unión a otros grupos.

la expresión "cicloalquenilo C₅₋₉", como grupo o parte de un grupo, se refiere a un grupo derivado de un grupo cicloalquilo, como se ha definido anteriormente, que comprende de 5 a 9 átomos de carbono, y que comprende uno o más dobles enlaces. Por ejemplo, este podría ser el grupo ciclopropenilo, ciclohexenilo, ciclohexeno-1,3-dienilo, cicloheptenilo, ciclooctenilo, cicloocta-1,4-dienilo. Cuando el sufijo "eno" se usa junto con un grupo cicloalquenilo, es decir, cicloalquenileno, se pretende que signifique el grupo cicloalquenilo como se ha definido en el presente documento que tiene dos enlaces simples como puntos de unión a otros grupos.

La expresión "arilo C₆₋₃₀", como grupo o parte de un grupo, se refiere a un grupo hidrocarbilo, aromático poliinsaturado que tiene un anillo individual (es decir, fenilo) o anillos aromáticos múltiples condensados juntos (por ejemplo, naftaleno) o unidos de forma covalente, que contiene típicamente de 6 a 30 átomos de carbono; en el que al menos un anillo es aromático. Los ejemplos de arilo adecuados incluyen arilo C₆₋₁₂, más preferentemente arilo C₆₋₁₀. Los ejemplos no limitantes de arilo C₆₋₁₂ comprenden fenilo, bifenililo, bifenilenilo, o 1 o 2-naftanelilo. Cuando el sufijo "eno" se usa junto con un grupo arilo, se pretende que signifique el grupo arilo como se ha definido en el presente documento que tiene dos enlaces simples como puntos de unión a otros grupos.

La expresión "aril C₆₋₃₀ alquilo C₁₋₂₀", como grupo o parte de un grupo, significa un alquilo C₁₋₂₀alquilo tal como se ha definido en el presente documento, en el que al menos un átomo de hidrógeno está sustituido por al menos un arilo C₆₋₃₀ tal como se ha definido en el presente documento. Los aril C₆₋₃₀ alquilo C₁₋₂₀preferidos incluyen aril C₆₋₁₂alquilo C₁₋₆. Los ejemplos no limitantes de grupo aril C₆₋₁₂ alquilo C₁₋₆ incluyen bencilo, fenetilo, dibencilmetilo, metilfenilmetilo, 3-(2-naftil)-butilo y similares.

El término "halo" o "halógeno", como grupo o parte de un grupo, es genérico para el flúor, cloro, bromo o yodo.

la expresión "alquilo C₁₋₆", como grupo o parte de un grupo, se refiere a un grupo alquilo C₁₋₆que tiene el significado que se define anteriormente en el que uno o más hidrógenos se sustituyen con un halógeno como se define anteriormente. Los ejemplos no limitantes de dichos radicales haloalquilo C₁₋₆incluyen clorometilo, 1-bromoetilo, fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, 1,1,1-trifluoroetilo y similares.

la expresión "haloalcoxi C₁₋₆", como grupo o parte de un grupo, se refiere a un grupo de Fórmula -OR^b en el que R^b es haloalquilo C₁₋₆ como se define en el presente documento. Los ejemplos no limitantes de haloalcoxi C₁₋₆ adecuado incluyen fluorometoxi, difluorometoxi, trifluorometoxi, 2,2,2-trifluoroetoxi, 1,1,2,2-tetrafluoroetoxi, 2-fluoroetoxi, 2-cloroetoxi, 2,2-difluoroetoxi, 2,2,2-tricloroetoxi, triclorometoxi, 2-bromoetoxi, pentafluoroetilo, 3,3,3-tricloropropoxi, 4,4,4-triclorobutoxi. El término "hidroxilo" o "hidroxi", como grupo o parte de un grupo, se refiere al grupo -OH.

la expresión "alquiltio C₁₋₆", como grupo o parte de un grupo, se refiere a un grupo que tiene la Fórmula -SR^a en la que R^a es alquilo C₁₋₆. Los ejemplos no limitantes de grupos alquiltio C₁₋₆incluyen metiltio (-SCH₃), etiltio (-SCH₂CH₃), *n*-propiltio, isopropiltio, *n*-butiltio, isobutiltio, sec-butiltio, terc-butiltio, y similares.

El término "amino" se refiere al grupo -NH₂.

El término mono- o dialquil-C₁₋₆amino, como grupo o parte de un grupo, se refiere a un grupo de fórmula -N(R^c)(R^d) en el que R^c y R^d se seleccionan cada uno de forma independiente entre hidrógeno, o alquilo C₁₋₆, en el que al menos uno de R^c o R^d es alquilo C₁₋₆. Por lo tanto, alquilamino incluye el grupo mono alquil amino (por ejemplo, un grupo monoalquil C₁₋₆amino tal como metilamino y etilamino), y un grupo dialquilamino (por ejemplo, un grupo dialquil C₁₋₆amino tal como dimetilamino y dietilamino). Los ejemplos no limitantes de grupos alquilamino adecuados incluyen *n*-propilamino, isopropilamino, *n*-butilamino, *i*-butilamino, sec-butilamino, *t*-butilamino, pentilamino, *n*-hexilamino, di-*n*-propilamino, di-*i*-propilamino, etilmetilamino, metil-*n*-propilamino, metil-*i*-propilamino, *n*-butilmetilamino, *i*-butilmetilamino, *t*-butilmetilamino, etil-*n*-propilamino, etil-*i*-propilamino, *n*-butiletilamino, *i*-butiletilamino, *t*-butiletilamino, di-*n*-butilamino, di-*i*-butilamino, metilpentilamino, metilhexilamino, etilpentilamino, etilhexilamino, propilpentilamino, propilhexilamino, y similares.

El término "carboxi" o "carboxilo", como grupo o parte de un grupo, se refiere al grupo -CO₂H.

la expresión "alcoxicarbonilo C₁₋₆", como grupo o parte de un grupo, se refiere a un grupo carboxi unido a un radical alquilo C₁₋₆es decir, para formar-C(=O)OR^a, en la que R^a es como se ha definido anteriormente para alquilo C₁₋₆.

La expresión "alquil C₁₋₆carboniloxi", como grupo o parte de un grupo, se refiere a un grupo de Fórmula -O-C(=O)R^a en la que R^a es como se ha definido anteriormente para alquilo C₁₋₆.

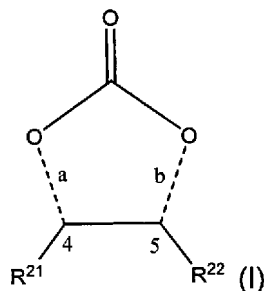
El término "heterociclilo", como grupo o parte de un grupo, se refiere a un sistema de anillo saturado, insaturado o aromático de 4 a 18 átomos, incluyendo al menos un N, O, S, o P. Heterociclilo incluye por tanto grupos heteroarilo. Heterociclilo, como se usa en el presente documento incluye, a modo de ejemplo, y no de limitación, los heterociclos descritos en Paquette, Leo A. "Principles of Modern Heterocyclic Chemistry" (W.A. Benjamin, Nueva York, 1968), particularmente los Capítulos 1, 3, 4, 6, 7, y 9; "The Chemistry of Heterocyclic Compounds, A series of Monographs" (John Wiley & Sons, Nueva York, 1950 hasta actualmente), en particular los Volúmenes 13, 14, 16, 19, y 28; Katritzky, Alan R., Rees, C.W. y Scriven, E. "Comprehensive Heterocyclic Chemistry" (Pergamon Press, 1996); y J. Am. Chem. Soc. (1960) 82:5566. En una realización preferente, heterociclilo se selecciona entre el grupo que comprende sistemas de anillos saturados, insaturados y aromáticos que comprenden 4 a 10 átomos que incluyen al menos un N, O, o S. En una realización preferida, heterociclilo se selecciona entre el grupo que comprende sistemas de anillos saturados, insaturados y aromáticos que comprenden 5 a 9 átomos que incluyen al menos un N, O, o S. En una realización preferida, heterociclilo se selecciona entre el grupo que comprende sistemas de anillos saturados, insaturados y aromáticos que comprenden 5 a 9 átomos incluyendo al menos un N, u O. Heterociclilo incluye por tanto grupos heteroarilo. En una realización particular, heterociclilo se selecciona entre el grupo que comprende 1,3-dioxanilo, 1,4-dioxanilo; piridilo, dihidropiridilo, tetrahidropiridilo (piperidilo), tiazolilo, tetrahidrotiofenilo, tetrahidrotiofenilo oxidado con azufre, furanilo, tienilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, tetrazolilo, benzofuranilo, tianaftalenilo, indolilo, indolenilo, quinolinilo, isoquinolinilo, benzoimidazolilo, piperidinilo, 4-piperidonilo, pirrolidinilo, 2-pirrolidonilo, pirrolinilo, tetrahidrofuranilo, bis-tetrahidrofuranilo, tetrahidropiranilo, bis-tetrahidropiranilo, tetrahydroquinolinilo, tetrahydroisoquinolinilo, decahydroquinolinilo, octahydroisoquinolinilo, azocinilo, triazinilo, 6H-1,2,5-tiadiazinilo, 2H,6H-1,5,2-ditiazinilo, tiantrenilo, piranilo, isobenzofuranilo, cromenilo, xantenilo, fenoxatinilo, 2H-pirrolilo, isotiazolilo, isoxazolilo, pirazinilo, piridazinilo, indolizínilo, isoindolilo, 3H-indolilo, 1H-indazolilo, purínilo, 4H-quinolizínilo, ftalazinilo, naftiridinilo, quinoxalinilo, quinazolinilo, cinnolinilo, pteridinilo, 4aH-carbazolilo, carbazolilo, β-carbolinilo, fenantridinilo, acridinilo, pirimidinilo, fenantrolinilo, fenazinilo, fenotiazinilo, furazanilo, fenoxazinilo, isocromanilo, cromanilo, imidazolidinilo, imidazolínilo, pirazolidinilo, pirazolinilo, piperazinilo, indolinilo, isoindolinilo, quinuclidinilo, morfolinilo, oxazolidinilo, benzotriazolilo, benzoisoxazolilo, oxindolilo, benzoxazolinilo, benzotienilo, benzotiazolilo e isatinoílo; preferentemente, heterociclilo se selecciona entre el grupo que comprende alquileo 1,3-dioxanilo, 1,4-dioxanilo; piridilo, dihidropiridilo, tetrahidropiridilo (piperidilo), tiazolilo, tetrahidrotiofenilo, furanilo, tienilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, tetrazolilo, benzofuranilo, indolilo, indolenilo, quinolinilo, isoquinolinilo, benzoimidazolilo, piperidinilo, 4-piperidonilo, pirrolidinilo, 2-pirrolidonilo, pirrolinilo, tetrahidrofuranilo, bis-tetrahidrofuranilo, tetrahidropiranilo, bis-tetrahidropiranilo, tetrahydroquinolinilo, tetrahydroisoquinolinilo, decahydroquinolinilo, octahydroisoquinolinilo, azocinilo, triazinilo, tiantrenilo, piranilo, isobenzofuranilo, cromenilo, xantenilo, fenoxatinilo, 2H-pirrolilo, isotiazolilo, isoxazolilo, pirazinilo, piridazinilo, indolizínilo, isoindolilo, 3H-indolilo, 1H-indazolilo, purínilo, 4H-quinolizínilo, ftalazinilo, naftiridinilo, quinoxalinilo, quinazolinilo, cinnolinilo, pteridinilo, pirimidinilo, furazanilo, fenoxazinilo, isocromanilo, cromanilo, imidazolidinilo, imidazolínilo, pirazolidinilo, pirazolinilo, piperazinilo, indolinilo, isoindolinilo, quinuclidinilo, morfolinilo, oxazolidinilo, benzotriazolilo, benzoisoxazolilo, oxindolilo, benzoxazolinilo, benzotienilo, benzotiazolilo e isatinoílo. El término "heteroarilo", como grupo o parte de un grupo, se refiere a un sistema de anillo aromático de 5 a 18 átomos, incluyendo al menos un N, O, S, o P y se refiere por tanto a heterociclos aromáticos. Los ejemplos de heteroarilo incluyen aunque no de forma limitativa, piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, s-triazinilo, oxazolilo, imidazolilo, tiazolilo, isoxazolilo, pirazolilo, isotiazolilo, furilo, tienilo, y pirrolilo. La expresión "heterociclilo no aromático", como grupo o parte de un grupo, se refiere a un sistema de anillo saturado o insaturado no aromático de 4 a 18 átomos, incluyendo al menos un N, O, S, o P.

Las expresiones preferidas (rasgos) y realizaciones de los procesos y policarbonato de la presente invención se definen a continuación en el presente documento. Cada una de las definiciones y realizaciones de la invención así definida se pueden combinar con cualquier otra definición y/o realizaciones salvo que claramente se indique otra cosa. En particular, cualquier aspecto indicado como preferente o ventajoso puede combinarse con cualquier otro

aspecto o aspectos indicados como preferentes o ventajosos.

Las expresiones numeradas de la presente invención son:

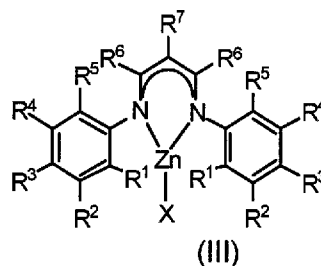
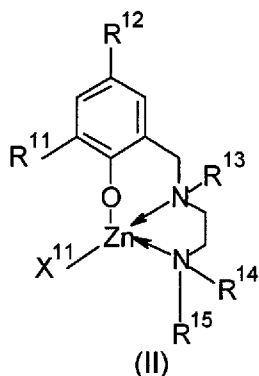
- 5 1. Un procedimiento para preparar un policarbonato o copolímero del mismo, comprendiendo dicho procedimiento la homopolimerización o la copolimerización en presencia de al menos un catalizador, uno o más compuestos de fórmula (I), estereoisómeros, racémicos, o las mezclas de los mismos; opcionalmente con uno o más ésteres cíclicos, estereoisómeros, racémicos, o las mezclas de los mismos;



en la que

- 10 cada enlace punteado "a" y "b" representa de forma independiente un enlace sólido, un enlace en forma de cuña, o un enlace en forma de cuña de trazo discontinuo;
 cada R^{21} y R^{22} se, seleccionan de forma independiente, entre alquilo C_{1-6} , cicloalquilo C_{3-6} , y arilo C_{6-10} ; o R^{21} y R^{22} tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman un anillo seleccionado entre cicloalquilenos C_{3-9} , cicloalquilenos C_{5-9} , y arileno C_{6-12} , estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C_{1-6} , haloalquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , haloalcoxi C_{1-6} , arilo C_{3-12} , alquiltio C_{1-6} , carboxilo, alcoxi C_{1-6} carbonilo, alquil C_{1-6} carbonilo, amino; o mono- o dialquil- C_{1-6} amino.

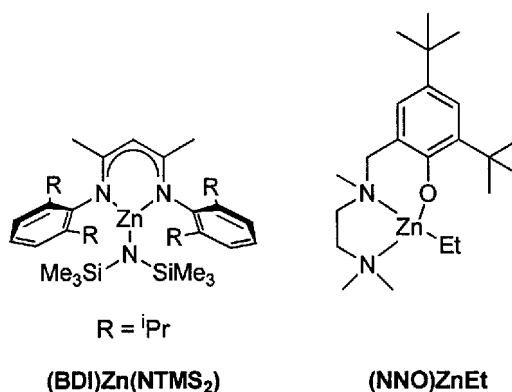
- 15 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador es un catalizador organometálico de fórmula (II) o (III),



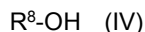
20 en la que

- 25 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , y R^7 se seleccionan cada uno de forma independiente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_{1-12} opcionalmente sustituido, y un grupo funcional inerte, y en el que dos o más de dichos grupos pueden unirse juntos para formar uno o más anillos;
 X es $-N(SiR^{27})_2$, alquilo C_{1-12} , alcoxi C_{1-12} , $-NR^9R^{10}$ o $-BH_4$;
 cada R^{27} se selecciona de forma independiente entre hidrógeno y alquilo C_{1-6} ;
 cada R^9 y R^{10} se selecciona de forma independiente entre hidrógeno y alquilo C_{1-6} ;
 R^{11} y R^{12} son cada uno de forma independiente alquilo C_{1-10} ;
 R^{13} , R^{14} , y R^{15} son cada uno de forma independiente alquilo C_{1-10} , o
 R^{13} y R^{14} se unen covalentemente entre sí y son cada uno un metileno y R^{15} es alquilo C_{1-10} ;
 X^{11} se selecciona entre alquilo C_{1-10} , $-OR^{16}$, y $-N(SiR^{17})_2$;
 R^{16} es alquilo C_{1-10} ; y
 cada R^{17} se selecciona de forma independiente entre hidrógeno y alquilo C_{1-6} .

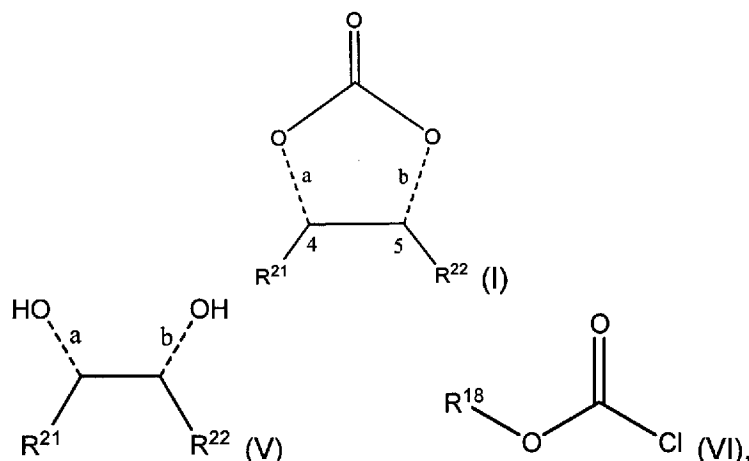
- 35 3. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las expresiones 1 y 2, en el que el catalizador se selecciona entre $[(NNO)ZnEt]$, $[BDI]Zn(N(SiMe_3)_2)$, $[BDI]Zn(Et)$, y $\{[BDI]Zn(OR^{30})\}_2$, en el que R^{30} es alquilo C_{1-6} ; preferentemente, el catalizador es $[(NNO)ZnEt]$.



4. El procedimiento de acuerdo con la expresión 1, en el que el catalizador se selecciona entre complejos de fórmulas $M(OSO_2CF_3)_m$, $M(N(OSO_2CF_3)_2)_m$, $M(R^{23}C(O)CR^{23}_2C(O)R^{23})_m$, y $(R^{24}CO_2)_mM$, en el que **M** es un metal del Grupo 2, 3, incluyendo la serie de los lantánidos, o el Grupo 12, 13, 15, en el que cada uno de **R²³** es independientemente un alquilo C₁₋₁₂opcionalmente sustituido, en el que cada **R²⁴** es independientemente un alquilo C₁₋₁₂perfluorado o un arilo, y en el que m es la valencia de M.
5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las expresiones 1 y 4, en el que el procedimiento se lleva a cabo en presencia de un compuesto de fórmula (IV),



- 10 en la que **R⁸** se selecciona entre el grupo que consiste en alquilo C₁₋₂₀, arilo C₆₋₃₀, y aril C₆₋₃₀alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, hidroxilo y alquilo C₁₋₆.
- 15 6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las expresiones 1 y 5, en el que el éster cíclico se selecciona entre el grupo que comprende láctido, glicólido, β-butirolactona, δ-valerolactona, γ-butirolactona, γ-valerolactona, 4-metildihidro-2(3H)-furanona, alfa-metil-gamma-butirolactona, y ε-caprolactona, y una mezcla de los mismos.
7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las expresiones 1 y 6, en el que el procedimiento se lleva a cabo en presencia o ausencia (en volumen) de disolvente.
- 20 8. El procedimiento de acuerdo con la expresión 7, en el que el disolvente se selecciona entre un hidrocarburo alifático o aromático, un éter, y un disolvente halogenado.
9. Un procedimiento para la síntesis de un compuesto de fórmula (I), un estereoisómero o un racemato del mismo, que comprende la etapa de poner en contacto un compuesto de fórmula (V), un estereoisómero o racemato del mismo; con al menos un reactivo seleccionado entre el grupo que consiste en un cloroformiato de alquilo o cicloalquilo de fórmula (VI); una urea; un fosgeno o derivado del mismo; un carbonato cíclico; y dióxido de carbono;
- 25

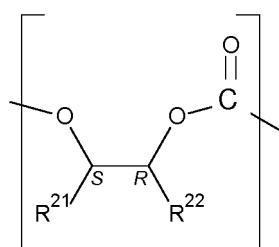


- en la que cada enlace punteado "a" y "b" representa de forma independiente un enlace sólido, un enlace en forma de cuña, o un enlace en forma de cuña de trazo discontinuo;
- 30 cada **R²¹** y **R²²** se, seleccionan de forma independiente, entre alquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₆, y arilo C₆₋₁₀; o **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono a los cuales se unen forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, y arileno C₆₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo

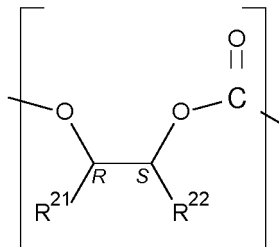
C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino;

y
R¹⁸ es alquilo C₁₋₆, o cicloalquilo C₃₋₆.

- 5 1. Un policarbonato o copolímero del mismo que comprende una unidad recurrente de fórmula (VII1) y/o (VII2),



(VII1)

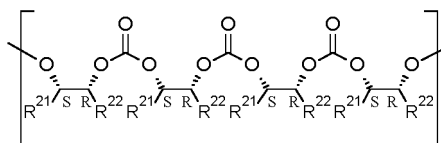


(VII2)

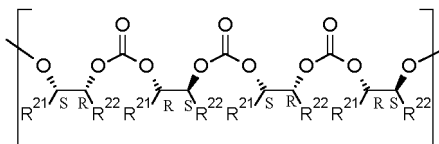
en la que

- 10 **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono a los cuales se unen forman un anillo seleccionado entre cicloalquileo C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, y arileno C₆₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino.

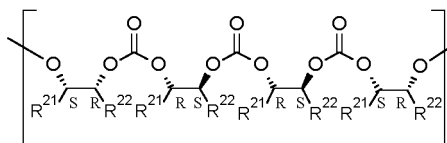
- 15 2. El policarbonato o copolímero del mismo de acuerdo con la expresión 10, que comprende unidades recurrentes representadas cada una de forma independiente por la siguiente fórmula (VIIA) o (VIIB) o (VIIC);



(VIIA)



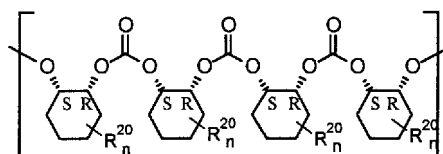
(VIIB)



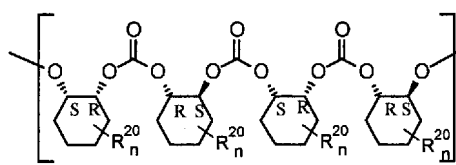
(VIIC)

en la que **R²¹** y **R²²** tienen el mismo significado que el que se ha definido en la expresión 10.

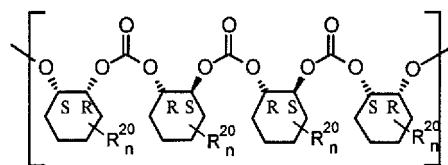
- 20 12. El policarbonato o copolímero del mismo de acuerdo con la expresión 10 u 11, que comprende unidades recurrentes representadas cada una de forma independiente por la siguiente fórmula (VIIA1) o (VIIB1) o (VIIC1);



(VIIA1)



(VII B1)



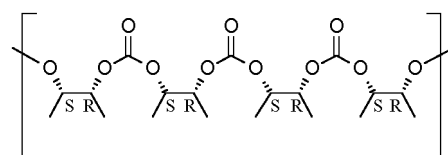
(VII C1)

5

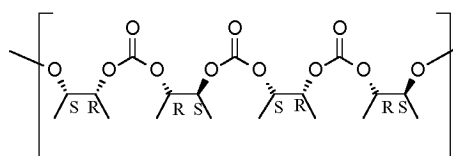
cada R^{20} se selecciona de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C_{1-6} , haloalquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , haloalcoxi C_{1-6} , arilo C_{6-12} , alquilitio C_{1-6} , carboxilo, alcoxi C_{1-6} carbonilo, alquil C_{1-6} carboniloxi, amino; o mono- o dialquil- C_{1-6} amino;

n es un número entero seleccionado entre 0, 1, 2, 3, o 4.

13. El polycarbonato o copolímero del mismo de acuerdo con la expresión 10 u 11, que comprende unidades recurrentes representadas cada una de forma independiente por la siguiente fórmula (VII A2) o (VII B2) o (VII C2);

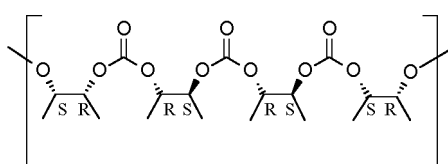


(VII A2)



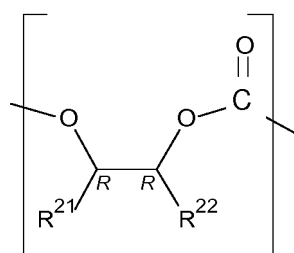
(VII B2)

10

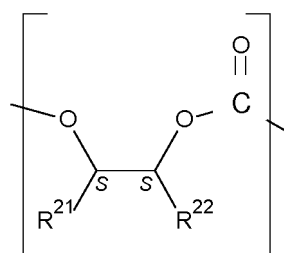


(VII C2)

3. Un polycarbonato o copolímero del mismo que comprende unidades recurrentes de fórmula (VII 3) o de fórmula (VII 4),



(VII 3)



(VII 4)

15

en la que

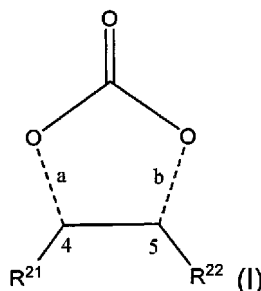
R^{21} y R^{22} tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 a los cuales se unen forman un anillo seleccionado entre cicloalquileo C_{3-9} , cicloalquenoileno C_{5-9} , y arileno C_{6-12} , estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C_1 .

6, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; y

en el que dicho policarbonato o copolímero del mismo se caracteriza por un espectro RMN ¹³C{¹H} que comprende solo una señal presente en las áreas que varían de δ 150 a 155 ppm.

14. Un artículo que comprende un policarbonato o copolímero del mismo de acuerdo con una cualquiera de las expresiones 10 a 14 o un policarbonato o copolímero del mismo preparado de acuerdo con un procedimiento según cualquiera de las expresiones 1 a 8.

15. Un procedimiento para preparar un policarbonato o copolímero del mismo, comprendiendo dicho procedimiento la homopolimerización o la copolimerización en presencia de al menos un catalizador, uno o más compuestos de fórmula (I), estereoisómeros, racémicos, o las mezclas de los mismos; opcionalmente con uno o más ésteres cíclicos, estereoisómeros, racémicos, o las mezclas de los mismos;

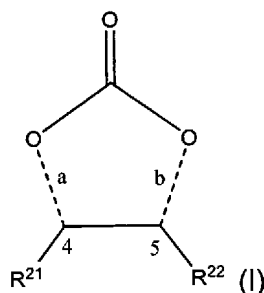


en la que

cada enlace punteado "a" y "b" representa de forma independiente un enlace sólido, un enlace en forma de cuña, o un enlace en forma de cuña de trazo discontinuo; y

R²¹ y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman un anillo seleccionado entre cicloalquilenos C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, y arileno C₆₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₃₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino.

17. Un procedimiento para preparar un policarbonato o copolímero del mismo, comprendiendo dicho procedimiento la copolimerización en presencia de al menos un catalizador, uno o más compuestos de fórmula (I), estereoisómeros, racémicos, o las mezclas de los mismos; con uno o más ésteres cíclicos, estereoisómeros, racémicos, o las mezclas de los mismos;



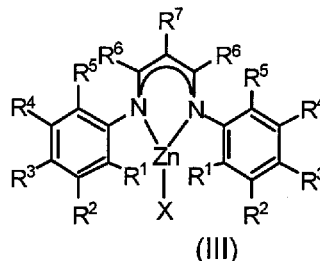
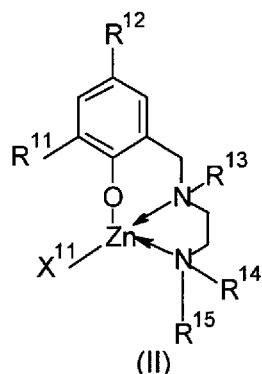
en la que

cada enlace punteado "a" y "b" representa de forma independiente un enlace sólido, un enlace en forma de cuña, o un enlace en forma de cuña de trazo discontinuo; y

R²¹ y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman un anillo seleccionado entre cicloalquilenos C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, y arileno C₃₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₃₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆Carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; en el que dos de dichos uno o más sustituyentes pueden unirse para formar un anillo condensado a dicho cicloalquilenos C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, o arileno C₃₋₁₂; en el que dicho anillo formado por los mencionados dos sustituyentes se selecciona entre el grupo que comprende cicloalquilo C₃₋₉, cicloalquenilo C₅₋₉, arilo C₆₋₁₂, y heterociclilo, en el que cada grupo puede estar no sustituido o sustituido por uno o más **R⁴⁰**, en el que cada **R⁴⁰** se selecciona de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₃₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino.

18. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las expresiones 1-3, 5-8, 16-17, en el que el catalizador

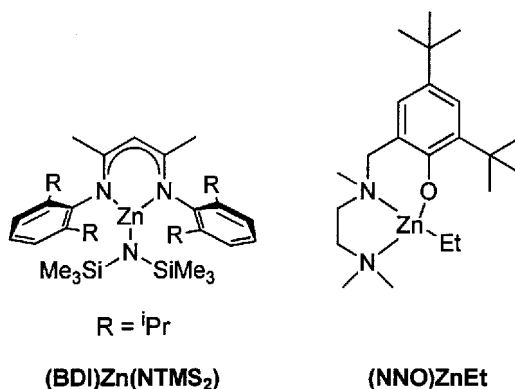
es un catalizador organometálico de fórmula (II) o (III),



en la que

- 5 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , y R^7 se seleccionan cada uno de forma independiente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_{1-12} opcionalmente sustituido, y un grupo funcional inerte, y en el que dos o más de dichos grupos pueden unirse juntos para formar uno o más anillos;
- X es $-N(SiR^{27})_2$, alquilo C_{1-12} , alcoxi C_{1-12} , $-NR^9R^{10}$ o $-BH_4$; cada R^{27} se selecciona de forma independiente entre hidrógeno y alquilo C_{1-6} ;
- 10 cada R^9 y R^{10} se selecciona de forma independiente entre hidrógeno y alquilo C_{1-6} ;
- R^{11} y R^{12} son cada uno de forma independiente alquilo C_{1-10} ;
- R^{13} , R^{14} , y R^{15} son cada uno de forma independiente alquilo C_{1-10} , o
- R^{13} y R^{14} se unen covalentemente entre sí y son cada uno un metileno y R^{15} es alquilo C_{1-10} ;
- X^{11} se selecciona entre alquilo C_{1-10} , $-OR^{16}$, y $-N(SiR^{17})_2$;
- 15 R^{16} es alquilo C_{1-6} ; y
- cada R^{17} se selecciona de forma independiente entre hidrógeno y alquilo C_{1-6} .

