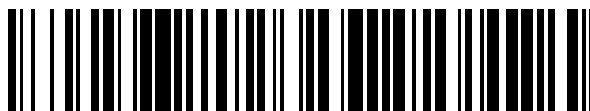


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 425**

51 Int. Cl.:

**C07F 15/06** (2006.01)

**C08G 64/30** (2006.01)

**C08G 64/34** (2006.01)

**C07F 11/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.07.2014 PCT/KR2014/005998**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.01.2015 WO15005616**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.07.2014 E 14823423 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 3019512**

54 Título: **Nuevo complejo y método de preparación de poli(carbonato de alquileno) usando el mismo**

30 Prioridad:

**09.07.2013 KR 20130080526**  
**24.06.2014 KR 20140077064**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.07.2018**

73 Titular/es:

**SK INNOVATION CO., LTD. (50.0%)**  
**26 Jong-ro, Jongno-gu**  
**Seoul 110-728, KR y**  
**SK GLOBAL CHEMICAL CO., LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**KIM, JONG CHAN;**  
**LEE, HAN SOL;**  
**PARK, HYO SEUNG;**  
**LEE, JE HO;**  
**NOH, JEONG HYUN;**  
**LIM, JONG HO y**  
**LEE, JEON KOO**

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 2 676 425 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

Nuevo complejo y método de preparación de poli(carbonato de alquileno) usando el mismo

**Campo técnico**

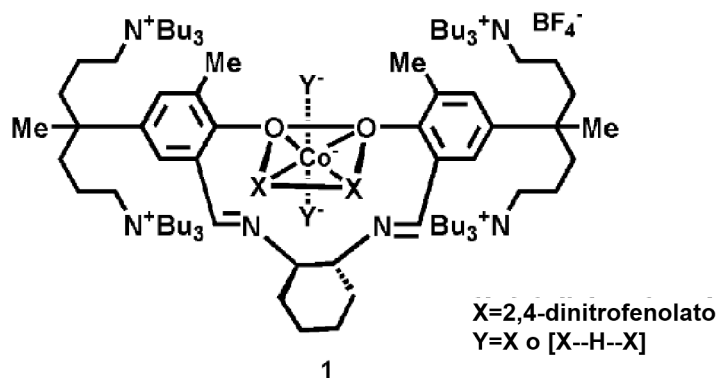
5 La siguiente divulgación se refiere a un nuevo complejo y un método de preparación de poli(carbonato de alquileno) usando el mismo, y más específicamente, a un nuevo complejo sintetizado a partir de un ligando de tipo Salen que contiene una sal de amonio cuaternario y un método de preparación de poli(carbonato de alquileno) usando el mismo como catalizador.

**Técnica antecedente**

10 El poli(carbonato de alquileno) es un polímero fácilmente biodegradable y es útil para empaquetar o recubrir materiales. Los métodos de preparación de poli(carbonato de alquileno) a partir de un compuesto de epóxido y dióxido de carbono son altamente respetuosos con el medio ambiente en que no se usa fosgeno, que es un compuesto dañino, y se obtiene dióxido de carbono a un bajo coste.

15 Desde los años 60, muchos investigadores han desarrollado diversos tipos de catalizadores para preparar poli(carbonato de alquileno) a partir de un compuesto de epóxido y dióxido de carbono. Recientemente, un catalizador que tiene alta actividad y alta selectividad y sintetizado a partir de un Salen: (se ha publicado un ligando de tipo  $[H_2 \text{ Salen} = N,N'\text{-bis}(3,5\text{-dialquilsalicilideno})\text{-}1,2\text{-etilendiamina}]$  que contiene una sal de amonio cuaternario [Patente coreana N.º de registro 10-0853358 (Fecha de registro: 13 de agosto de 2008); Solicitud de patente coreana N.º 10-2008-0015454 (Fecha de presentación: 20 de febrero de 2008); documento PCT/KR2008/002453 (Fecha de presentación: 30 de abril de 2008); J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 8082-8083 (4 de julio de 2007); Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 7306-7309 (8 de septiembre de 2008)]. El catalizador desvelado en la Patente coreana N.º de registro 10-0853358 muestra alta actividad y alta selectividad, y puede proporcionar un copolímero que tiene un alto peso molecular y puede polimerizarse a alta temperatura para que sea aplicable a procesos comerciales. Adicionalmente, este catalizador es ventajoso porque una sal de amonio cuaternario está contenida en el ligando, y por tanto el catalizador puede separarse fácilmente a partir de un copolímero, dando como resultado la copolimerización de dióxido de carbono y epóxido, y reutilizarse.

25 También, los inventores de la Patente coreana N.º de registro 10-0853358 han examinado cuidadosamente una estructura de un catalizador particular que tiene una actividad mayor y una selectividad mayor en comparación con otro grupo entre el grupo de catalizadores desvelado en la patente anterior, y han probado que tal catalizador tiene una estructura peculiar en la que el nitrógeno del ligando Salen no está coordinado con un metal, pero el oxígeno del mismo está coordinado únicamente con el mismo, lo que no se conocía hasta ahora (véase Estructura 1 más adelante, Inorg. Chem. 2009, 48, 10455 10465).



Adicionalmente, se ha desarrollado un método para sintetizar fácilmente el ligando del compuesto de Estructura 1 (Bull. Korean Chem. Soc. 2009, 30, 745-748).

35 Puede prepararse económicamente poli(carbonato de alquileno) que tiene un alto peso molecular usando el compuesto de la Estructura 1 como un catalizador de alta actividad. Sin embargo, puesto que el poli(carbonato de alquileno) tiene una baja temperatura de transición vítrea (que es de 40 °C en el caso de poli(carbonato de alquileno) preparado a partir de óxido de propileno y dióxido de carbono) y tiene una resistencia mecánica insuficiente, se imponen limitaciones predeterminadas sobre las aplicaciones que pueden desarrollarse con el mismo.

40 Con la intención de superar las limitaciones de poli(carbonato de alquileno), se han desarrollado métodos de preparación de poli(carbonato de alquileno)poliol que tienen un bajo peso molecular y una pluralidad de grupos terminales -OH y de preparación de poliuretano a partir del mismo. El poliuretano es un polímero obtenido haciendo reaccionar un compuesto que tiene un grupo -OH con un compuesto que tiene un grupo isocianato (-NCO), formando de este modo un enlace de uretano (-NHC(O)O-). Se ha usado una diversidad de compuestos que tienen

un grupo -NCO, se ha desarrollado una diversidad de compuestos que tienen un grupo -OH, y se han desarrollado y usado poliuretanos elastoméricos o plásticos termoplásticos o termoestables que tienen diversas propiedades físicas. Los ejemplos del compuesto que tiene un grupo -OH representan principalmente dioles y poliéster dioles que tienen grupos terminales OH en grupos finales, que tienen miles de pesos moleculares obtenidos mediante polimerización de apertura de anillo de óxido de etileno u óxido de propileno. Se han hecho intentos para preparar poli(carbonato de alquileno)diol o polioliol para lograr de este modo poliuretano en lugar de poli(óxido de alquileno)diol o poliéster diol (W. Kuran, Polymeric Materials Enciclopedia, J. C. Salamone, Ed. CRC Press, Inc., Boca Raton 1996, Vol. 9, p.6623; Polymer, 1992, vol 33, 1384-1390). Se sabe que el poliuretano preparado a partir de poli(carbonato de alquileno)polioliol tiene mayor hidrolizabilidad en comparación con poliuretano preparado a partir de poliéster polioliol (Patente europea N.º 302712; Patente de Estados Unidos N.º 5863627), y también se indica que tienen efectos antiestáticos mayores (Patente de Estados Unidos N.º 4931486). Adicionalmente, se indica que la resistencia a la coagulación de trombos es alta (Publicación de patente internacional PCT abierta a inspección pública N.º 9857671).

La Patente europea N.º 302712 (fecha de prioridad: 4 de agosto de 1987) y la Patente europea N.º 311278 (fecha de prioridad: 6 de octubre de 1987) desvelan policarbonato diol preparado condensando carbonato de dietilo (EtOC(O)OEt) y 1,6-hexanodiol o 1,5-pentanodiol, y la preparación de poliuretano usando los mismos. Además, la Patente de Estados Unidos N.º 5171830 (fecha de presentación: 16 de agosto de 1991) desvela un método de síntesis de poli(carbonato de alquileno) condensando carbonato de dialquilo (ROC(O)OR) y alfa, omega-alcanodiol que tiene 4 o más carbonos, en presencia de un catalizador de base y la preparación de una resina de uretano usando el mismo.

[0009] La Patente europea N.º 798328A2 (fecha de prioridad: 28 de marzo de 1996) desvela la síntesis de policarbonato-co-poliéster diol usando la condensación de poliéster diol y carbonato de dimetilo (MeOC(O)OMe).

También, se desvela la síntesis de poli(carbonato de alquileno)macrodiol mediante condensación de diversos compuestos de diol y carbonato de etileno y la preparación de poliuretano usando los mismos en J. Appl. Polym. Sci.1998, 69, 1621-1633 y J. Appl. Polym. Sci.1989, 37, 1491-1511.

Sin embargo, tal poli(carbonato de alquileno)polioliol no se prepara usando la copolimerización de dióxido de carbono y epóxido y también tiene una estructura diferente de la del copolímero de dióxido de carbono y epóxido. Específicamente, para preparar poli(carbonato de alquileno) usando la condensación de carbonato de etileno o carbonato de dialquilo, debe usarse un diol que tenga 3 o más carbonos separados. Es decir, el poli(carbonato de alquileno) tiene una estructura en la que un enlace de carbonato está unido mediante 3 o más carbonos. El poli(carbonato de alquileno) preparado mediante copolimerización de dióxido de carbono y epóxido tiene una estructura en la que un enlace de carbonato está unido mediante 2 carbonos.

La Patente de Estados Unidos N.º 4686276 (fecha de presentación: 30 de diciembre de 1985) desvela un método de síntesis de poli(carbonato de etileno)diol mediante copolimerización de dióxido de carbono y óxido de etileno en presencia o ausencia de carbonato de etileno usando un compuesto de diol como iniciador y un catalizador que consiste en un compuesto alcalino y un compuesto de estaño. Además, la Patente de Estados Unidos N.º 4528364 (fecha de presentación: 19 de abril de 1984) desvela un método de retirada de un catalizador desde el compuesto de polímero preparado. Aquí, el polímero preparado tiene un contenido de dióxido de carbono inferior al 30 %, que no es un copolímero alterno completo. Además, la preparación de poliuretano usando poli(carbonato de etileno)diol que se preparó y purificó por el método anterior se desvela en Journal of Applied Polymer Science. 1990, 41, 487 507.

[0013] La Patente europea N.º 0222453 (fecha de presentación: 11 de junio de 1986) desvela un método de síntesis de polioliol mediante copolimerización de dióxido de carbono y epóxido usando un compuesto de cianuro de metal doble como catalizador y usando un material orgánico que tiene hidrógeno reactivo como un regulador del peso molecular. Sin embargo, el polioliol obtenido tiene un contenido de dióxido de carbono del 5 al 13 %mol, lo que no es un compuesto de poli(carbonato de alquileno) puro en base a la copolimerización alterna completa de dióxido de carbono y epóxido.

[0014] La patente CN N.º 1060299A (fecha de presentación: 19 de septiembre de 1991), que se publicó más tarde, desvela un método de preparación de polioliol mediante copolimerización de dióxido de carbono y epóxido usando un catalizador bimetalico soportado por polímero y usando un material orgánico que tiene de 1 a 10 hidrógenos reactivos como un regulador del peso molecular. Sin embargo, el polioliol preparado mediante los Ejemplos tiene un contenido de dióxido de carbono del 37 al 40 %mol, que no es un compuesto de poli(carbonato de alquileno) puro en base a una copolimerización alterna completa de dióxido de carbono y epóxido.

[0015] La Patente de Estados Unidos N.º 8247520 (fecha de presentación: 8 de septiembre de 2009) desvela un método de copolimerización de dióxido de carbono y epóxido usando un agente de transferencia de cadena, que es un regulador del peso molecular en un sistema de catalizador binario de compuesto de (Salen)Co. Sin embargo, los inventores de la presente invención descubrieron que según se hace mayor una cantidad del agente de transferencia de cadena usado en el sistema de copolimerización, se deteriora el sistema de catalizador, de manera que hay una limitación en la obtención de un bajo peso molecular de copolímero que tenga un nivel deseable.

El documento WO 2012/158573 A1 se refiere a un catalizador para la carbonilación de heterociclos, tales como

epóxidos, catalizadores que presentan complejos de metal-ligando relacionados con ligandos de tipo Salen que tienen sales onio que comprenden al menos uno de nitrógeno y fósforo como grupo funcional catiónico.

El documento WO 2014/148825 A1 se refiere a un complejo de catalizador sintetizado a partir de un ligando de tipo Salen, incluyendo una sal de amonio cuaternario para la preparación de poli(carbonato de alquileno) mediante copolimerización de dióxido de carbono y un epóxido.

Como se ha descrito anteriormente, se ha informado ampliamente sobre la síntesis de un bajo peso molecular de poli(carbonato de alquileno) mediante copolimerización de dióxido de carbono y epóxido en presencia de un regulador del peso molecular. Entretanto, para preparar poli(carbonato de alquileno) adecuado que tenga un peso molecular requerido en un proceso comercial a gran escala, puesto que el mantenimiento de la actividad del sistema catalizador en el proceso de preparación, así como el coste económico del sistema de catalizador de polimerización son importantes, se ha demandado el desarrollo de un nuevo sistema de catalizador capaz de satisfacer los requerimientos.

### Divulgación de la invención

#### Problema técnico

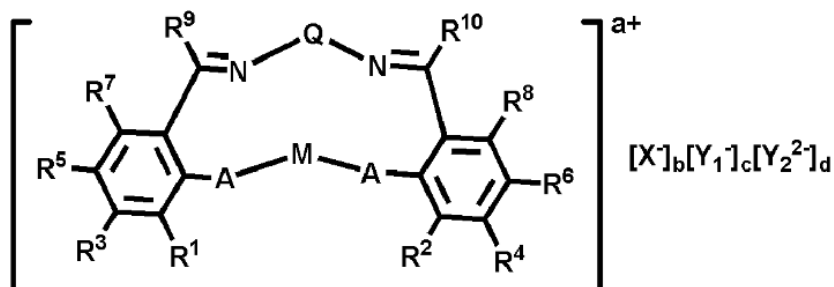
Una realización de la presente invención está dirigida a proporcionar un nuevo complejo del cual se mantenga eficazmente una actividad catalítica en un proceso de preparación de poli(carbonato de alquileno).

Otra realización de la presente invención está dirigida a proporcionar un método de preparación de poli(carbonato de alquileno) usando un regulador del peso molecular en presencia del nuevo complejo como catalizador.

#### Solución al problema

En un aspecto general, la presente invención proporciona un nuevo complejo capaz de usarse de un modo significativo y eficaz en la preparación de poli(carbonato de alquileno), el nuevo complejo representado mediante la siguiente Fórmula Química 1:

[Fórmula Química 1]



en la Fórmula Química 1,

M es cobalto trivalente o cromo trivalente;

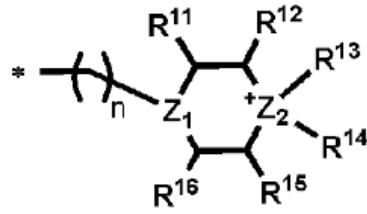
A es oxígeno o azufre;

Q es un dirradical que conecta dos nitrógenos;

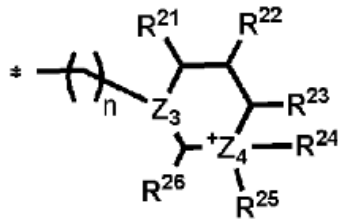
R<sup>1</sup> a R<sup>10</sup> son cada uno independientemente hidrógeno; halógeno; alquilo (C1-C20); alquilo (C1-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; alqueno (C2-C20); alqueno (C2-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; alquil (C1-C20)-arilo (C6-C20); alquil (C1-C20)-arilo (C6-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; aril (C6-C20)-alquilo (C1-C20); aril (C6-C20)-alquilo (C1-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; alcoxi (C1-C20); ariloxi (C6-C30); formilo; alquilcarbonilo (C1-C20); arilcarbonilo (C6-C20); un radical metaloide del Grupo 14 de metales sustituido con hidrocarbilo; un grupo protonado de la siguiente Fórmula Química 2; un grupo protonado de la siguiente Fórmula Química 3; un grupo protonado de la siguiente Fórmula Química 4; un grupo protonado de la siguiente Fórmula Química 5; un grupo protonado de la siguiente Fórmula Química 6; un grupo protonado de la siguiente Fórmula Química 7; un grupo protonado de la siguiente Fórmula Química 8; o un grupo protonado de la siguiente Fórmula Química 9;

en los que al menos uno de R<sup>1</sup> a R<sup>10</sup> es un grupo protonado seleccionado entre un grupo que consiste en las siguientes Fórmulas Químicas 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9;

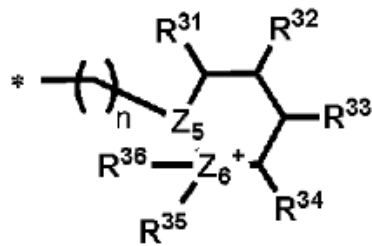
[Fórmula Química 2]



[Fórmula Química 3]

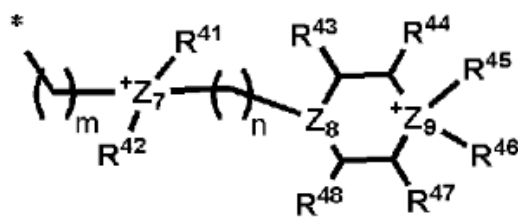


[Fórmula Química 4]

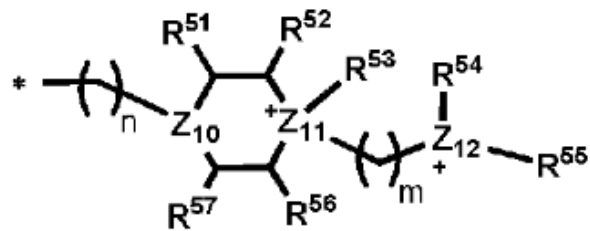


[Fórmula Química 5]

5

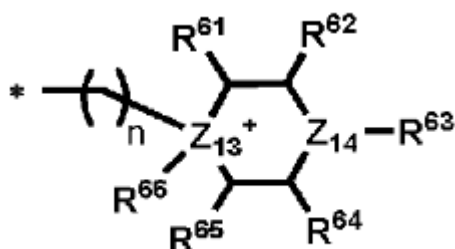


[Fórmula Química 6]

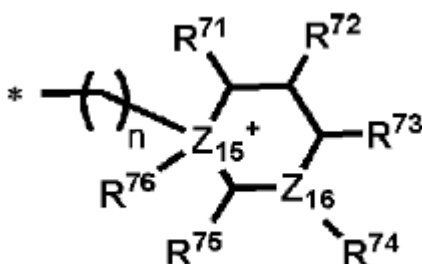


[Fórmula Química 7]

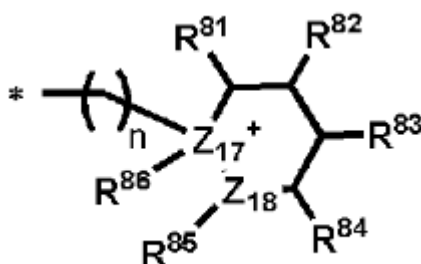
10



[Fórmula Química 8]



[Fórmula Química 9]



5

X<sup>-</sup> es un anión de halógeno; un anión de ariloxi (C6-C20); un anión de ariloxi (C6-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; un anión de alquilcarboxi (C1-C20); un anión de alquilcarboxi (C1-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; un anión de arilcarboxi (C6-C20); un anión de arilcarboxi (C6-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; un anión de alcoxi (C1-C20); un anión de alcoxi (C1-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; un anión de alquilcarbonato (C1-C20); un anión de alquilcarbonato (C1-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; un anión de arilcarbonato (C6-C20); un anión de arilcarbonato (C6-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; un anión alquilsulfonato (C1-C20); un anión alquilsulfonato (C1-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; un anión de alquilamido (C1-C20); un anión de alquilamido (C1-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; un anión de arilamido (C6-C20); un anión de arilamido (C6-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; un anión de alquilcarbamato (C1-C20); un anión de alquilcarbamato (C1-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; un anión de arilcarbamato (C6-C20); o un anión de arilcarbamato (C6-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo;

X<sup>-</sup> puede estar coordinado con M;

Y<sub>1</sub><sup>-</sup> es F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> o PF<sub>6</sub><sup>-</sup>;

Y<sub>2</sub><sup>2-</sup> es SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> o CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>;

a es un número entero obtenido añadiendo 1 al número total de cationes monovalentes incluidos en grupos protonados de R<sup>1</sup> a R<sup>10</sup>;

b es un número entero de 1 o más, c es un número entero de 0 o más, d es un número entero de 0 o más, y se satisface b+c+2d=a;

Z<sub>1</sub> a Z<sub>18</sub> son cada uno independientemente un átomo de nitrógeno o fósforo;

n es un número entero de 1 a 10;

m es un número entero de 1 a 10;

R<sup>11</sup> a R<sup>16</sup>, R<sup>21</sup> a R<sup>26</sup>, R<sup>31</sup> a R<sup>36</sup>, R<sup>41</sup> a R<sup>48</sup>, R<sup>51</sup> a R<sup>57</sup>, R<sup>61</sup> a R<sup>66</sup>, R<sup>71</sup> a R<sup>76</sup> y R<sup>81</sup> a R<sup>86</sup> son cada uno independientemente hidrógeno; alquilo (C1-C20); alquilo (C1-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; alqueno (C2-C20); alqueno (C2-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; alquil (C1-C20)-arilo (C6-C20); alquil (C1-C20)-arilo (C6-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; aril (C6-C20)-alquilo (C1-C20); aril (C6-C20)-alquilo (C1-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; o un radical metaloide del Grupo 14 de metales sustituido con hidrocarbilo; dos de R<sup>11</sup> a R<sup>16</sup>, dos de R<sup>21</sup> a R<sup>26</sup>, dos de R<sup>31</sup> a R<sup>36</sup>, dos de R<sup>41</sup> a R<sup>48</sup>, dos de R<sup>51</sup> a R<sup>57</sup>, dos de R<sup>61</sup> a R<sup>66</sup>, dos de R<sup>71</sup> a R<sup>76</sup>, y dos de R<sup>81</sup> a R<sup>86</sup> pueden unirse entre sí para formar de este modo un anillo; y

en el que el alquilo, alqueno, alquilarilo, arilalquilo, alcoxi, ariloxi, alquilcarbonilo y arilcarbonilo de R<sup>1</sup> a R<sup>10</sup>, y alquilo, alqueno, alquilarilo y arilalquilo de R<sup>11</sup> a R<sup>16</sup>, R<sup>21</sup> a R<sup>26</sup>, R<sup>31</sup> a R<sup>36</sup>, R<sup>41</sup> a R<sup>48</sup>, R<sup>51</sup> a R<sup>57</sup>, R<sup>61</sup> a R<sup>66</sup>, R<sup>71</sup> a R<sup>76</sup> y R<sup>81</sup> a R<sup>86</sup> pueden estar adicionalmente sustituidos con uno cualquiera o más seleccionados entre halógeno, alquilo (C1-C20), alqueno (C2-C20), alquil (C1-C20)-arilo (C6-C20) y aril (C6-C20)-alquilo (C1-C20).

El nuevo complejo representado por la Fórmula Química 1 anterior incluye uno o más grupos protonados representados por las Fórmulas Químicas 2 a 9 anteriores que tienen una actividad significativamente excelente y alta actividad incluso a una baja temperatura, siendo de este modo significativamente eficaces en la preparación de poli(carbonato de alqueno).

Es decir, puesto que el complejo representado por la Fórmula Química 1 anterior de la presente invención incluye estructuralmente al menos una o más sales onio en una molécula, el complejo usado como catalizador puede tener una excelente actividad y promover la polimerización incluso a una temperatura relativamente baja.

Además, el complejo representado por la Fórmula Química 1 de la presente invención incluye al menos un grupo protonado que tiene un grupo funcional de amina y una sal onio o fosfina o una sal onio en una molécula, de manera que la actividad puede ser excelente y puede mantenerse una alta actividad incluso a una baja temperatura.

El complejo representado por la Fórmula Química 1 de la presente invención incluye una estructura en la que un grupo funcional de amina y una sal onio o fosfina y una sal onio están presentes simétricamente a ambos lados en base a un metal central, respectivamente, y preferiblemente, cuando la estructura del complejo está presente simétricamente, el rendimiento de la preparación del complejo puede mejorarse, y la actividad puede ser excelente en el momento de la preparación de poli(carbonato de alqueno).

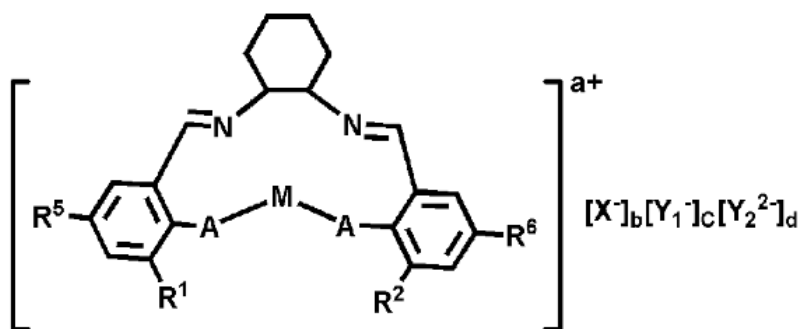
Q puede ser arileno (C6-C30), alquileno (C1-C20), alquenileno (C2-C20), alquinileno (C2-C20) o cicloalquileno (C3-C20), y más específicamente, M puede ser cobalto trivalente; A puede ser oxígeno; y Q puede ser 1,2-ciclohexileno, fenileno o etileno.

Al menos uno o más de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> puede ser un grupo protonado seleccionado entre un grupo que consiste en las Fórmulas Químicas 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 como se ha descrito anteriormente, y

más específicamente, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> pueden ser hidrógeno.

Para tener una excelente actividad catalítica, la Fórmula Química 1 anterior puede representarse mediante la siguiente Fórmula Química 11:

[Fórmula Química 11]



en la Fórmula Química 11,  
M es cobalto trivalente o cromo trivalente;  
A es oxígeno o azufre;

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno independientemente un grupo protonado seleccionado entre un grupo que consiste en

hidrógeno, alquilo (C1-C10), las Fórmulas Químicas 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 como se han descrito anteriormente; R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> representan cada uno independientemente hidrógeno, halógeno, alquilo (C1-C20), alqueno (C2-C20), alcoxi (C1-C20), alquil (C1-C20)-arilo (C6-C20) o aril (C6-C20)-alquilo (C1-C20); alquilo, alqueno, alcoxi, alquilarilo o arilalquilo de R<sup>5</sup> o R<sup>6</sup> pueden estar adicionalmente sustituidos con uno cualquiera o más seleccionados entre halógeno, alquilo (C1-C20), alqueno (C2-C20), alcoxi (C1-C20), alquil (C1-C20)-arilo (C6-C20) o aril (C6-C20)-alquilo (C1-C20);

X<sub>1</sub><sup>-</sup> es anión de halógeno; un anión de alquilcarboxi (C1-C20); un anión de alquilcarboxi (C1-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; un anión de alquilcarbonato (C1-C20); un anión de alquilcarbonato (C1-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; un anión de alquilcarbamato (C1-C20); o un anión de alquilcarbamato (C1-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; un anión de ariloxi (C6-C20); o un anión de ariloxi (C6-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo;

X<sub>1</sub><sup>-</sup> puede estar coordinado con Co;

Y<sub>1</sub><sup>-</sup> es Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> o NO<sub>3</sub><sup>-</sup>;

Y<sub>2</sub><sup>2-</sup> es SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> o CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>;

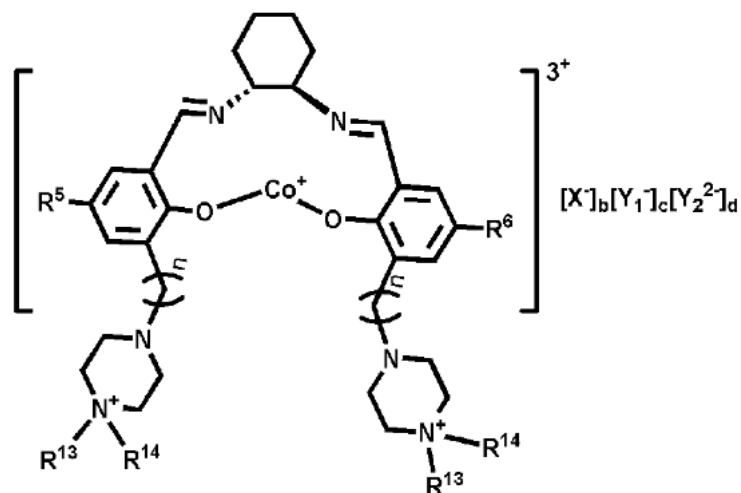
a es un número entero obtenido añadiendo 1 al número total de cationes monovalentes incluidos en grupos protonados de R<sup>1</sup> a R<sup>2</sup>; y

b es un número entero de 1 o más, c es un número entero de 0 o más, d es un número entero de 0 o más y se satisface b+c+2d=a.

Para tener una actividad catalítica más excelente, preferiblemente, el complejo representado por la Fórmula Química 1 anterior puede tener una estructura representada por una cualquiera de las siguientes Fórmulas Químicas 12 a 22.