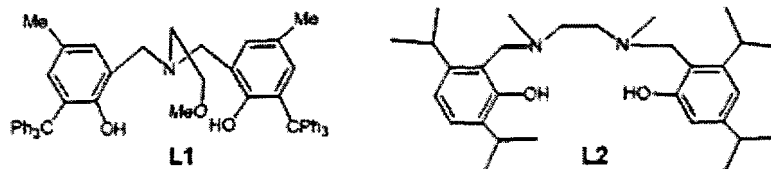
19. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las expresiones 1-3, 5-8, 16-18, en el que el catalizador se selecciona entre $[(NNO)ZnEt]$, $[BDI]Zn(N(SiMe_3)_2)$, $[BDI]Zn(Et)$, y $\{[BDI]Zn(OR^{30})\}_2$, en el que R^{30} es alquilo C_{1-6} ,



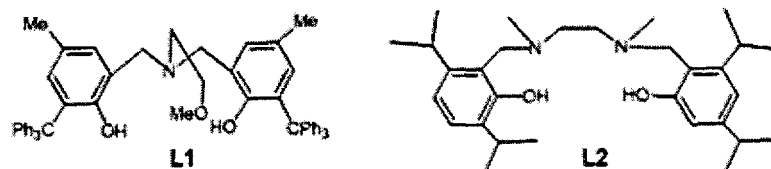
- 20 El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las expresiones 1-3, 5-8, 16-19, en el que, el catalizador es $[(NNO)ZnEt]$.
- 21 El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las expresiones 1, 4-8, 16 17, en el que el catalizador se selecciona entre complejos de fórmulas $M(OSO_2CF_3)_m$, $M(N(OSO_2CF_3)_2)_m$, $M(R^{23}C(O)CR^{23}_2C(O)R^{23})_m$, y $(R^{24}CO_2)_mM$, en el que M es un metal del Grupo 2, 3, incluyendo la serie de los lantánidos, o el Grupo 12, 13, 15, en el que cada R^{23} es independientemente un alquilo C_{1-12} , en el que cada R^{24} es independientemente un alquilo C_{1-12} perfluorado o un arilo, y en el que m es la valencia de M .
- 25 El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las expresiones 1, 5-8, 16-17, en el que el catalizador se selecciona entre el grupo que comprende bases de fosfaceno dimérico, o aminas o guanidinas, ácidos orgánicos, esparteína, derivados de tiourea-amino, carbenos N-heterocíclicos, 4-(dialquilamino)piridinas, amidinas, fosfinas basadas en fósforo, derivados de fosfaceno y fosfacenos, amidas metálicas; y compuestos de la fórmula general $M^1(Y^1, Y^2, \dots Y^p)_q$, en el que M^1 es un metal seleccionado entre el grupo que comprende los elementos de las columnas 3 a 12 de la tabla periódica de los elementos, y los elementos Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Ca, Mg y Bi; mientras que Y^1 , Y^2 , ... Y^p son cada uno de ellos sustituyentes seleccionados entre el grupo que comprende alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, arilo que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, ariloxi que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, óxido, carboxilato, y grupos haluro, y p y q
- 30
- 35

son números enteros de entre 1 a 6.

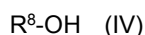
23. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las expresiones 1, 5-8, 16-17, 22, en el que el catalizador se selecciona entre el grupo que comprende 1,5,7-triazobiciclo-[4,4,0]dec-5-eno (TBD), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 4-dimetilaminopiridina (DMAP), y *tert*-butilimino-1,3-dimetilperhidro-1,3,2-diazafosfina (BEMP); Sn(Oct)₂, Al(OiPr)₃, Ti(OiPr)₄, Ti(2-etilhexanoato)₄, Ti(2-etilhexilóxido)₄, Zr(OiPr)₄, Bi(neodecanoato)₃, (2,4-di-*tert*-butil-6-(((2-(dimetilamino)etil)(metil)amino)metil)fenoxi)(eto)xi)cinc, Zn(lactato)₂, Y[N(SiMe₃)₂]₃; [Y] + L1; e [Y] + L2, en el que L1 es un ligando tetradentado de fórmula L1 y L2 es un ligando tetradentado de fórmula L2



24. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las expresiones 1, 5-8, 16-17, en el que el catalizador se selecciona entre el grupo que comprende [(NNO)ZnEt]; [BDI]Zn(N(SiMe₃)₂); 1,5,7-triazobiciclo-[4,4,0]dec-5-eno (TBD); 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU); Y[N(SiMe₃)₂]₃; [Y] + L1; e [Y] + L2; en el que L1 es un ligando tetradentado de fórmula L1 y L2 es un ligando tetradentado de fórmula L2



25. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las expresiones 1-8, 16-24, en el que el procedimiento se lleva a cabo en presencia de un compuesto de fórmula (IV),



- en la que R⁸ se selecciona entre el grupo que consiste en alquilo C₁₋₂₀, arilo C₆₋₃₀, y aril C₆₋₃₀alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, hidroxilo y alquilo C₁₋₆.

26. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las expresiones 1-5, 7-8, 16-25, en el que el éster cíclico se selecciona entre el grupo que comprende lactonas, carbonatos cíclicos, glicólidos y láctidos, cada grupo puede estar sustituido o no sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre alquilo C₁₋₆ y alcoxi C₁₋₆.

27. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las expresiones 1-5, 7-8, 16-26, en el que el éster cíclico se selecciona entre el grupo que comprende láctido, carbonato de trimetileno, glicólido, β-butirolactona, δ-valerolactona, γ-butirolactona, γ-valerolactona, 4-metildihidro-2(3H)-furanona, alfa-metil-gamma-butirolactona, y ε-caprolactona, 1,3-dioxolan-2-ona, carbonato de propileno, 4-metil-1,3-dioxan-2-ona, 1,3-doxepan-2-ona, 5-C₁₋₄alcoxi-1,3-dioxan-2-ona; y una mezcla de los mismos, en la que cada grupo puede estar sustituido o no sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre alquilo C₁₋₆ y alcoxi C₁₋₆. Por ejemplo dicho éster cíclico se puede seleccionar entre el grupo que comprende láctido, carbonato de trimetileno, glicólido, β-butirolactona, δ-valerolactona, γ-butirolactona, γ-valerolactona, 4-metildihidro-2(3H)-furanona, alfa-metil-gamma-butirolactona, ε-caprolactona, y una mezcla de los mismos. Por ejemplo dicho éster cíclico se puede seleccionar entre el grupo que comprende láctido, glicólido, β-butirolactona, δ-valerolactona, γ-butirolactona, γ-valerolactona, 4-metildihidro-2(3H)-furanona, alfa-metil-gamma-butirolactona, ε-caprolactona, y una mezcla de los mismos. Por ejemplo, dicho éster cíclico es un láctido, tal como L-láctido (S,S-láctido), D-láctido (R,R-láctido), o meso-(S,R)-láctido. Por ejemplo, dicho éster cíclico es un carbonato cíclico, tal como carbonato de trimetileno.

28. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las expresiones 1-7, 16-27, en el que el procedimiento se lleva a cabo en presencia o ausencia (en volumen) de disolvente.

29. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las expresiones 1-7, 16-28, en el que el procedimiento se lleva a cabo en presencia de disolvente.

30. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las expresiones 1-7, 16-28, en el que el procedimiento se lleva a cabo en presencia de un disolvente seleccionado entre un hidrocarburo alifático o aromático, un éter, un disolvente halogenado y un alquil C₁₋₆ carbonato.

31. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las expresiones 1-8, 16-30, en la que R²¹ y R²² tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman un anillo seleccionado entre cicloalquileo C₅₋₇, y arileno C₁₅₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₃₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino, en el

que dos de dicho uno o más sustituyentes pueden unirse para formar un anillo condensado a dicho anillo de cicloalquileno C₅₋₇, o arileno C₆₋₁₀.

32. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las expresiones 1-8, 16-31, en el que **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C₆₋₇, y arileno C₆₋₁₀, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₃₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₃carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; en el que dos de dichos uno o más sustituyentes pueden unirse para formar un cicloalquilo C₃₋₆fusionado a dicho anillo de cicloalquileno C₆₋₇, o arileno C₆₋₁₀.

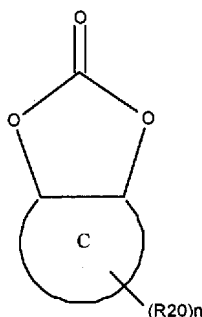
33. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las expresiones 1-8, 16-33, en la que **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman un ciclohexileno; opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₃₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino, por ejemplo, uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, o alquiltio C₁₋₆; en el que dos de dichos sustituyentes pueden unirse para formar un cicloalquilo C₃₋₆fusionado a dicho anillo de ciclohexileno.

34. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las expresiones 1-8, 16-31, en la que **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C₃₋₉, y arileno C₆₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₃₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino.

35. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las expresiones 1-8, 16-32, 34, en la que **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C₃₋₆, y arileno C₆₋₁₀, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino.

36. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las expresiones 1-8, 16-35, en la que **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C₃₋₆, preferentemente un cicloalquileno C₄₋₆, preferentemente un cicloalquileno C₅₋₆, preferentemente un ciclohexileno; opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₃₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; por ejemplo, uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, o alquiltio C₁₋₆.

37. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las expresiones 1-8, 16-30, en el que el compuesto de fórmula (I) tiene la fórmula estructural (IA)



(IA)

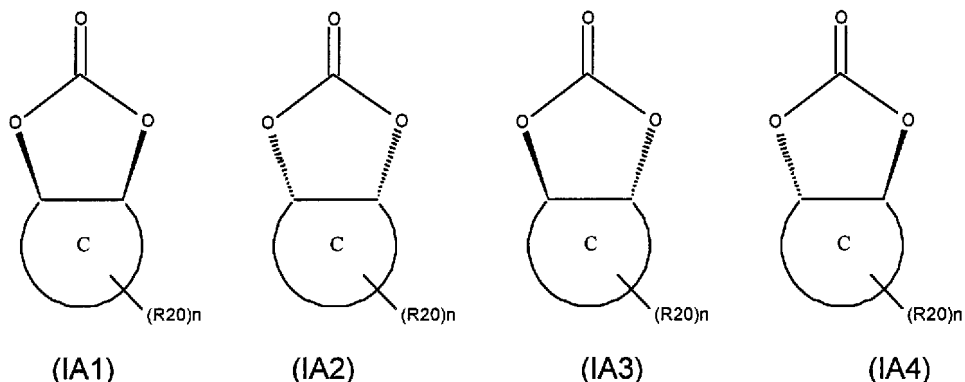
en la que

el anillo **C** se selecciona entre cicloalquileno C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, o arileno C₆₋₁₂; preferentemente, cicloalquenileno C₄₋₆, o arileno C₆₋₁₀; más preferentemente, cicloalquileno C₅₋₆;

cada **R²⁰** se selecciona de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; preferentemente halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₁₀; alcoxi C₁₋₁₀, o alquiltio C₁₋₆; preferentemente, alquilo C₁₋₆; más preferentemente, alquilo C₁₋₄; en el que opcionalmente dos **R²⁰** pueden unirse para formar un anillo condensado a un anillo **C**, en el que dicho anillo formado por dos **R²⁰** puede seleccionarse entre el grupo que comprende cicloalquilo C₃₋₉, cicloalquenilo C₅₋₉, arilo C₃₋₁₂, y heterociclilo, preferentemente, cicloalquilo C₅₋₆, o arilo C₆₋₁₀, y en el que dicho anillo formado por dos **R²⁰** puede estar sustituido o no sustituido por uno o más **R⁴⁰**, en el que cada **R⁴⁰** se selecciona de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₃₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino;

n es un número entero seleccionado entre 0, 1, 2, 3, o 4; preferentemente 0, 1, 2, o 3, preferentemente 0, 1, o 2, más preferentemente 0 o 1, aún más preferentemente 0.

38. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las expresiones 1-8, 16-30, 37, en la que el compuesto de fórmula (I) tiene la fórmula estructural (IA1), (IA2), (IA3), o (IA4), en la que



5

el anillo **C** se selecciona entre cicloalquileo C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, o arileno C₆₋₁₂; preferentemente, cicloalquenileno C₄₋₆, o arileno C₆₋₁₀; más preferentemente, cicloalquileo C₅₋₆; preferentemente hexileno, cada **R**²⁰ se selecciona de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₃₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; preferentemente halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₁₀; alcoxi C₁₋₁₀, o alquiltio C₁₋₆; preferentemente, alquilo C₁₋₆; más preferentemente, alquilo C₁₋₄; en el que opcionalmente dos **R**²⁰ pueden unirse para formar un anillo condensado al anillo **C**, en el que dicho anillo formado por dos **R**²⁰ puede seleccionarse entre el grupo que comprende cicloalquilo C₃₋₉, cicloalquenilo C₅₋₉, arilo C₆₋₁₂, y heterociclilo, preferentemente, cicloalquilo C₅₋₆, o arilo C₆₋₁₀, y en el que dicho anillo formado por dos **R**²⁰ puede estar sustituido o no sustituido por uno o más **R**⁴⁰, en el que cada **R**⁴⁰ se selecciona de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; preferentemente halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆; alcoxi C₁₋₁₀, o alquiltio C₁₋₆; preferentemente, alquilo C₁₋₆; más preferentemente, alquilo C₁₋₄;

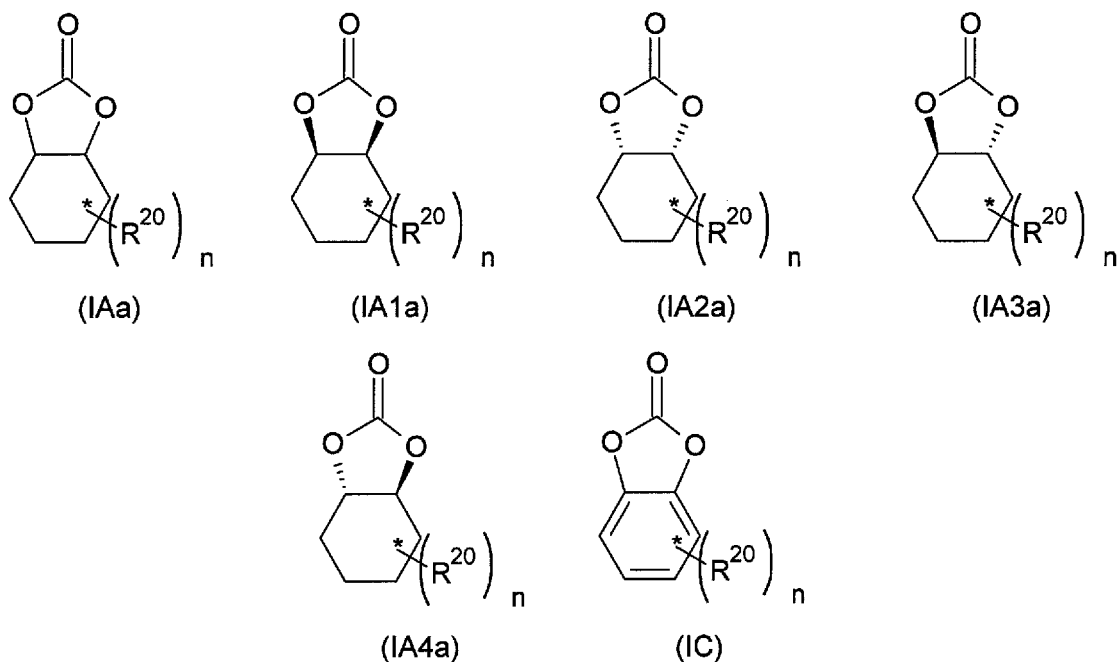
10

15

20

n es un número entero seleccionado entre 0, 1, 2, 3, o 4; preferentemente 0, 1, 2, o 3, preferentemente 0, 1, o 2, más preferentemente 0 o 1, aún más preferentemente 0.

39. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las expresiones 1-8, 16-30, 37-38, en la que el compuesto de fórmula (I) se selecciona entre los compuestos de fórmula (IAa), (IA1a), (IA2a), (IA3a), (IA4a), (IC);



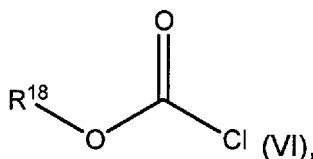
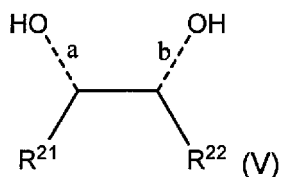
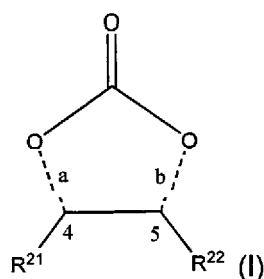
25

en el que **R**²⁰ se selecciona entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₃₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; preferentemente halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio

C₁₋₆; más preferentemente halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, alquiltio C₁₋₆; en el que opcionalmente dos **R**²⁰ pueden unirse para formar un anillo condensado a un anillo C, en el que dicho anillo formado por dos **R**²⁰ puede seleccionarse entre el grupo que comprende cicloalquilo C₃₋₉, cicloalquenilo C₅₋₉, arilo C₆₋₁₂, y heterociclo, preferentemente, cicloalquilo C₅₋₆, o arilo C₆₋₁₀, y en el que dicho anillo formado por dos **R**²⁰ puede estar sustituido o no sustituido por uno o más **R**⁴⁰, en el que cada **R**⁴⁰ se selecciona de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₃₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; preferentemente halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₁₀; alcoxi C₁₋₁₀, o alquiltio C₁₋₆; preferentemente, alquilo C₁₋₆; más preferentemente, alquilo C₁₋₄; y

n es un número entero seleccionado entre 0, 1, 2, 3, o 4; preferentemente 0, 1, 2, o 3, preferentemente 0, 1, o 2, más preferentemente 0 o 1, aún más preferentemente 0.

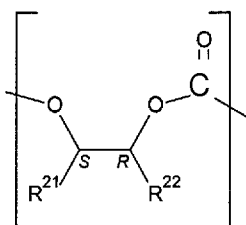
40. Un procedimiento para la síntesis de un compuesto de fórmula (I), un estereoisómero o un racemato del mismo, que comprende la etapa de poner en contacto un compuesto de fórmula (V), un estereoisómero o racemato del mismo; con al menos un reactivo seleccionado entre el grupo que consiste en un cloroformiato de alquilo o cicloalquilo de fórmula (VI); una urea; un fosgeno o derivado del mismo; un carbonato cíclico; y dióxido de carbono;



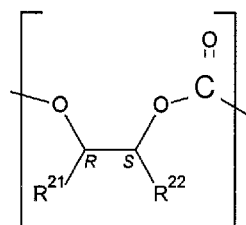
en la que

cada enlace punteado "a" y "b" representa de forma independiente un enlace sólido, un enlace en forma de cuña, o un enlace en forma de cuña de trazo discontinuo; **R**²¹ y **R**²² tomados junto con los átomos de carbono a los cuales se unen forman un anillo seleccionado entre cicloalquilenilo C₃₋₉, cicloalquenilenilo C₅₋₉, y arilenilo C₆₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₃₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; y **R**¹⁸ es alquilo C₁₋₆, o cicloalquilo C₃₋₆.

41. Un policarbonato o copolímero del mismo que comprende una unidad recurrente de fórmula (VII1) y/o (VII2),



(VII1)

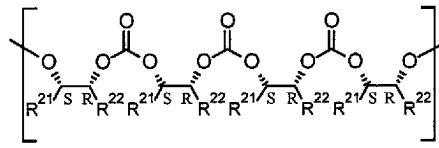


(VII2)

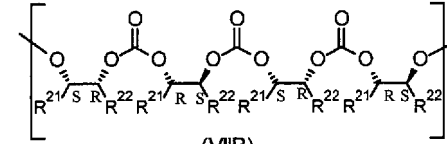
en la que

R²¹ y **R**²² tomados junto con los átomos de carbono a los cuales se unen forman un anillo seleccionado entre cicloalquilenilo C₃₋₉, cicloalquenilenilo C₅₋₉, y arilenilo C₆₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino.

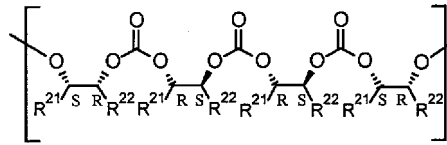
42. El policarbonato o copolímero del mismo de acuerdo con la expresión 41, que comprende unidades recurrentes representadas cada una de forma independiente por la siguiente fórmula (VIIA) o (VIIB) o (VIIC);



(VIA)

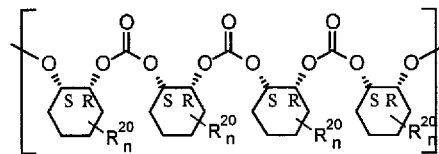


(VIIB)

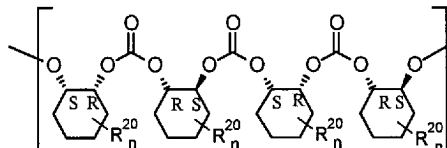


(VIIC)

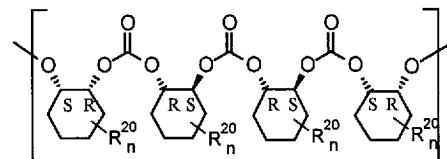
- 5 en la que R^{21} y R^{22} tienen el mismo significado que el que se ha definido en la expresión 41.
 43. El policarbonato o copolímero del mismo de acuerdo con una cualquiera de las expresiones 41 o 42, que comprende unidades recurrentes representadas cada una de forma independiente por la siguiente fórmula (VIIA1) o (VIIB1) o (VIIC1);



(VIIA1)



(VIIB1)

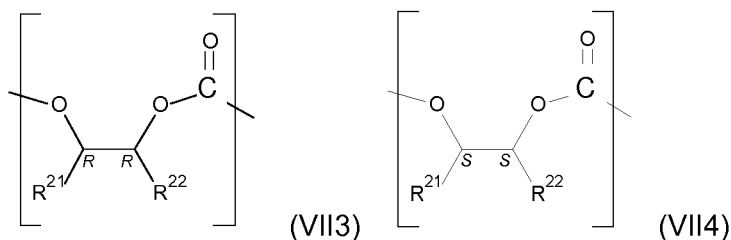


(VIIC1)

- 10 cada R^{20} se selecciona de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C_{1-6} , haloalquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , haloalcoxi C_{1-6} , arilo C_{6-12} , alquiltio C_{1-6} , carboxilo, alcoxi C_{1-6} carbonilo, alquil C_{1-6} carboniloxi, amino; o mono- o dialquil- C_{1-6} amino;

n es un número entero seleccionado entre 0, 1, 2, 3, o 4.

- 15 44. Un policarbonato o copolímero del mismo que comprende unidades recurrentes de fórmula (VII3) o de fórmula (VII4),



en la que

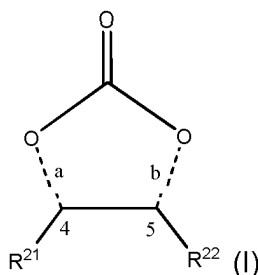
R²¹ y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 a los cuales se unen forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, y arileno C₆₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; y

en el que dicho policarbonato o copolímero del mismo se caracteriza por un espectro RMN ¹³C{¹H} que comprende solo una señal presente en las áreas que varían de δ 150 a 155 ppm, preferentemente, dicho policarbonato o copolímero del mismo se caracteriza por un espectro RMN ¹³C{¹H} de alta resolución (100 MHz o mayor) que comprende una única resonancia aguda presente en las áreas del carbonilo que carían de δ 150 a 155 ppm.

6. Un artículo que comprende un policarbonato o copolímero del mismo de acuerdo con una cualquiera de las expresiones 11-14, 41-44 o un policarbonato o copolímero del mismo preparado de acuerdo con un procedimiento según cualquiera de las expresiones 1-9, 16-39.

la presente invención proporciona un procedimiento para preparar un policarbonato, comprendiendo dicho procedimiento la homopolimerización o la copolimerización en presencia de al menos un catalizador, uno o más compuestos de fórmula (I), estereoisómeros, racémicos, o las mezclas de los mismos; opcionalmente con uno o más ésteres cíclicos, estereoisómeros, racémicos, o las mezclas de los mismos;

en la que



cada enlace punteado "a" y "b" representa, de forma independiente, un enlace sólido (-), un enlace en forma de cuña (—) o un enlace en forma de cuña de trazo discontinuo (·····);

R²¹ y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, y arileno C₆₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; preferentemente **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de

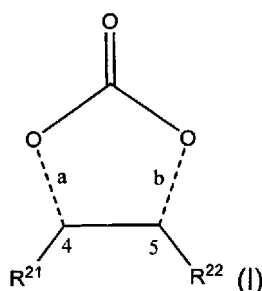
carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C₃₋₉, y arileno C₆₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; preferentemente **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman un anillo seleccionado entre

cicloalquileno C₃₋₆, y arileno C₆₋₁₀, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; preferentemente **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C₃₋₆, preferentemente un cicloalquileno C₄₋₆, preferentemente un cicloalquileno C₅₋₆, preferentemente un ciclohexileno; opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; por ejemplo, uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, o alquiltio C₁₋₆.

En una realización preferente, **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman

un anillo seleccionado entre cicloalquileno C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, y arileno C₆₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino.

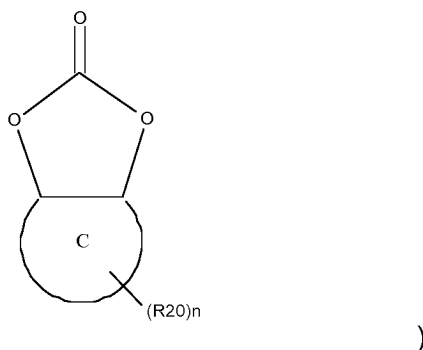
- 5 Preferentemente, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar un policarbonato o copolímero del mismo, comprendiendo dicho procedimiento la copolimerización en presencia de al menos un catalizador, uno o más compuestos de fórmula (I), estereoisómeros, racémicos, o las mezclas de los mismos; con uno o más ésteres cíclicos, estereoisómeros, racémicos, o las mezclas de los mismos;



- 10 cada enlace punteado "a" y "b" representa de forma independiente un enlace sólido (-), un enlace en forma de cuña (—), o un enlace en forma de cuña de trazo discontinuo (·····);
- R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, y arileno C₆₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino, en el que dos de dichos uno o más sustituyentes pueden unirse para formar un anillo condensado a dicho cicloalquileno C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, o arileno C₃₋₁₂; en el que dicho anillo formado por los mencionados dos sustituyentes se selecciona entre el grupo que comprende cicloalquilo C₃₋₉, cicloalquenilo C₅₋₉, arilo C₆₋₁₂, y heterociclilo, en el que cada grupos puede estar no sustituido o sustituido por uno o más **R⁴⁰**, en el que cada **R⁴⁰** se selecciona de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₃₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₃carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; preferentemente, cada **R⁴⁰** se selecciona de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₁₀; alcoxi C₁₋₁₀; o alquiltio C₁₋₆; preferentemente **R⁴⁰** es alquilo C₁₋₆; más preferentemente, alquilo C₁₋₄. Preferentemente, **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, y arileno C₆₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino. Preferentemente **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C₅₋₇, y arileno C₆₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₃₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino, en el que dos de dicho uno o más sustituyentes pueden unirse para formar un anillo condensado a dicho anillo de cicloalquileno C₅₋₇, o arileno C₆₋₁₀; preferentemente **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C₆₋₇, y arileno C₆₋₁₀, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₃₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; en el que dos de dichos uno o más sustituyentes pueden unirse para formar un cicloalquilo C₃₋₆fusionado a dicho anillo de cicloalquileno C₆₋₇, o arileno C₆₋₁₀; preferentemente **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman un ciclohexileno; opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino, por ejemplo, uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, o alquiltio C₁₋₆; en el que dos de dichos sustituyentes pueden unirse para formar un cicloalquilo C₃₋₆fusionado a dicho anillo de ciclohexileno.

- En una realización, **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman ciclohexileno, fenileno, o ciclopropileno, sustituido cada uno opcionalmente con uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; preferentemente **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman un ciclohexileno, o un fenileno, preferentemente un ciclohexileno.

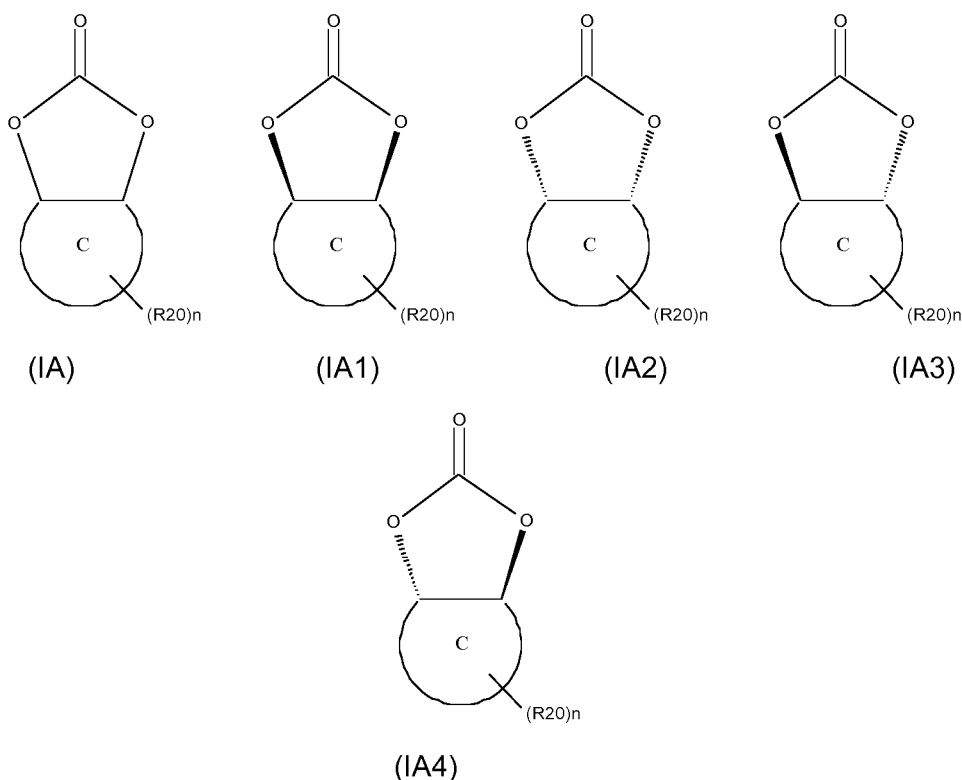
En una realización, el compuesto de fórmula (I) puede tener, preferentemente, la fórmula estructural (IA);



en la que

- 5 el anillo **C** se selecciona entre cicloalquileo C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, o arileno C₆₋₁₂; preferentemente, cicloalquenileno C₄₋₆, o arileno C₆₋₁₀; más preferentemente, cicloalquileo C₅₋₆;
- 10 cada **R²⁰** se selecciona de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; preferentemente halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₁₀; alcoxi C₁₋₁₀, o alquiltio C₁₋₆; preferentemente, alquilo C₁₋₆; más preferentemente, alquilo C₁₋₄; en el que opcionalmente dos **R²⁰** pueden unirse para formar un
- 15 anillo condensado a un anillo **C**, en el que dicho anillo formado por dos **R²⁰** puede seleccionarse entre el grupo que comprende cicloalquilo C₃₋₉, cicloalquenilo C₅₋₉, arilo C₆₋₁₂, y heterociclilo, preferentemente cicloalquilo C₅₋₆, o arilo C₆₋₁₀ y en el que dicho anillo formado por dos **R²⁰** puede estar sustituido o no sustituido por uno o más **R⁴⁰**, en el que cada **R⁴⁰** se selecciona de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; preferentemente halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₁₀; alcoxi C₁₋₁₀, o alquiltio C₁₋₆; preferentemente, alquilo C₁₋₆; más preferentemente, alquilo C₁₋₄;
- y
- n** es un número entero seleccionado entre 0, 1, 2, 3, o 4; preferentemente 0, 1, 2, o 3, preferentemente 0, 1, o 2, más preferentemente 0 o 1, aún más preferentemente 0.