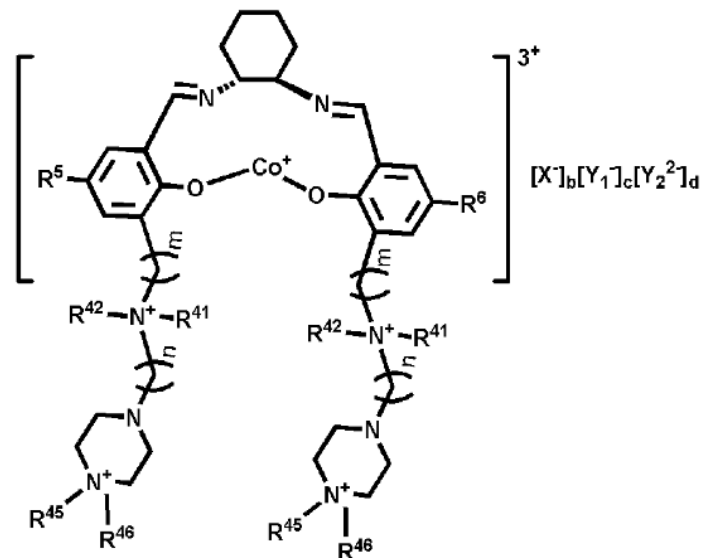
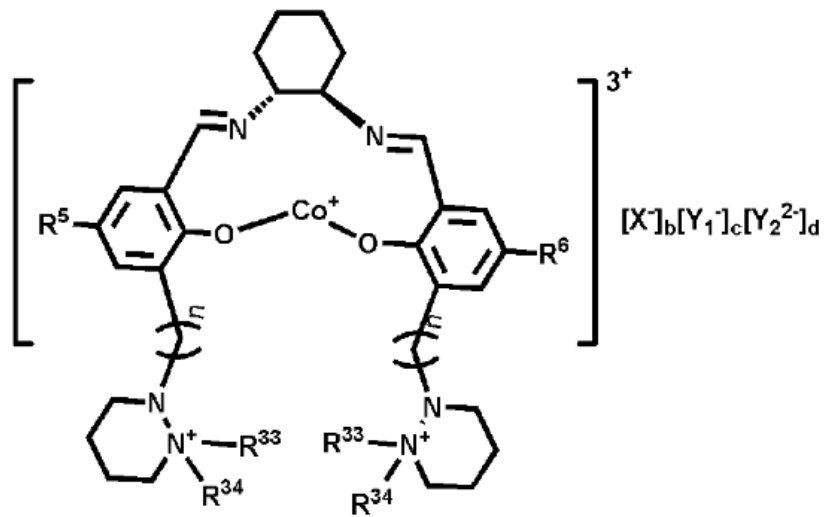
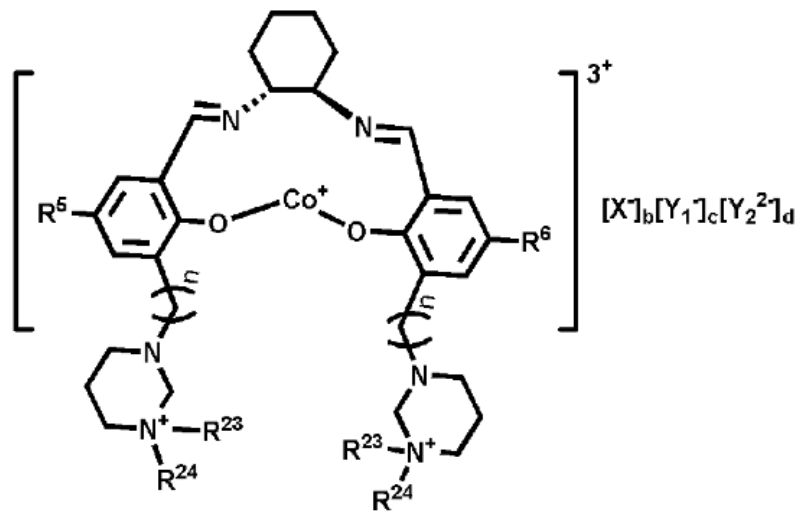
Es decir, en el complejo que tiene una estructura representada por las siguientes Fórmulas Químicas 12 a 22, una o más sales onio están presentes simétricamente o asimétricamente en base a un metal central, respectivamente, más específicamente, una estructura que tiene una amina y una sal onio o fosfina y una sal onio está presente asimétricamente en un lado o está presente simétricamente en ambos lados, en base a un metal central, de manera que el complejo usado como catalizador en la preparación de poli(carbonato de alqueno) puede tener una excelente actividad catalítica.

[Fórmula Química 12]

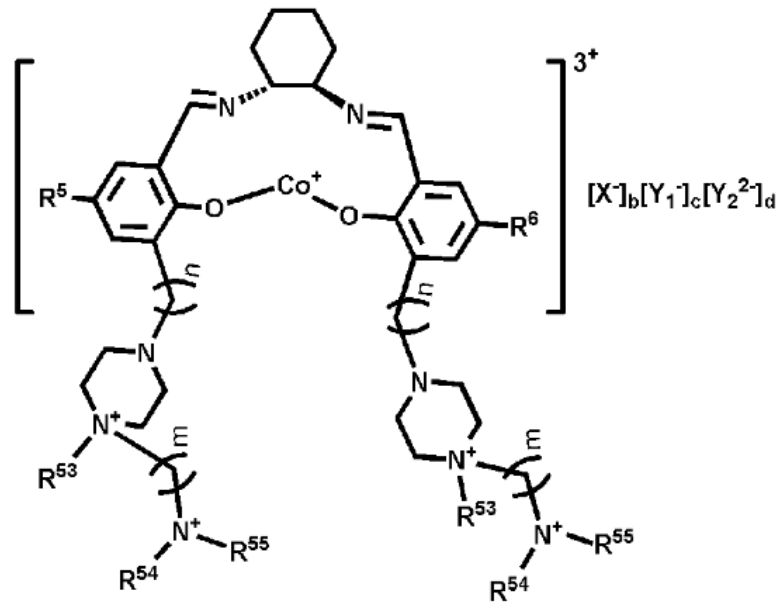


[Fórmula Química 13]

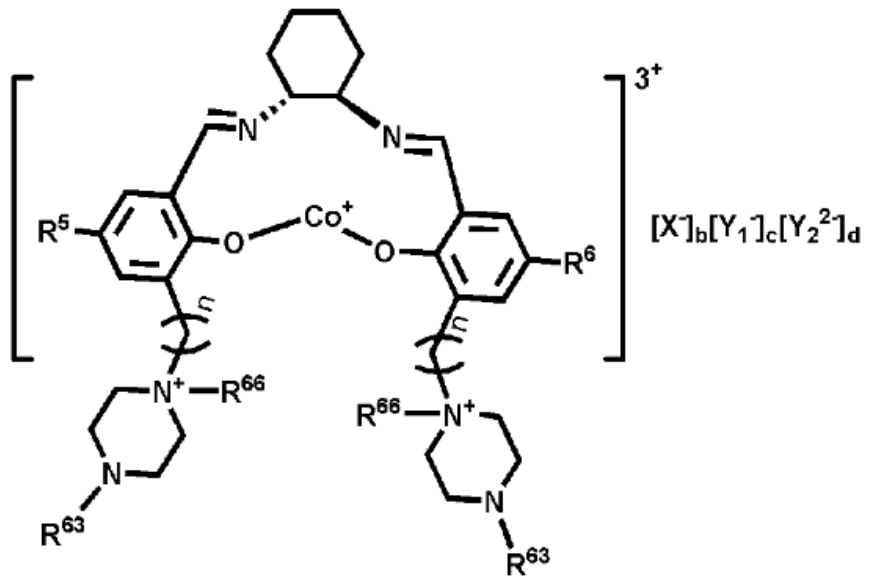




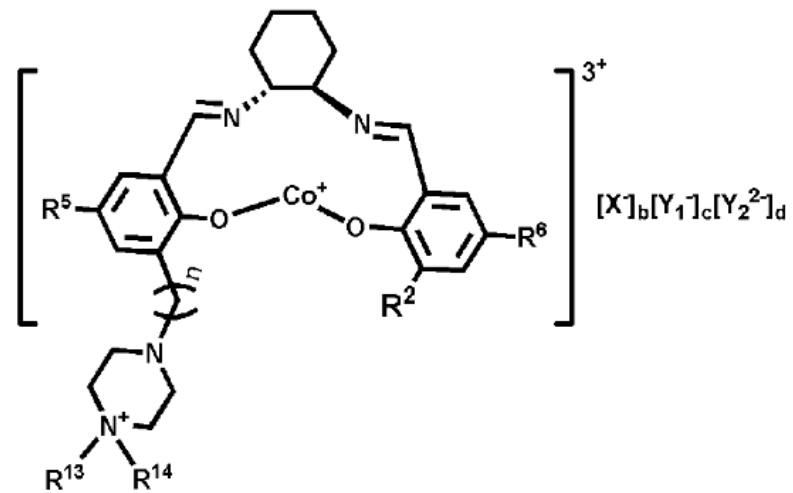
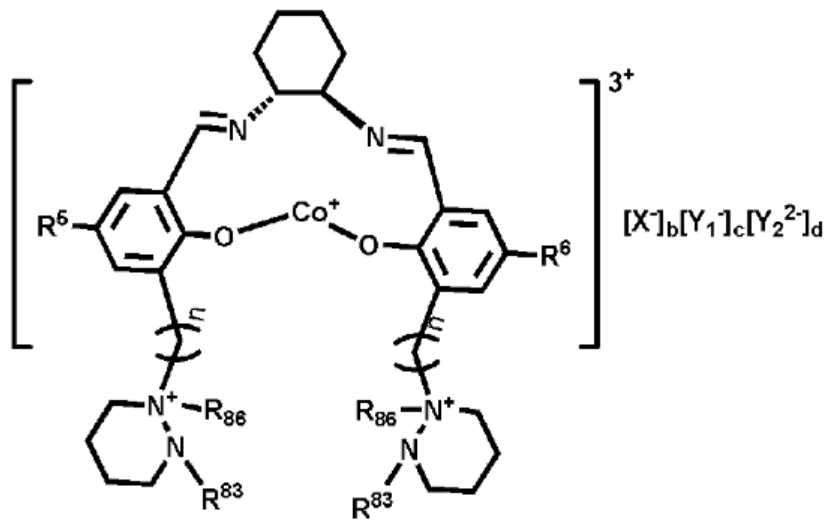
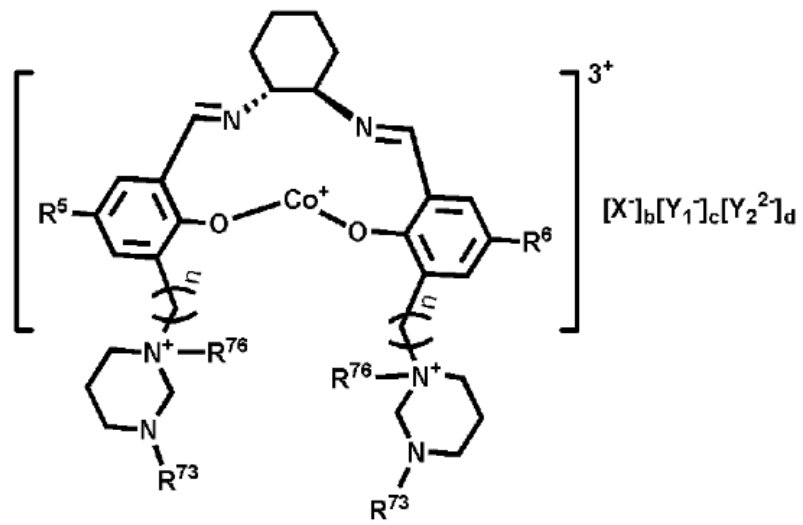
[Fórmula Química 16]



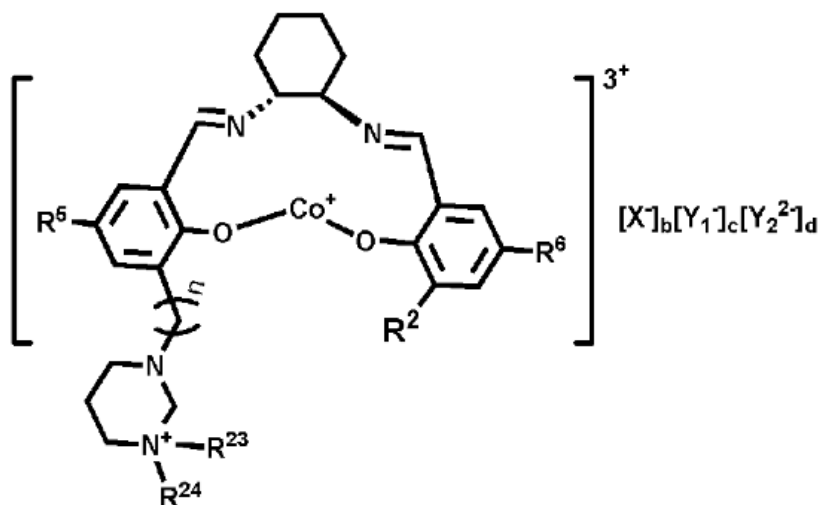
[Fórmula Química 17]



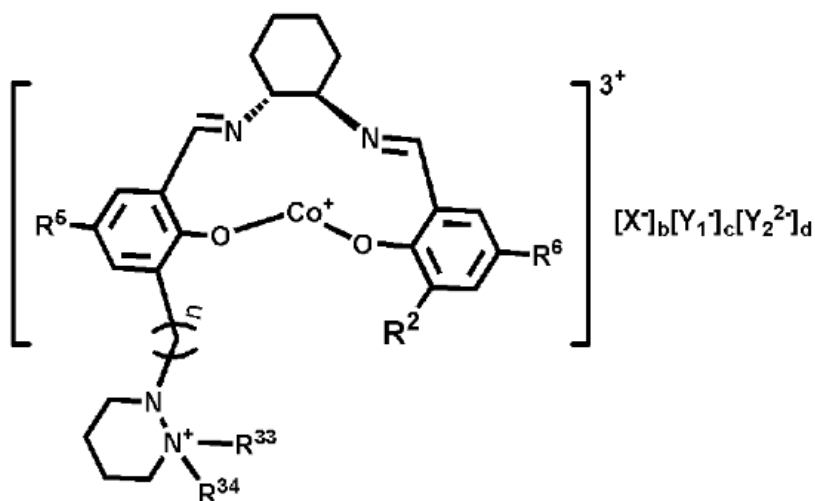
[Fórmula Química 18]



[Fórmula Química 21]



[Fórmula Química 22]



5

en las Fórmulas Químicas 12 a 22,

R<sup>2</sup> es hidrógeno o alquilo (C1-C20);

R<sup>5</sup> o R<sup>6</sup> es hidrógeno, halógeno, alquilo (C1-C10) o alcoxi (C1-C10);

10 R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>33</sup>, R<sup>34</sup>, R<sup>41</sup>, R<sup>42</sup>, R<sup>45</sup>, R<sup>46</sup>, R<sup>53</sup>, R<sup>54</sup>, R<sup>55</sup>, R<sup>63</sup>, R<sup>66</sup>, R<sup>73</sup>, R<sup>76</sup>, R<sup>83</sup> y R<sup>86</sup> son cada uno independientemente alquilo (C1-C10);

m o n es cada uno independientemente un número entero de 1 a 10;

X<sup>-</sup> es Cl<sup>-</sup>, un anión de acetato (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) o un anión de 4-nitrofenoxi (NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>);

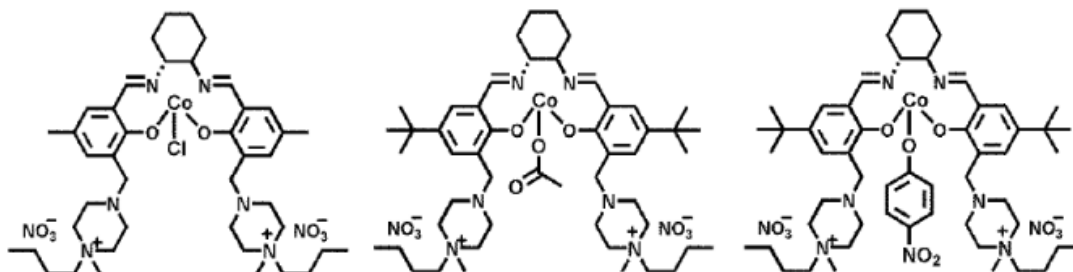
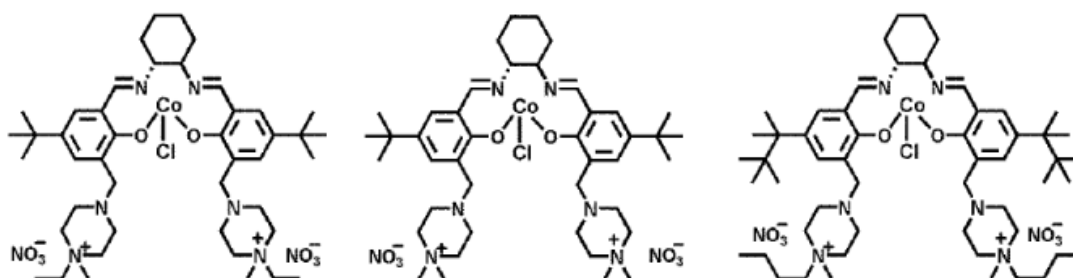
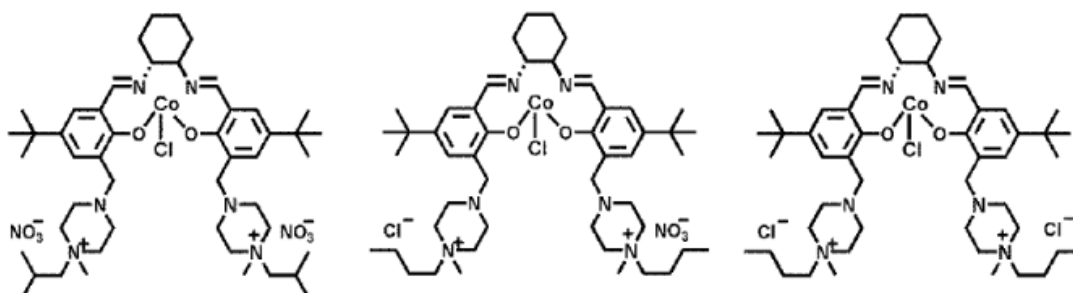
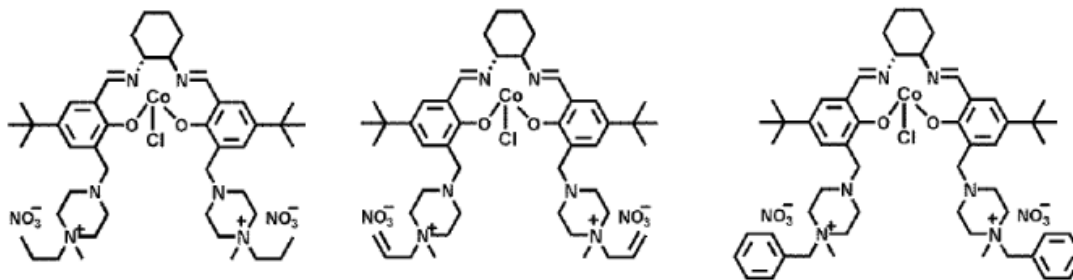
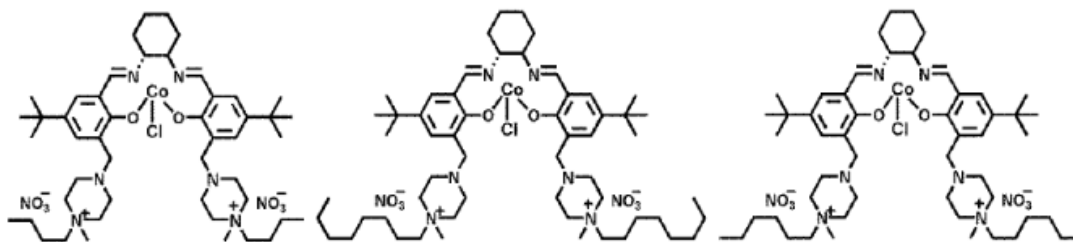
X<sup>-</sup> puede estar coordinado con Co;

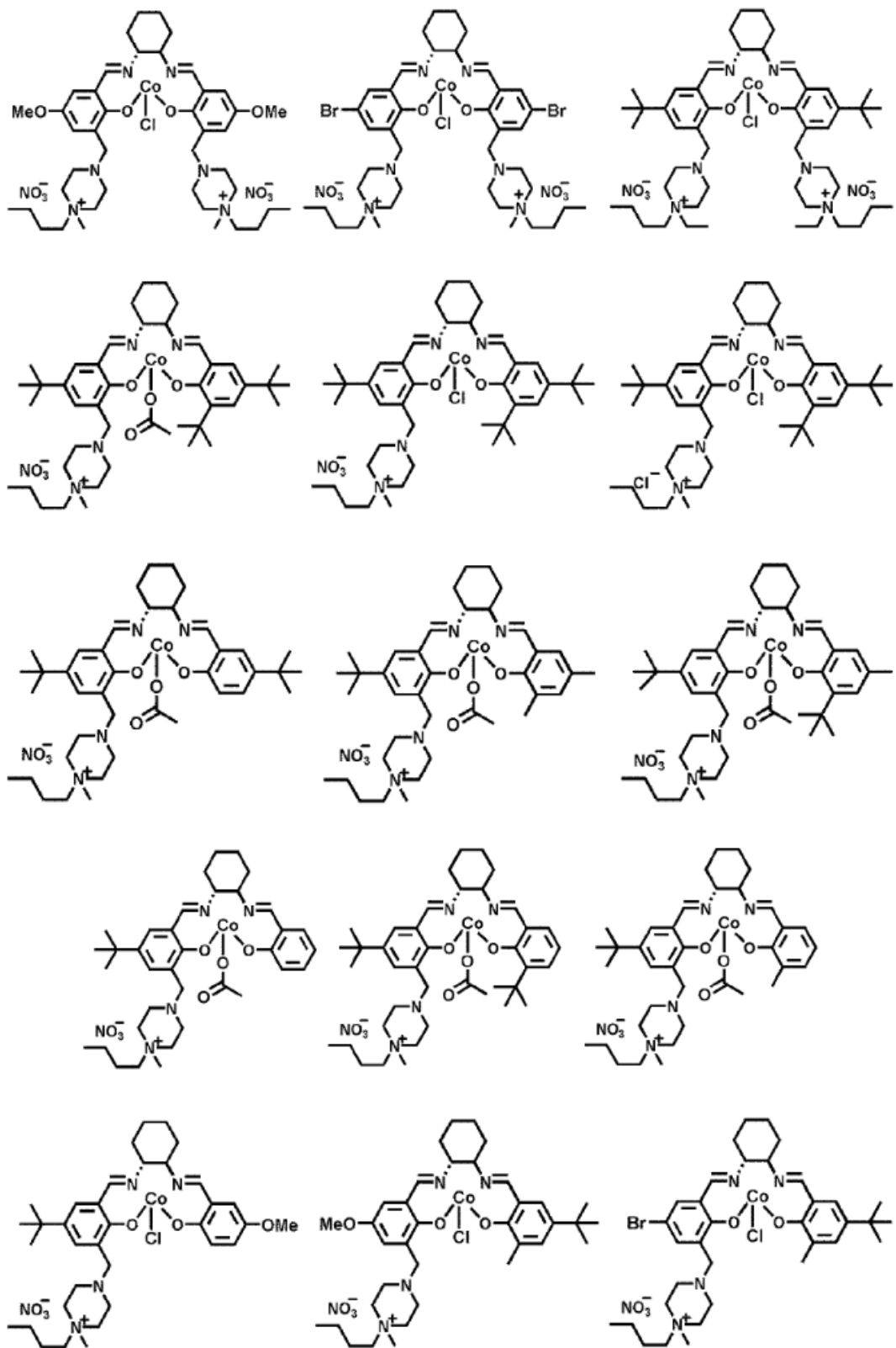
Y<sub>1</sub><sup>-</sup> es Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> o NO<sub>3</sub><sup>-</sup>;

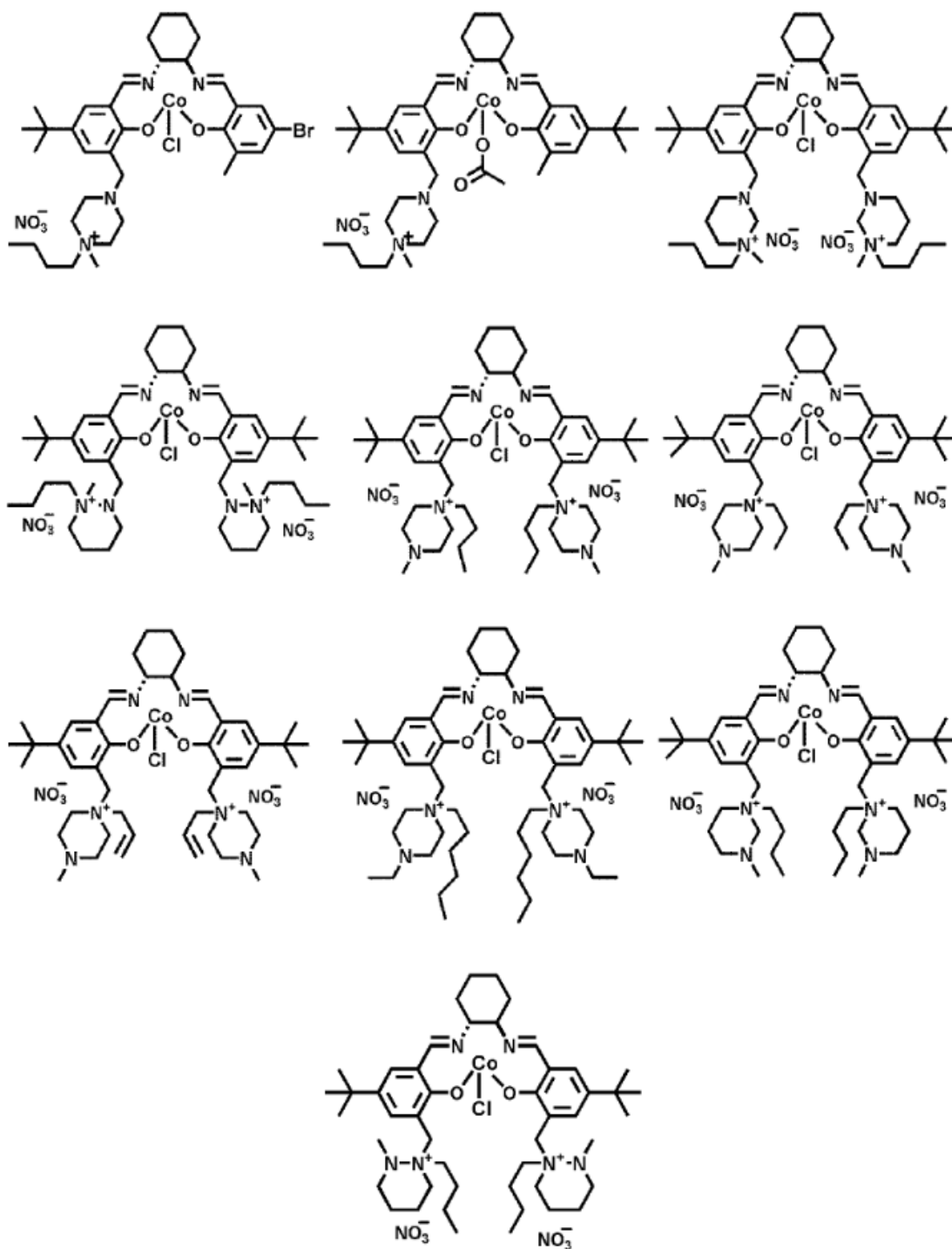
15 Y<sub>2</sub><sup>2-</sup> es SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> o CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; y

b es un número entero de 1 o más, c es un número entero de 0 o más, d es un número entero de 0 o más, y se satisface b+c+2d=3.

Más específicamente, el complejo de acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención puede seleccionarse entre las siguientes estructuras, pero no se limita a las mismas:







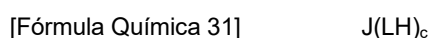
Los sustituyentes, incluyendo "alquilo", "alcoxi" y otras partes de "alquilo" descritas en la presente invención incluyen tanto del tipo lineal como del tipo ramificado. Además, "arilo" descrito en la presente invención, que es un radical orgánico derivado de un hidrocarburo aromático debido a la retirada de un hidrógeno, incluye un sistema de un solo anillo o un sistema de anillos condensados, que incluye de 4 a 7 átomos en el anillo, preferiblemente, 5 o 6 átomos en el anillo, e incluso incluye una forma en la que una pluralidad de arilos están conectados mediante un enlace sencillo. Los ejemplos específicos del arilo incluyen fenilo, naftilo, bifenilo, antrilo, indenilo, fluorenilo, y similares, pero la presente invención no se limita a los mismos. "Alqueno", definido en la presente invención, significa un radical hidrocarburo lineal, ramificado o cíclico que contiene de 2 a 20 átomos de carbono y al menos un doble enlace carbono a carbono.

La frase: "que contiene uno o más de halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo", descrita en la presente invención, significa grupos de sustituyentes que incluyen uno o más de halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y

fósforo, y como un ejemplo del mismo, "un alquilo que contiene uno o más de halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo" significa un alquilo sustituido con grupos de sustituyentes que incluyen uno o más de halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo. Específicamente, pueden incluirse haloalquilo, alcoxi y aminoalquilo, pero la presente invención no se limita a los mismos.

- 5 Alquilo (C1-C20), alcoxi (C1-C20) y cicloalquilo (C3-C20) de acuerdo con una realización ejemplar de la presente invención pueden ser preferiblemente alquilo (C1-C10), alcoxi (C1-C10), cicloalquilo (C3-C12); arilo (C6-C20) puede ser preferiblemente arilo (C6-C12).

En otro aspecto general, la presente invención proporciona un método de preparación de poli(carbonato de alquileno), que incluye: copolimerizar dióxido de carbono y uno o más compuestos de epóxido seleccionados entre un grupo que consiste en óxido de alquileno (C2-C20) sin sustituir o sustituido con halógeno, alquiloxi (C1-C20), ariloxi (C6-C20) o ar (C6-C20)-alquil(aralquil)oxi (C1-C20); óxido de cicloalquileno (C4-C20) sin sustituir o sustituido con halógeno, alquiloxi (C1-C20), ariloxi (C6-C20) o ar (C6-C20)-alquil(aralquil)oxi (C1-C20); y óxido de estireno (C8-C20) sin sustituir o sustituido con halógeno, alquiloxi (C1-C20), ariloxi (C6-C20), ar (C6-C20)-alquil(aralquil)oxi (C1-C20) o alquilo (C1-C20) en presencia de un compuesto representado por la siguiente Fórmula Química 31 que es un regulador del peso molecular, usando el complejo según se ha descrito anteriormente como catalizador:



en la Fórmula Química 31, J es un radical c-valente de hidrocarbilo C1 a C60 con o sin un grupo éter, un grupo éster o un grupo amina; LH es -OH o -CO<sub>2</sub>H; y c es un número entero de 1 a 10, en el que LH puede ser idéntico o diferente cuando c es 2 o más.

- 20 Con el método de preparación de poli(carbonato de alquileno) de la presente invención, puede regularse un peso molecular del complejo y el poli(carbonato de alquileno) preparado como un regulador del peso molecular representado por la Fórmula Química 31 anterior de la presente invención, y a diferencia de los documentos de la técnica relacionados, incluso aunque se use una gran cantidad del regulador del peso molecular, una actividad catalítica puede no deteriorarse, de manera que una cantidad de preparación de poli(carbonato de alquileno) puede no disminuirse.

Por tanto, el método de preparación de poli(carbonato de alquileno) de la presente invención puede regular la cantidad del regulador del peso molecular en presencia del complejo de la presente invención para que sea capaz de preparar un peso molecular deseado de poli(carbonato de alquileno). Preferiblemente, en el compuesto representado por la Fórmula Química 31 anterior, que es un regulador del peso molecular, un compuesto en el que c es 1; y J es un radical de hidrocarbilo de C1 a C60 con o sin un grupo éter, un grupo éster o un grupo amina puede usarse como un regulador del peso molecular.

Preferiblemente, en el compuesto representado por la Fórmula Química 31, LH puede ser -OH; y J puede ser -[CR<sub>2</sub>]<sub>n</sub>- (n es un número entero de 0 a 20; y R, que puede ser idéntico o diferente, representa hidrógeno, metilo, etilo, propilo o butilo).

- 35 Preferiblemente, en el compuesto representado por la Fórmula Química 31, un compuesto en el que c es 2; y J es un dirradical hidrocarbilo de C1 a C60 con o sin un grupo éter, un grupo éster o un grupo amina puede usarse como un regulador del peso molecular, y específicamente, el compuesto puede seleccionarse entre un compuesto en el que la estructura del compuesto representado por la Fórmula Química 31 es J(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> {J es -[CR<sub>2</sub>]<sub>n</sub>- (n es un número entero de 0 a 20; y R, que puede ser idéntico o diferente, representa hidrógeno, metilo, etilo, propilo o butilo), para-fenileno, meta-fenileno, orto-fenileno o 2,6-naftalenodiol}, o un compuesto en el que la estructura del compuesto representado por la Fórmula Química 31 es J(OH)<sub>2</sub> {J es -[CR<sub>2</sub>]<sub>n</sub>- (n es un número entero de 0 a 20; y R, que puede ser idéntico o diferente, representa hidrógeno, metilo, etilo, propilo o butilo), -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(R)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- (R es hidrocarbilo C1-C20) o -[CH<sub>2</sub>CH(R)O]<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>CH(R)- (n es un número entero de 0 a 10; y R es hidrógeno o metilo)}, o un compuesto en el que la estructura del compuesto representado por la Fórmula Química 31 es OH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>H.