- 20 En algunas realizaciones, el compuesto de fórmula (I) puede tener uno de la fórmula estructural (IA), (IA1), (IA2), (IA3), (IA4), preferentemente (IA), (IA1), (IA2), (IA3), (IA4),



en la que

el anillo **C** se selecciona entre cicloalquileno C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, o arileno C₆₋₁₂; preferentemente, cicloalquenileno C₄₋₆, o arileno C₆₋₁₀; más preferentemente, cicloalquileno C₅₋₆;

5 cada **R**²⁰ se selecciona de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carbonilo, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; preferentemente halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₁₀; alquiltio C₁₋₆, o alcoxi C₁₋₁₀, preferentemente, alquilo C₁₋₆, más preferentemente, alquilo C₁₋₄; y

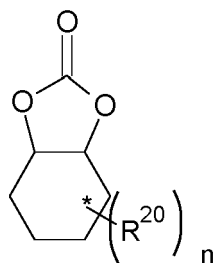
n es un número entero seleccionado entre 0, 1, 2, 3, o 4; preferentemente 0, 1, 2, o 3, preferentemente 0, 1, o 2, más preferentemente 0 o 1, aún más preferentemente 0.

10 opcionalmente dos **R**²⁰ pueden unirse para formar un anillo condensado a un anillo **C**, en el que dicho anillo formado por dos **R**²⁰ puede seleccionarse entre el grupo que comprende cicloalquilo C₃₋₉, cicloalquenilo C₅₋₉, arilo C₆₋₁₂, y heterociclilo, preferentemente, cicloalquilo C₅₋₆, o arilo C₆₋₁₀, y en el que dicho anillo formado por dos **R**²⁰ puede estar sustituido o no sustituido por uno o más **R**⁴⁰, en el que cada **R**⁴⁰ se selecciona de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carbonilo, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; preferentemente halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₁₀; alcoxi C₁₋₁₀, o alquiltio C₁₋₆; preferentemente, alquilo C₁₋₆; más preferentemente, alquilo C₁₋₄.

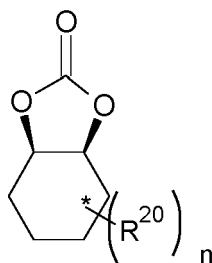
En algunas realizaciones, el compuesto de fórmula (I) puede tener uno de la fórmula estructural (IA), (IA1), (IA2), (IA3), (IA4), en el que el anillo **C**, **R**²⁰ y **n** son como se define en el presente documento anteriormente.

20 En algunas realizaciones preferidas, el compuesto de fórmula (I) puede tener uno de la fórmula estructural (IA), (IA1), (IA2), (IA3), (IA4), en el que el anillo **C** se selecciona entre preferentemente cicloalquileno C₄₋₆, o arileno C₆₋₁₀; preferentemente cicloalquileno C₅₋₆; y cada **R**²⁰ se selecciona de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carbonilo, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; preferentemente halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₁₀; alquiltio C₁₋₆, o alcoxi C₁₋₁₀, preferentemente, alquilo C₁₋₆, más preferentemente, alquilo C₁₋₄; y **n** es un número entero seleccionado entre 25 0, 1, 2, 3, o 4; preferentemente 0, 1, 2, o 3, preferentemente 0, 1, o 2, más preferentemente 0 o 1, aún más preferentemente 0.

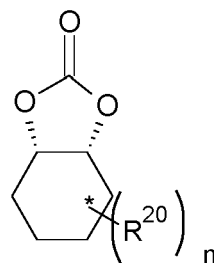
En algunas realizaciones, el compuesto de fórmula (I) se puede seleccionar entre los siguientes compuestos de fórmula (IAa), (IA1a), (IA2a) cuando **n** no es 0, (IA3a), (IA4a),



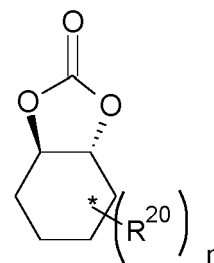
(IAa)



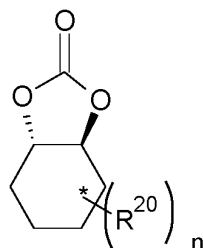
(IA1a)



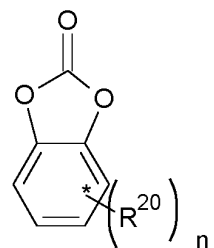
(IA2a)



(IA3a)



(IA4a)



(IC)

30 en el que **R**²⁰ se selecciona entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carbonilo, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; preferentemente halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆; más preferentemente halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, alquiltio C₁₋₆; y

35 **n** es un número entero seleccionado entre 0, 1, 2, 3, o 4; preferentemente 0, 1, 2, o 3, preferentemente 0, 1, o 2, más preferentemente 0 o 1, aún más preferentemente 0.

opcionalmente dos **R**²⁰ pueden unirse para formar un anillo condensado a un anillo **C**, en el que dicho anillo formado por dos **R**²⁰ puede seleccionarse entre el grupo que comprende cicloalquilo C₃₋₉, cicloalquenilo C₅₋₉, arilo C₆₋₁₂, y

heterociclilo, preferentemente, cicloalquilo C₅₋₆, o arilo C₆₋₁₀, y en el que dicho anillo formado por dos R²⁰ puede estar sustituido o no sustituido por uno o más R⁴⁰, en el que cada R⁴⁰ se selecciona de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆ carbonilo, alquil C₁₋₆ carbonilo, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆ amino; preferentemente halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₁₀; alcoxi C₁₋₁₀, o alquiltio C₁₋₆; preferentemente, alquilo C₁₋₆; más preferentemente, alquilo C₁₋₄.

En algunas realizaciones, el compuesto de fórmula (I) se puede seleccionar entre los siguientes compuestos de fórmula (IAa), (IA1a), (IA2a), (IA3a), (IA4a), (IC), en el que R²⁰ y n son como se define en el presente documento anteriormente.

En algunas realizaciones, la polimerización de la presente invención puede producirse con el mismo compuesto de fórmula (I), o con dos o más compuestos de fórmula (I) que difieren en la fórmula estructural, en cuyo caso tiene lugar una copolimerización. En algunas realizaciones, la polimerización de la presente invención puede producirse con dos o más de los mismos compuestos de fórmula (I) que difieren solo en la estereoquímica.

En algunas realizaciones, la copolimerización de la presente invención puede producirse con el mismo compuesto de fórmula (I) y uno o más ésteres cíclicos. En algunas realizaciones, la copolimerización de la presente invención puede producirse con dos o más compuestos de fórmula (I) que difieren en la fórmula estructural, o que difieren en la estereoquímica, y uno o más ésteres cíclicos.

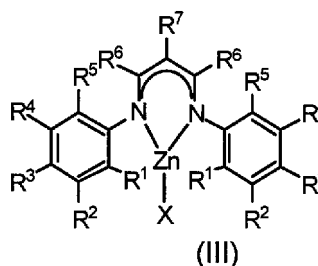
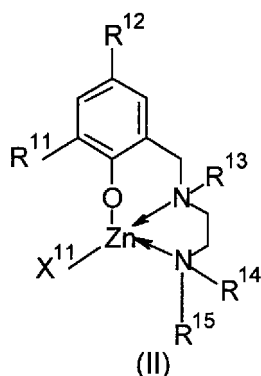
En algunas realizaciones adicionales, la copolimerización de la presente invención puede producirse con el mismo compuesto de fórmula (I) y dos o más ésteres cíclicos diferentes.

Como se usa en el presente documento, las expresiones "ésteres cíclicos" se refieren a monoésteres cíclicos, diésteres cíclicos, triésteres cíclicos. Se prefieren los monoésteres cíclicos conocidos también como lactonas y carbonatos cíclicos, y los diésteres cíclicos conocidos también como glicólidos y láctidos. En una realización, el éster cíclico se selecciona entre el grupo que comprende lactonas, carbonatos cíclicos, glicólidos y láctidos, cada grupo puede estar sustituido o no sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre alquilo C₁₋₆, y alcoxi C₁₋₆. En una realización, el éster cíclico se selecciona entre el grupo que comprende lactonas, glicólidos y láctidos.

Los ejemplos no limitantes de ésteres cíclicos adecuados se pueden seleccionar entre el grupo que comprende láctido, carbonato de trimetileno, glicólido, β-butirolactona, δ-valerolactona, γ-butirolactona, γ-valerolactona, 4-metildihidro-2(3H)-furanona, alfa-metil-gamma-butirolactona, ε-caprolactona, 1,3-dioxolan-2-ona, carbonato de propileno, 4-metil-1,3-dioxan-2-ona, 1,3-doxepan-2-ona, 5-C₁₋₄alcoxi-1,3-dioxan-2-ona; y una mezcla de los mismos; cada grupo puede estar sustituido o no sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre alquilo C₁₋₆ y alcoxi C₁₋₆. Por ejemplo, dichos ésteres cíclicos se puede seleccionar entre el grupo que comprende láctido, carbonato de trimetileno, glicólido, β-butirolactona, δ-valerolactona, γ-butirolactona, γ-valerolactona, 4-metildihidro-2(3H)-furanona, alfa-metil-gamma-butirolactona, ε-caprolactona, 4-metil-1,3-dioxan-2-ona, 1,3-doxepan-2-ona, y una mezcla de los mismos. Por ejemplo, dichos ésteres cíclicos se puede seleccionar entre el grupo que comprende láctido, carbonato de trimetileno, glicólido, β-butirolactona, δ-valerolactona, γ-butirolactona, γ-valerolactona, 4-metildihidro-2(3H)-furanona, alfa-metil-gamma-butirolactona, ε-caprolactona, y una mezcla de los mismos. Preferentemente dichos ésteres cíclicos se pueden seleccionar entre el grupo que comprende láctido, glicólido, β-butirolactona, δ-valerolactona, γ-butirolactona, γ-valerolactona, 4-metildihidro-2(3H)-furanona, alfa-metil-gamma-butirolactona, ε-caprolactona, y una mezcla de los mismos. En algunas realizaciones, dicho éster cíclico es un láctido, tal como L-láctido (S,S-láctido), D-láctido (R,R-láctido), o meso-(S,R)-láctido. En algunas realizaciones, dicho éster cíclico es un carbonato cíclico, tal como carbonato de trimetileno.

El catalizador empleado para este procedimiento puede tener la fórmula general M¹(Y¹, Y², ... Y^p)_q, en la que M¹ es un metal seleccionado entre el grupo que comprende los elementos de las columnas 3 a 12 de la tabla periódica de los elementos, así como los elementos Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Ca, Mg y Bi; mientras que Y¹, Y², ... Y^p son cada uno de ellos sustituyentes seleccionados entre el grupo que comprende alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, arilo que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, ariloxi que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, y otro óxido, carboxilato, y grupos haluro, así como elementos del grupo 15 y/o 16 de la tabla periódica; p y q son números enteros de 1 a 6. Como ejemplos de catalizadores adecuados, los inventores pueden mencionar especialmente los catalizadores de Al, Sn, Ti, Zr, Zn, y Bi; preferentemente un alcóxido o un carboxilato y más preferentemente Sn(Oct)₂, Al(OiPr)₃, Ti(OiPr)₄, Ti(2-etilhexanoato)₄, Ti(2-etilhexilóxido)₄, Zr(OiPr)₄, Bi(neodecanoato)₃, (2,4-di-terc-butil-6-(((2-(dimetilamino)etil)(metil)amino)metil)fenoxi)(etoxi)cinc, o Zn(lactato)₂.

En una realización, el catalizador es un catalizador organometálico de fórmula (II) o (III),



en la que

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , y R^7 se seleccionan cada uno de forma independiente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_{1-12} opcionalmente sustituido, y un grupo funcional inerte (por ejemplo, -CN), y en el que dos o más de dichos grupos pueden unirse juntos para formar uno o más anillos; preferentemente R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , y R^7 se seleccionan cada uno de forma independiente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_{1-6} opcionalmente sustituido, y un grupo funcional inerte (por ejemplo, -CN), y en el que dos o más de dichos grupos pueden unirse juntos para formar uno o más anillos; preferentemente R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , y R^7 se seleccionan cada uno de forma independiente entre el grupo que consiste en hidrógeno, u opcionalmente alquilo C_{1-6} opcionalmente sustituido; preferentemente R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , y R^7 se seleccionan cada uno de forma independiente entre el grupo que consiste en hidrógeno, u opcionalmente alquilo C_{1-4} opcionalmente sustituido; preferentemente R^2 , R^3 , R^4 y R^7 son cada uno, de forma independiente H, y R^1 , R^5 , y R^6 , son cada uno, de forma independiente, alquilo C_{1-6} ;

X es $-N(SiR^{27})_2$, alquilo C_{1-12} , alcoxi C_{1-12} , $-NR^9R^{10}$ o $-BH_4$; preferentemente X es $-N(SiR^{27})_2$, alquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , o $-NR^9R^{10}$; preferentemente X es $-N(SiR^{27})_2$, alquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-3} , o $-NR^9R^{10}$; preferentemente X es $-N(SiR^{27})_2$;

cada R^{27} se selecciona de forma independiente entre hidrógeno y alquilo C_{1-6} ;

cada R^9 y R^{10} se selecciona de forma independiente entre hidrógeno y alquilo C_{1-6} ;

R^{11} y R^{12} son cada uno de forma independiente alquilo C_{1-6} ; preferentemente, R^{11} y R^{12} son cada uno de forma independiente alquilo C_{1-4} ; por ejemplo, R^{11} y R^{12} pueden seleccionarse cada uno de forma independiente entre el grupo que consiste en metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, 2-metil-etilo, *n*-butilo, *i*-butilo y *t*-butilo; preferentemente, R^{11} y R^{12} se pueden seleccionar cada uno de forma independiente entre el grupo que consiste en metilo, etilo, *i*-propilo y *t*-butilo; por ejemplo R^{11} y R^{12} se pueden seleccionar cada uno de forma independiente entre *i*-propilo o *t*-butilo; preferentemente, R^{11} y R^{12} son *t*-butilo; R^{13} , R^{14} , y R^{15} son cada uno de forma independiente alquilo C_{1-6} ; preferentemente, R^{13} , R^{14} y R^{15} son cada uno de forma independiente alquilo C_{1-6} ; preferentemente R^{13} , R^{14} y R^{15} son cada uno de forma independiente alquilo C_{1-4} , por ejemplo, R^{13} , R^{14} y R^{15} pueden seleccionarse cada uno de forma independiente entre el grupo que consiste en metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, 2-metil-etilo, *n*-butilo, *i*-butilo y *t*-butilo; por ejemplo, R^{13} , R^{14} y R^{15} pueden seleccionarse cada uno de forma independiente entre el grupo que consiste en metilo, etilo, *i*-propilo y *t*-butilo; por ejemplo, R^{13} , R^{14} y R^{15} se seleccionan cada uno de forma independiente entre metilo o etilo; preferentemente, R^{13} , R^{14} y R^{15} son cada uno de forma independiente metilo; o

R^{13} y R^{14} se unen covalentemente entre sí y son cada uno un metileno y R^{15} es alquilo C_{1-10} ; preferentemente R^{15} es alquilo C_{1-6} ; preferentemente, R^{15} es alquilo C_{1-4} ; por ejemplo R^{15} se pueden seleccionar entre el grupo que consiste en metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, 2-metil-etilo, *n*-butilo, *i*-butilo y *t*-butilo; por ejemplo R^{15} se pueden seleccionar entre el grupo que consiste en metilo, etilo, *i*-propilo y *t*-butilo; por ejemplo R^{15} se pueden seleccionar entre metilo o etilo; por ejemplo R^{15} puede ser metilo;

X^{11} se selecciona entre alquilo C_{1-6} , $-OR^{16}$, y $-N(SiR^{17})_2$;

R^{16} es alquilo C_{1-10} ; y

cada R^{17} se selecciona de forma independiente entre hidrógeno y alquilo C_{1-6} ;

preferentemente, X^{11} se selecciona entre alquilo C_{1-6} , $-OR^{16}$, o $-N(SiR^{17})_2$, R^{16} es alquilo C_{1-6} , y cada R^{17} se selecciona de forma independiente entre hidrógeno y alquilo C_{1-6} ; preferentemente, X^{11} se selecciona entre alquilo C_{1-4} , $-OR^{16}$, o $-N(SiR^{17})_2$, R^{16} es alquilo C_{1-4} , y cada R^{17} es, de forma independiente hidrógeno o alquilo C_{1-4} ; por ejemplo X^{11} se puede seleccionar entre el grupo que consiste en metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, 2-metil-etilo, *n*-butilo, *i*-butilo y *t*-butilo, u $-OR^{16}$, o $-N(SiR^{17})_2$, R^{16} se puede seleccionar entre el grupo que consiste en metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, 2-metil-etilo, *n*-butilo, *i*-butilo y *t*-butilo, y cada R^{17} se puede seleccionar de forma independiente entre el grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, 2-metil-etilo, *n*-butilo, *i*-butilo y *t*-butilo; preferentemente, X^{11} se puede seleccionar entre el grupo que consiste en metilo, etilo, *i*-propilo y *n*-butilo, u $-OR^{16}$, R^{16} se puede seleccionar entre el grupo que consiste en metilo, etilo, *i*-propilo y *t*-butilo; preferentemente, X^{11} se puede seleccionar entre $-OR^{16}$, R^{16} se puede seleccionar entre el grupo que consiste en metilo, etilo, *i*-propilo y *t*-butilo; preferentemente, X^{11} puede ser $-OR^{16}$, y R^{16} es etilo.

En la presente descripción, un grupo funcional inerte se define como un grupo que contiene uno o varios

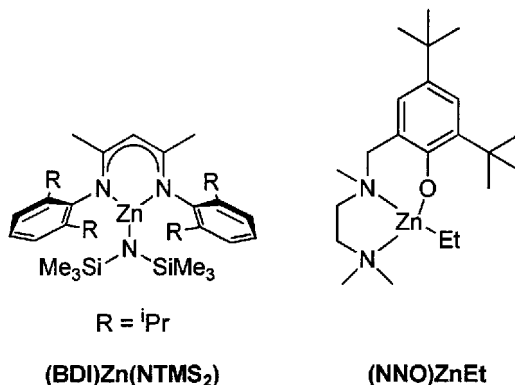
heteroátomos seleccionados entre O, N, S o halógeno, que no es(son) reactivo(s) en el sistema de polimerización ni como especie(s) iniciadora(s) ni como agente(s) de transferencia de cadena(s).

En una realización, R^{11} y R^{12} son cada uno de forma independiente alquilo C_{1-6} , preferentemente, alquilo C_{1-4} .

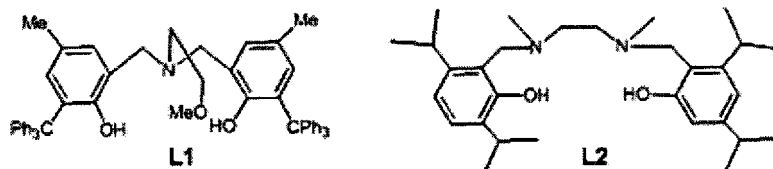
En una realización, R^{13} , R^{14} y R^{15} son cada uno de forma independiente alquilo C_{1-6} , preferentemente, alquilo C_{1-4} .

- 5 En una realización, X^{11} se selecciona entre alquilo C_{1-6} , $-OR^{16}$, o $-N(SiR^{17}_3)_2$, R^{16} es alquilo C_{1-6} , y cada R^{17} se selecciona de forma independiente entre hidrógeno y alquilo C_{1-4} .

En una realización, el catalizador se selecciona entre $[(NNO)ZnEt]$, $[BDI]Zn(N(SiMe_3)_2)$, $[BDI]Zn(Et)$, y $\{[BDI]Zn(OR^{30})_2\}$, en el que R^{30} es alquilo C_{1-6} ; preferentemente, el catalizador es $[(NNO)ZnEt]$.



- 10 El catalizador adecuado incluye también amidas metálicas tales como bis(trimetilsilil)amidas tales como $Y[N(SiMe_3)_2]_3$; $[Y] + L1$; e $[Y] + L2$, en el que **L1** corresponde al ligando tetradentado representado gráficamente a continuación y **L2** corresponde al ligando tetradentado representado gráficamente a continuación



- 15 En una realización, el catalizador se selecciona entre complejos de fórmulas $M(OSO_2CF_3)_m$, $M(N(OSO_2CF_3)_2)_m$, $M(R^{21}C(O)CR^{23}_2C(O)R^{23})_m$, y $(R^{24}CO_2)_mM$, en el que **M** es un metal del Grupo 2, 3, incluyendo la serie de los lantánidos, o el Grupo 12, 13, 15, en el que cada uno de R^{23} es independientemente un alquilo C_{1-12} opcionalmente sustituido, en el que cada R^{24} es independientemente un alquilo C_{1-12} perfluorado o un arilo, y en el que *m* es la valencia de **M**.

- 20 En una realización, todos los R^{23} son iguales y se seleccionan entre CH_3 y CF_3 , o R^{24} se selecciona entre $(C_6F_5)_p$, $(CF_3)_p$, y $CF_3(CF_2)_p$, en el que *p* es un número entero que varía entre 1 y 6.

En una realización, el catalizador es una sal metálica de un ácido de Lewis seleccionada entre $Al(OTf)_3$, $Al(NTf_2)_3$, $Mg(OTf)_2$, $Ca(OTf)_2$, $Zn(OTf)_2$, $Sc(OTf)_3$, $Bi(OTf)_3$, $Fe(acac)_3$, $Al(OCOCF_3)_3$, $Al(hfacac)_3$, $Zn(OCOCF_3)_2$, $Zn(BF_4)_2$, $Zn(acac)_2$, $Zn(hfacac)_2$, y $Zr(acac)_4$.

- 25 Los ejemplos no limitantes de catalizadores adecuados, incluyen un catalizador seleccionado entre el grupo que comprende bases de fosfaceno dimérico, o aminas o guanidinas, ácidos orgánicos, esparteína, derivados de tiourea-amino, carbenos N-heterocíclicos, 4-(dialquilamino)piridinas, amidinas, fosfinas basadas en fósforo, derivados de fosfacenio y fosfacenos, ácidos de Bronsted fuertes y débiles, como se describe en M Fèvre, J Vignolle, Y Gnanou, y D Taton, Organocatalyzed RingOpening Polymerizations, 2012 Elsevier B.V.; y en Chem. Soc. Rev., 2013, 42, 2142.

- 30 En una realización, el catalizador se puede seleccionar entre 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 4-dimetilaminopiridina (DMAP), 1,5,7-triazobicyclo-[4,4,0]dec-5-eno (TBD), y *tert*-butilimino-1,3-dimetilperhidro-1,3,2-diazafosfina (BEMP); $Y[N(SiMe_3)_2]_3$; $[Y] + L1$; o $[Y] + L2$; preferentemente TBD, BEMP; $Y[N(SiMe_3)_2]_3$; $[Y] + L1$; o $[Y] + L2$; preferentemente TBD, BEMP.

En una realización, el procedimiento se lleva a cabo en presencia de un compuesto de fórmula (IV),

- 35 R^8-OH (IV)

5 en la que R^8 se selecciona entre el grupo que consiste en alquilo C_{1-20} , arilo C_{3-30} , y aril C_{6-30} alquilo C_{1-20} opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, hidroxilo y alquilo C_{1-6} . Preferentemente, R^8 se selecciona entre alquilo C_{3-12} , arilo C_{6-10} y aril C_{6-10} alquilo C_{3-12} ,
 10 opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes, cada uno independientemente seleccionado del grupo que consiste en halógeno, hidroxilo, y alquilo C_{1-6} ; preferentemente, R^8 se selecciona entre alquilo C_{3-12} , arilo C_{6-10} y aril C_{6-10} alquilo C_{3-12} , opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes, cada uno independientemente seleccionado del grupo que consiste en halógeno, hidroxilo y alquilo C_{1-4} . El alcohol puede proceder de biomasa tal como por ejemplo glicerol o 1,3-propanodiol o cualquier otro alcohol basado en azúcar tal como por ejemplo eritritol. El alcohol se puede usar solo o en combinación con otro alcohol.

En una realización, el compuesto de fórmula (IV) se selecciona entre comprendiendo 1-octanol, isopropanol, 1,3-propanodiol, trimetilolpropano, 2-butanol, 3-buten-2-ol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, alcohol bencílico, 4-bromofenol, 1,4-bencenodimetanol y alcohol (4-trifluorometil)bencílico; preferentemente, dicho compuesto de fórmula (IV) se selecciona entre 1-octanol, isopropanol y 1,4-butanodiol.

15 En una realización, la relación molar del compuesto de fórmula (IV) frente al catalizador es de al menos 0. Por ejemplo, la relación molar del coiniador de la polimerización (compuesto de fórmula (IV)) al catalizador puede ser de entre aproximadamente 0 a aproximadamente 1000, por ejemplo, de entre aproximadamente 1 a aproximadamente 1000, por ejemplo, de entre aproximadamente 1 a aproximadamente 100, por ejemplo, de entre aproximadamente 1 a aproximadamente 5.

20 En algunas realizaciones, el presente procedimiento permite personalizar el peso molecular del policarbonato adaptando la relación molar del compuesto de fórmula (IV) frente al catalizador.

En una realización, el procedimiento se lleva a cabo en presencia o ausencia (en volumen) de disolvente. En una realización, el procedimiento se lleva a cabo en presencia de disolvente. En una realización preferente, el disolvente se selecciona entre un hidrocarburo alifático o aromático, un éter, un disolvente halogenado, y un alquil C_{1-6} carbonato. En otra realización, el presente procedimiento se lleva a cabo en volumen.

25 el procedimiento se puede llevar a cabo con o sin disolvente, o se puede llevar a cabo en una cantidad mínima de disolvente. En una realización, dicha cantidad mínima de disolvente puede ser el disolvente necesario para disolver el catalizador. El disolvente puede ser un hidrocarburo aromático o alifático, un éter, o un disolvente halogenado tal como un disolvente clorado.

30 En una realización, el disolvente se selecciona entre un alcano tal como hexano o heptano; un hidrocarburo aromático tal como tolueno; un éter tal como tetrahidrofurano (THF); y un disolvente clorado tal como diclorometano; un alquil C_{1-6} carbonato tal como dimetil carbonato; preferentemente, el disolvente es un hidrocarburo aromático, tal como tolueno.

35 En una realización, el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de al menos 20 °C. En algunas realizaciones, el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de como máximo de 150 °C. por ejemplo, el procedimiento se puede llevar a cabo, preferentemente a una temperatura de al menos 20 °C y como máximo de 150 °C, por ejemplo, el procedimiento se puede llevar a cabo, preferentemente a una temperatura de al menos 40 °C y como máximo de 120 °C, por ejemplo, al menos 50 °C y como máximo de 100 °C, por ejemplo, a una temperatura de al menos 50 °C y como máximo de 90 °C, por ejemplo, a una temperatura de entre 50 °C y 85 °C, por ejemplo, a una temperatura de entre 55 °C y 85 °C.

40 En una realización, la relación de los compuestos de fórmula (I) del catalizador al compuesto de fórmula (IV) puede ser de 25:1:0 a 5000:1:0, de 25:1:1 a 5000:1:50. En una realización, la relación del éster cíclico de los compuestos de fórmula (I) al catalizador del compuesto de fórmula (IV) puede ser, por ejemplo 100:100:1:1.

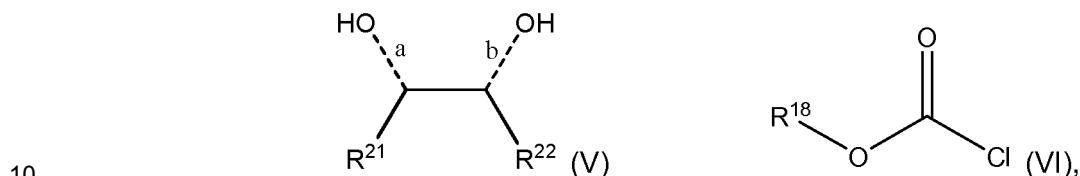
45 En algunas realizaciones, el procedimiento puede llevarse a cabo con un compuesto sin purificar de fórmula (I) opcionalmente, con un monómero de éster cíclico sin purificar. El procedimiento puede también llevarse a cabo con el (co)polímero resultante cristalizándose una o más veces en disolvente y secándose al vacío antes del uso. El disolvente utilizado durante la cristalización puede ser igual o diferente del disolvente utilizado durante el procedimiento de polimerización.

50 En una realización, el procedimiento puede llevarse a cabo poniendo en contacto dicho compuesto de fórmula (I) opcionalmente con el monómero de éster cíclico con el catalizador, y, opcionalmente, un coiniador, en un reactor equipado con un agitador, por ejemplo, un agitador de alta viscosidad.

55 En una realización, el procedimiento puede llevarse a cabo poniendo en contacto el compuesto de fórmula (I), el catalizador, opcionalmente, el éster cíclico, y opcionalmente, el coiniador, opcionalmente en presencia de un disolvente. En algunas realizaciones, el procedimiento se puede llevar a cabo poniendo en contacto el catalizador, y el coiniador, y posteriormente añadiendo el compuesto de fórmula (I), opcionalmente el éster cíclico, opcionalmente en presencia de un disolvente.

En una realización, el procedimiento puede llevarse a cabo poniendo en contacto el compuesto de fórmula (I), opcionalmente el éster cíclico, el catalizador, y opcionalmente el coinizador, en atmósfera inerte, por ejemplo, en presencia de argón o nitrógeno.

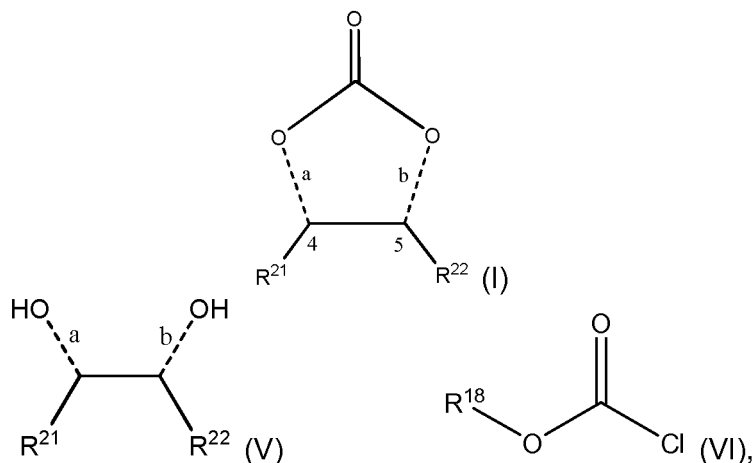
- 5 La presente invención abarca también un procedimiento para la síntesis de un compuesto de fórmula (I), como se ha definido en una cualquiera de las realizaciones en el presente documento, un estereoisómero o racemato del mismo, que comprende la etapa de poner en contacto un compuesto de fórmula (V), un estereoisómero o racemato del mismo; con al menos un reactivo seleccionado entre el grupo que comprende un cloroformiato de alquilo o cicloalquilo de fórmula (VI); una urea; un fosgeno o derivado/sustituto de fosgeno, por ejemplo, trifosgeno; un carbonato cíclico; y un dióxido de carbono;



en el que

- R^{18} es alquilo C_{1-6} o cicloalquilo C_{3-6} ; y cada R^{21} , R^{22} , y los enlaces punteados "a" y "b" son, seleccionan de forma independiente, como se define en una cualquiera de las realizaciones en el presente documento. En algunas realizaciones, R^{18} es alquilo C_{1-6} ; y R^{21} y R^{22} tomados junto con los átomos a los cuales se unen forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C_{3-9} , cicloalquenileno C_{5-9} , y arileno C_{6-12} , estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C_{1-6} , haloalquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , haloalcoxi C_{1-6} , arilo C_{6-12} , alquiltio C_{1-6} , carboxilo, alcoxi C_{1-6} carbonilo, alquil C_{1-6} carbonilo, amino; o mono- o dialquil- C_{1-6} amino; preferentemente R^{21} y R^{22} tomados junto con los átomos de carbono a los cuales se unen forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C_{5-6} , y arileno C_{6-10} , estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C_{1-6} , haloalquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , haloalcoxi C_{1-6} , arilo C_{6-12} , alquiltio C_{1-6} , carboxilo, alcoxi C_{1-6} carbonilo, alquil C_{1-6} carbonilo, amino; o mono- o dialquil- C_{1-6} amino; preferentemente R^{21} y R^{22} tomados junto con los átomos de carbono a los cuales se unen forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C_{5-6} , y fenileno, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C_{1-6} , haloalquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , haloalcoxi C_{1-6} , arilo C_{6-12} , alquiltio C_{1-6} , carboxilo, alcoxi C_{1-6} carbonilo, alquil C_{1-6} carbonilo, amino; o mono- o dialquil- C_{1-6} amino; preferentemente R^{21} y R^{22} tomados junto con los átomos de carbono a los cuales se unen forman un cicloalquileno C_{5-6} , preferentemente un ciclohexileno; opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C_{1-6} , haloalquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , haloalcoxi C_{1-6} , arilo C_{6-12} , alquiltio C_{1-6} , carboxilo, alcoxi C_{1-6} carbonilo, alquil C_{1-6} carbonilo, amino; o mono- o dialquil- C_{1-6} amino; por ejemplo, uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , o alquiltio C_{1-6} .

- 35 Preferentemente, la presente invención proporciona un procedimiento para la síntesis de un compuesto de fórmula (I), un estereoisómero o un racemato del mismo, que comprende la etapa de poner en contacto un compuesto de fórmula (V), un estereoisómero o racemato del mismo; con al menos un reactivo seleccionado entre el grupo que consiste en un cloroformiato de alquilo o cicloalquilo de fórmula (VI); una urea; un fosgeno o derivado del mismo; un carbonato cíclico; y dióxido de carbono;



en el que

cada enlace punteado "a" y "b" representa de forma independiente un enlace sólido, un enlace en forma de cuña, o un enlace en forma de cuña de trazo discontinuo;

5 **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman un anillo seleccionado entre cicloalquileo C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, y arileno C₆₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino, **R¹⁸** es alquilo C₁₋₆, o cicloalquilo C₃₋₆, preferentemente, alquilo C₁₋₆.

10 En algunas realizaciones preferidas, **R¹⁸** es alquilo C₁₋₄; y **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono a los cuales se unen forman un anillo seleccionado entre cicloalquileo C₃₋₉, y arileno C₆₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; preferentemente **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono a los cuales se unen forman un anillo seleccionado entre cicloalquileo C₅₋₆, y arileno C₆₋₁₀, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₃₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; preferentemente **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono a los cuales se unen forman un anillo seleccionado entre cicloalquileo C₅₋₆, y fenileno, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; preferentemente **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono a los cuales se unen forman un cicloalquileo C₄₋₆, preferentemente un ciclohexileno; opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; por ejemplo, uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, o alquiltio C₁₋₆.

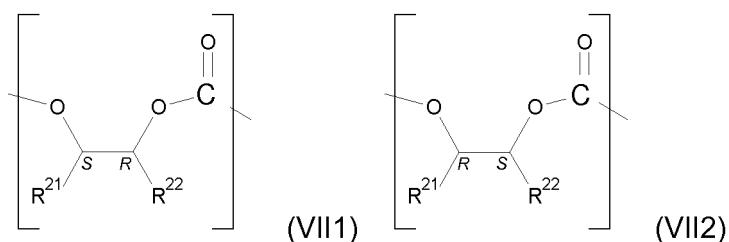
30 En una realización, dicho compuesto de fórmula (VI) es un cloroformiato de alquilo C₁₋₆, tal como cloroformiato de etilo.

En una realización, la reacción se puede llevar a cabo en presencia de una base adecuada tal como trialkilamina, por ejemplo, trietilamina.

En una realización, la reacción se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente adecuado tal como tetrahidrofurano, dietil éter u otros éteres.

35 la composición puede llevarse a cabo a una temperatura comprendida entre 0 °C a 60 °C, por ejemplo, a temperatura ambiente.

La presente invención abarca también un policarbonato o copolímero del mismo que comprende una unidad recurrente de fórmula (VII1) y/o (VII2),

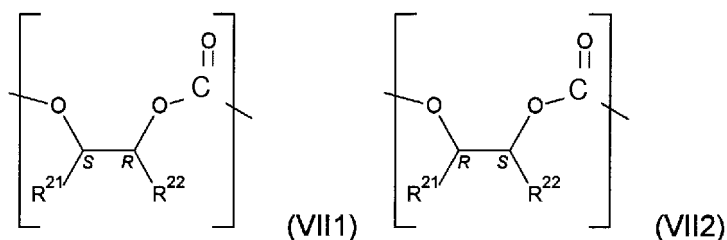


40 en la que

R²¹ y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 a los cuales se unen forman un anillo seleccionado entre cicloalquileo C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, y arileno C₆₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino.

45 En algunas realizaciones, **R²¹** y **R²²** se seleccionan cada uno de forma independiente entre alquilo C₁₋₆, cicloalquilo C₃₋₆, y arilo C₆₋₁₀; preferentemente, alquilo C₁₋₆, o cicloalquilo C₃₋₆; más preferentemente, alquilo C₁₋₆; aún más preferentemente, alquilo C₁₋₄; por ejemplo **R²¹** y **R²²** son cada uno, de forma independiente, metilo, etilo o propilo; preferentemente **R²¹** es metilo y **R²²** es metilo.

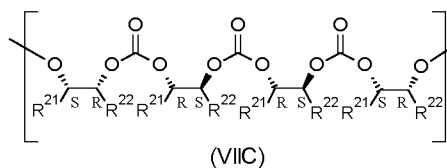
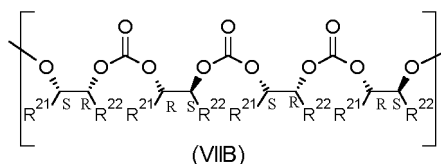
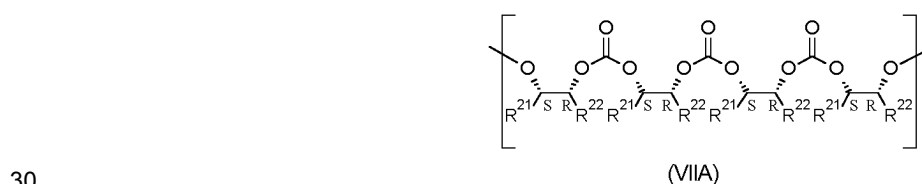
Preferentemente, la presente invención abarca también un policarbonato o copolímero del mismo que comprende una unidad recurrente de fórmula (VII1) y/o (VII2), en la que



5 **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono a los cuales se unen forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, y arileno C₆₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino.

10 En algunas realizaciones, **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono a los cuales se unen forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, y arileno C₆₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₃₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; preferentemente **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono a los cuales se unen forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C₃₋₉, y arileno C₆₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₃₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; preferentemente **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono a los cuales se unen forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C₃₋₆, y arileno C₆₋₁₀, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; preferentemente **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono a los cuales se unen forman un cicloalquileno C₃₋₆, preferentemente un cicloalquileno C₄₋₆, preferentemente un cicloalquileno C₅₋₆, preferentemente un ciclohexileno; opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; por ejemplo, uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, o alquiltio C₁₋₆.

En algunas realizaciones, dicho policarbonato o copolímero del mismo comprende unidades recurrentes representadas cada una de forma independiente por la siguiente fórmula (VIIA) o (VIIB) o (VIIC);



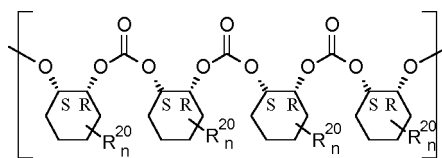
en la que **R²¹** y **R²²** tienen el mismo significado que el que se ha definido en una cualquiera de las realizaciones en el presente documento. En algunas realizaciones;

35 **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman un anillo seleccionado

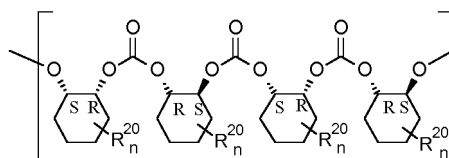
entre cicloalquileo C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, y arileno C₆₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; preferentemente **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman un anillo seleccionado entre cicloalquileo C₃₋₉, y arileno C₆₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; preferentemente **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman un anillo seleccionado entre cicloalquileo C₃₋₆, y arileno C₆₋₁₀, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; preferentemente **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman cicloalquileo C₃₋₆, opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; por ejemplo, uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, o alquiltio C₁₋₆.

En una realización preferente, **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman un ciclohexileno opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino.

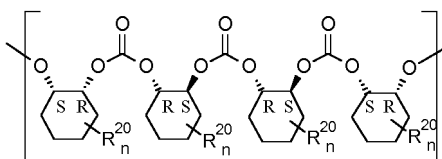
En algunas realizaciones, dicho policarbonato o copolímero del mismo comprende unidades recurrentes representadas cada una de forma independiente por la siguiente fórmula (VIIA1) o (VIIB1) o (VIIC1);



(VIIA1)



(VIIB1)

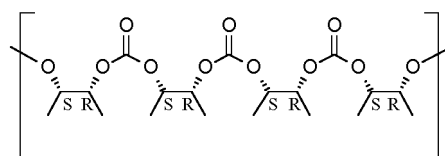


(VIIC1)

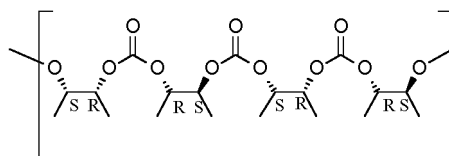
en la que **R²⁰** se selecciona entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; preferentemente halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆; más preferentemente halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, alquiltio C₁₋₆; y

n es un número entero seleccionado entre 0, 1, 2, 3, o 4; preferentemente 0, 1, 2, o 3, preferentemente 0, 1, o 2, más preferentemente 0 o 1, aún más preferentemente 0.

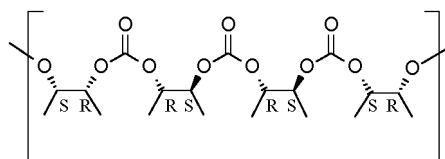
En algunas realizaciones, dicho policarbonato o copolímero del mismo comprende unidades recurrentes representadas cada una de forma independiente por la siguiente fórmula (VIIA2) o (VIIB2) o (VIIC2);



(VIIA2)

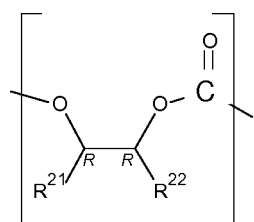


(VIIB2)

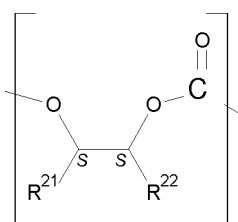


(VIIC2)

la presente invención abarca también un policarbonato o copolímero del mismo que comprende unidad recurrente de fórmula (VII3) y/o (VII4),



(VII3)



(VII4)

5

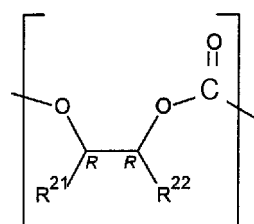
en la que

10

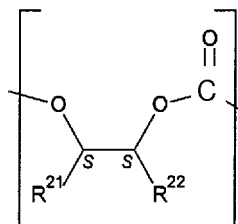
15

R²¹ y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 a los cuales se unen forman un anillo seleccionado entre cicloalquileo C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, y arileno C₆₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; y en el que dicho policarbonato o copolímero del mismo se caracteriza por un espectro RMN ¹³C que comprende solo una señal presente en las áreas que varían de δ 150 a 155 ppm. En una realización, dicho policarbonato o copolímero del mismo comprende también menos de un 2% de monómero que tiene al menos un centro quiral de una configuración inversa en comparación con la del monómero enantioméricamente puro. Este porcentaje puede medirse tras la hidrólisis del polímero, mediante cromatografía quiral del diol vecinal resultante de la hidrólisis.

Preferentemente, la presente invención abarca también un policarbonato o copolímero del mismo que comprende unidades recurrentes de fórmula (VII3) o de fórmula (VII4),



(VII3)



(VII4)

20

en la que

R²¹ y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 a los cuales se unen forman un anillo seleccionado entre cicloalquileo C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, y arileno C₃₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆,

haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquilitio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carbonilo, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; y

en el que dicho policarbonato o copolímero del mismo se caracteriza por un espectro RMN ¹³C{¹H} que comprende solo una señal presente en las áreas que varían de δ 150 a 155 ppm, caracterizado preferentemente por un espectro RMN ¹³C{¹H} de alta resolución (100 MHz o mayor) que comprende una única resonancia aguda presente en las áreas del carbonilo que varía de δ 150 a 155 ppm. En una realización, dicho policarbonato o copolímero del mismo comprende también menos de un 2% de monómero que tiene al menos un centro quiral de una configuración inversa en comparación con la del monómero enantioméricamente puro. Este porcentaje puede medirse tras la hidrólisis del polímero, mediante cromatografía quiral del diol vecinal resultante de la hidrólisis.

Se puede llevar a cabo la hidrólisis del policarbonato como se describe por Nozaki y col.(Nozaki, K.; Nakano, K.; Hiyama, T. J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 11008-11009). Se describe en el presente documento un ejemplo de protocolo en el que, un matraz de fondo redondo se cargó con PCHC (50 mg), tetrahidrofurano (5 ml), metanol (1 ml) y NaOH en H₂O (2 M, 10 ml). Se agitó la mezcla resultante a temperatura ambiente durante 24 h. A continuación, se neutralizó con una solución acuosa de HCl (1 M), y se concentró a 4 ml mediante evaporación. A continuación se extrajo la solución con acetato de etilo (4x5 ml). Las fases orgánicas combinadas se secaron con MgSO₄ y se concentraron mediante evaporación. La purificación adicional del producto bruto mediante cromatografía en columna de gel de sílice (acetato de etilo como un eluyente) proporcionó (1R,2R)-ciclohexano-1,2-diol.

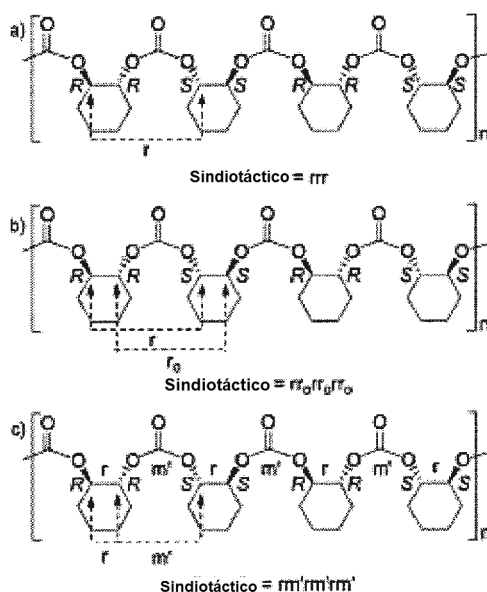
En el Esquema 1 a continuación, se proporciona una clasificación de poli(carbonato de ciclohexileno) de acuerdo con la estereoquímica relativa del átomo de carbono por el cual la cadena principal se introduce en la unidad de ciclohexileno (a), el átomo por el cual la cadena principal se introduce y deja la unidad de ciclohexileno (b) y los átomos de carbono adyacentes (c).

El término "díada" se refiere a dos unidades estructurales adyacentes en una molécula de polímero. Si la díada consiste en dos unidades orientadas idénticamente, la díada se denomina una mesodíada [m] que refleja características similares como un mesocompuesto. Si la díada consiste en unidades orientadas de forma opuesta, la díada se denomina una díada racémica [r] como en un compuesto racémico.

La expresión "tríada isotáctica [mm]" se refiere a dos mesodíadas adyacentes. La expresión "tríada sindiotáctica [rr]" se refiere a dos díadas racémicas adyacentes. La expresión "tríada heterotáctica [rm]" está compuesta de una mesodíada adyacente a una díada racémica.

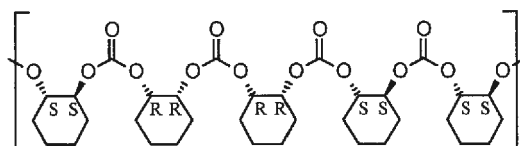
El término "tétrada" se refiere a tres díadas adyacentes.

Las asignaciones [m] y [r] utilizadas en el presente documento representan la estereoquímica relativa de los átomos de carbono de las unidades de cicloalquileno (unidades análogas a ciclohexileno del siguiente Esquema 1) por las cuales penetra la cadena principal (a), sin la estereoquímica relativa de los dos átomos de carbono en cualquier lado de la unidad de carbonato (c). Por tanto, una díada racémica ([r]) representa dos unidades monoméricas completas que se han incorporado en la orientación estereoquímica opuesta.

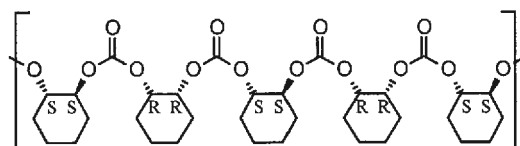


Esquema 1

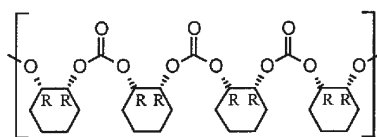
El Esquema 2 describe las diferentes microestructuras límite alcanzables a partir de (*R,R*), *rac* (*R,R/S,S*) y *meso* (*R,S*) ciclohexileno carbonato enantioméricamente puro y la correspondiente nomenclatura considerando la configuración absoluta del átomo de carbono C4 en el anillo de ciclohexileno.



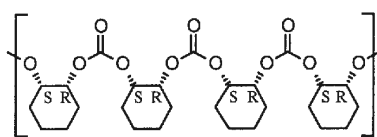
Polímero atáctico – rar



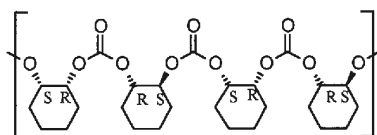
Polímero sindiotáctico – rar



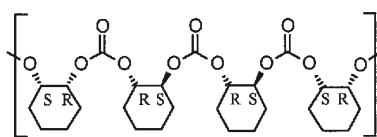
Polímero isotáctico – rar (solo se muestra la cadena RR n)



Polímero isotáctico -meso



Polímero sindiotáctico – meso



Polímero atáctico – meso

5

Esquema 2

La presente invención del mismo abarca un policarbonato como se define en el tercer aspecto de la invención en el presente documento que comprende una microestructura mesoisotáctica, o una microestructura mesosindiotáctica, o microestructura mesoatáctica.

10

El procedimiento de la presente invención permite el control de la tacticidad: utilizar un *trans* enantioméricamente puro (*R,R*)-CHC permite obtener un perfecto polímero isotáctico; por otra parte, utilizar un *cis* (*R,S*)-CHC permite obtener nuevas arquitecturas (como se muestra anteriormente en el Esquema 2).

15

La presente invención abarca también policarbonatos y copolímeros de los mismos obtenibles mediante uno cualquiera de los procesos de la invención. La presente invención abarca también policarbonatos y copolímeros de los mismos que comprenden al menos una unidad recurrente de fórmula (VII1), (VII2), (VII3), o (VII4); obtenible mediante uno cualquiera de los procesos de la invención. La presente invención abarca también policarbonatos y copolímeros de los mismos que comprenden al menos una unidad recurrente de fórmula (VII1), (VII2), (VII3), o (VII4) de acuerdo con el tercer o cuarto aspecto de la invención; obtenible mediante uno cualquiera de los procesos de la invención. En una realización, la invención abarca (co)polímeros aleatorios obtenibles mediante el procedimiento de

20

acuerdo con una cualquiera de las realizaciones presentadas en el presente documento.

En algunas realizaciones, los inventores encuentran que los (co)polímeros preparados con el procedimiento de la invención pueden tener una masa molar alta y una distribución de masa molar estrecha.

- 5 La "masa" o "distribución de masa molar" o "dispersidad" se define mediante la relación M_w/M_n del peso molecular promedio en peso M_w al peso molecular promedio en número M_n como se determinó mediante la Cromatografía de exclusión molecular.

10 En una realización, el presente procedimiento permite la preparación de (co)polímeros, con un peso molecular promedio en número M_n que puede variar entre aproximadamente 250 y aproximadamente 100.000 g/mol. Por ejemplo, el M_n de los (co)polímeros obtenidos puede variar entre aproximadamente 2.500 y aproximadamente 35.000 g/mol. Los valores específicos de M_n de los (co)polímeros obtenidos se proporcionan en las tablas siguientes.

El M_n puede medirse mediante cualquier técnica adecuada conocida por las personas expertas para la determinación de la masa molar, por ejemplo, mediante cromatografía, tal como mediante cromatografía de exclusión molecular (SEC, denominada también como cromatografía de permeación en gel GPC) en tetrahidrofurano (THF) a 20 °C calibrado con patrones de poliestireno.

- 15 En una realización, la distribución molar de masa de los (co)polímeros obtenidos puede variar entre aproximadamente 1,10 y aproximadamente 2,00, preferentemente por debajo de 2,00. En las siguientes tablas se proporcionan las relaciones específicas de M_w/M_n de los (co)polímeros obtenidos.

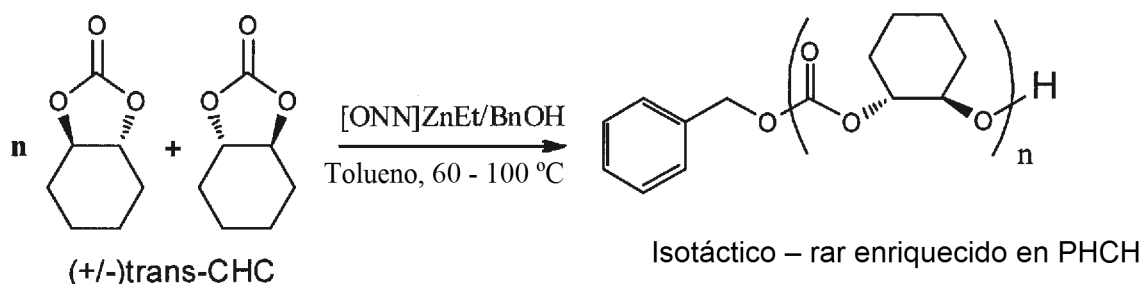
20 Los procesos de la presente invención permiten la incorporación mejorada del monómero del compuesto de fórmula (I) en la estructura principal de policarbonato del polímero resultante o los copolímeros de los mismos. La incorporación se calcula como el porcentaje molar (% en moles) de compuesto(s) del monómero de fórmula (I) convertido a (co)polímero del siguiente modo: [cantidad molar de compuesto(s) de fórmula (I) en el (co)polímero precipitado obtenido tras el procedimiento, dividido por la suma de las cantidades molares de compuesto(s) de fórmula (I) y, opcionalmente éster(es) cíclico(s) en el (co)polímero precipitado obtenido tras el procedimiento] x 100. Las cantidades molares de compuesto(s) de fórmula (I) y opcionalmente el(los) éster(es) cíclico(s) en el (co)polímero precipitado obtenido tras el procedimiento pueden medirse mediante espectroscopía de RMN. Se notifican en las tablas siguientes las conversiones mejoradas de compuesto(s) de fórmula (I) a (co)polímeros en condiciones de funcionamiento concretas, empleando sistemas catalíticos específicos, y ésteres cíclicos específicos.

30 La presente invención abarca también un artículo que comprende un policarbonato o un copolímero del mismo de acuerdo con la invención, o un policarbonato o copolímero del mismo preparado de acuerdo con cualquiera de los procesos de la invención.

La presente invención se puede ilustrar adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, aunque se entenderá que estos ejemplos se han incluido a fines meramente ilustrativos, y no están previstos para limitar el ámbito de la invención salvo que se indique específicamente otra cosa.

Ejemplos

- 35 **Ejemplo 1: Preparación de poli(carbonato de ciclohexeno) (PCHC) mediante polimerización con apertura de anillo de ciclohexeno carbonato *trans* racémico (\pm)*trans*-CHC)**



Esquema 3

- 40 Diferentes polimerizaciones con apertura de anillo (ROP) de (\pm)-*trans*-CHC se llevaron a cabo con diversos catalizadores. En la Tabla 1 se relacionan las condiciones y resultados. En el Esquema 3 anterior se representa gráficamente una combinación de un catalizador y condiciones de reacción específicas. La polimerización se llevó a cabo los siguientes sistemas catalíticos:

45 DBU, (BDI)Zn(NTMS₂), y [(NNO)ZnEt]. DBU está comercialmente disponible de Aldrich. DBU se secó con hidruro de calcio durante 24 h antes de destilarse al vacío y se almacenó en atmósfera inerte.

(BDI)Zn(NTMS₂) se sintetizó como se describe en Chamberlain B. M., Cheng M., Moore D. R., Ovitt T. M., Lobkovsky E. B., Coates G. W.; J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 3229-3230.

[(NNO)ZnEt] se preparó como se describe en (Williams C. K., Breyfogle L. E., Choi S. K., Nam W., Young V. G., Hillmeyer M. A., Tolman W. B.; J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 11350-11359).

5 En algunos casos, estas especies metálicas se combinaron con una fuente prótica exógena, normalmente un alcohol (alcohol bencílico, BnOH). Se destiló alcohol bencílico (de Acros) sobre MG volviendo a la atmósfera de argón y manteniéndolo sobre tamices moleculares de 3-4 Å activados. Se secó CDCl₃ se secó con tamices moleculares de 3-4 Å.

10 La polimerización se llevó a cabo del siguiente modo: En una caja de guantes, a temperatura ambiente, se añadió el catalizador a un matraz antes de la adición de tolueno (volumen calculado para tener una concentración final en monómero de 2 mol.l⁻¹) y la adición opcional de BnOH. A continuación se añadió el monómero (±)-trans-CHC (preparado como se describe en el Ejemplo 3) a la mezcla. La mezcla se agitó a la temperatura relacionada (Tabla 1) durante un periodo de tiempo adecuado.

15 Se llevaron a cabo las entradas 2-9 de la Tabla 1 en presencia de alcohol bencílico (BNOH) con [(NNO)ZnEt] y se sintetizaron los PCHC con un peso molecular promedio en número (Mn) menor de 22.000 g/mol. Los pesos moleculares determinados mediante RMN (Mn_{RMN}) tuvieron buena concordancia con los valores teóricos (Mn_{teo}). Se calcularon los Mn_{RMN} a partir de la intensidad relativa de los protones del metileno del grupo del alcohol bencílico (Bn-CH₂-O-PCHC) en comparación con uno de los protones del metino procedente de las unidades CHC en el polímero (R-O-(CO)-O-CHCH-(C₄H₈)-O-(CO)-O-R).

20 Los valores de las masas molares medidos mediante SEC, calibrados a partir de patrones de poliestireno y sin ajustar sus diferencias en sus volúmenes hidrodinámicos, permanecieron consistentes con los Mn_{RMN} y Mn_{teo} para los PCHC con masas por debajo de 22.000 g/mol. Se llevaron a cabo experimentos adicionales a 80 °C (Tabla 1, entradas 7-8) y a 60 °C (Tabla 1, entrada 9). Variando la cantidad de BnOH equivalente (por ejemplo, Tabla 1, entradas 12-13) permite una buena adaptación de las masas molares. Además, debido a que la reacción continúa mediante apertura de anillo inmortal, se pueden minimizar las cantidades de catalizador utilizadas. Los pesos moleculares determinados mediante RMN (Mn_{RMN}) y SEC estuvieron en buena concordancia con los valores teóricos (Mn_{theo}).

30 Las reacciones se llevaron a cabo también con diferentes catalizadores de cinc, por ejemplo: [(BDI)Zn{N(TMS)₂}]. Se descubrió que los pesos moleculares, dispersidades, conversiones y estereoselectividades obtenidos de cada uno de los dos sistemas catalizadores eran similares.