Además, en el compuesto representado por la Fórmula Química 31, un compuesto en el que c es 3; y J es un trirradical hidrocarbilo C1-C60 con o sin un grupo éter, un grupo éster o un grupo amina puede usarse como un regulador del peso molecular, y específicamente, un ejemplo del compuesto puede incluir un compuesto en el que la estructura del compuesto representado por la Fórmula Química 31 es J(CO<sub>2</sub>H)<sub>3</sub> (J es 1,2,3-propanotriilo, 1,2,3-benzenotriilo, 1,2,4-benzenotriilo o 1,3,5-benzenotriilo).

Además, en el compuesto representado por la Fórmula Química 31, un compuesto en el que c es 4; y J es un tetraradical hidrocarbilo C1-C60 con o sin un grupo éter, un grupo éster o un grupo amina puede usarse como un regulador del peso molecular, y específicamente, un ejemplo del compuesto puede incluir un compuesto en el que la estructura del compuesto representado por la Fórmula Química 31 es J(CO<sub>2</sub>H)<sub>4</sub> (1,2,3,4-butanotetrailo o 1,2,4,5-benzenotetrailo).

Además, los ejemplos específicos del compuesto representado por la Fórmula Química 31 pueden incluir ácido adípico, etanol, ácido caproico, ácido succínico, etilenglicol, dietilenglicol, N-fenildietanolamina, ácido 4-hidroxibenzoico, ácido 1,2,3-propanotricarboxílico, ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico o ácido 1,2,3,4-



butanotetracarboxílico, y similares.

Los ejemplos específicos del compuesto de epóxido en el método de preparación de acuerdo con la presente invención incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de buteno, óxido de penteno, óxido de hexeno, óxido de octeno, óxido de deceno, óxido de dodeceno, óxido de tetradeceno, óxido de hexadeceno, óxido de octadeceno, monóxido de butadieno, 1,2-epóxido-7-octeno, epifluorohidrina, epiclorhidrina, epibromohidrina, isopropil glicidil éter, butil glicidil éter, *terc*-butil glicidil éter, 2-etilhexil glicidil éter, alil glicidil éter, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de cicloocteno, óxido de ciclododeceno, óxido de alfa-pineno, 2,3-epoxidonorborneno, óxido de limoneno, dieldrina, 2,3-epoxidopropilbenceno, óxido de estireno, óxido de fenilpropileno, óxido de estilbena, óxido de cloroestilbena, óxido de dicloroestilbena, 1,2-epoxi-3-fenoxipropano, benciloximetil oxirano, glicidil-metilfenil éter, clorofenil-2,3-epoxidopropil éter, epoxipropil metoxi fenil éter, bifenil glicidil éter, glicidil naftil éter, y similares.

El compuesto de epóxido puede usarse en la polimerización usando un disolvente orgánico como un medio de reacción, y los ejemplos del disolvente incluyen hidrocarburos alifáticos, tales como pentano, octano, decano, ciclohexano, y similares, hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno, y similares, e hidrocarburos halogenados, tales como clorometano, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetano, cloruro de etilo, tricloroetano, 1-cloropropano, 2-cloropropano, 1-clorobutano, 2-clorobutano, 1-cloro-2-metilpropano, clorobenceno, bromobenceno, y similares, que pueden usarse solos o en combinación de dos o más de los mismos. Más preferiblemente, puede realizarse polimerización en masa usando un monómero en sí mismo como disolvente.

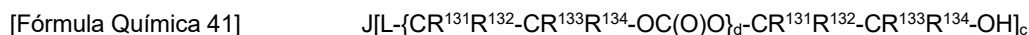
En el método de preparación de la presente invención, una proporción molar del compuesto de epóxido con respecto al catalizador puede variar de 500 a 1.000.000, preferiblemente de 1.000 a 300.000. Además, una proporción molar del catalizador con respecto al regulador del peso molecular puede variar de 1 a 3.000, preferiblemente de 5 a 2.000. En el método de preparación de la presente invención, la presión de dióxido de carbono puede ser de hasta 100 bar, preferiblemente, de 5 bar a 50 bar. En el método de preparación de la presente invención, la temperatura de polimerización puede variar de 10 °C a 120 °C, preferiblemente de 20 °C a 90 °C.

El poli(carbonato de alquileno) preparado por el método de preparación de la presente invención tiene un peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) de 1.000 a 500.000 y una distribución del peso molecular (es decir,  $M_w/M_n$ , PDI) de 1,0 a 3,0. Aquí,  $M_n$  indica un peso molecular promedio en número medido mediante CPG con calibración usando poliestireno que tiene una distribución del peso molecular simple como material de referencia, y una distribución del peso molecular  $M_w/M_n$  indica una proporción entre un peso molecular promedio en peso y un peso molecular promedio en número especificado por CPG usando el mismo método.

Entretanto, puesto que el método de preparación de la presente invención se caracteriza usando el nuevo complejo como el catalizador, como otra realización de la presente invención, puede prepararse poli(carbonato de alquileno) que tiene un alto peso molecular mediante copolimerización de dióxido de carbono y epóxido únicamente en presencia del nuevo complejo sin adición del regulador del peso molecular, y una combinación del nuevo complejo y el regulador del peso molecular representado por la Fórmula Química 31 anterior de la presente invención puede regular un peso molecular, de manera que puede prepararse poli(carbonato de alquileno) que tenga un alto peso molecular así como un bajo peso molecular.

El número de recambio máximo (TON) que es capaz de implementarse mediante el catalizador usado en el método de preparación de la presente invención es aproximadamente 10.000 o más.

El poli(carbonato de alquileno) preparado por el método de preparación de la presente invención puede representarse preferiblemente mediante la siguiente Fórmula Química 41, y aquí, el grupo terminal -OH puede usarse para preparar poliuretano:



en la Fórmula Química 41,

L es -O- o -CO<sub>2</sub>-;

c es un número entero de 2 a 10, L puede ser idéntico o diferente;

J es un radical c-valente de hidrocarbilo C1-C60 con o sin un grupo éter, un grupo éster o un grupo amina;

R<sup>131</sup> a R<sup>134</sup> son cada uno independientemente hidrógeno; alquilo (C1-C10) sin sustituir o sustituido con halógeno o alcoxi (C1-C20); arilo (C6-C12) sin sustituir o sustituido con halógeno o alcoxi (C1-C20) y pueden estar unidos entre sí formando de este modo un anillo; y

un valor obtenido multiplicando d por c es un número natural de 1000 o menos.

En otras palabras, en el compuesto de polímero representado por la Fórmula Química 41, c es 2; J es un dirradical de hidrocarbilo C1-C60 con o sin un grupo éter, un grupo éster o un grupo amina; R<sup>131</sup> a R<sup>134</sup> son cada uno independientemente hidrógeno o metilo; d es un número entero de 5 a 500, y preferiblemente, todos de R<sup>131</sup> a R<sup>134</sup> pueden ser hidrógeno o todos de R<sup>131</sup> a R<sup>133</sup> pueden ser hidrógeno y R<sup>134</sup> puede ser metilo (en algunas unidades repetidas, R<sup>131</sup> es metilo, y todos los de más de R<sup>132</sup> a R<sup>134</sup> son hidrógeno).

El compuesto de polímero representado por la Fórmula Química 41 puede ser preferiblemente un compuesto en el

que c es 2; L es  $-\text{CO}_2-$ ; J es  $-\text{[CR}_2\text{]}_n-$  (n es un número entero de 0 a 20; R, que puede ser idéntico o diferente, representa hidrógeno, metilo, etilo, propilo o butilo), para-fenileno, meta-fenileno, orto-fenileno o 2,6-naftalenodiilo, o un compuesto en el que c es 2; L es  $-\text{O}-$ ; J es  $-\text{[CR}_2\text{]}_n-$  (n es un número entero de 0 a 20; R, que puede ser idéntico o diferente, representa hidrógeno, metilo, etilo, propilo o butilo),  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N(R)CH}_2\text{CH}_2-$  (R es hidrocarbilo de C1 a C20) o  $-\text{[CH}_2\text{CH(R)O]}_n\text{CH}_2\text{CH(R)-}$  (n es un número entero de 0 a 10; y R es hidrógeno o metilo).

En otras palabras, en el compuesto de polímero representado por la Fórmula Química 41, c es 3; J es un dirradical de hidrocarbilo C1-C60 con o sin un grupo éter, un grupo éster o un grupo amina;  $\text{R}^{131}$  a  $\text{R}^{134}$  son cada uno independientemente hidrógeno o metilo; d es un número natural de 330 o menos, y preferiblemente, todos de  $\text{R}^{131}$  a  $\text{R}^{134}$  pueden ser hidrógeno o todos de  $\text{R}^{131}$  a  $\text{R}^{133}$  pueden ser hidrógeno y  $\text{R}^{134}$  puede ser metilo (en algunas unidades repetidas,  $\text{R}^{131}$  es metilo, y todos los demás de  $\text{R}^{132}$  a  $\text{R}^{134}$  son hidrógeno).

El compuesto de polímero representado por la Fórmula Química 41 es preferiblemente un compuesto en el que c es 3; L es  $-\text{CO}_2-$ ; y J es 1,2,3-propanotriilo, 1,2,3-bencenotriilo, 1,2,4-bencenotriilo o 1,3,5-bencenotriilo.

En otras palabras, en el compuesto de polímero representado por la Fórmula Química 41, c es 4; J es un dirradical de hidrocarbilo C1-C60 con o sin un grupo éter, un grupo éster o un grupo amina;  $\text{R}^{131}$  a  $\text{R}^{134}$  son cada uno independientemente hidrógeno o metilo; d es un número natural de 250 o menos, y preferiblemente, todos de  $\text{R}^{131}$  a  $\text{R}^{134}$  pueden ser hidrógeno o todos de  $\text{R}^{131}$  a  $\text{R}^{133}$  pueden ser hidrógeno y  $\text{R}^{134}$  puede ser metilo (en algunas unidades repetidas,  $\text{R}^{131}$  es metilo, y todos los demás de  $\text{R}^{132}$  a  $\text{R}^{134}$  son hidrógeno).

El compuesto de polímero representado por la Fórmula Química 41 es preferiblemente un compuesto en el que c es 4; L es  $-\text{CO}_2-$ ; y J es 1,2,3,4-butanetetrailo o 1,2,4,5-bencenotetrailo.

En el caso donde el compuesto de polímero en el que c es 3 o 4, que es un polímero con forma de estrella que tiene tres o cuatro ramificaciones, se usa para preparar poliuretano, este puede inducir reticulación y por tanto puede emplearse en la preparación de poliuretano termoestable.

El polímero de poli(carbonato de alquileo) preparado por el método de preparación de la presente invención puede usarse en sí mismo como material de recubrimiento, y similares, y también puede usarse en una mezcla con otros polímeros.

### **Efectos ventajosos de la invención**

El nuevo complejo de la presente invención incluye estructuralmente al menos una o más sales onio en una molécula, y más específicamente, incluye al menos una o más estructuras que contienen un grupo funcional de amina y una sal onio o que contienen fosfina o una sal onio, en una molécula, de manera que el complejo usado como catalizador puede tener una actividad significativamente excelente y promueve la polimerización incluso a una temperatura relativamente baja. Además, en comparación con el catalizador de copolimerización existente, el nuevo complejo de la presente invención tiene una estructura simple que es capaz de prepararse eficazmente mediante un proceso simple, por lo que se espera que el nuevo complejo pueda aplicarse eficazmente a un proceso comercial a gran escala debido al coste de preparación económico del mismo.

Además, de acuerdo con la presente invención, puede prepararse poli(carbonato de alquileo) que tiene un bajo peso molecular mediante copolimerización de dióxido de carbono/epóxido usando el regulador del peso molecular en presencia del nuevo complejo, e incluso aunque se use el regulador del peso molecular, la actividad catalítica puede mantenerse de una manera estable, por lo que el poli(carbonato de alquileo) que tiene un nivel deseable de peso molecular puede proporcionarse eficazmente y el poli(carbonato de alquileo) que tiene un alto peso molecular también puede prepararse usando una pequeña cantidad de regulador del peso molecular.

Además, se espera que el poli(carbonato de alquileo) preparado por el método de preparación de la presente invención también pueda usarse eficazmente incluso en la preparación de poliuretano.

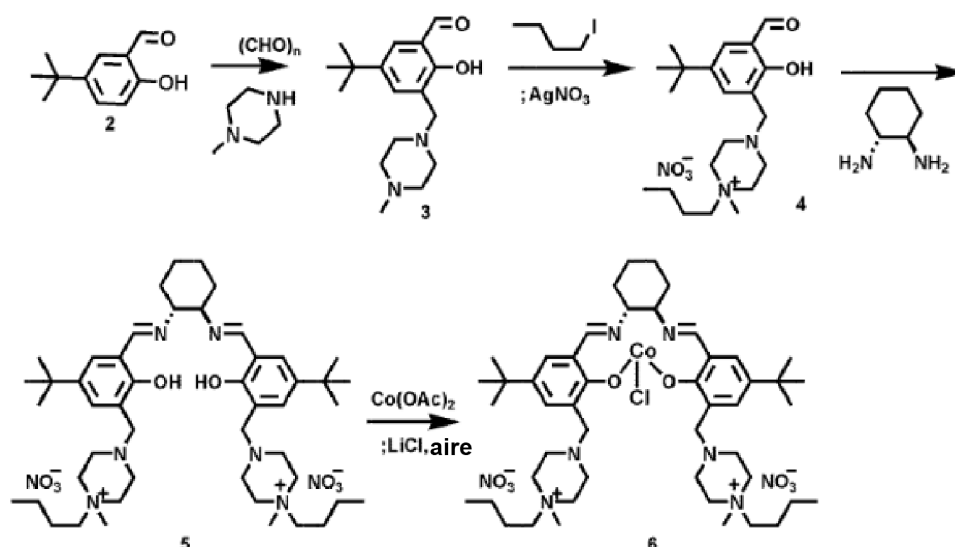
### **Modo para la invención**

En lo sucesivo en el presente documento, los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos describen específicamente el efecto de la presente invención. Sin embargo, los Ejemplos posteriores no están destinados a limitar el alcance de la presente invención, si no que están únicamente para ilustrar la presente invención.