Tabla 1

Entrada	Catalizador	[±CHC] ₀ : [Cat] ₀ : [BnOH] ₀	Temp. (°C)	Tiempo (H)	Conv. CHC (%)	Mn _{teo} (g/mol)	Mn _{RMN} (g/mol)	Mn _{sec} (g/mol)	$\frac{M_w}{M_n}$
1	[(NNO) ZnEt]	47:1:0	100	18	38	2 500	22 300	19 000	1,81
2	[(NNO) ZnEt]	50:1:1	100	18	72	5 120	6 750	7 320	1,28
3	[(NNO) ZnEt]	100:1:1	100	24	63	8950	9 360	7850	1,28
4	[(NNO) ZnEt]	50:1:1	100	24	86	6110	7 600	7800	1,43
5	[(NNO) ZnEt]	200:1:1	100	72	76	21 600	17 000	8 650	1,35
6	[(NNO) ZnEt]	250:1:5	100	72	82	5 830	7 500	5 400	1,39
7	[(NNO) ZnEt]	250:1:1	80	32	89	31 600	20 600	21700	1,27
8	[(NNO) ZnEt]	100:1:1	80	3,75	89	12 650	9800	11 000	1,64
9	[(NNO) ZnEt]	100:1:1	60	3	91	13 100	10 300	11 400	1,33
10	[(BDI)Zn{N (TMS) ₂ }]	50:1:1	100	76	82	5 800	7 500	6100	1,27

(continuación)

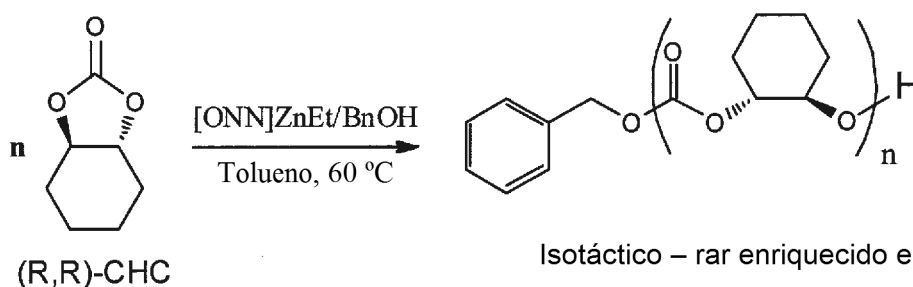
Entrada	Catalizador	$[\pm\text{CHC}]_0$: [Cat] $_0$: [BnOH] $_0$	Temp. (°C)	Tiempo (H)	Conv. CHC (%)	M _n teo (g/mol)	M _n RMN (g/mol)	M _n sec (g/mol)	$\frac{M_w}{M_n}$
11	DBU	36:1:1	60	16	5	250	-	No precipitable	
12	[(NNO) ZnEt]	250:1:5	60	4	92	6 540	6540	6 200	1,15
13	[(NNO) ZnEt]	500:1:5	60	4	87	12 400	12 100	10 850	1,07

El análisis mediante RMN ¹H (Figura 1) de los PCHC obtenidos mediante ROP mostró las señales correspondientes a los hidrógenos del metileno de la cadena principal (δ 4,63 ppm, OCH(C₄H₈)CHO; δ 2,11 ppm, 1,70 ppm, CH₂CH₂CH; δ 1,46-1,34 ppm, CH₂CH₂CH₂). Las resonancias del benciloxi (δ 7,35 ppm, OCH₂C₆H₅; 5,14 ppm, OCH₂C₆H₅, respectivamente) y PCHC-OH (δ 4,40 ppm OCH(C₄H₈)CHOH, δ 3,58 ppm OCH(C₄H₈)CHOH, respectivamente) en las posiciones finales del PCHC también se identificaron claramente. Estos datos confirman que la polimerización se inició mediante el alcohol bencilíco. De forma notable, existe una ausencia de las señales correspondientes a los enlaces éter (δ 3,4 ppm), demostrando la quimioselectividad perfecta (dentro de la precisión de la RMN) de este procedimiento.

El espectro RMN ¹³C{¹H} confirmó la estructura química de PCHC (véase la Figura 2). El espectro RMN ¹³C{¹H} mostró las mismas señales en la región de los carbonato (δ 153,4 y 153,3 ppm) y en la región de los alcanos (δ 29,0, 28,7, 22,5 y 22,3 ppm). Estas señales se atribuyeron a las tétradas. la señal δ 153,9 ppm se asignó a las tétradas centradas en m [mmm] [mmr] y [rrr] y las dos señales a δ 153,4 ppm y δ 153,3 ppm se asignaron a las tétradas [mrm]/[rrr]. Se encontró que la relación de integración de las resonancias anteriores y posteriores eran de 61,39. Este polímero parece por tanto enriquecerse en la microestructura *rac* isotáctica (Esquema 2).

El presente procedimiento permite también preparar policarbonatos con una isotacticidad cercana a 100%. Se llevaron a cabo los análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC) en un aparato Setaram DSC 131 calibrado con indio a una velocidad de 10°C.min⁻¹, bajo flujo continuo de helio (25 ml.min⁻¹), usando cápsulas de aluminio (normalmente 10 mg de polímero). Se registraron los termogramas de acuerdo con los siguientes ciclos: 30 °C a +230 °C a 10 °C.min⁻¹; +230°C a 30 °C a 10 °C.min⁻¹. El PCHC obtenido tenía una temperatura de transición vítrea (T_g) de 121 °C (Figura 3).

Ejemplo 2: Preparación de (*R,R*)-PCHC isotáctico puro mediante polimerización con apertura de anillo de *trans* (*R,R*)-CHC



Esquema 4

Se llevaron a diferentes ROP de (*R,R*)-CHC (preparado como se describe en el Ejemplo 3) con el complejo de cinc ([NNO]ZnEt) (preparado como se describe en el Ejemplo 1). Las condiciones se representan gráficamente en el Esquema 4 anterior. Tabla 2, Se llevaron a cabo las entradas 1-3 en presencia de alcohol bencilíco (BNOH) con [NNO]ZnEt] y se sintetizaron los PCHC con un peso molecular promedio en número (M_n) menor de 21.000 g.mol⁻¹. Los pesos moleculares determinados mediante RMN (M_nRMN) tuvieron buena concordancia con los valores teóricos (M_nteo). Los valores de las masas moleculares medidos mediante SEC en cloroformo (los (*R,R*)PCHC sintetizados fueron insolubles en THF), calibrados a partir de patrones de poliestireno y sin ajustar sus diferencias en sus volúmenes hidrodinámicos, permanecieron consistentes con los M_nRMN y M_nteo para los PCHC con masas por debajo de 21.000 g.mol⁻¹.

Tabla 2

Entrada	[(<i>R,R</i>)CHC] ₀ : [(<i>NNO</i>) ZnEt] ₀ : [BnOH] ₀	Temp. (°C)	Tiempo (H)	Conv. CHC (%)	Mn _{teo} (g/mol)	Mn _{RMN} (g/mol)	Mn _{sec} (g/mol)	$\frac{M_w}{M_n}$
1	100:1:1	60	1,5	94	13 360	15 800	21 000	1,34
2	200:1:1	60	0,8	68	19 330	17 000	21 000	1,30
3	120:1:1	60	0,75	87	14 500	10100	12 000	1,14

El análisis de RMN¹H de un (*R,R*)-PCHC (Tabla 2, Entrada 1) mostró las mismas señales como un PCHC isoenriquecido (Figura 1).

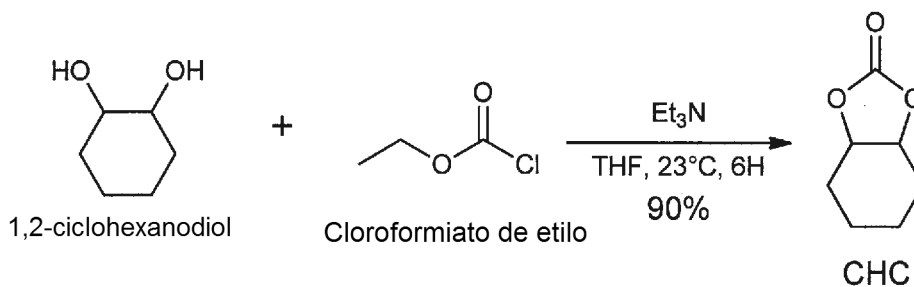
5 El espectro RMN ¹³C{¹H} (Tabla 2, Entrada 1) confirmó la estructura química de PCHC (véase la Figura 6). El espectro RMN ¹³C{¹H} mostró solo una señal en la región de los carbonatos (δ 153,95 ppm) que se atribuyó a las tétradas centradas en m [mmm] [mmr] y [rmr]. La ausencia de señales a δ 153,4 ppm y 153,3 ppm indicó que no existía díada racémica en el polímero, por tanto, la señal a δ 153,95 ppm en la Figura 6 es solo debida a las tétradas [mmm]. La región de los alcanos muestra también solo 2 señales (δ 29,84 y 23,21 ppm).

10 Se llevaron a cabo los análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC) en un aparato Setaram DSC 131 calibrado con indio a una velocidad de 10 °C.min⁻¹, bajo flujo continuo de helio (25 ml.min⁻¹), usando cápsulas de aluminio (normalmente 10 mg de polímero). Se registraron los termogramas de acuerdo con los siguientes ciclos: 30 °C a +280 °C a 10 °C.min⁻¹; +280 °C a 30 °C a 10 °C.min⁻¹. El (*R,R*)-PCHC isotáctico obtenido (Tabla 2, entrada 2) tenía una temperatura de transición vítrea (T_g) de 130 °C, una temperatura de cristalización (T_c) de 162 °C y una temperatura de fusión (T_m) de 250 °C (Figura 7). Una vez que se alcanzó el punto de fusión, el polímero parece degradarse, lo que proporciona un pico endotérmico, y a continuación, no hay señal durante la segunda fase de calentamiento.

Ejemplo 3: Síntesis de un meso ciclohexeno carbonato o ciclohexeno carbonato racémico (CHC)

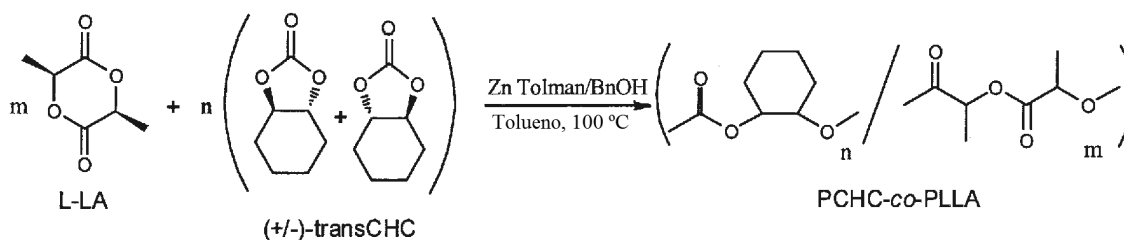
(Meso o racémico) 1,2-ciclohexanodiol y cloroformiato de etilo se adquirieron de Aldrich y se utilizaron como se recibieron sin ninguna purificación.

20 La síntesis de CHC meso o transracémico comprendía la reacción de transesterificación entre un ciclohexanodiol (meso o transracémico, respectivamente) (0,5 M, 1 eq) y cloroformiato de etilo (2,25 eq), en presencia de trietilamina (2,25 eq) como se muestra en el Esquema 6. La reacción se llevó a cabo en 6 h en tetrahidrofurano a temperatura ambiente, obteniendo CHC aislado con un rendimiento del 90%. No se observó formación de polímero durante la reacción.



25

Ejemplo 4: Preparación de copolímero de policarbonato mediante copolimerización ROP de (±)-*trans*-CHC con L-láctido



30

Se preparó (\pm)-Trans-CHC como se describe en el Ejemplo 3. L-Láctido (L-LA; de calidad técnica, Total Petrochemicals) se purificó mediante recristalización a partir de una solución caliente (80 °C) de 2-propanol concentrado, seguido por dos recristalizaciones posteriores en tolueno caliente (105 °C). Tras la purificación, se almacenó L-LA a temperatura ambiente en atmósfera inerte. La polimerización se llevó a cabo como se ilustra en el Esquema 5. En la Tabla 3 se muestran las condiciones y resultados de la copolimerización mediante ROP de (\pm)-*trans*-CHC con L-láctido.

Tabla 3

Catalizador	[L-LA] ₀ :[\pm CHC] ₀ : [Cat] ₀ :[BnOH] ₀	T (°C)	Tiempo (h)	Conv. CHC (%)	Conv. L-LA (%)	M _n teo (g/mol)	M _n RMN (g/mol)	M _n sec (g/mol)	$\frac{M_w}{M_n}$
[(NNO) ZnEt] (Zn Tolman)	100:100:1:1	100	65	78	100	25 500	18 650	15 800	1,39

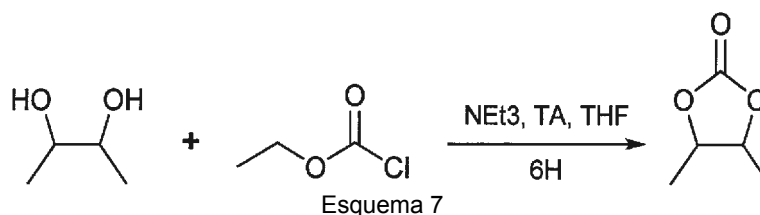
El espectro RMN ¹H mostró (Figura 4) la formación de un copolímero PLLA-co-PCHC, sin una mezcla de los dos homopolímeros PLLA y PCHC. De hecho, las señales eran intensas y podrían identificarse claramente. La formación de un copolímero y no de una mezcla de homopolímeros, estaba también apoyada por la estrecha dispersidad determinada por SEC.

El análisis térmico de este copolímero mediante DSC (Figura 5) sugería también la formación de un copolímero aleatorio. La T_g medida para el copolímero PLLA-co-PCHC era de 78 °C, entre la T_g de PLLA (60 °C) y la de PCHC

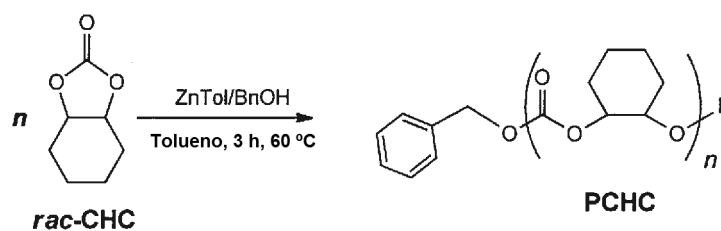
(116 °C). Se llevaron a cabo los análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC) en un aparato Setaram DSC 131 calibrado con indio a una velocidad de 10 °C.min⁻¹, bajo flujo continuo de helio (25 ml.min⁻¹), usando cápsulas de aluminio (normalmente 10 mg de polímero). Se registraron los termogramas de acuerdo con los siguientes ciclos: 30 °C a +230 °C a 10 °C.min⁻¹; +230 °C a 30 °C a 10 °C.min⁻¹.

Ejemplo 5: Síntesis de 2,3-dimetilcarbonato

2,3-Butanodiol y cloroformiato de etilo se adquirieron de Aldrich y se utilizaron como se recibieron sin ninguna purificación. La síntesis de 2,3-dimetilcarbonato comprendía la reacción de transesterificación entre butano-2,3-diol (0,5 M, 1 eq) y cloroformiato de etilo (2,25 eq), en presencia de trietilamina (2,25 eq) como se muestra en el Esquema 7. La reacción se llevó a cabo en 6 h en THF a temperatura ambiente. No se observó formación de polímero durante la reacción.



Ejemplo 6: Preparación de poli(ciclohexeno carbonato) (PCHC) mediante polimerización con apertura de anillo de *rac*-ciclohexeno carbonato (*rac*-CHC)



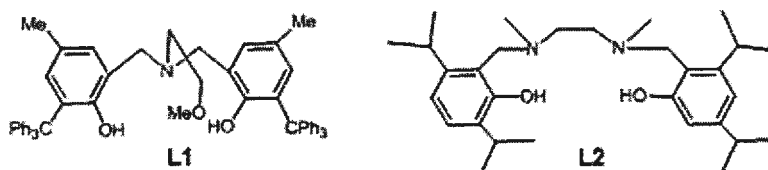
Se llevaron a cabo diferentes polimerizaciones (ROP) de ciclohexeno carbonato racémico (*rac*-CHC) con diversos catalizadores, alcoholes y condiciones de reacción. En la Tabla 4 se relacionan las condiciones y resultados. En el Esquema 8 se representa gráficamente una combinación de un catalizador y condiciones de reacción específicas. La polimerización se llevó a cabo los siguientes sistemas catalíticos:

[(NNO)ZnEt], Y[N(SiMe₃)₂]₃, [Y] + L1, [Y] + L2, y TBD.

Y[N(SiMe₃)₂]₃: estaba comercialmente disponible de Strem Chemicals.

[Y] + L1, en el que **L1** corresponde al ligando tetradentado representado gráficamente en el Esquema 9, se preparó como se describe en Bouyahyi M, Ajellal N, Kirillov E, Thomas CM, Carpentier J-F. Exploring Electronic versus Steric Effects in Stereoselective Ring-Opening Polymerization of Lactide and β-Butyrolactone with Aminoalkoxy-bis(phenolate)-Yttrium Complexes. Chem Eur J. 2011;17:1872-1883.

[Y] + L2, en el que **L2** corresponde al ligando tetradentado representado gráficamente en el Esquema 9, se preparó como se describe en Kramer JW, Treitler DS, Dunn EW, Castro PM, Roisnel T, Thomas CM, Coates GW. Polymerization of Enantiopure Monomers Using Syndiospecific Catalysts: A New Approach to Sequence Control in Polymer Synthesis. J Am Chem Soc. 2009;131:16042-16044.



Esquema 9

TBD: (1,5,7-triazobicyclo-[4,4,0]dec-5-eno) estaba comercialmente disponible de Aldrich. El alcohol isopropílico estaba comercialmente disponible de Aldrich.

El alcohol bencílico (BnOH) (de Acros) se trató adicionalmente como se describe en el Ejemplo 1.

Procedimiento de polimerización típica: Todas las polimerizaciones se llevaron a cabo de forma similar de acuerdo con el siguiente procedimiento típico (Tabla 4, entrada 1): En una caja seca, alcohol bencílico (0,97 μl, 9,34 μmol), [(NNO)ZnEt] (4,0 mg, 9,34 μmol) y tolueno seco (0,10 ml) se introdujeron en un matraz Schlenk provisto de una barrita agitadora magnética. La mezcla se agitó 10 min a temperatura ambiente para formar el catalizador de bencilóxido. A continuación se añadieron *rac*-CHC (0,133 g, 0,934 mmol, preparado como se describe en el Ejemplo 3, y tolueno seco (0,13 ml). El matraz y su contenido se colocaron bajo atmósfera de argón y se sumergieron en un baño de aceite a 60 °C. Tras agitar durante 3 h, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se añadieron tres gotas de una solución de ácido acético 1,6 M en tolueno para inactivar la reacción. El disolvente se evaporó y se extrajo una alícuota para determinar el % de conversión de CHC mediante RMN ¹H. Se purificó el polímero bruto mediante precipitación en metanol frío. Se repitió este procedimiento dos veces para asegurar la completa eliminación del catalizador y del CHC sin reaccionar. Se obtuvo un polvo de color blanco tras secar al vacío (0,110 g, rendimiento aislado del 82%).

El rendimiento aislado del polímero y el % de conversión de CHC están en concordancia. Este resultado indica claramente que todos los CHC convertidos se transformaron en un PCHC de alto peso molecular. No se observó decarboxilación (como se evidenció por la ausencia de señales de éter en los espectros en ¹H y ¹³C o formación de oligómeros no precipitables).

Tabla 4

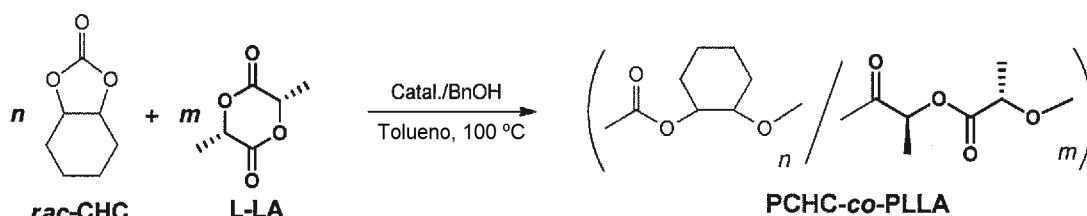
Entrada	Catalizador	ROH	[\pm CHCl] ₀ : [Cat] ₀ : [ROH] ₀	Temp (°C)	Tiempo (h)	CHC Conv. ^a (%)	Mn _{teo} ^b (g/mol)	Mn _{RMN} ^c (g/mol)	Mn _{SEC} ^d (g/mol)	$\frac{M_w}{M_n}$ $\left(\frac{M_w}{M_n}\right)$
1	[(NNO)ZnEt]	BnOH	100:1:1	60	3	88	13100	10 300	11 700	1,1
1'	[(NNO)ZnEt]	BnOH	100:1:1	60	3	91	13100	10 300	11 400	1,2
2	Y[(SiMe ₃) ₂] ₃	iPrOH	50:1:1	40	21	28	570			
3	[Y] + L1	iPrOH	100:1:1	40	16	13	10100			-
4	[Y] + L1	iPrOH	100:1:1	40	16	56	10100			-
5	[Y] + L1	iPrOH	100:1:1	60	16	70	10100	10 600	13100	1,2
6	[Y] + L2	iPrOH	100:1:1	60	16	67	9600	11 000	11 400	1,2
7	[Y] + L2	iPrOH	50:1:1	40	16	83	6000	6700	8600	1,1
8	TBD	BnOH	100:1:1	60	1	75	10 700	8300	7800	1,1
9	TBD	BnOH	100:1:1	60	19	93	13 200	16100	10 000	1,5
10	TBD	BnOH	250:1:5	60	4	85	6000	6100	6100	1,2

^aCalculado a partir del RMN ¹H del producto en bruto. ^bValor de la masa molar teórica de PCHC calculado según la relación: $M_{n,teo} = M_{rac-CHC} \times [rac-CHC]_0/[ROH]_0 \times \text{conversión}_{rac-CHC} + M_{ROH}$ con $M_{rac-CHC} = 142 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{iPrOH} = 60 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_{BnOH} = 108 \text{ g.mol}^{-1}$. ^cValor de la masa molar de PCHC calculado a partir de la relación del valor de integración de las señales de los hidrógenos de los grupos finales del alcóxido de metileno o metino respecto a los hidrógenos del metino interno. ^dMasa molar promedio en número experimental y valores de dispersidad determinados por SEC en THF a 30 °C usando patrones de poliestireno.

La Figura 8 muestra las regiones del carbonilo de los espectros de RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, 25°C) de muestras de PCHC sintetizadas mediante ROP de *rac*-CHC usando diferentes catalizadores: a) [(NNO)ZnEt] (Tabla 1, entrada 1') y b) Complejos de itrio (Tabla 1, entrada 5 (línea clara) y entrada 6 (línea oscura)).

Los análisis mediante RMN revelaron que todos los sistemas catalíticos investigados proporcionaron consistentemente la misma extensión de isotacticidad ($P_m = \text{ca. } 60\text{-}76\%$) según se determina por la integración de las tríadas *mm*/*mr*/*rr* en la región del metileno de los espectros de RMN ¹³C{¹H}. Esto podría reflejar un mecanismo de control de final de cadena.

Ejemplo 7: Preparación de los copolímeros de PCHC-PLLA mediante copolimerización ROP de (\pm)-*trans*-CHC con L-láctido



Esquema 10

Se llevaron a cabo diferentes copolimerizaciones de ciclohexeno carbonato racémico (*rac*-CHC) y L-Láctido (L-LA) (Esquema 10) con varios catalizadores, concentraciones de monómeros y condiciones de reacción. En la Tabla 5 se relacionan las condiciones y resultados. Las copolimerizaciones se realizaron usando los siguientes sistemas catalíticos: [(NNO)ZnEt] o TBD.

El procedimiento típico de copolimerización simultánea de CHC/L-LA fue de la siguiente forma: Todas las copolimerizaciones se realizaron de forma similar al siguiente procedimiento típico (Tabla 5, entrada 4). En una caja seca, alcohol bencílico (0,97 μ l, 9,34 μ mol), [(NNO)ZnEt] (4,0 mg, 9,34 μ mol) y tolueno seco (0,10 ml) se introdujeron en un matraz Schlenk provisto de una barrita agitadora magnética. La mezcla se agitó durante 10 min a temperatura ambiente para formar el correspondiente catalizador de alcóxido de cinc. *rac*-CHC (0,066 g, 0,467 mmol, preparado como en el Ejemplo 3), L-láctido (0,202 g, 1,401 mmol, preparado como se describe en el Ejemplo 4) y tolueno seco (0,37 ml) se añadieron a continuación bajo atmósfera de argón. El matraz y su contenido se introdujeron en un baño de aceite a 100°C. Después de agitar durante 6 h, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente. Se añadieron tres gotas de una solución de ácido acético 1,6 M en tolueno para inactivar la reacción. El disolvente se evaporó y después de la determinación de las conversiones de los monómeros mediante análisis de RMN ¹H del producto en bruto, la mezcla resultante se disolvió en CH₂Cl₂ (10 ml) y se precipitó en metanol frío (50 ml). Este procedimiento se repitió dos veces para garantizar la eliminación completa del catalizador y de los monómeros sin reaccionar. Finalmente, se obtuvo un copolímero de color blanco después de secar al vacío.

Tabla 5

Entrada	Catalizador	[<i>rac</i> -CHC] ₀ : [LLA] ₀ : [Catal.] ₀ : [BnOH] ₀	Tiempo (H)	CHC Conv. ^a (%)	L-LA Conv. ^a (%)	$M_{n,teo}^b$ (g/mol)	$M_{n,RMN}^c$ (g/mol)	$M_{n,SEC}^d$ (g/mol)	D_M
1	[(NNO) ZnEt]	50:150:1:1	6	80	95	26200	nd	29300	1,6
2	[(NNO) ZnEt]	100:100:1:1	65	78	100	25 500	nd	15 800	1,4
3	[(NNO) ZnEt]	150:50:1:1	6	23	80	10700	nd	11 300	1,3
4	[(NNO) ZnEt]	50:150:1:1	6	91	100	28200	26100	30 100	1,5
5	[(NNO) ZnEt]	100:100:1:1	24	93	100	27700	24300	20 300	1,5

(continuación)

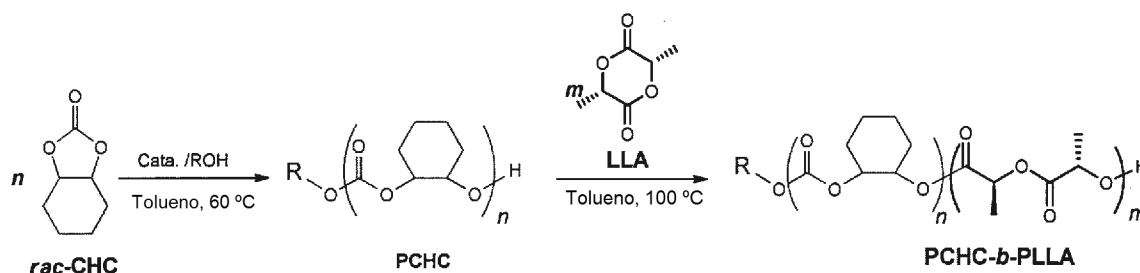
Entrada	Catalizador	[rac-CHC] ₀ : [LLA] ₀ : [Catal.] ₀ : [BnOH] ₀	Tiempo (H)	CHC Conv. ^a (%)	L-LA Conv. ^a (%)	M _{n,teo} ^b (g/mol)	M _{n,RMN} ^c (g/mol)	M _{n,SEC} ^d (g/mol)	Đ _M
6	[(NNO) ZnEt]	150:50:1:1	6	86	100	25600	23100	19 200	1,4
7	[(NNO) ZnEt]	50:150:1:1	6	86	100	27800	22700	25 900	1,5
8	[(NNO) ZnEt]	100:100:1:1	24	82	100	26200	18300	13 300	1,5
9	[(NNO) ZnEt]	150:50:1:1	6	77	100	23700	19900	14 100	1,4
10	TBD	50:150:1:1	6	77	100	27200	26400	13 800	1,4
11	TBD	100:100:1:1	24	42	100	20500	23500	13 800	1,3
12	TBD	150:50:1:1	6	26	100	12800	11800	6400	1,3

Calculado a partir del RMN H del producto en bruto. ^bValor de la masa molar teórica de PCHC-co-PLLA calculado según la relación: $M_{n,teo} = M_{rac-CHC} \times [rac-CHC]_0/[BnOH]_0 \times \text{conversión}_{rac-CHC} + M_{LLA} \times [LLA]_0/[BnOH]_0 \times \text{conversión}_{LLA} + M_{BnOH}$ con $M_{rac-CHC} = 142 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_{LLA} = 144 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_{BnOH} = 108 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. ^cValor de la masa molar del copolímero calculado a partir de la relación del valor de integración de las señales de los hidrógenos de los grupos finales del alcóxido de metileno o metino respecto a los hidrógenos del metino interno. ^dMasa molar promedio en número experimental y valores de dispersidad determinados por SEC en THF a 30 °C usando patrones de poliestireno. Las concentraciones de CHC y LLA en todos los experimentos son 4 M excepto para las entradas 7-9 que son 2 M.

Análogamente al Ejemplo 3, usando el catalizador [(NNO)ZnEt], se produce una incorporación de CHC muy alta (hasta el 93%) en el copolímero PCHC/PLLA.

Las Figuras 9 y 10 muestran los espectros de RMN ¹H (Figura 9) y ¹³C{¹H} (Figura 10) del copolímero de la entrada 8 de la Tabla 5 (en la que x significa CHC sin reaccionar, y * significa resonancias de los disolventes residuales).

Ejemplo 8: Preparación de los copolímeros dibloque PCHC-PLLA mediante la copolimerización secuencial de rac-CHC y ácido L-láctico



Esquema 11

El procedimiento se realizó mediante copolimerización secuencial (adición de CHC antes de LLA), como se representa gráficamente en el Esquema 11. Se llevaron a cabo diferentes copolimerizaciones usando varios catalizadores, alcoholes, concentraciones de monómero y tiempo de reacción durante la copolimerización del *rac*-CHC. En la Tabla 6 se relacionan las condiciones y resultados. Las copolimerizaciones se realizaron usando los siguientes sistemas catalíticos: [(NNO)ZnEt], TBD, o Y[N(SiMe₃)₂]₃.

Procedimiento típico para la copolimerización secuencial de CHC/L-LA (adición de CHC antes de LLA). Todas las copolimerizaciones se realizaron de forma similar al siguiente procedimiento típico (Tabla 6, entrada 2).

Las únicas diferencias se encuentran en el tipo de catalizador, del alcohol, en las concentraciones iniciales de monómeros, y en el tiempo de reacción durante la homopolimerización del ciclohexeno carbonato *racémico* (*rac*-CHC). En una caja seca, alcohol bencílico (0,97 μl, 9,34 μmol), [(NNO)ZnEt] (4,0 mg, 9,34 μmol) y tolueno seco (0,10 ml) se introdujeron en un matraz Schlenk provisto de una barrita agitadora magnética. La mezcla se agitó durante 10 min a temperatura ambiente para formar el correspondiente alcóxido catalizador. *rac*-CHC (0,133 g, 0,934 mmol, preparado como se describe en el Ejemplo 3) y tolueno seco (0,23 ml) se añadieron a continuación bajo atmósfera

de argón. El matraz y su contenido se introdujeron en un baño de aceite a 60°C. Después de agitar durante 6 h, L-láctido (LLA, 0,135 g, 0,934 mmol, preparado como se describe en el Ejemplo 4) y tolueno seco (0,24 ml) se añadieron bajo atmósfera de argón; la mezcla de reacción se agitó durante 2 h a 100°C, y se enfrió hasta temperatura ambiente. Se añadieron tres gotas de una solución de ácido acético 1,6 M en tolueno para inactivar la reacción. El disolvente se evaporó, y el polímero en bruto se disolvió en CH₂Cl₂ (10 ml) y se precipitó en metanol frío (50 ml). Este procedimiento se repitió dos veces para garantizar la eliminación completa del catalizador y de los monómeros sin reaccionar. Finalmente, se obtuvo un polímero de color blanco después de secar al vacío.

Tabla 6

Entrada	Catalizador	ROH	[rac-CHC] ₀ : [L-LLA] ₀ : [Catalizador] ₀ : [ROH] ₀	CHC Conv. ^a (%)	LLA Conv. ^a (%)	PCHC		PCHC- <i>b</i> -PLLA			
						<i>M</i> _{n,teo} ^b (g/mol)	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n (g/mol)	<i>M</i> _{n,teo} ^c (g/mol)	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n ^d (g/mol)	<i>M</i> _{n,sec} ^e (g/mol)	<i>D</i> _M
1	[(NNO)ZnEt]	BnOH	50:150:1:1	85	98	6200	4200	27300	31600	28000	1,7
2	[(NNO)ZnEt]	BnOH	100:100:1:1	86	97	12300	11900	26300	28000	25300	1,5
2'	[(NNO)ZnEt]	BnOH	100:100:1:1	86	95	12300	nd	26000	25000	nd	nd
3	[(NNO)ZnEt]	BnOH	150:50:1:1	77	91	16500	19300	23100	23400	1 100	1,2
4	TBD ^e	BnOH	50:150:1:1	91	96	6600	6900	27300	nd	2 600	1,5
5	TBD ^e	BnOH	100:100:1:1	91	94	13000	16500	26600	29000	17000	1,4
6	TBD ^e	BnOH	150:50:1:1	91	100	19500	17300	26700	31700	17100	1,4
7	Y[N(SiMe ₃) ₂] ₃ ^f	<i>i</i> PrOH	50:150:1:1	87	97	6200	nd	27200	nd	28600	1,7
8	Y[N(SiMe ₃) ₂] ₃ ^f	<i>i</i> PrOH	100:100:1:1	77	97	11000	nd	25000	24900	22900	1,6
9	Y[N(SiMe ₃) ₂] ₃ ^f	<i>i</i> PrOH	150:50:1:1	71	100	15200	nd	22400	23600	20300	1,6

^aCalculado a partir del RMN ¹H del producto en bruto. ^bValor de la masa molar teórica de PCHC calculado según la relación: $M_{n,teo} = M_{rac-CHC} \times [rac-CHC]_0/[ROH]_0 \times \text{conversión}_{rac-CHC} + M_{ROH}$ con $M_{rac-CHC} = 142 \text{ g. mol}^{-1}$, $M_{BnOH} = 108 \text{ g. mol}^{-1}$, $M_{iPrOH} = 60 \text{ g. mol}^{-1}$. ^c Valor *M_n* teórico de PCHC-*b*-PLLA calculado a partir de la relación: $M_{n,teo} = \{M_{rac-CHC} \times [rac-CHC]_0/[ROH]_0 \times \text{conversión}_{rac-CHC}\} + \{M_{LLA} \times [LLA]_0/[ROH]_0 \times \text{conversión}_{LLA}\} + M_{ROH}$. ^d Valor de la masa molar del copolímero PCHC/PLLA calculado a partir de la relación del valor de integración de las señales de los hidrógenos de los grupos finales del alcóxido de metileno o metino respecto a los hidrógenos del metino interno. ^e Masa molar promedio en número experimental y valores de dispersidad determinados por SEC en THF a 30°C usando patrones de poliestireno. ^fEl tiempo de la reacción de homopolimerización de *rac*-CHC es 24 h y 16 h, respectivamente.

El espectro de RMN ¹H (Figura 11) del copolímero PCHC-*b*-PLLA preparado de acuerdo con la entrada 2 de la Tabla 6 mostró que las señales CH de la cadena principal de PCHC (CH a δ 4,61 ppm) y de PLLA (CH a δ 5,15 ppm) en una relación 0,68:1,00 = 0,68, que es bastante diferente de la relación de las conversiones de CHC y LLA (0,86:0,97 = 0,89). Esto se debe probablemente a la alícuota de PCHC tomada para análisis para determinar la conversión de CHC antes de la adición de LLA. El espectro de RMN ¹³C{¹H} del mismo copolímero (Figura 12) permitió comparar la relación entre los átomos de carbono PCHC y PLLA. Esta relación dependía del tipo de los átomos de carbono en consideración. La Tabla 7 muestra la relación de integración entre los grupos de átomos de carbono de PCHC y PLLA.

Tabla 7

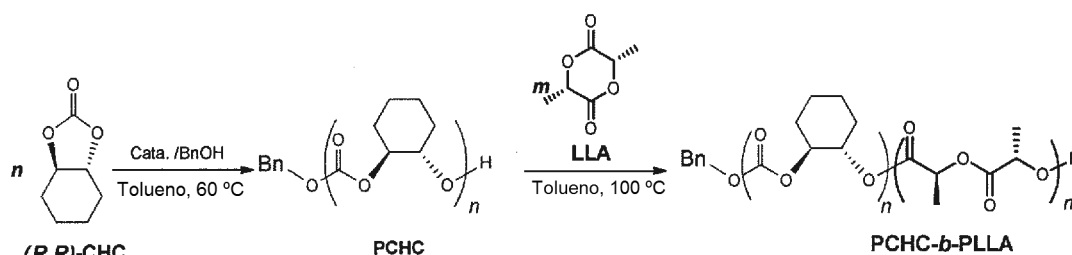
Grupos de átomos de carbono		Relación de integración (PCHC/PLLA)*
PCHC (δ ppm)	PLLA (δ ppm)	
C=O (152,1-152,8)	C=O (168,6)	0,67
CH ₂ (21,1-28,7)	CH (68,0)	0,58
CH ₂ (21,1-28,7)	CH ₃ (15,6)	0,51

*Calculado a partir de las relaciones de integración de las resonancias de RMN ¹³C{¹H} del polímero PCHC-*b*-PLLA y la relación: (integración del número de carbonos de PCHC/número de carbonos)/(integración de carbonos de PLLA/número de carbonos).

El mismo experimento (condiciones de la Tabla 6, entrada 2) se repitió sin tomar ninguna alícuota para análisis durante la copolimerización (Tabla 6, Entrada 2'). La RMN ¹H del producto en bruto (Figura 13) presenta una conversión de *rac*-CHC y LLA de 86 y 95 %, respectivamente. Tras la precipitación del copolímero, la RMN ¹H de la muestra recuperada mostró (Figura 14) que la integración de las señales correspondientes a PCHC (CH a δ 4,61 ppm) y PLLA (CH a δ 5,06 ppm) están en una relación 0,95:1= 0,95, lo que concuerda con la relación de conversiones (0,86:0,95 = 0,90).

Un experimento en las mismas condiciones de operación, pero invirtiendo el orden de adición de los comonómeros (L-LA seguido de *rac*-CHC) usando el catalizador [(NNO)ZnEt] también se llevó a cabo. Las RMN ¹H y ¹³C{¹H} (Figuras 15 y 16) mostraron espectros similares a los de un copolímero aleatorio (como en las Figuras 9 y 10). Lo más probable es que esto se deba a la *trans*-esterificación de PLLA y/o PCHC.

Ejemplo 9: Preparación de los copolímeros dibloque PCHC-PLLA a partir de la copolimerización secuencial de (R,R)-CHC y ácido L-láctico



Esquema 12

El procedimiento se realizó mediante copolimerización secuencial, en la que el (R,R)-ciclohexeno carbonato ((R,R)-CHC) se añadió antes de la adición de ácido L-láctico (LLA). Se llevaron a cabo diferentes copolimerizaciones usando [(NNO)ZnEt] y alcohol bencílico (BnOH), como se representa gráficamente en el Esquema 12. En la Tabla 8 se relacionan las condiciones y resultados. El procedimiento típico fue como se describe en el Ejemplo 8.

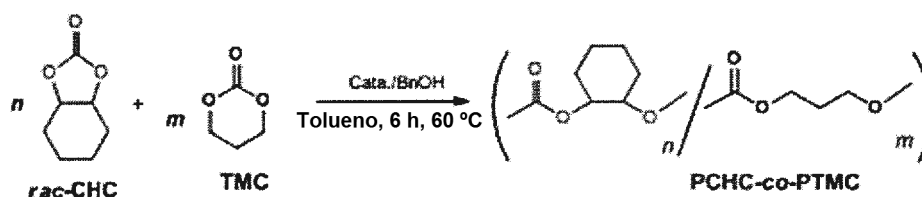
Tabla 8

Entrada	[(R,R)-CHC] ₀ : [LLA] ₀ : [Catal.] ₀ : [BnOH] ₀	(R,R)- CHC ^a Conv. (%)	LLA ^a Conv. (%)	PCHC M _{n,teo} ^b (g/mol)	PCHC M _{n,RMN} (g/mol)	PCHC- <i>b</i> -PLLA			
						M _{n, teo} ^c (g/mol)	M _{n,RMN} ^d (g/mol)	M _{n, SEC} ^e (g/mol)	Đ _M
1	50:150:1:1	97	100	7000	8100	28 600	20 800		
2	100:100:1:1	97	100	13 900	14 600	28 300	24 700		
3	150:50:1:1	97	100	20 800	17 000	28 000	24 600		

^aCalculado a partir del RMN ¹H del producto en bruto. ^bValor de la masa molar teórica de PCHC calculado según la relación: $M_{n,teo} = M_{(R,R)\text{-CHC}} \times [(R,R)\text{-CHC}]_0 / [\text{ROH}]_0 \times \text{conversión}_{(R,R)\text{-CHC}} + M_{\text{ROH}}$ con $M_{(R,R)\text{-CHC}} = 142 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_{\text{BnOH}} = 108 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. ^c Valor M_n teórico de PCHC-*b*-PLLA calculado a partir de la relación: $M_{n,teo} = M_{(R,R)\text{-CHC}} \times [(R,R)\text{-CHC}]_0 / [\text{ROH}]_0 \times \text{conversión}_{(R,R)\text{-CHC}} + M_{\text{LLA}} \times [\text{LLA}]_0 / [\text{ROH}]_0 \times \text{conversión}_{\text{LLA}} + M_{\text{BnOH}}$. ^d Valor de la masa molar de PCHC/copolímero calculado a partir de la relación del valor de integración de las señales de los hidrógenos de los grupos finales del alcóxido de metileno o metino respecto a los hidrógenos del metino interno. *Masa molar promedio en número* experimental y valores de dispersidad determinados por SEC en THF a 30 °C usando patrones de poliestireno.

El copolímero PCHC-*b*-PLLA (Tabla 8, entrada 8) se caracterizó por sus espectros de RMN ¹H (Figura 17) y ¹³C{¹H} (Figura 18).

Ejemplo 10: Preparación de copolímeros PCHC-PTMC



Esquema 13

- La copolimerización del ciclohexeno carbonato racémico (*rac*-CHC) y carbonato de trimetileno (TMC) se llevó a cabo como se representa gráficamente en el Esquema 13. Todas las polimerizaciones se realizaron de forma similar según el siguiente procedimiento típico (Tabla 9, entrada 2). Las únicas diferencias estaban en el tipo de catalizador y las concentraciones iniciales de los monómeros. En la Tabla 9 se relacionan las condiciones y resultados. Las copolimerizaciones se realizaron usando los siguientes sistemas catalíticos: [(NNO)ZnEt] o TBD. El TMC (1,3-dioxano-2-ona de Labso Chimie Fine, Blanquefort, Francia) se purificó disolviéndolo primero en THF, agitación con CaH₂ durante 2 días antes de filtrarse y secarse *al vacío*, y finalmente se recrystalizó en THF frío.
- El procedimiento típico de copolimerización simultánea de CHC/TMC fue de la siguiente forma. En una caja seca, alcohol bencílico (0,97 µl, 9,34 µmol), [(NNO)ZnEt] (4,0 mg, 9,34 µmol) y tolueno seco (0,10 ml) se introdujeron en un matraz Schlenk provisto de una barrita agitadora magnética. La mezcla se agitó durante 10 min a temperatura ambiente para formar el correspondiente alcóxido catalizador. *rac*-CHC (0,133 g, 0,934 mmol, preparado como en el Ejemplo 3), TMC (0,095 g, 0,934 mmol, y tolueno seco (0,37 ml) se añadieron a continuación. El matraz y su contenido se pusieron bajo atmósfera de argón y se introdujeron en un baño de aceite a 60 °C. Después de agitar durante 6 h, la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente, y se añadieron tres gotas de solución de ácido acético 1,6 M en tolueno para inactivar la reacción. El disolvente se evaporó, y el polímero en bruto se disolvió en CH₂Cl₂ (10 ml) y se precipitó en metanol frío (50 ml). Este procedimiento se repitió dos veces para garantizar la eliminación completa del catalizador y de los monómeros sin reaccionar. Finalmente, se obtuvo un polímero de color blanco después de secar al vacío.

Tabla 9

Entrada	Catalizador	[<i>rac</i> -CHC] ₀ : [TMC] ₀ : [Cat.] ₀ : [BnOH] ₀	CHC Conv. ^a (%)	TMC Conv. ^a (%)	M _{nt} ^b (g/mol)	M _{nRMN} ^c (g/mol)	M _{nSEC} ^d (g/mol)	D _M
1	[(NNO)ZnEt]	50:150:1:1	80	98	20 800	20 200	17 500	1,5
2	[(NNO)ZnEt]	100:100:1:1	80	98	20 800	18 900	14100	1,7
3	[(NNO)ZnEt]	150:50:1:1	70	97	20 000	15 700	13 600	1,5
4	TBD	50:150:1:1	93	100	22 000	26 800	15 900	1,5
5	TBD	100:100:1:1	91	100	23 200	29 300	17 500	1,4
6	TBD	150:50:1:1	85	100	23 300	11 500	15 300	1,4

^aCalculado a partir del RMN ¹H del producto en bruto. ^bValor M_n teórico de PCHC-co-PTMC calculado a partir de la relación: $M_{n,teo} = M_{rac-CHC} \times [rac-CHC]_0/[ROH]_0 \times conversión_{rac-CHC} + M_{TMC} \times [TMC]_0/[BnOH]_0 \times conversión_{TMC} + M_{BnOH}$. ^cValor de la masa molar de PCHC calculado a partir de la relación del valor de integración de las señales de los hidrógenos de los grupos finales del alcóxido de metileno respecto a los hidrógenos del metino interno. ^dMasa molar promedio en número experimental y valores de dispersidad determinados por SEC en THF a 30 °C usando patrones de poliestireno.

- La RMN ¹H del polímero producido en la Entrada 2 de la Tabla 9 (Figura 19) muestra que la relación entre los valores de integración de las señales del metino y metileno de la cadena principal de PCHC (*CH* a δ 4,63 ppm) y de TMC (*CH*₂-O a δ 4,22 ppm), respectivamente, es igual a [(1/2)/(2.5/4)] = 0,80, que es similar a la relación de las conversiones de CHC y TMC (0,80:0,98= 0,82; Tabla 5, entrada 2). El análisis de la RMN ¹³C{¹H} del mismo polímero (Figura 20) (retraso de relajación = 10 s) presenta los grupos metileno de PCHC y PTMC en una relación 1,35:2 = 0,68, que es diferente de la de la RMN ¹H (0,80) ya que RMN ¹³C{¹H} no es una técnica cuantitativa para estos polímeros.

Ejemplo 11: Preparación de copolímeros PCHC-PTMC mediante copolimerización secuencial de *rac*-CHC y TMC

- Un procedimiento similar al descrito en el Ejemplo 8 para la copolimerización secuencial de CHC/L-LA (PCHC-b-PLLA), se usó en la preparación de los copolímeros PCHC-PTMC mediante copolimerización secuencial de ciclohexeno carbonato racémico (*rac*-CHC) y carbonato de trimetileno (TMC). El procedimiento se realizó mediante copolimerización secuencial (adición de TMC antes de *rac*-CHC) a 100°C en tolueno. TMC se convirtió por completo antes de la adición de CHC. Las copolimerizaciones se realizaron usando el siguiente sistema catalítico: [(NNO)ZnEt]. En la Tabla 10 se relacionan las condiciones y resultados.

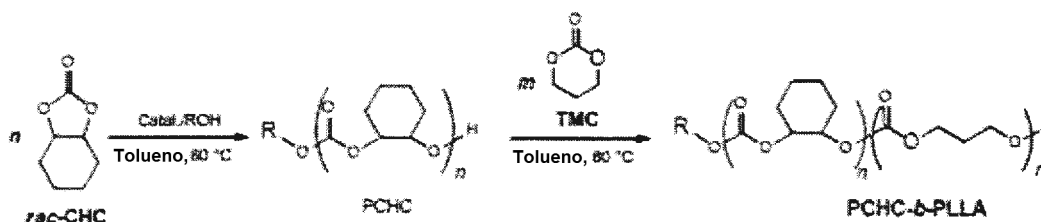
Tabla 10

Entrada	Catalizador	[TMC] ₀ : [rac-CHC] ₀ : [Catal.] ₀ : [BnOH] ₀	TMC Conv. ^a (%)	CHC Conv. ^a (%)	PTMC Mn ^b (g/mol)	PTMC- <i>b</i> -PCHC			
						Mn ^c (g/mol)	Mn _{RMN} ^d (g/mol)	Mn _{SEC} ^e (g/mol)	D _M
1	[(NNO) ZnEt]	50:150:1:1	100	62	5200	18 400	19 400	16 500	1,4
2	[(NNO) ZnEt]	100:100:1:1	100	83	10 300	21 800	26 800	20 300	1,6

^aCalculado a partir del RMN ¹H del producto en bruto. ^bValor de M_n teórico de PTMC calculado según la relación: $M_{n,teo} = M_{TMC} \times [TMC]_0/[BnOH]_0 \times \text{conversión}_{TMC} + M_{BnOH}$ con $M_{TMC} = 102 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_{BnOH} = 108 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. ^cValor de M_n teórico de PTMC-co-PCHC calculado según la relación: $M_{n,teo} = M_{rac-CHC} \times [rac-CHC]_0/[BnOH]_0 \times \text{conversión}_{rac-CHC} + M_{TMC} \times [TMC]_0/[BnOH]_0 \times \text{conversión}_{TMC} + M_{BnOH}$. ^dValor de la masa molar del copolímero PTMC-co-PCHC calculado a partir de la relación del valor de integración de las señales de los hidrógenos de los grupos finales del benzalcóxido de metileno respecto a los hidrógenos del metino interno. ^eMasa molar promedio en número experimental y valores de dispersidad determinados por SEC en THF a 30 °C usando patrones de poliestireno.

El espectro de RMN ¹³C del col copolímero de la entrada 2 de la Tabla 10, (Figura 21), mostró el mismo espectro que el copolímero aleatorio PCHC-co-PTMC (Figura 20). Este es principalmente el resultado de una transesterificación extensa de los bloques PTMC y/o PCHC en las condiciones de reacción.

5 Ejemplo 12: Preparación de copolímeros PCHC-PTMC dibloque mediante copolimerización secuencial de *rac*-CHC y TMC



- 10 Un procedimiento similar al descrito en el Ejemplo 8 para la copolimerización secuencial de CHC/L-LA (PCHC-*b*-PLLA), se usó en la preparación de los copolímeros PCHC-PTMC dibloque mediante copolimerización secuencial de ciclohexeno carbonato racémico (*rac*-CHC) y carbonato de trimetileno (TMC). El procedimiento se realizó mediante copolimerización secuencial (adición de *rac*-CHC antes de TMC) a 60°C en tolueno como se representa gráficamente en el Esquema 15, usando varios catalizadores y diferentes concentraciones iniciales de TMC y *rac*-CHC.
- 15 En la Tabla 11 se relacionan las condiciones y resultados. Las copolimerizaciones se realizaron usando los siguientes sistemas catalíticos: [(NNO)ZnEt] y TBD.

Tabla 11

Entrada	Catalizador	[rac-CHC] ₀ : [TMC] ₀ : [Catal.] ₀ : [BnOH] ₀	CHC Conv. ^a (%)	TMC Conv. ^a (%)	Mn ^b (g/mol)	Mn _{RMN} ^c (g/mol)	Mn _{SEC} ^d (g/mol)	D _M
1d	[(NNO) ZnEt]	50:150:1:1	96	100	22 200	16 800		
2d	[(NNO) ZnEt]	100:100:1:1	96	100	24 000	18 600		
3 ^d	[(NNO) ZnEt]	150:50:1:1	96	100	25 700	22 600		
4 ^e	TBD	50:150:1:1	93	100	22 000	16 500		
5 ^e	TBD	100:100:1:1	92	100	23 400	21 500		

(continuación)

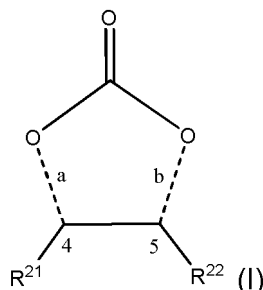
Entrada	Catalizador	[rac-CHC] ₀ : [TMC] ₀ [Catal.]:[BnOH] ₀	CHC Conv. ^a (%)	TMC Conv. ^a (%)	Mn ^b (g/mol)	Mn _{RMN} ^c (g/mol)	Mn _{SEC} ^d (g/mol)	Đ ^M
6e	TBD	150:50:1:1	91	100	24 600	22 400		

^aCalculado a partir del RMN ¹H del producto en bruto. ^b Valor M_n teórico de PCHC-*b*-PTMC calculado a partir de la relación: $M_{n,teo} = M_{rac-CHC} [rac-CHC]_0/[BnOH]_0 \times conversi\acute{o}n_{rac-CHC} + M_{TMC} \times [TMC]_0/[BnOH]_0 \times conversi\acute{o}n_{TMC} + M_{BnOH}$. ^c Valor de la masa molar del copolímero calculado a partir de la relación del valor de integración de las señales de los hidrógenos de los grupos finales del benzalcóxido de metileno respecto a los hidrógenos del metino interno. ^dMasa molar promedio en número experimental y valores de dispersidad determinados por SEC en THF a 30 °C usando patrones de poliestireno. ^eEl tiempo de la reacción de homopolimerización de *rac*-CHC es 6 h y 24 h, respectivamente.

Las Figuras 22 y 23 muestran respectivamente el espectro de RMN ¹H y el espectro de ¹³C del copolímero de la entrada 2 de la Tabla 11.

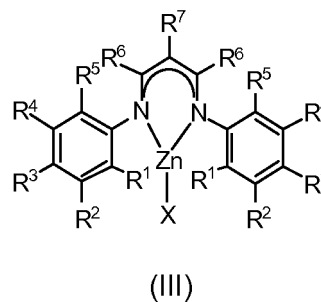
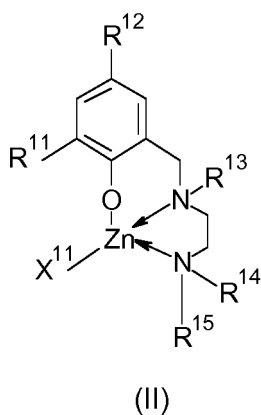
REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de un policarbonato o copolímero del mismo, comprendiendo dicho procedimiento la homopolimerización o la copolimerización en presencia de al menos un catalizador, uno o más compuestos de fórmula (I), estereoisómeros, racémicos, o las mezclas de los mismos; opcionalmente con uno o más ésteres cíclicos, estereoisómeros, racémicos, o las mezclas de los mismos;



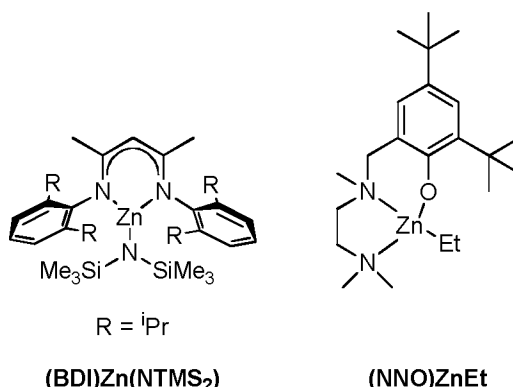
en la que

- 10 cada enlace punteado "a" y "b" representa de forma independiente un enlace sólido, un enlace en forma de cuña, o un enlace en forma de cuña de trazo discontinuo; y R^{21} y R^{22} tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman un anillo seleccionado entre cicloalquileo C_{3-9} , cicloalquilenilo C_{5-9} , y arileno C_{6-12} , estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C_{1-6} , haloalquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , haloalcoxi C_{1-6} , arilo C_{6-12} , alquiltio C_{1-6} , carboxilo, alcoxi C_{1-6} carbonilo, alquil C_{1-6} carbonilo, amino; o mono- o dialquil- C_{1-6} amino.
- 15 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador es un catalizador organometálico de fórmula (II) o (III),



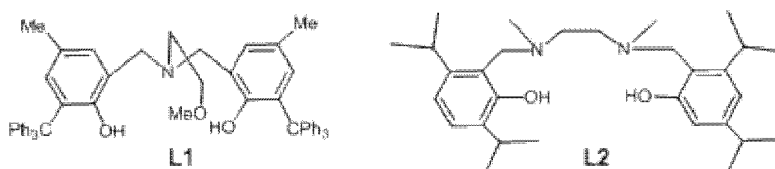
en las que

- 20 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , y R^7 se seleccionan cada uno de forma independiente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_{1-12} opcionalmente sustituido, y un grupo funcional inerte, y en el que dos o más de dichos grupos pueden unirse conjuntamente para formar uno o más anillos;
- X es $-N(SiR^{27})_2$, alquilo C_{1-12} , alcoxi C_{1-12} , $-NR^9R^{10}$ o $-BH_4$;
- 25 cada R^{27} se selecciona de forma independiente entre hidrógeno y alquilo C_{1-6} ;
- cada R^9 y R^{10} se selecciona de forma independiente entre hidrógeno y alquilo C_{1-6} ;
- R^{11} y R^{12} son cada uno de forma independiente alquilo C_{1-10} ;
- R^{13} , R^{14} , y R^{15} son cada uno de forma independiente alquilo C_{1-10} , o
- R^{13} y R^{14} se unen covalentemente entre sí y son cada uno un metileno y R^{15} es alquilo C_{1-10} ;
- X^{11} se selecciona entre alquilo C_{1-10} , $-OR^{16}$, y $-N(SiR^{17})_3$;
- R^{16} es alquilo C_{1-10} ; y
- 30 cada R^{17} se selecciona de forma independiente entre hidrógeno y alquilo C_{1-6} ; preferentemente, el catalizador se selecciona de $[(NNO)ZnEt]$, $[BDI]Zn(N(SiMe_3)_2)$, $[BDI]Zn(Et)$, y $\{[BDI]Zn(OR^{30})\}_2$, en el que R^{30} es alquilo C_{1-6} ; preferentemente, el catalizador es $[(NNO)ZnEt]$.



3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador se selecciona entre complejos de fórmulas $M(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_m$, $M(\text{N}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2)_m$, $M(\text{R}^{23}\text{C}(\text{O})\text{CR}^{23}_2\text{C}(\text{O})\text{R}^{23})_m$, y $(\text{R}^{24}\text{CO}_2)_m\text{M}$, en la que **M** es un metal del grupo 2, 3, incluyendo la serie de los lantánidos, o el Grupo 12, 13, 15, en la que cada **R²³** es independientemente un alquilo C₁₋₁₂ opcionalmente sustituido, en la que cada **R²⁴** es independientemente un alquilo C₁₋₁₂ perfluorado o un arilo, y en la que m es la valencia de M.

4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador se selecciona entre el grupo que comprende bases de fosfaceno dimérico, o aminas o guanidinas, ácidos orgánicos, esparteína, derivados de tiourea-amino, carbenos N-heterocíclicos, 4-(dialquilamino)piridinas, amidinas, fosfinas basadas en fósforo, derivados de fosfacenio y fosfacenos, amidas metálicas; y compuestos de la fórmula general $\text{M}^1(\text{Y}^1, \text{Y}^2, \dots, \text{Y}^p)_q$, en la que **M¹** es un metal seleccionado entre el grupo que comprende los elementos de las columnas 3 a 12 de la tabla periódica de los elementos, y los elementos Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Ca, Mg y Bi; mientras que **Y¹, Y², ... Y^p** son, cada uno de ellos, sustituyentes seleccionados entre el grupo que comprende alquilo con de 1 a 20 átomos de carbono, arilo que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, ariloxi que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, óxido, carboxilato, y grupos haluro, y **p** y **q** son números enteros de 1 a 6; preferentemente, el catalizador se selecciona del grupo que comprende 1,5,7-triazobiciclo-[4,4,0]dec-5-eno (TBD), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 4-dimetilaminopiridina (DMAP), y *terc*-butilimino-1,3-dimetilperhidro-1,3,2-diazafosfina (BEMP); $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, $\text{Al}(\text{OiPr})_3$, $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$, $\text{Ti}(\text{2-etilhexanoato})_4$, $\text{Ti}(\text{2-etilhexilóxido})_4$, $\text{Zr}(\text{OiPr})_4$, $\text{Bi}(\text{neodecanoato})_3$, (2,4-di-*terc*-butil-6-((2-(dimetilamino)etil)(metil)amino)metil)fenoxi(etoxi)cinc, $\text{Zn}(\text{lactato})_2$; $\text{Y}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$; $[\text{Y}] + \text{L1}$; e $[\text{Y}] + \text{L2}$, en la que L1 es un ligando tetradentado de fórmula L1 y L2 es un ligando tetradentado de fórmula L2



5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el procedimiento se lleva a cabo en presencia de un compuesto de fórmula (IV),



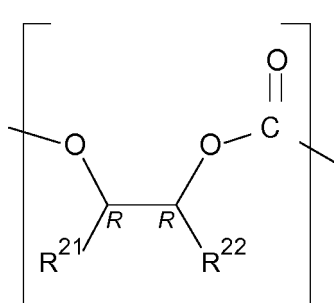
en la que **R⁸** se selecciona entre el grupo que consiste en alquilo C₁₋₂₀, arilo C₆₋₃₀, y aril C₆₋₃₀alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, hidroxilo y alquilo C₁₋₆.

6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el éster cíclico se selecciona entre el grupo que comprende lactonas, carbonatos cíclicos, glicólidos y láctidos, en el que cada grupo puede estar no sustituido o sustituido por uno o más sustituyentes, cada uno de ellos seleccionado independientemente de alquilo C₁₋₆ y alcoxi C₁₋₆, preferentemente lactonas, glicólidos y láctidos.

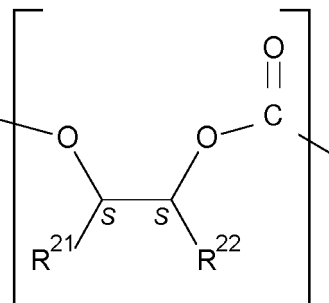
7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el éster cíclico se selecciona entre el grupo que comprende láctido, carbonato de trimetileno, glicólido, β-butirolactona, δ-valerolactona, γ-butirolactona, γ-valerolactona, 4-metildihidro-2(3H)-furanona, alfa-metil-gamma-butirolactona, y ε-caprolactona, 1,3-dioxolan-2-ona, carbonato de propileno, 4-metil-1,3-dioxan-2-ona, 1,3-doxepan-2-ona, 5-C₁₋₄alcoxi-1,3-dioxan-2-ona; y una mezcla de los mismos, en el que cada grupo puede estar no sustituido o sustituido por uno o más sustituyentes, cada uno de ellos seleccionado independientemente de alquilo C₁₋₆ y alcoxi C₁₋₆, preferentemente en el que dicho éster cíclico se selecciona del grupo que comprende láctido, glicólido, β-butirolactona, δ-valerolactona, γ-butirolactona, γ-valerolactona, 4-metildihidro-2(3H)-furanona, alfa-metil-gamma-butirolactona, y ε-caprolactona, y mezcla de los mismos.