#### **Ejemplo de Preparación 1**

Un catalizador de cobalto-Salen 6 se preparó mediante la siguiente Fórmula de Reacción 1:

#### **[Fórmula de Reacción 1]**



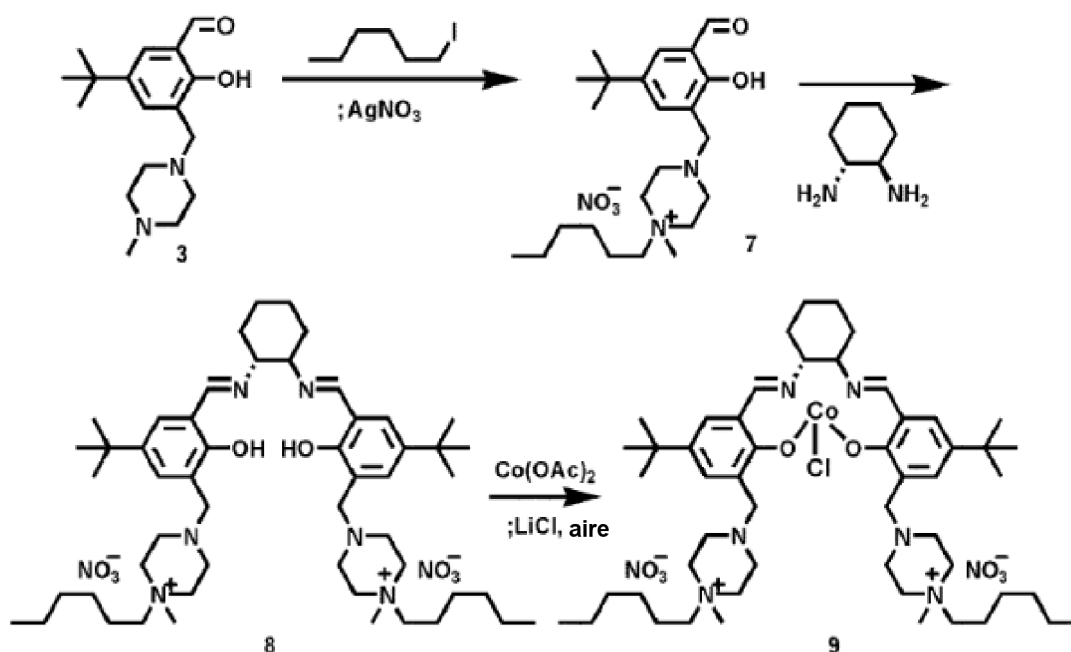
Se disolvieron paraformaldehído (0,7 g) y N-metilpiperazina (2,6 ml) en acetonitrilo (40 ml) y se les añadió salicilaldehído 2 (3,4 g) y se agitó a 80 °C durante 10 horas. Cuando se completó la reacción, se añadió en la misma una solución acuosa saturada de cloruro de amonio para finalizar la reacción, y el reactante se extrajo tres veces con diclorometano. Una capa orgánica se separó y se secó con sulfato de magnesio, seguido de filtración y destilación a presión reducida para retirar un disolvente y obtener el salicilaldehído 3 que contiene piperazina (5,5 g). El derivado de salicilaldehído preparado 3 (3,6 g) se añadió en un matraz de fondo redondo envuelto con una lámina de aluminio y se disolvió en acetonitrilo (25 ml) y después se le añadió 1-yodobutano (1,8 ml), seguido de agitación a 80 °C durante 8 horas. Un disolvente se retiró mediante destilación a presión reducida, el reactante se disolvió en diclorometano (19 ml) y se le añadió nitrato de plata (1,8 g), seguido de agitación a temperatura ambiente durante 6 horas. Después de que la solución de reacción se filtrara cuando se completó la reacción, un disolvente se retiró mediante destilación a presión reducida para obtener un derivado de salicilaldehído 4 que contiene amina y una sal de amonio (3,3 g). El derivado de salicilaldehído 4 (2,7 g) que contiene amina y una sal de amonio y 1,2-trans-diaminociclohexano (0,5 ml) se disolvieron en diclorometano (13 ml), seguido de agitación a temperatura ambiente durante 2 horas. Cuando se completó la reacción, un disolvente se retiró mediante destilación a presión reducida y se secó para obtener un derivado de Salen 5 (2,9 g). El ligando preparado 5 (0,5 g) se disolvió en diclorometano (2 ml) y se le añadió tetrahidrato de acetato de cobalto (144 mg), seguido de agitación a temperatura ambiente durante 12 horas, y después se le añadió cloruro de litio (25 mg) y el reactante se oxidó al aire. El complejo de metal producido se disolvió de nuevo en diclorometano, una capa orgánica se extrajo con agua y las impurezas se retiraron. Después de destilación a presión reducida, se obtuvo un catalizador de cobalto-Salen 6 que contiene amina y sal de amonio (0,3 g). El resultado obtenido por un experimento de espectroscopia del derivado de Salen 5 que contiene amina y una sal de amonio es como se indica a continuación.

RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 13,55 (2H, s a), 8,32 (2H, s), 7,26 (2H, s), 7,14 (2H, s), 3,58-3,55 (2H, d, J = 15,0 Hz), 3,50 (6H, m), 3,46 (8H, m), 3,35 (2H, m), 3,21 (6H, s), 2,93-2,87 (4H, m), 2,84-2,78 (4H, m), 1,86-1,81 (4H, m), 1,76 (4H, m), 1,45-1,35 (8H, m), 1,25 (18H, s), 0,97-0,95 (6H, t, J = 7,5 Hz)

### Ejemplo de Preparación 2

Un catalizador de cobalto-Salen 9 se preparó mediante la siguiente Fórmula de Reacción 2:

**[Fórmula de Reacción 2]**



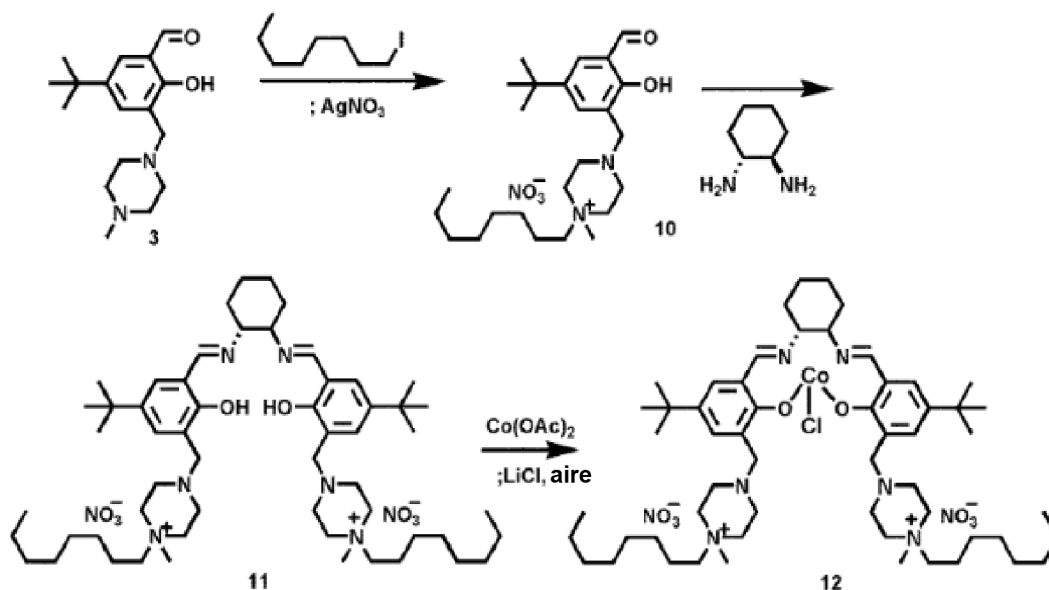
El derivado de salicilaldehído 3 (0,5 g) preparado por el mismo método que el Ejemplo de Preparación 1 anterior se añadió en un matraz de fondo redondo envuelto con una lámina de aluminio y se disolvió en acetonitrilo (10 ml) y después se le añadió 1-bromohexano (0,3 ml), seguido de agitación a 80 °C durante 8 horas. Un disolvente se retiró mediante destilación a presión reducida, el reactante se disolvió en diclorometano (10 ml) y se le añadió nitrato de plata (0,25 g), seguido de agitación a temperatura ambiente durante 6 horas. Después de que la solución de reacción se filtrara cuando se completó la reacción, un disolvente se retiró mediante destilación a presión reducida para obtener un derivado de salicilaldehído 7 que contiene amina y una sal de amonio (0,5 g). El derivado de salicilaldehído 7 que contiene amina y una sal de amonio (0,5 g) y 1,2-*trans*-diaminociclohexano (0,07 ml) se disolvieron en diclorometano (6 ml), seguido de agitación a temperatura ambiente durante 4 horas. Un disolvente se retiró mediante destilación a presión reducida, y el reactante se lavó con agua y se secó para obtener un derivado de Salen 8 (0,5g). El ligando preparado 8 (0,5 g) se disolvió en diclorometano (5 ml) y se le añadió tetrahidrato de acetato de cobalto (130 mg), seguido de agitación a temperatura ambiente durante 12 horas, y después se le añadió cloruro de litio (65 mg) y el reactante se oxidó al aire. El complejo de metal producido se disolvió de nuevo en diclorometano, una capa orgánica se extrajo con agua y las impurezas se retiraron. Después de destilación a presión reducida, se obtuvo un catalizador de cobalto-Salen 9 que contiene amina y sal de amonio (0,4 g). El resultado obtenido por un experimento de espectroscopia del derivado de Salen 8 que contiene amina y una sal de amonio es como se indica a continuación.

RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  13,56 (2H, s), 8,34 (2H, s), 7,27 (2H, s), 7,16 (2H, s), 3,73-3,37 (16H, m), 3,27 (6H, s), 2,87-2,77 (8H, m), 1,95-1,85 (4H, m), 1,74 (8H, s), 1,49-1,43 (2H, m), 1,33-1,29 (4H, m), 1,26 (26H, s), 0,99-0,97 (6H, t,  $J = 9,0$  Hz)

### Ejemplo de Preparación 3

Un catalizador de cobalto-Salen 12 se preparó mediante la siguiente Fórmula de Reacción 3:

#### [Fórmula de Reacción 3]



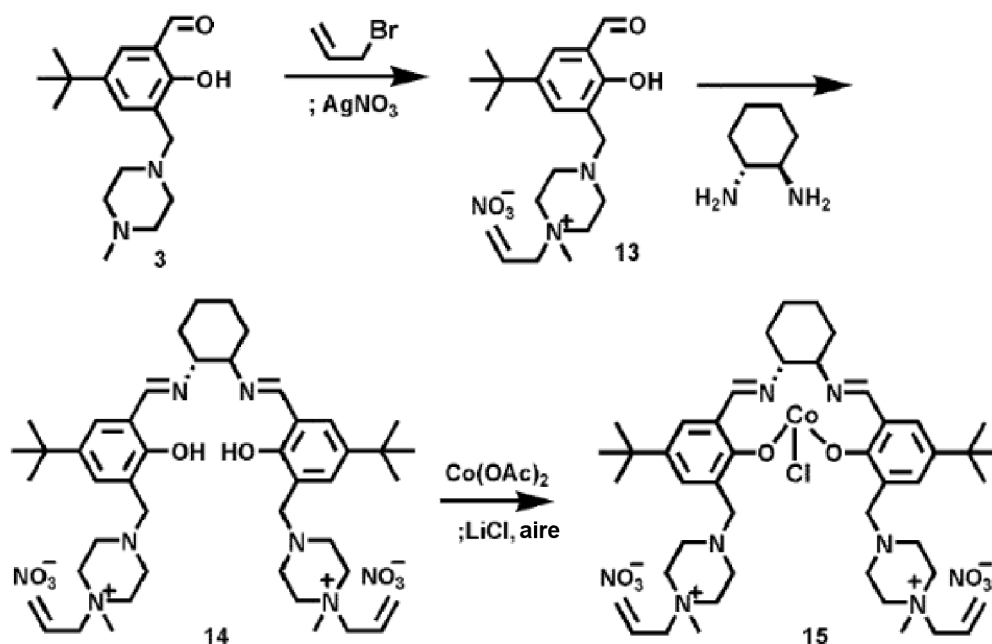
El derivado de salicilaldehído 3 (0,5 g) preparado por el mismo método que el Ejemplo de Preparación 1 anterior se añadió en un matraz de fondo redondo envuelto con una lámina de aluminio y se disolvió en acetonitrilo (10 ml) y después se le añadió 1-yodooctano (0,3 ml), seguido de agitación a 80 °C durante 10 horas. Un disolvente se retiró mediante destilación a presión reducida, el reactante se disolvió en diclorometano (10 ml) y se le añadió nitrato de plata (0,3 g), seguido de agitación a temperatura ambiente durante 6 horas. Después de que la solución de reacción se filtrara cuando se completó la reacción, un disolvente se retiró mediante destilación a presión reducida para obtener un derivado de salicilaldehído 10 que contiene amina y una sal de amonio (0,6 g). El derivado de salicilaldehído 10 que contiene amina y una sal de amonio (0,6 g) y 1,2-*trans*-diaminociclohexano (0,07 ml) se disolvieron en diclorometano (6 ml), seguido de agitación a temperatura ambiente durante 4 horas. Un disolvente se retiró mediante destilación a presión reducida, y el reactante se lavó con agua y se secó para obtener un derivado de Salen 11 (0,3 g). El ligando preparado 11 (0,3 g) se disolvió en diclorometano (5 ml) y se le añadió tetrahidrato de acetato de cobalto (73 mg), seguido de agitación a temperatura ambiente durante 12 horas, y después se le añadió cloruro de litio (37 mg) y el reactante se oxidó al aire. El complejo de metal producido se disolvió de nuevo en diclorometano, una capa orgánica se extrajo con agua y las impurezas se retiraron. Después de destilación a presión reducida, se obtuvo un catalizador de cobalto-Salen 12 que contiene amina y sal de amonio (0,2 g). El resultado obtenido por un experimento de espectroscopia del derivado de Salen 11 que contiene amina y una sal de amonio es como se indica a continuación.

RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 13,56 (2H, s), 8,34 (2H, s), 7,26 (2H, s), 7,15 (2H, s), 3,73-3,37 (16H, m), 3,22 (6H, s), 2,84-2,78 (8H, m), 1,93-1,86 (2H, m), 1,71 (8H, s), 1,49-1,43 (2H, m), 1,33-1,27 (24H, m), 1,26 (18H, s), 0,92-0,84 (6H, t, *J* = 8,5 Hz)

#### Ejemplo de Preparación 4

Un catalizador de cobalto-Salen 15 se preparó mediante la siguiente Fórmula de Reacción 4:

#### [Fórmula de Reacción 4]



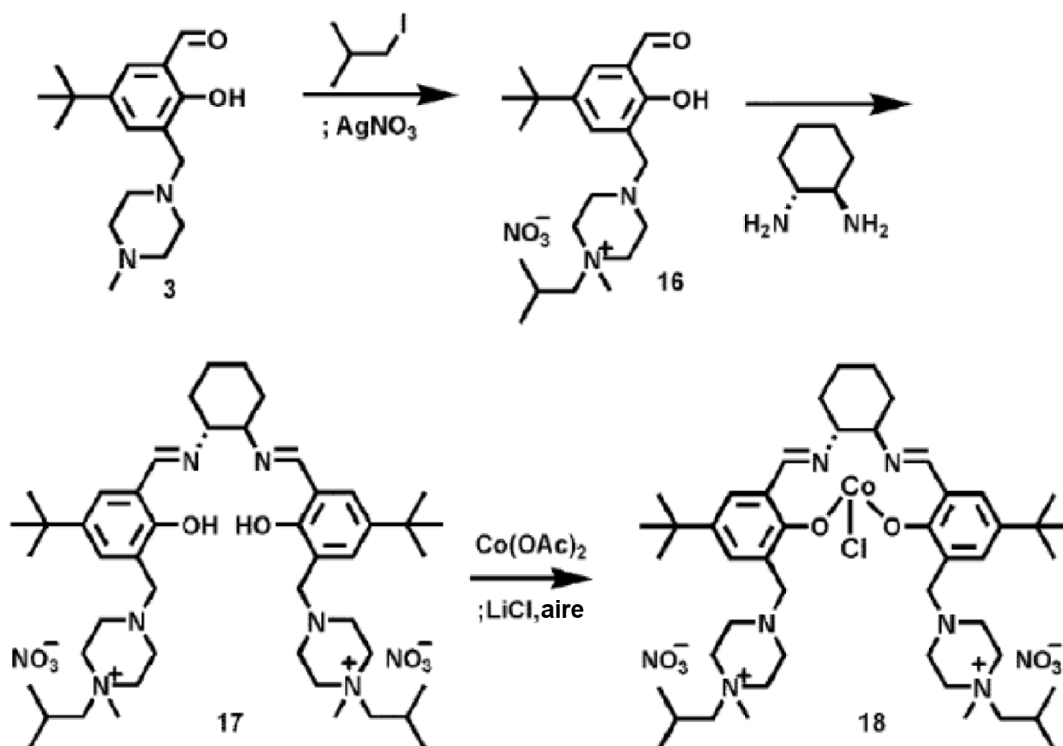
El derivado de salicilaldehído 3 (1,0 g) preparado por el mismo método que el Ejemplo de Preparación 1 anterior se añadió en un matraz de fondo redondo envuelto con una lámina de aluminio y se disolvió en acetonitrilo (20 ml) y después se le añadió bromuro de alilo (0,4 ml), seguido de agitación a 80 °C durante 8 horas. Un disolvente se retiró mediante destilación a presión reducida, el reactante se disolvió en diclorometano (20 ml) y se le añadió nitrato de plata (0,7 g), seguido de agitación a temperatura ambiente durante 6 horas. Después de que la solución de reacción se filtrara cuando se completó la reacción, un disolvente se retiró mediante destilación a presión reducida para obtener un derivado de salicilaldehído 13 que contiene amina y una sal de amonio (1,16 g). El derivado de salicilaldehído 13 que contiene amina y una sal de amonio (1,2 g) y 1,2-trans-diaminociclohexano (0,2 ml) se disolvieron en diclorometano (15 ml), seguido de agitación a temperatura ambiente durante 4 horas. Un disolvente se retiró mediante destilación a presión reducida cuando la reacción se completó, y el reactante se lavó con agua y se secó para obtener un derivado de Salen 14 (0,7 g). El ligando preparado 14 (0,3 g) se disolvió en diclorometano (5 ml) y se le añadió tetrahidrato de acetato de cobalto (96 mg), seguido de agitación a temperatura ambiente durante 12 horas, y después se le añadió cloruro de litio (48 mg) y el reactante se oxidó al aire. El complejo de metal producido se disolvió de nuevo en diclorometano, una capa orgánica se extrajo con agua y las impurezas se retiraron. Después de destilación a presión reducida, se obtuvo un catalizador de cobalto-Salen 15 que contiene amina y una sal de amonio (128 mg). El resultado obtenido por un experimento de espectroscopia del derivado de Salen 14 que contiene amina y una sal de amonio es como se indica a continuación.

RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8,34 (2H, s), 7,26 (2H, s), 7,15 (2H, s), 5,95-5,92 (2H, m), 5,81-5,71 (4H, m), 4,19 (4H, d, J = 6,5 Hz), 3,65 (4H, s), 3,53 (8H, s), 3,20 (6H, s), 2,95-2,86 (4H, m), 2,82-2,72 (4H, m), 2,01-1,59 (10H, m), 1,28 (18H, s)

#### Ejemplo de Preparación 5

Un catalizador de cobalto-Salen 18 se preparó mediante la siguiente Fórmula de Reacción 5:

#### [Fórmula de Reacción 5]



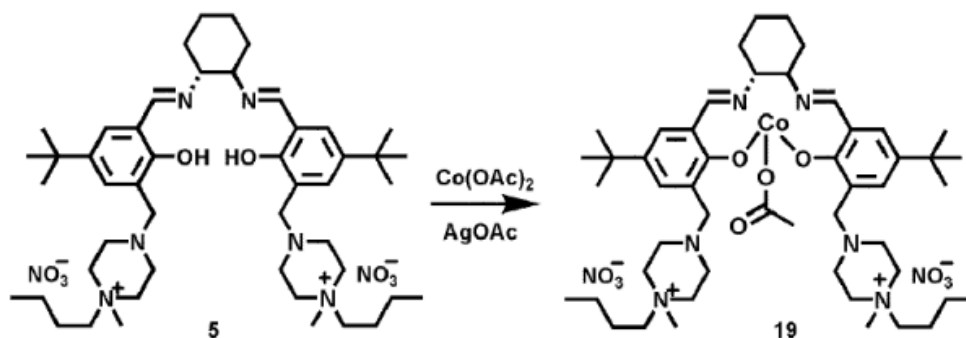
El derivado de salicilaldehído **3** (0,7 g) preparado por el mismo método que el Ejemplo de Preparación 1 anterior se añadió en un matraz de fondo redondo envuelto con una lámina de aluminio y se disolvió en acetonitrilo (10 ml) y después se le añadió 1-yodo-2-metilpropano (0,5 ml), seguido de agitación a 80 °C durante 8 horas. Un disolvente se retiró mediante destilación a presión reducida, el reactante se disolvió en diclorometano (10 ml) y se le añadió nitrato de plata (0,5 g), seguido de agitación a temperatura ambiente durante 6 horas. Después de que la solución de reacción se filtrara cuando se completó la reacción, un disolvente se retiró mediante destilación a presión reducida para obtener un derivado de salicilaldehído **16** que contiene amina y una sal de amonio (1,0 g). El derivado de salicilaldehído **16** que contiene amina y una sal de amonio (1,0 g) y 1,2-*trans*-diaminociclohexano (0,2 ml) se disolvieron en diclorometano (10 ml), seguido de agitación a temperatura ambiente durante 4 horas. Un disolvente se retiró mediante destilación a presión reducida, y el reactante se lavó con agua y se secó para obtener un derivado de Salen **17** (0,7 g). El ligando preparado **17** (0,7 g) se disolvió en diclorometano (10 ml) y se le añadió tetrahidrato de acetato de cobalto (190 mg), seguido de agitación a temperatura ambiente durante 12 horas, y después se le añadió cloruro de litio (98 mg) y el reactante se oxidó al aire. El complejo de metal producido se disolvió de nuevo en diclorometano, una capa orgánica se extrajo con agua y las impurezas se retiraron. Después de destilación a presión reducida, se obtuvo un catalizador de cobalto-Salen **18** que contiene amina y sal de amonio (0,6 g). El resultado obtenido por un experimento de espectroscopia del derivado de Salen **17** que contiene amina y una sal de amonio es como se indica a continuación.

RMN  $^1\text{H}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) d 13,53 (2H, s a), 8,34-8,31 (2H, s), 7,27 (2H, s), 7,15 (2H, s), 3,71-3,37 (16H, m), 3,27 (6H, s) 2,82-2,78 (8H, m), 2,26-2,18 (2H, m), 1,93-1,61 (6H, m), 1,48-1,44 (4H, m), 1,27-1,20 (18H, m), 1,73-1,09 (12H, m)

#### [Ejemplo de Preparación 6]

Un catalizador de cobalto-Salen **19** se preparó mediante la siguiente Fórmula de Reacción 6:

#### [Fórmula de Reacción 6]

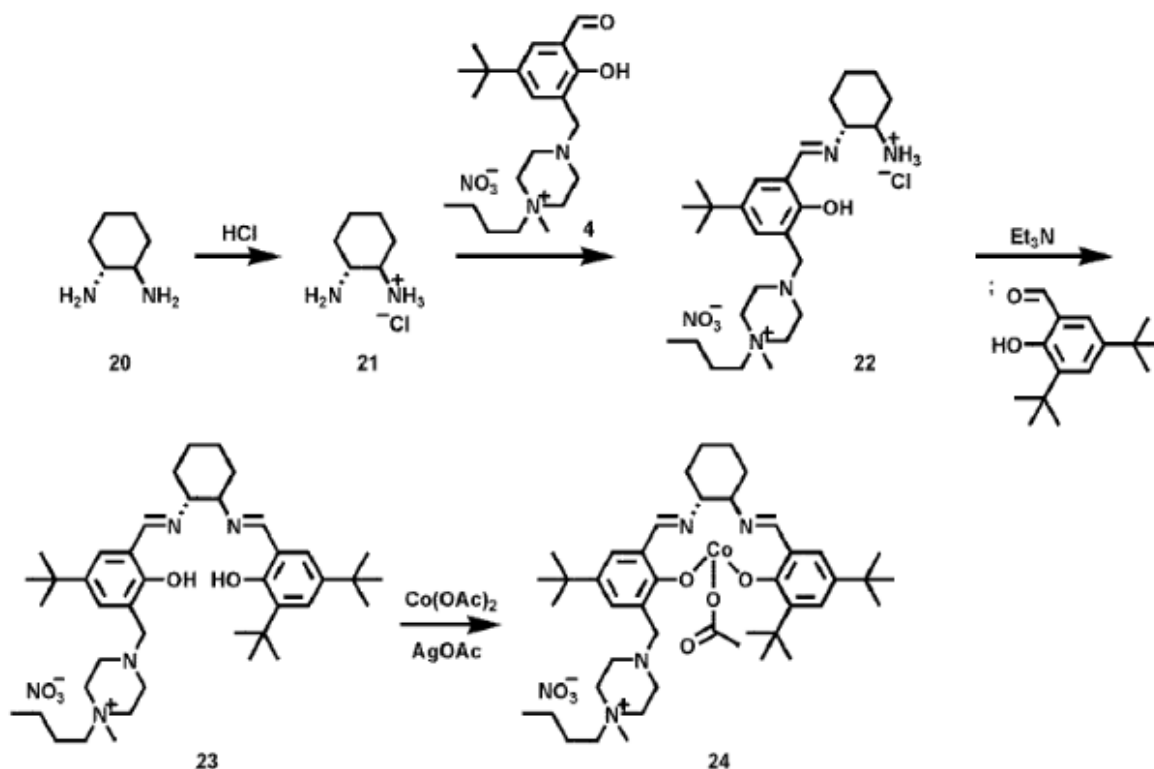


5 El ligando 5 (0,5g) preparado por el mismo método que el Ejemplo de Preparación 1 anterior, acetato de cobalto (88 mg) y acetato de plata (83 mg) se añadieron en un matraz de fondo redondo envuelto con una lámina de aluminio en una atmósfera de nitrógeno y se le añadió diclorometano (2 ml), seguido de agitación a temperatura ambiente durante 8 horas. El sólido producido se retiró por filtración y un disolvente se retiró mediante destilación a presión reducida para obtener un catalizador de cobalto-Salen 19 que contiene amina y una sal de amonio (0,5 g).

#### [Ejemplo de Preparación 7]

Un catalizador de cobalto-Salen 24 se preparó mediante la siguiente Fórmula de Reacción 7:

#### [Fórmula de Reacción 7]



10 Se disolvió 1,2-*trans*-diaminociclohexano 20 (10,5 ml) en éter dietílico (200 ml) y se le añadió lentamente una solución acuosa 1 M de cloruro de hidrógeno (87,6 ml), seguido de agitación a 25 °C durante 6 horas. Cuando se completó la reacción, la solución de reacción se filtró y el sólido filtrado se secó al vacío para obtener un derivado de 1,2-*trans*-diaminociclohexano 21 (11,0 g). El derivado de sal de amonio preparado 21 (1,3 g) y el derivado de salicilaldehído 4 (3,5 g) preparado por el mismo método que el Ejemplo de Preparación 1 anterior se disolvieron en una solución mixta (28,0 ml) en la que se mezclan cloroformo y metil-*terc*-butil éter a 1:3 en volumen, y se agitaron a 25 °C durante 12 horas. Después de que la solución de reacción se filtrara cuando se completó la reacción, el sólido filtrado se secó al vacío para obtener un derivado de salicilaldehído 22 que contiene una sal de amonio (3,1 g). El derivado de salicilaldehído 22 que contiene amina y una sal de amonio (2,7 g) se disolvió en dimetilsulfóxido (15,0 ml) y se añadió gota a gota una solución en la que se había disuelto 3,5-di-*terc*-butil-2-hidroxibenzaldehído (3,9 g) en



dimetilsulfóxido (10,0 ml) a 25 °C durante 1 hora. Cuando el reactante se había agitado a 25 °C durante 12 horas y la reacción se había completado, se añadió lentamente diclorometano (20,0 ml) a la solución de reacción para solidificar el reactante. El sólido producido se filtró y el sólido filtrado se secó al vacío para obtener un derivado de Salen 23 (10,7 g). El ligando preparado 23 (1,0g), acetato de cobalto (245 mg) y acetato de plata (231 mg) se añadieron en una atmósfera de nitrógeno y se le añadió diclorometano (4 ml), seguido de agitación a temperatura ambiente durante 6 horas. El sólido producido se retiró por filtración y un disolvente se retiró mediante destilación a presión reducida para obtener un catalizador de cobalto-Salen 24 que contiene amina y una sal de amonio (1,1 g). El resultado obtenido por un experimento de espectroscopia del derivado de Salen 23 que contiene amina y una sal de amonio es como se indica a continuación.

5  
10 RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 13,55 (2H, s a), 8,40 (1H, s), 8,37 (1H, s), 7,38 (1H, s), 7,26 (1H, s), 7,14 (1H, s), 7,08 (1H, s), 3,58-3,55 (2H, d, J = 15,0 Hz), 3,50 (2H, m), 3,46 (2H, m), 3,21 (3H, s), 2,93-2,87 (4H, m), 2,84-2,78 (4H, m), 1,86-1,81 (2H, m), 1,76 (2H, m), 1,45-1,35 (8H, m), 1,44 (9H, s), 1,33 (9H, s), 1,25 (9H, s), 0,97-0,95 (3H, t, J = 7,5 Hz)

### [Ejemplos 1 a 3]

15 Se añadieron óxido de propileno (OP) y cada catalizador en un reactor de acero inoxidable a alta presión a cada proporción molar según se muestra en la siguiente Tabla 1 y el reactor se cerró por completo. El reactor a alta presión se cargó lentamente con dióxido de carbono que tenía una pureza ultra alta y se realizó una reacción posterior a una presión, temperatura de funcionamiento y tiempo predeterminados según se muestra en la siguiente Tabla 1. Después de completarse la reacción, el reactante se enfrió y el dióxido de carbono restante se liberó lentamente. Después de retirarse el catalizador, el reactante se secó al vacío para obtener policarbonato.

Tabla 1

[Tabla 1]

Ejemplo	Catalizador	OP:Catalizador: Etanol	Presión de CO <sub>2</sub>	Temperatura de reacción	Tiempo de reacción	Selectividad	M <sub>w</sub> (g/mol)	PDI	TON
1	6	150.000:1:0	35 bar	65	2 h	99 %	480.000	1,4	26.000
2	19	200.000:1:20	35 bar	65	4h	99 %	193.000	1,15	47.500
3	19	175.000:1:20	35 bar	65	4h	99 %	200.000	1,14	51.700

25 Como se muestra en la Tabla 1, puede apreciarse que en todo el Ejemplo 1 en el que no se usó el regulador del peso molecular (etanol) y en los Ejemplos 2 y 3 donde se usó el regulador del peso molecular en una pequeña cantidad, se preparó poli(carbonato de propileno) que tiene un alto peso molecular con alta selectividad, y además, los Ejemplos 1 a 3 tuvieron un TON alto, por lo que la productividad de poli(carbonato de propileno) también fue significativamente alta.

### [Ejemplos 4 a 10]

30 Se añadieron óxido de propileno (OP), cada catalizador y dietilenglicol en un reactor de acero inoxidable a alta presión a cada proporción molar según se muestra en la siguiente Tabla 2 y el reactor se cerró por completo. Se añadió un disolvente en su interior según fue necesario. El reactor a alta presión se cargó lentamente con dióxido de carbono que tenía una pureza ultra alta y se realizó una reacción posterior a una presión, temperatura de funcionamiento y tiempo predeterminados según se muestra en la siguiente Tabla 2. Después de completarse la reacción, la reacción se enfrió y el dióxido de carbono restante se liberó lentamente. Después de retirarse el catalizador, el reactante se secó al vacío para obtener policarbonato.