8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el procedimiento se lleva a cabo en presencia o ausencia (en volumen) de disolvente.

9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el policarbonato o copolímero del mismo comprende unidades recurrentes de fórmula (VII3) o de fórmula (VII4),



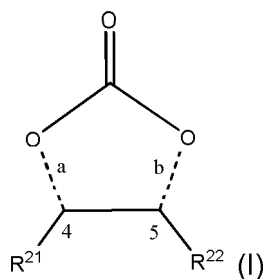
(VII3)



(VII4).

5

10. Un procedimiento de preparación de un copolímero de policarbonato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9;



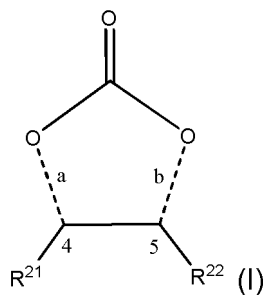
(I)

en la que

10 **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 del carbonato cíclico forman un anillo seleccionado entre cicloalquileo C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, y arileno C₆₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; en el que dos de dichos uno o más sustituyentes pueden unirse para formar un anillo condensado a dicho cicloalquileo C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, o arileno C₆₋₁₂; en el que dicho anillo formado por los mencionados dos sustituyentes se selecciona entre el grupo que comprende cicloalquilo C₃₋₉, cicloalquenilo C₅₋₉, arilo C₆₋₁₂, y heterociclilo, en el que cada grupos puede estar no sustituido o sustituido por uno o más **R⁴⁰**, en el que cada **R⁴⁰** se selecciona de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquiltio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino.

20

11. Un procedimiento de la síntesis de un compuesto de fórmula (I), un estereoisómero o un racemato del mismo, que comprende la etapa de poner en contacto un compuesto de fórmula (V), un estereoisómero o racemato del mismo; con al menos un reactivo seleccionado entre el grupo que consiste en un cloroformiato de alquilo o cicloalquilo de fórmula (VI);



(I)

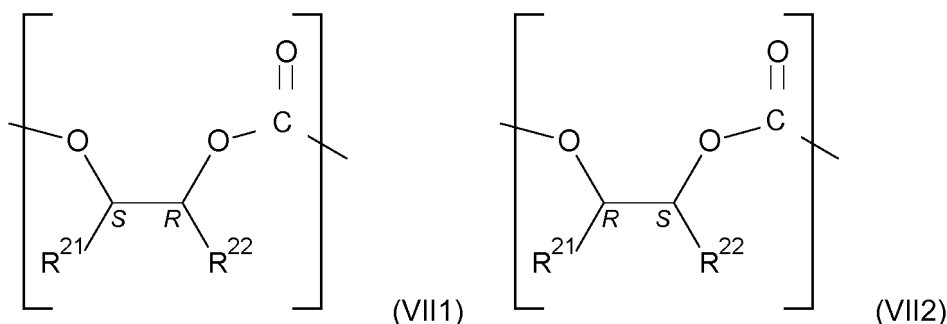
25



en las que

- 5 cada enlace punteado "a" y "b" representa de forma independiente un enlace sólido, un enlace en forma de cuña, o un enlace en forma de cuña de trazo discontinuo; **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono a los cuales se unen forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, y arileno C₆₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquilitio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino; y **R¹⁸** es alquilo C₁₋₆, o cicloalquilo C₃₋₆.

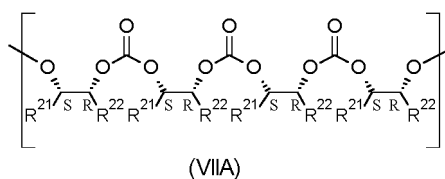
- 10 12. Un policarbonato o copolímero del mismo que comprende una unidad recurrente de fórmula (VII1) y/o (VII2),



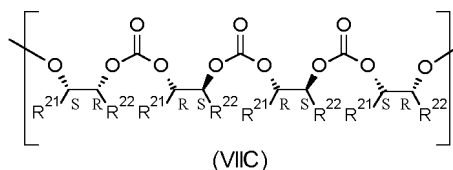
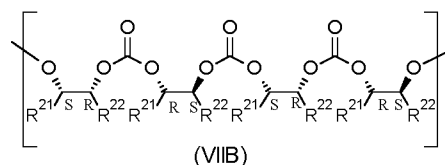
en las que

- 15 **R²¹** y **R²²** tomados junto con los átomos de carbono a los cuales se unen forman un anillo seleccionado entre cicloalquileno C₃₋₉, cicloalquenileno C₅₋₉, y arileno C₆₋₁₂, estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C₁₋₆, haloalquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆, haloalcoxi C₁₋₆, arilo C₆₋₁₂, alquilitio C₁₋₆, carboxilo, alcoxi C₁₋₆carbonilo, alquil C₁₋₆carboniloxi, amino; o mono- o dialquil-C₁₋₆amino.

13. El policarbonato o copolímero mismo de acuerdo con la reivindicación 12, que comprende unidades recurrentes representadas cada una de forma independiente por la siguiente fórmula (VIIA) o (VIIB) o (VIIC);



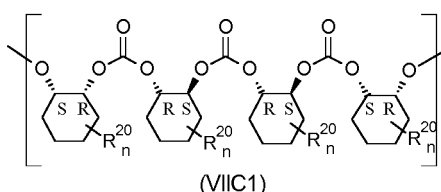
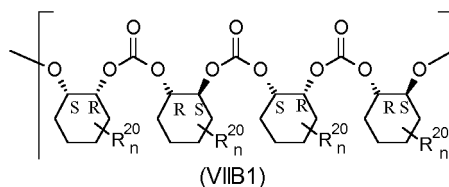
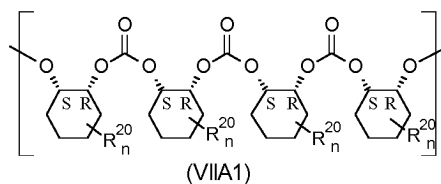
20



en el que **R²¹** y **R²²** tienen el mismo significado definido en la reivindicación 12.

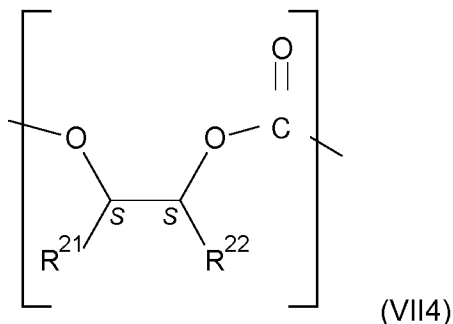
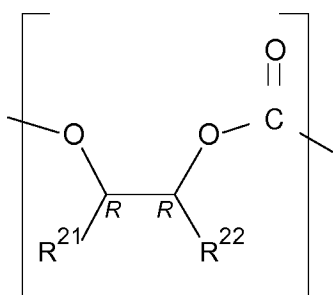
14. El policarbonato o copolímero mismo de acuerdo con la reivindicación 12 o 13, que comprende unidades

recurrentes representadas cada una de forma independiente por la siguiente fórmula (VIIA1) o (VIIB1) o (VIIC1);



- 5 cada R^{20} se selecciona de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C_{1-6} , haloalquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , haloalcoxi C_{1-6} , arilo C_{6-12} , alquiltio C_{1-6} , carboxilo, alcoxi C_{1-6} carbonilo, alquil C_{1-6} carboniloxi, amino; o mono- o dialquil- C_{1-6} amino;
 n es un número entero seleccionado entre 0, 1, 2, 3, o 4.

- 10 15. Un policarbonato o copolímero del mismo que comprende unidades recurrentes de fórmula (VII3) o de fórmula (VII4),



en las que

- 15 R^{21} y R^{22} tomados junto con los átomos de carbono 4 y 5 a los cuales se unen forman un anillo seleccionado entre cicloalquileo C_{3-9} , cicloalquenileno C_{5-9} , y arileno C_{6-12} , estando dicho anillo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno de forma independiente entre halo, hidroxilo, alquilo C_{1-6} , haloalquilo C_{1-6} , alcoxi C_{1-6} , haloalcoxi C_{1-6} , arilo C_{6-12} , alquiltio C_{1-6} , carboxilo, alcoxi C_{1-6} carbonilo, alquil C_{1-6} carboniloxi, amino; o mono- o dialquil- C_{1-6} amino; y

en el que dicho policarbonato o copolímero del mismo se **caracteriza por** un espectro de RMN $^{13}C\{^1H\}$ que comprende solamente una señal presente en las zonas comprendidas entre δ 150 y 155 ppm.

- 20 16. Un artículo que comprende un policarbonato o copolímero del mismo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15 o un policarbonato o copolímero del mismo preparado según un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

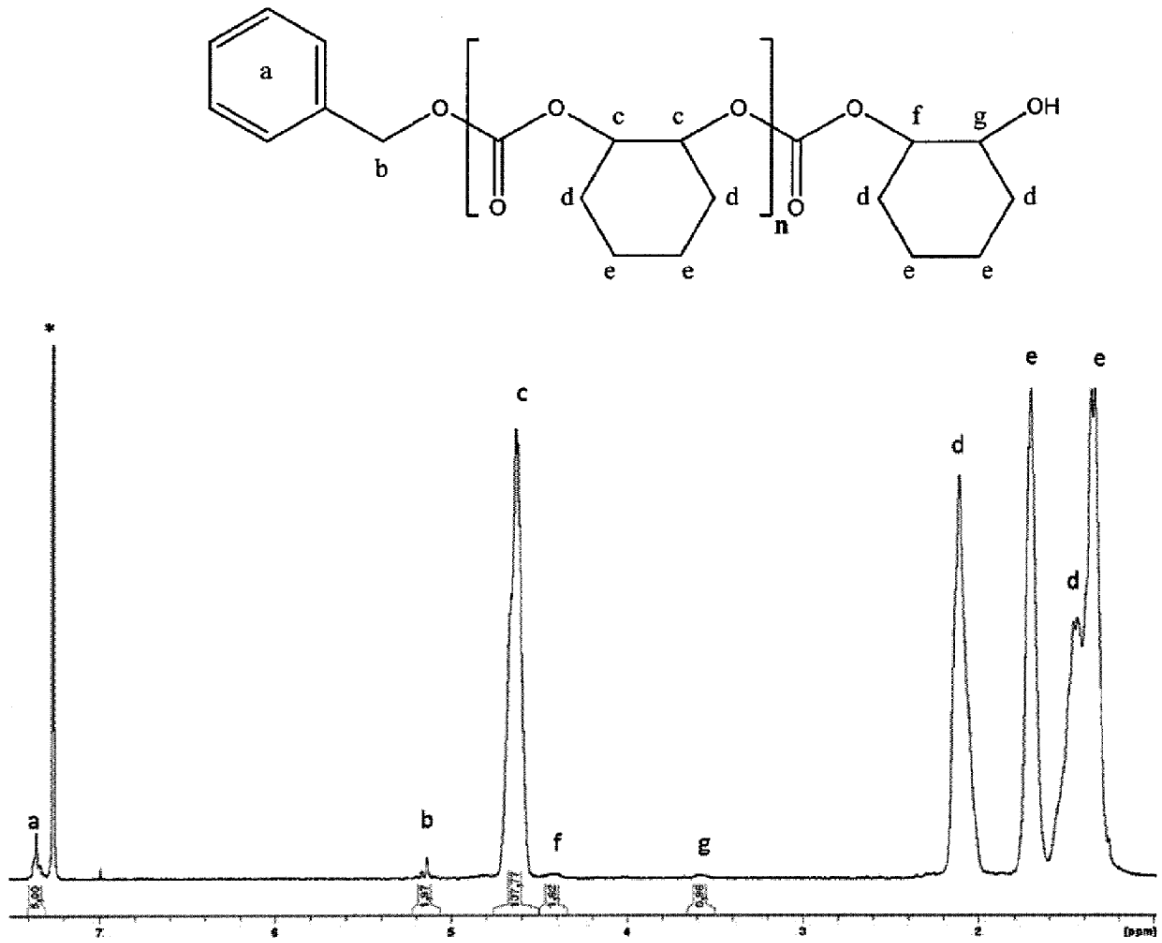


FIG. 1

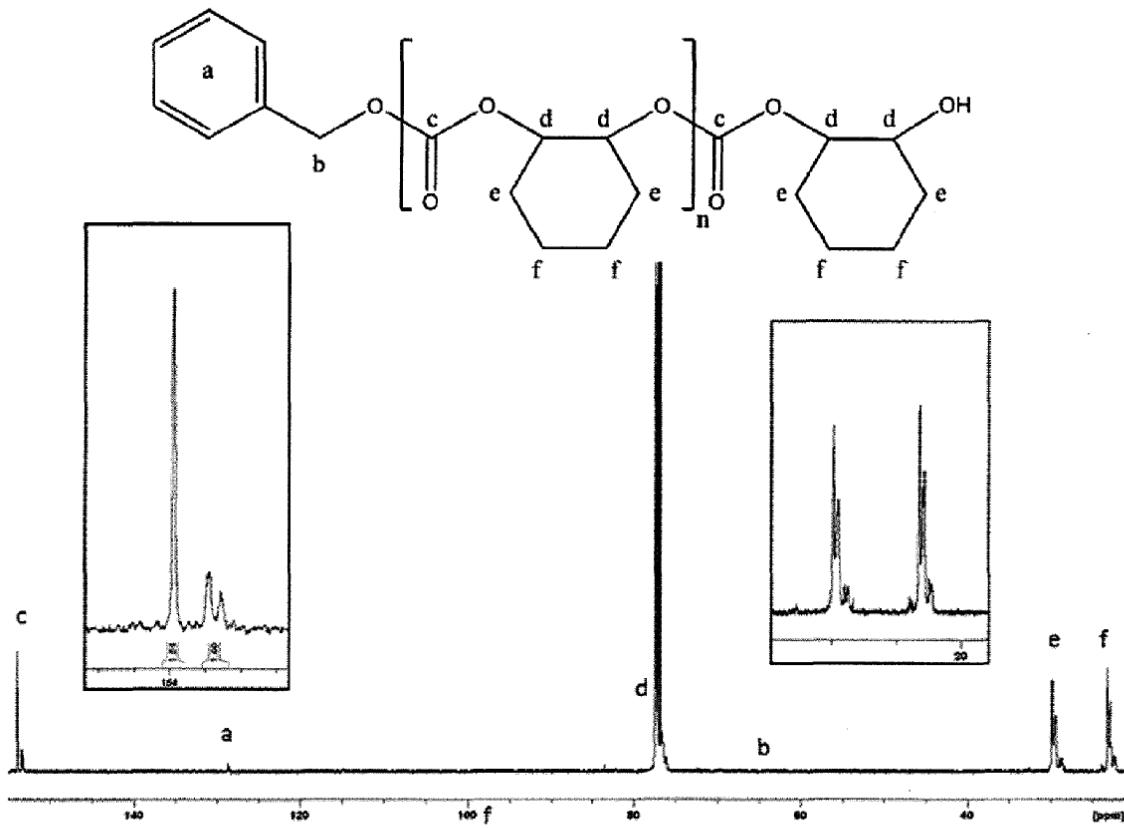


FIG. 2

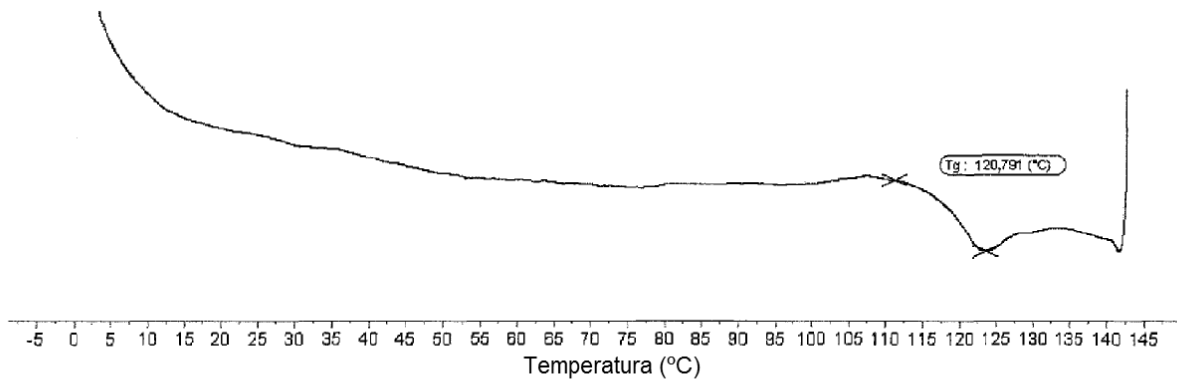


FIG. 3

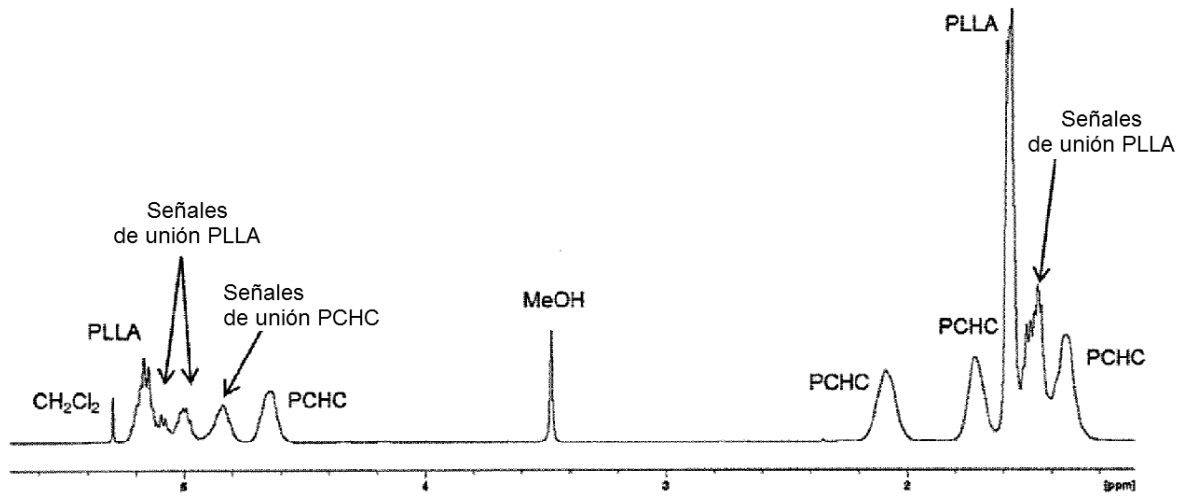


FIG. 4

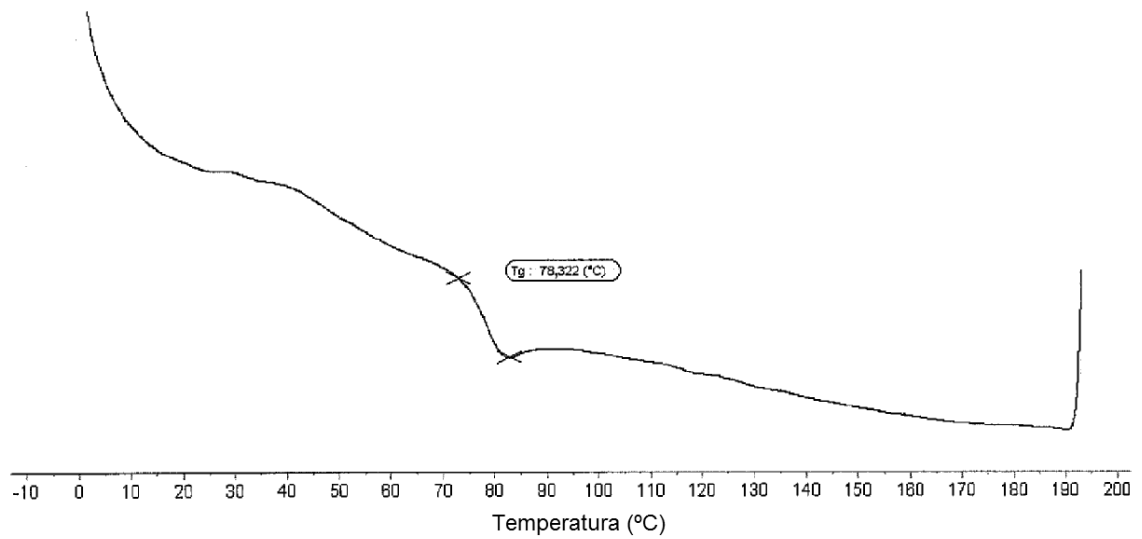


FIG. 5

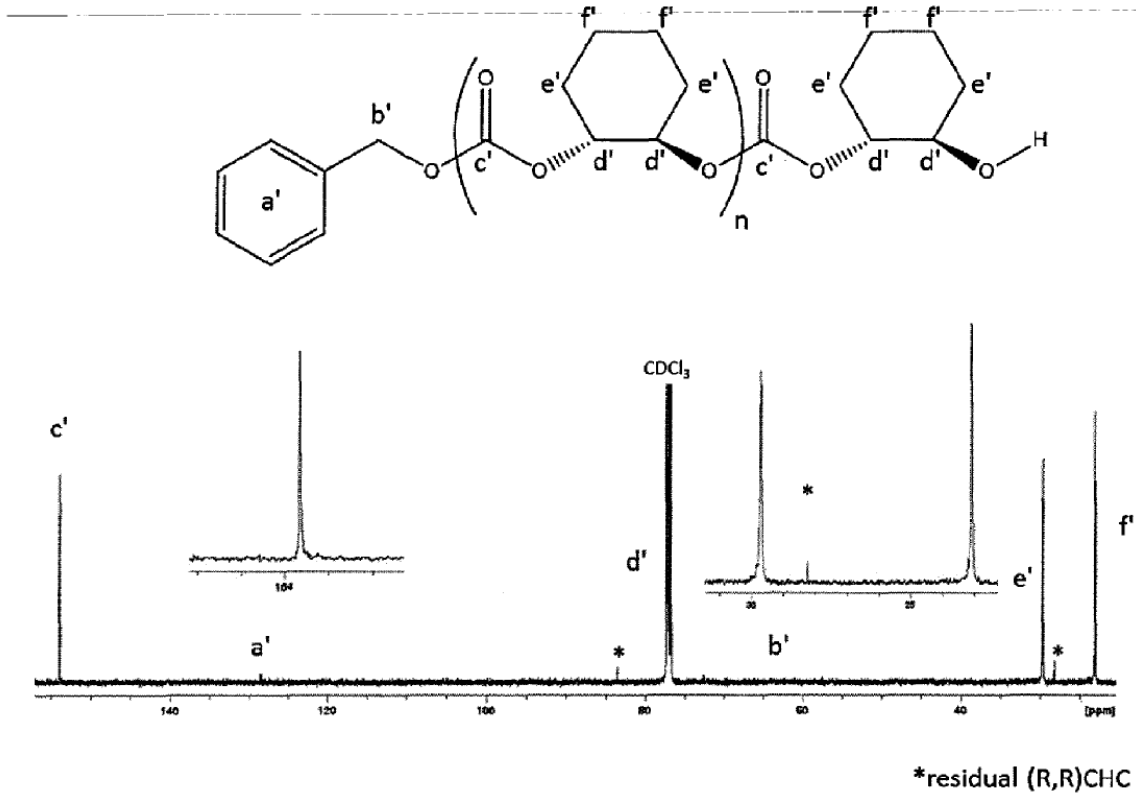


FIG. 6

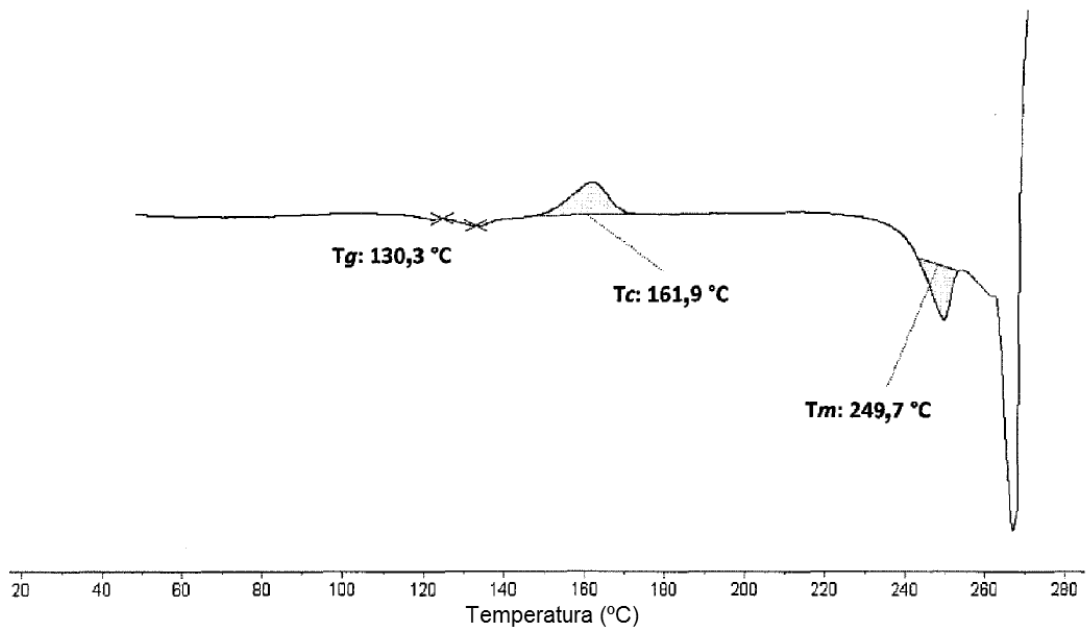


FIG. 7

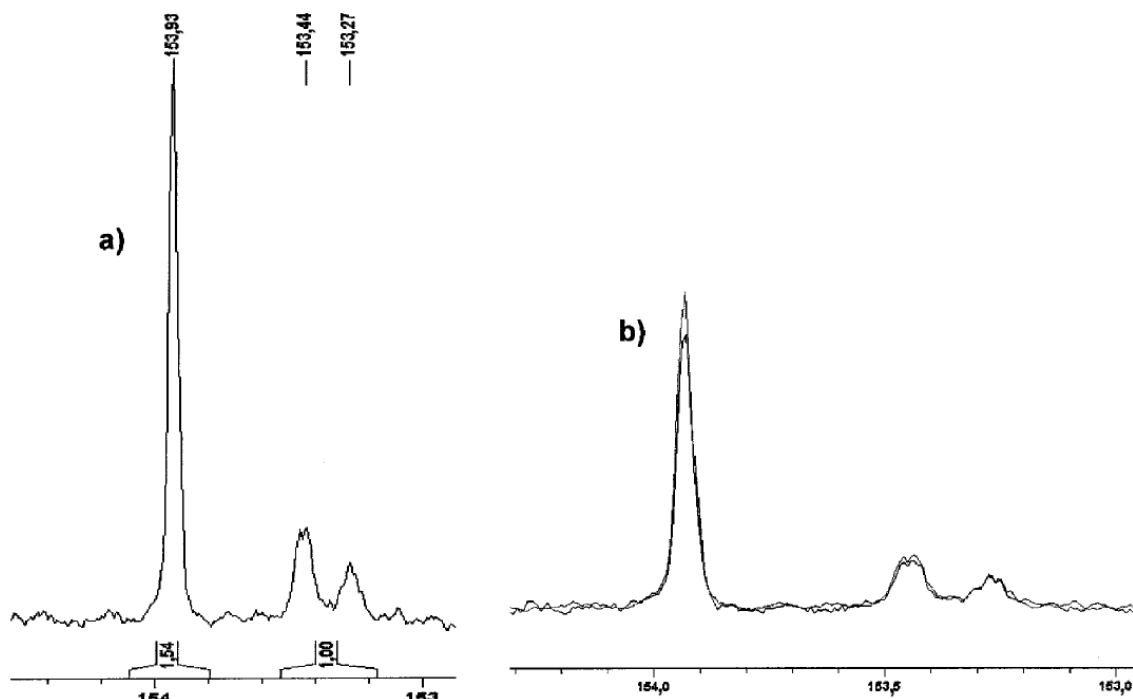


FIG. 8

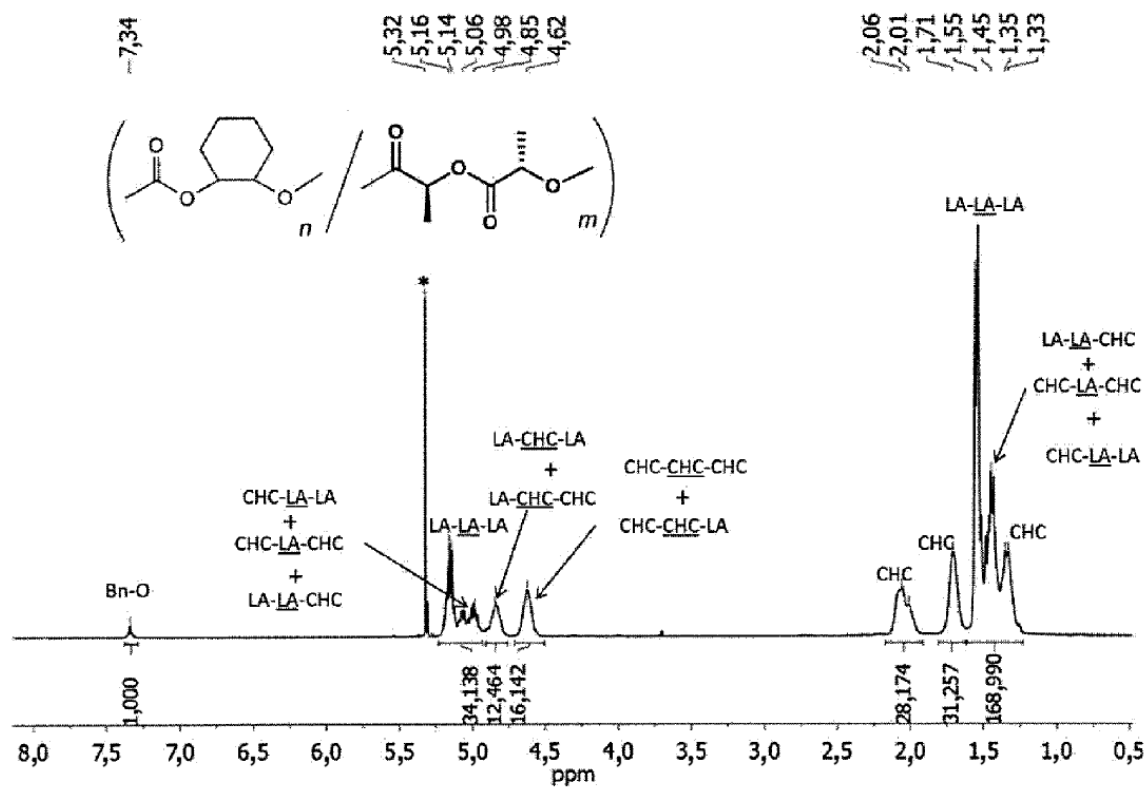


FIG. 9

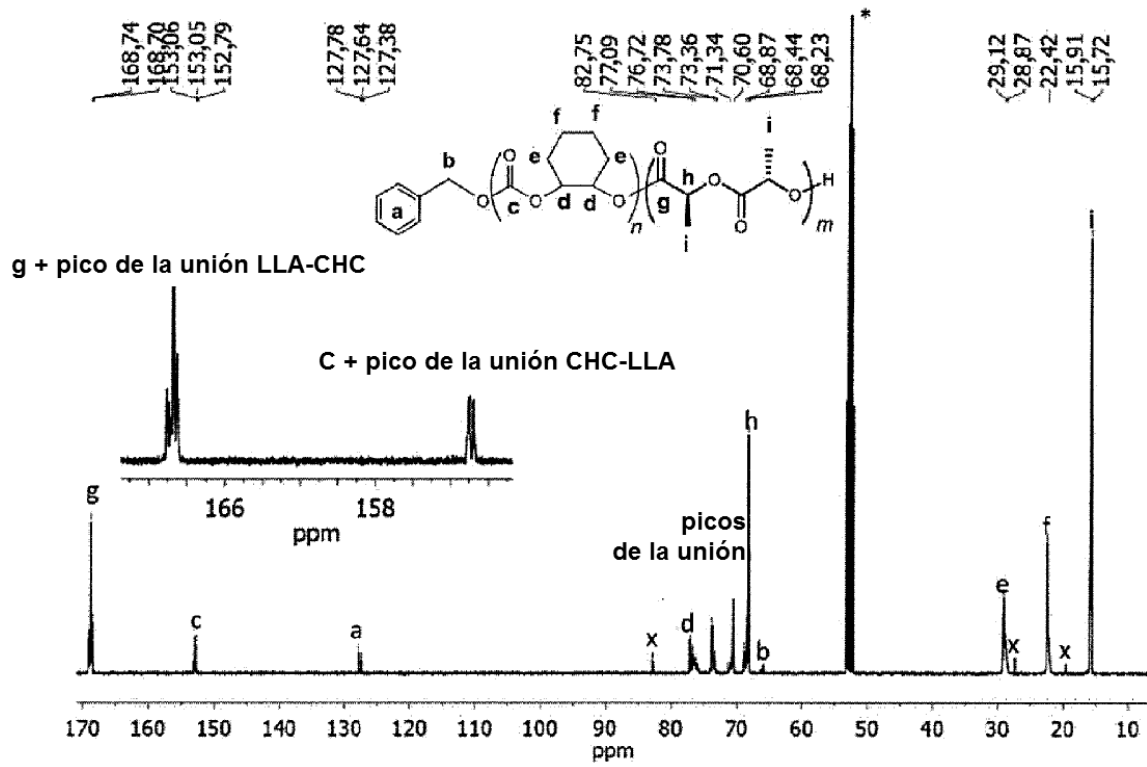


FIG. 10

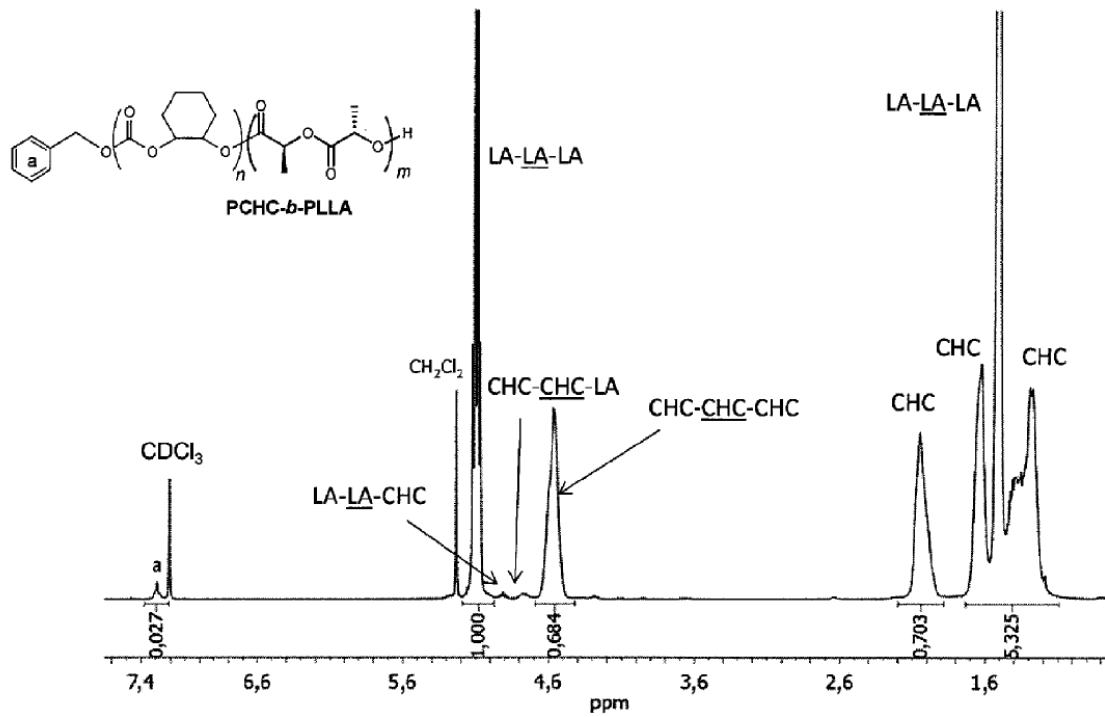


FIG. 11

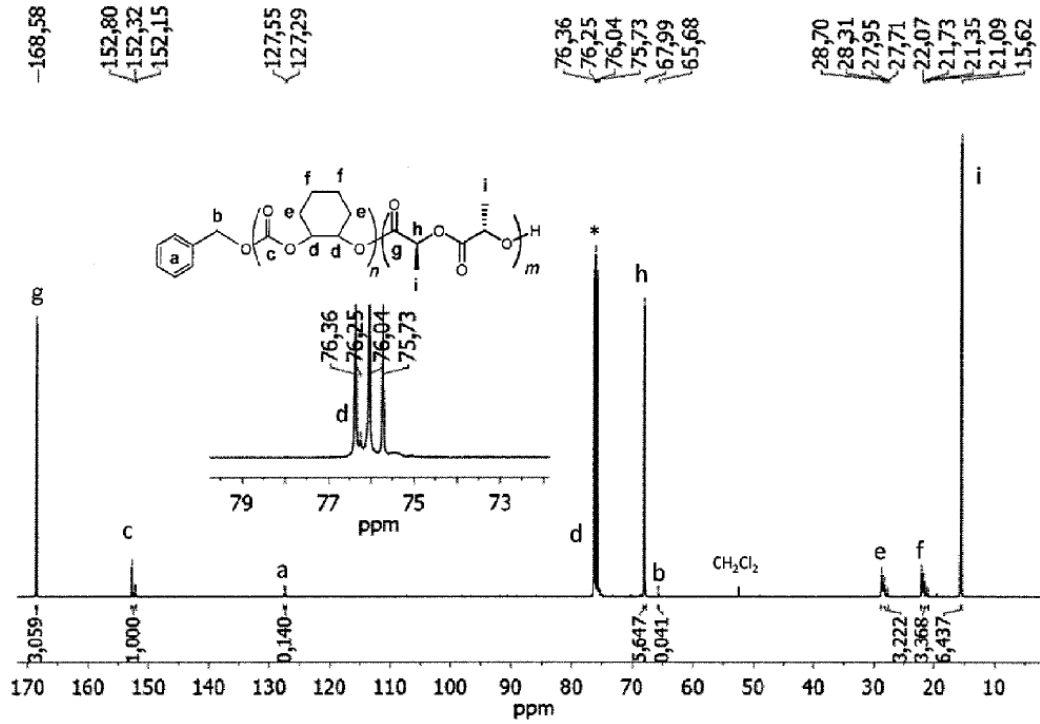


FIG. 12

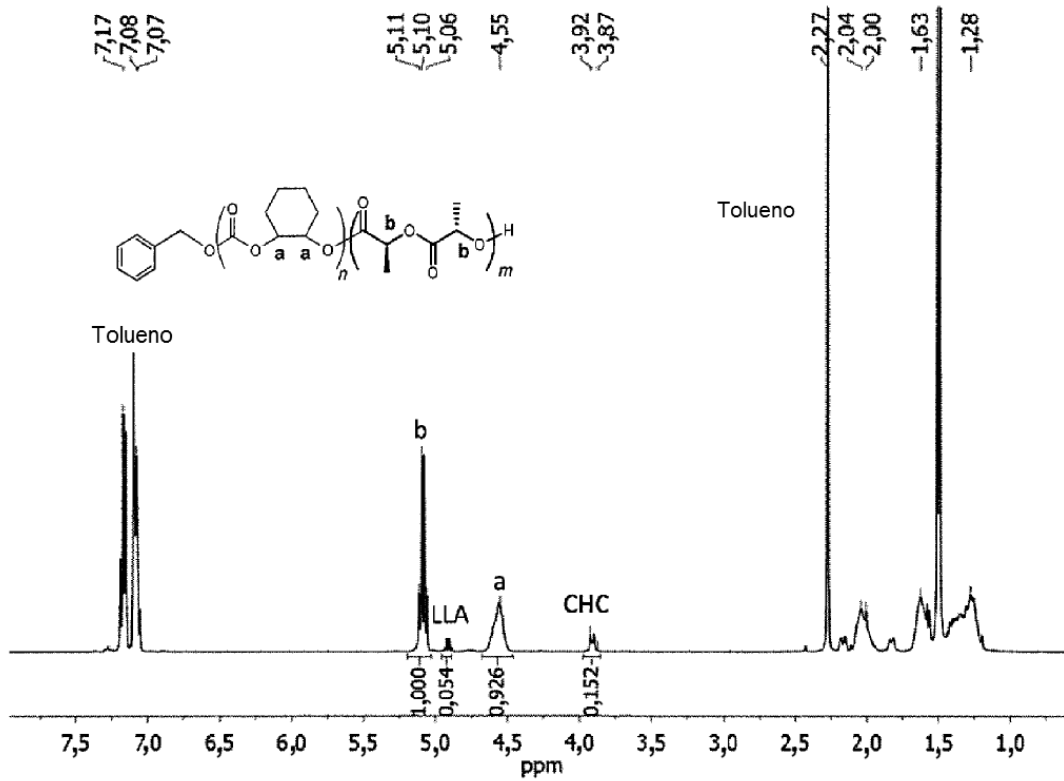


FIG. 13

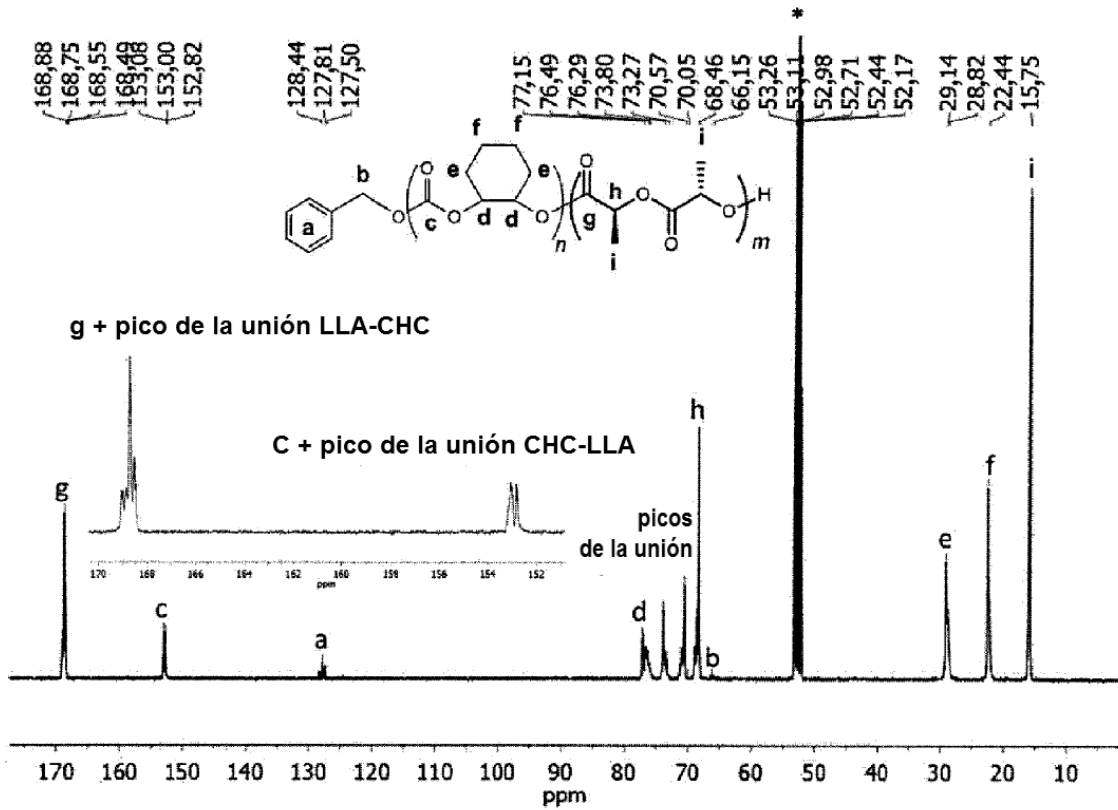


FIG. 16

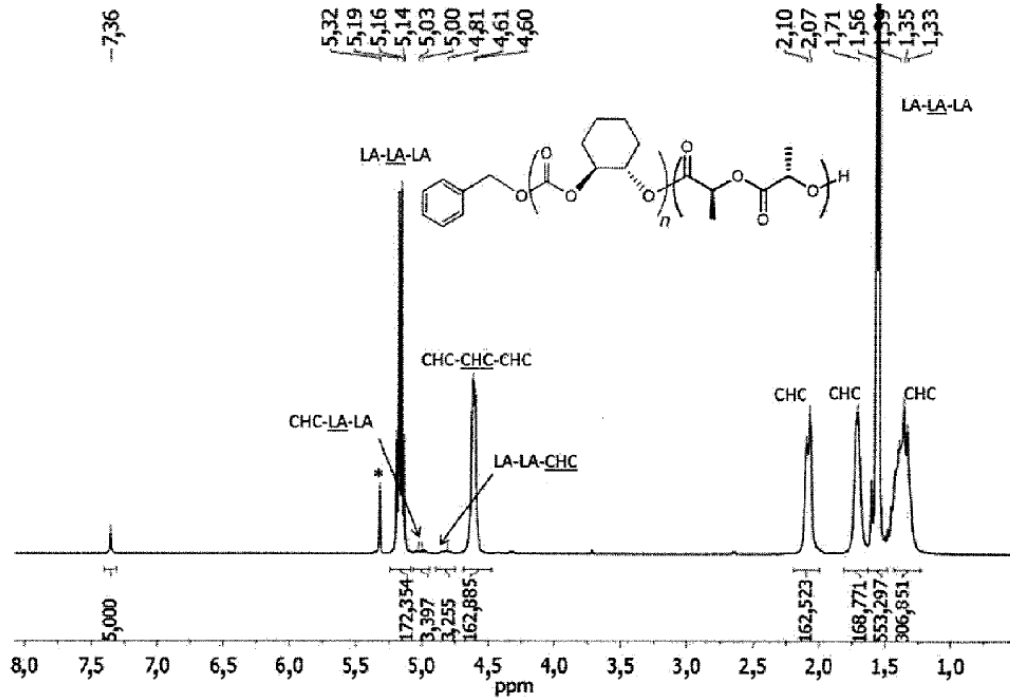


FIG. 17

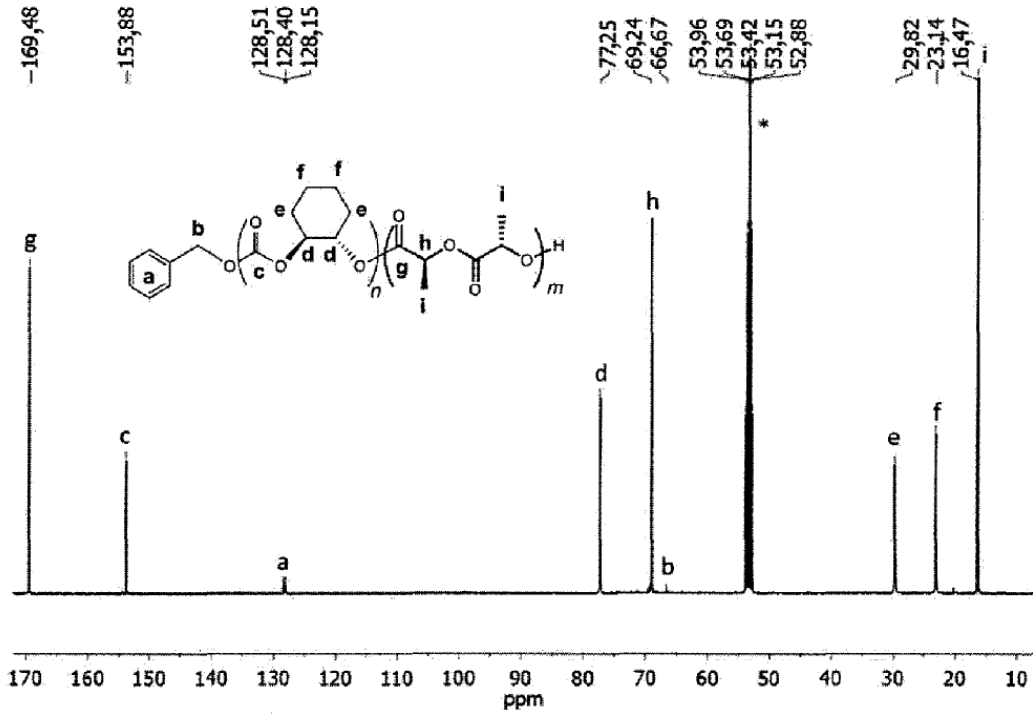


FIG. 18

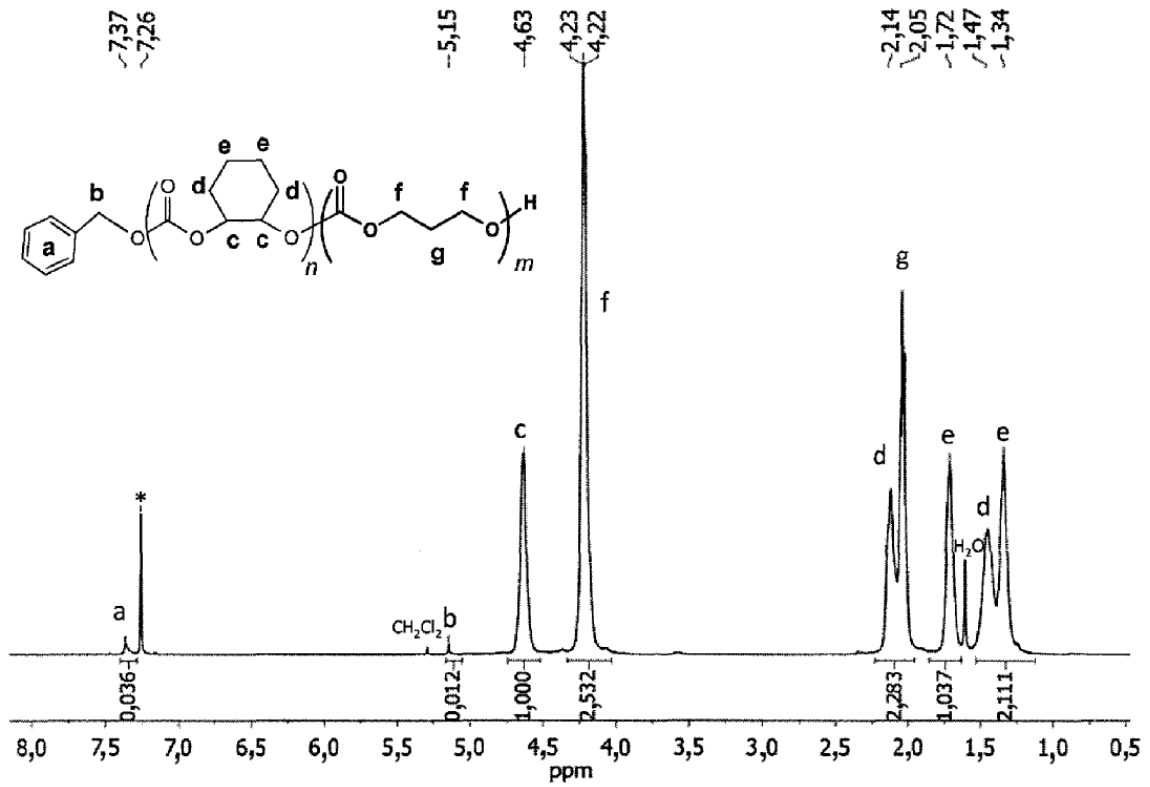


FIG. 19

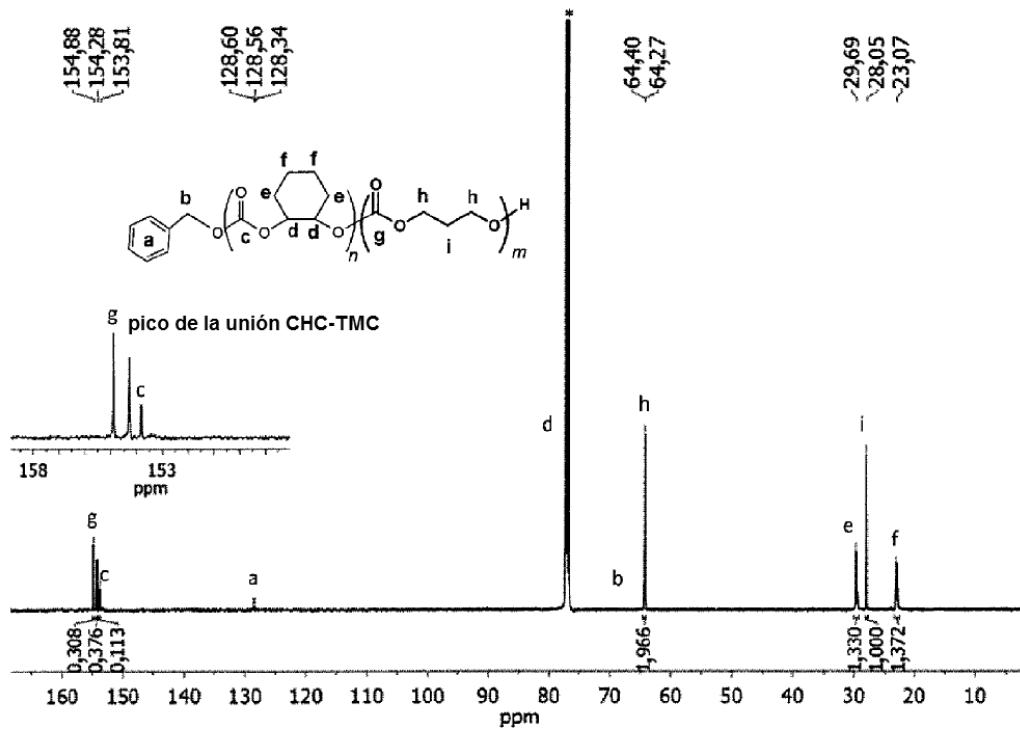


FIG. 20

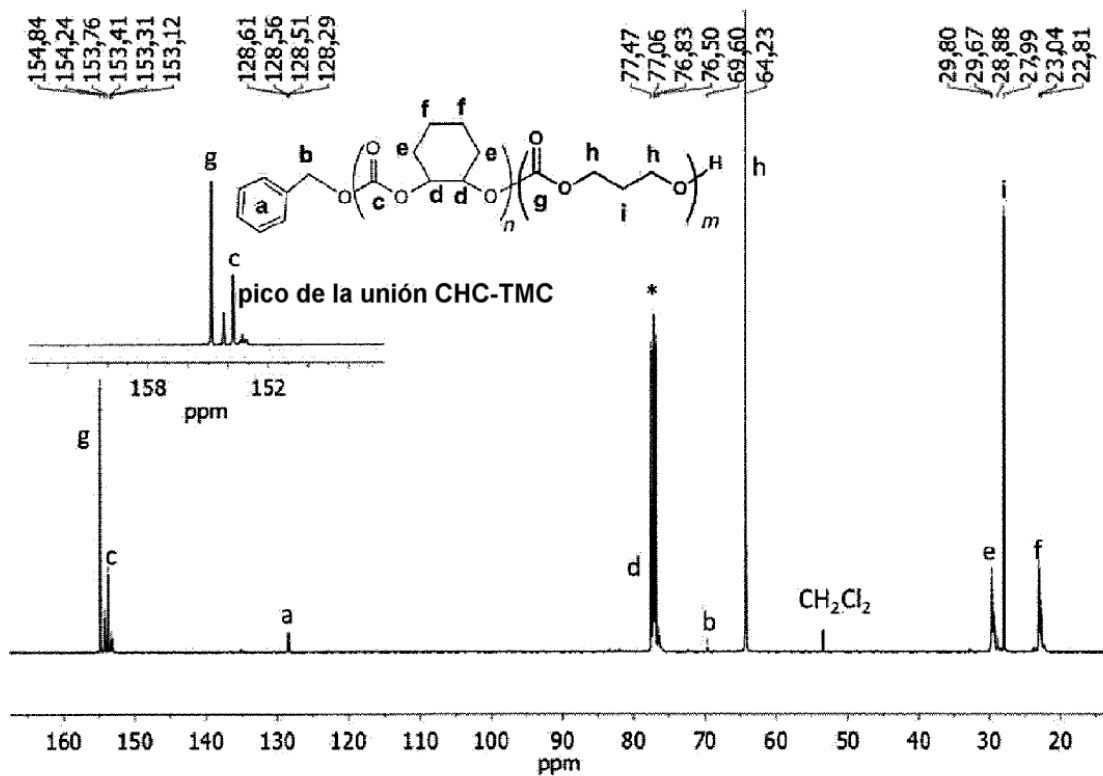


FIG. 21

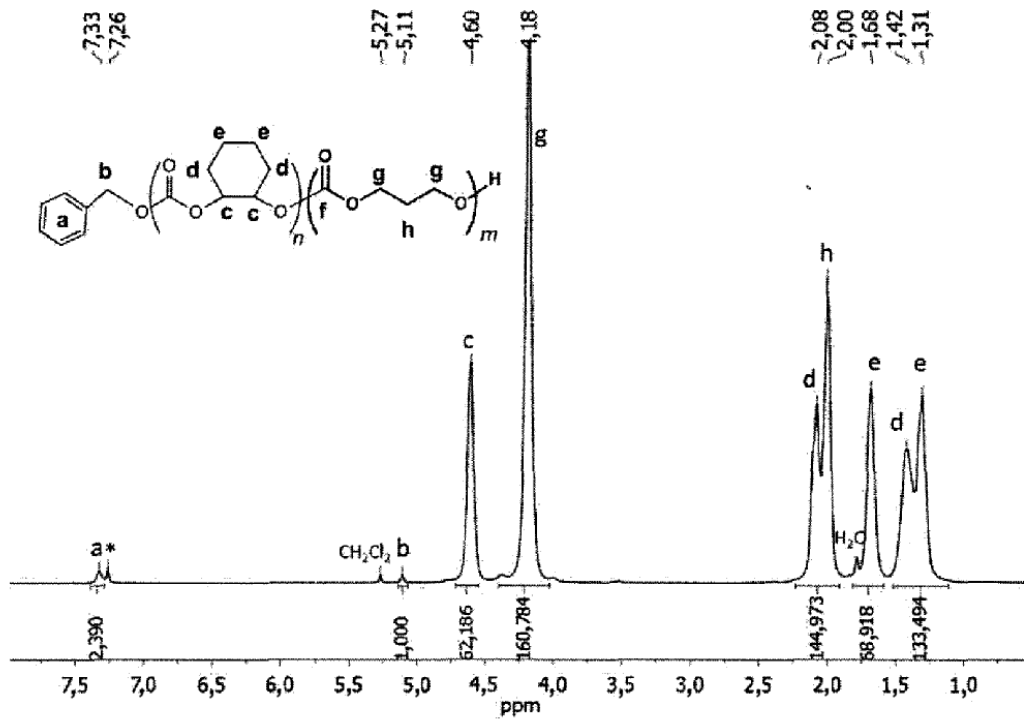


FIG. 22

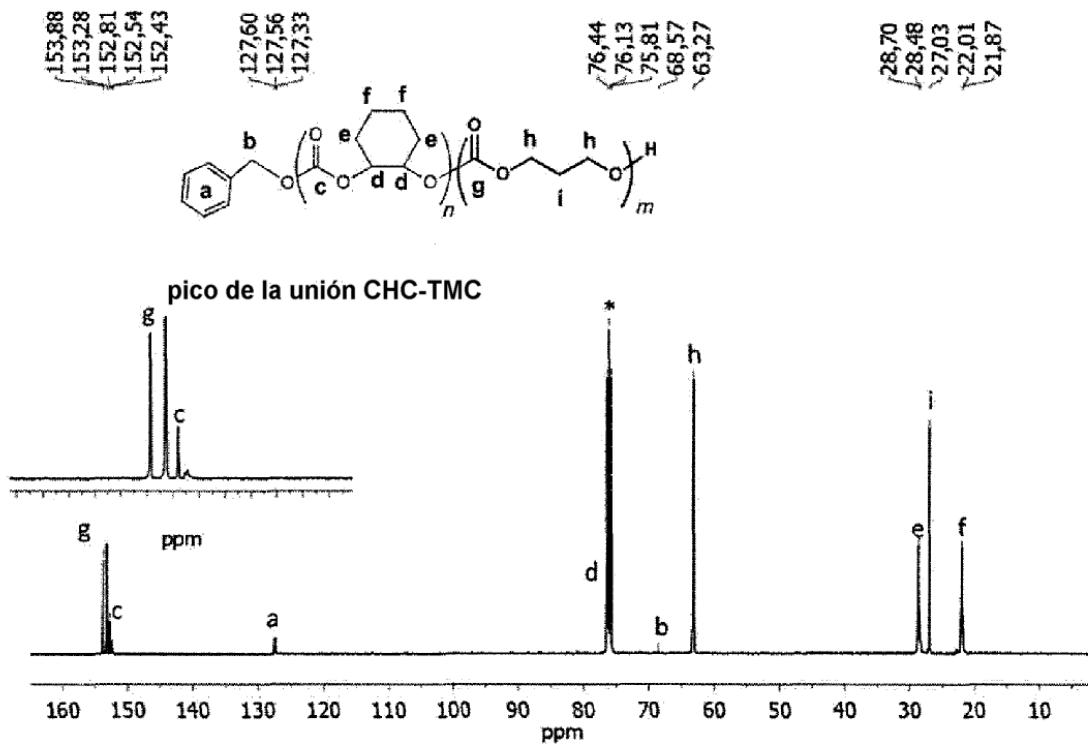


FIG. 23