Tabla 2

[Tabla 2]

Ejemplo	Catalizador	OP:Catalizador:Dietilenglicol	Presión de CO <sub>2</sub>	Temperatura de reacción	Tiempo de reacción	Conversión de OP	Selectividad
4	6	10.000:1:500	30 bar	50 °C	8 h	63 %	99 %

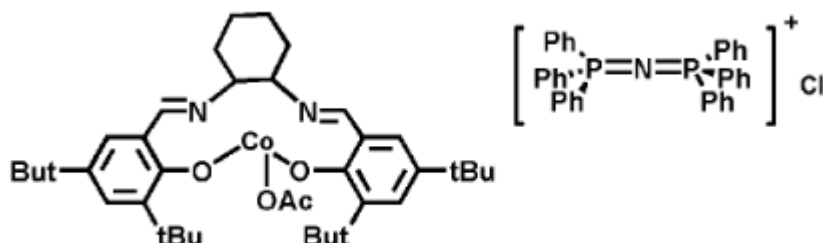
(continuación)

Ejemplo	Catalizador	OP:Catalizador:Dietilenglicol	Presión de CO <sub>2</sub>	Temperatura de reacción	Tiempo de reacción	Conversión de OP	Selectividad
5	6	25.000:1:1.300	30 bar	50 °C	18 h	99 %	99 %
6	9	10.000:1:500	30 bar	50 °C	8 h	16 %	99 %
7	12	10.000:1:500	30 bar	50 °C	8 h	11 %	99 %
8	15	10.000:1:500	30 bar	50 °C	8 h	4 %	99 %
9	18	10.000:1:500	30 bar	50 °C	8 h	7 %	99 %
10	19	25.000:1:1.300	30 bar	50 °C	24h	99 %	99 %

[Ejemplos Comparativos 1 a 4]

- 5 Se añadieron óxido de propileno (OP), cada sistema de catalizador binario de compuesto de (Salen)Co (combinación del catalizador representado por la siguiente Fórmula Química 23 y PPN<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup> representado por la siguiente Fórmula Química 24), y ácido adípico en un reactor de acero inoxidable a alta presión a cada proporción molar según se muestra en la siguiente Tabla 3 y el reactor se cerró por completo. Se cargó lentamente dióxido de carbono que tenía una pureza ultra alta en el reactor de alta presión y la reacción se realizó a una presión, temperatura de funcionamiento y tiempo predeterminados según se muestra en la siguiente Tabla 3. Después de completarse la reacción, la reacción se enfrió y el dióxido de carbono restante se liberó lentamente. Después de retirarse el catalizador, el reactante se secó al vacío para obtener poli(carbonato de propileno) y las propiedades físicas del poli(carbonato de propileno) obtenido se mostraron en la siguiente Tabla 4.

[Fórmula Química 23] [Fórmula Química 24]



15 Tabla 3

[Tabla 3]

Ejemplo comparativo	Catalizador	Fórmula 23:PPN <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> :Ácido Adípico (Proporción Molar)	Presión de CO <sub>2</sub> (bar)	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (h)
1	Fórmula química 23	2,000:1:1:0	30	25	6
2	Fórmula química 23	2,000:1:1:0	30	25	5
3	Fórmula química 23	2,000:1:1:0	30	25	5
4	Fórmula química 23	2,000:1:1:0	30	25	5

Tabla 4

[Tabla 4]

Ejemplo comparativo	Tasa de Conversión de OP	Selectividad	M <sub>n</sub>	PDI
1	93 %	96%	9.174	1,369
2	91%	100%	7.973	1,156
3	<5 %	-	-	-
4	-	-	-	-

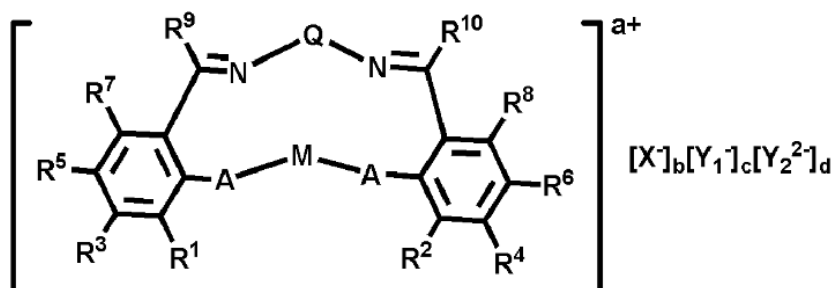
- 5 Los Ejemplos Comparativos 1 a 4 anteriores desvelan la preparación de poli(carbonato de alqueno) mediante copolimerización de dióxido de carbono/epóxido usando un regulador del peso molecular en presencia del sistema de catalizador binario existente del compuesto de (Salen)Co. Se apreció a partir de las Tablas 3 y 4 que según se aumentaba un equivalente relativo del regulador del peso molecular en comparación con el sistema de catalizador, se deterioraba la actividad del sistema de catalizador, por ejemplo, se disminuyó la proporción de conversión de OP, y similares. En particular, se apreció que en el equivalente relativo del regulador del peso molecular es 20 o más, que es un nivel general, la proporción de conversión OP se disminuyó rápidamente a menos del 5 %, por lo que se determinó que la actividad del sistema de catalizador no se mantuvo eficazmente. Por tanto, existe una limitación en la obtención de un bajo peso molecular de copolímero a un nivel deseado, añadiendo el regulador del peso molecular a un nivel cuantitativo general en presencia del sistema de catalizador binario existente.
- 10
- 15 Sin embargo, de acuerdo con el método de preparación de la presente invención desvelado en los Ejemplos de la Tabla 2, se apreció que incluso en el caso en el que el equivalente relativo del regulador del peso molecular en comparación con el sistema de catalizador fue de 20 a 1300 que es un nivel general, la tasa de conversión de OP se obtuvo en forma de un valor adecuado. En particular, se apreció que incluso aunque el equivalente relativo del regulador del peso molecular adoptó de 10 a 1300 que era un intervalo amplio, un bajo peso molecular de copolímero a un nivel adecuado se proporcionó establemente sin una disminución remarcable en la actividad catalítica.
- 20
- Además, se apreció que de acuerdo con los Ejemplos de la Tabla 2, el catalizador de la presente invención promovió eficazmente la reacción incluso a una condición de temperatura de copolimerización relativamente baja que fue de 20 °C a 50 °C.

25

REIVINDICACIONES

1. Un complejo representado por la siguiente Fórmula Química 1:

[Fórmula Química 1]



5 en la Fórmula Química 1,

M es cobalto trivalente o cromo trivalente;

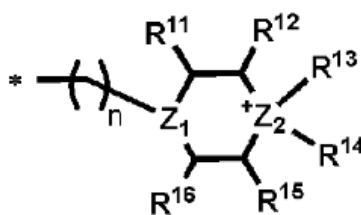
A es oxígeno o azufre;

Q es un dirradical que conecta dos nitrógenos;

10 R<sup>1</sup> a R<sup>10</sup> son cada uno independientemente hidrógeno; halógeno; alquilo (C1-C20); alquilo (C1-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; alqueno (C2-C20); alqueno (C2-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; alquil (C1-C20)-arilo (C6-C20); alquil (C1-C20)-arilo (C6-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; aril (C6-C20)-alquilo (C1-C20); aril (C6-C20)-alquilo (C1-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; alcoxi (C1-C20); ariloxi (C6-C30); formilo; alquilcarbonilo (C1-C20); arilcarbonilo (C6-C20); un radical metaloide del Grupo 14 de metales sustituido con hidrocarbilo; un grupo protonado de la siguiente Fórmula Química 2; un grupo protonado de la siguiente Fórmula Química 3; un grupo protonado de la siguiente Fórmula Química 4; un grupo protonado de la siguiente Fórmula Química 5; un grupo protonado de la siguiente Fórmula Química 6; un grupo protonado de la siguiente Fórmula Química 7; un grupo protonado de la siguiente Fórmula Química 8; o un grupo protonado de la siguiente Fórmula Química 9;

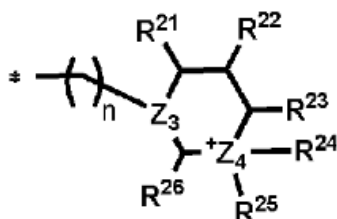
20 en los que al menos uno de R<sup>1</sup> a R<sup>10</sup> es un grupo protonado seleccionado entre un grupo que consiste en las siguientes Fórmulas Químicas 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9;

[Fórmula Química 2]

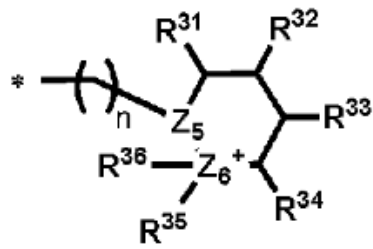


25

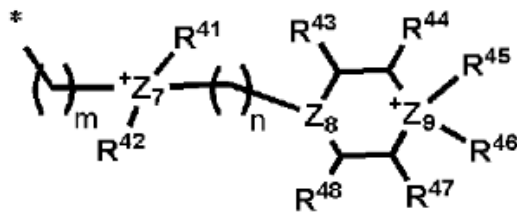
[Fórmula Química 3]



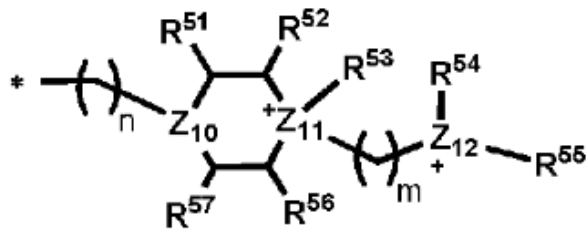
[Fórmula Química 4]



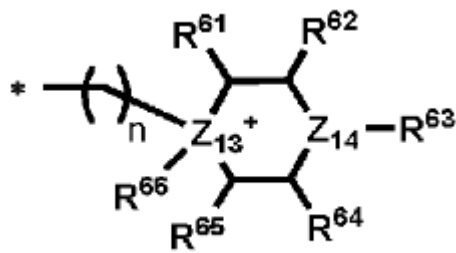
[Fórmula Química 5]



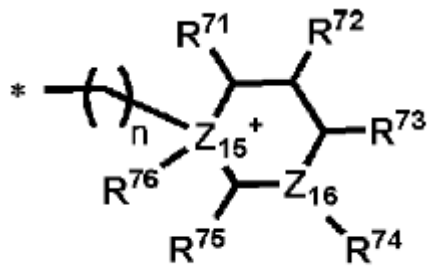
[Fórmula Química 6]



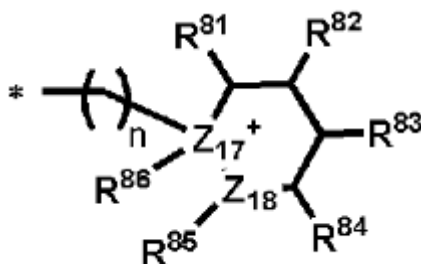
[Fórmula Química 7]



[Fórmula Química 8]



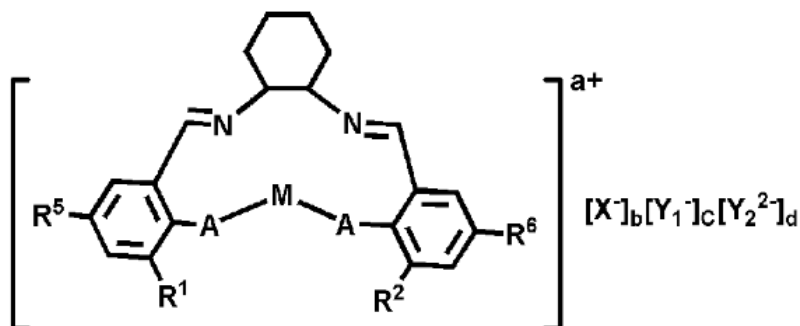
[Fórmula Química 9]



- X<sup>-</sup> es un anión de halógeno; un anión de ariloxi (C6-C20); un anión de ariloxi (C6-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; un anión de alquilcarboxi (C1-C20); un anión de alquilcarboxi (C1-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; un anión de arilcarboxi (C6-C20); un anión de arilcarboxi (C6-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; un anión de alcoxi (C1-C20); un anión de alcoxi (C1-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; un anión de alquilcarbonato (C1-C20); un anión de alquilcarbonato (C1-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; un anión de arilcarbonato (C6-C20); un anión de arilcarbonato (C6-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; un anión de alquilsulfonato (C1-C20); un anión de alquilsulfonato (C1-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; un anión de alquilamido (C1-C20); un anión de alquilamido (C1-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; un anión de arilamido (C6-C20); un anión de arilamido (C6-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; un anión de alquilcarbamato (C1-C20); un anión de alquilcarbamato (C1-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; un anión de arilcarbamato (C6-C20); o un anión de arilcarbamato (C6-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo;
- X<sup>-</sup> puede estar coordinado con M;
- Y<sub>1</sub><sup>-</sup> es F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> o PF<sub>6</sub><sup>-</sup>;
- Y<sub>2</sub><sup>2-</sup> es SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> o CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>;
- a es un número entero obtenido añadiendo 1 al número total de cationes monovalentes incluidos en grupos protonados de R<sup>1</sup> a R<sup>10</sup>;
- b es un número entero de 1 o más, c es un número entero de 0 o más, d es un número entero de 0 o más, y se satisface b+c+2d=a;
- Z<sub>1</sub> a Z<sub>18</sub> son cada uno independientemente nitrógeno o fósforo;
- n es un número entero de 1 a 10;
- m es un número entero de 1 a 10;
- R<sup>11</sup> a R<sup>16</sup>, R<sup>21</sup> a R<sup>26</sup>, R<sup>31</sup> a R<sup>36</sup>, R<sup>41</sup> a R<sup>48</sup>, R<sup>51</sup> a R<sup>57</sup>, R<sup>61</sup> a R<sup>66</sup>, R<sup>71</sup> a R<sup>76</sup> y R<sup>81</sup> a R<sup>86</sup> son cada uno independientemente hidrógeno; alquilo (C1-C20); alquilo (C1-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; alqueno (C2-C20); alqueno (C2-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; alquil (C1-C20)-arilo (C6-C20); alquil (C1-C20)-arilo (C6-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; aril (C6-C20)-alquilo (C1-C20); aril (C6-C20)-alquilo (C1-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; o un radical metaloide del Grupo 14 de metales sustituido con hidrocarbilo; dos de R<sup>11</sup> a R<sup>16</sup>, dos de R<sup>21</sup> a R<sup>26</sup>, dos de R<sup>31</sup> a R<sup>36</sup>, dos de R<sup>41</sup> a R<sup>48</sup>, dos de R<sup>51</sup> a R<sup>57</sup>, dos de R<sup>61</sup> a R<sup>66</sup>, dos de R<sup>71</sup> a R<sup>76</sup> y dos de R<sup>81</sup> a R<sup>86</sup> pueden unirse entre sí para formar de este modo un anillo; y en el que el alquilo, alqueno, alquilarilo, arilalquilo, alcoxi, ariloxi, alquilcarbonilo y arilcarbonilo de R<sup>1</sup> a R<sup>10</sup>, y alquilo, alqueno, alquilarilo y arilalquilo de R<sup>11</sup> a R<sup>16</sup>, R<sup>21</sup> a R<sup>26</sup>, R<sup>31</sup> a R<sup>36</sup>, R<sup>43</sup> a R<sup>48</sup>, R<sup>51</sup> a R<sup>57</sup>, R<sup>61</sup> a R<sup>66</sup>, R<sup>71</sup> a R<sup>76</sup> y R<sup>81</sup> a R<sup>86</sup> pueden estar adicionalmente sustituidos con uno cualquiera o más seleccionados entre halógeno, alquilo (C1-C20), alqueno (C2-C20), alquil (C1-C20)-arilo (C6-C20) y aril (C6-C20)-alquilo (C1-C20).
2. El complejo de la reivindicación 1, en el que Q es arileno (C6-C30), alquilenilo (C1-C20), alquilenilo (C2-C20), alquilenilo (C2-C20) o cicloalquilenilo (C3-C20).
3. El complejo de la reivindicación 2, en el que M es cobalto trivalente; A es oxígeno; y Q es 1,2-ciclohexileno, fenileno o etileno.
4. El complejo de la reivindicación 1, en el que al menos uno o más de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son un grupo protonado seleccionado entre un grupo que consiste en las Fórmulas Químicas 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 de la reivindicación 1.
5. El complejo de la reivindicación 4, en el que R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> son hidrógeno.
6. El complejo de la reivindicación 5, en el que este tiene una estructura representada por la siguiente Fórmula

Química 11:

[Fórmula Química 11]



en la Fórmula Química 11,

5 M es cobalto trivalente o cromo trivalente;

A es oxígeno o azufre;

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno independientemente un grupo protonado seleccionado entre un grupo que consiste en hidrógeno, alquilo (C1-C10), las Fórmulas Químicas 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 de la reivindicación 1;

10 R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> representan de un modo idéntico hidrógeno, halógeno, alquilo (C1-C20), alquenilo (C2-C20), alcoxi (C1-C20), alquil (C1-C20)-arilo (C6-C20) o aril (C6-C20)-alquilo (C1-C20); alquilo, alquenilo, alcoxi, alquilarilo o arilalquilo de R<sup>5</sup> o R<sup>6</sup> pueden estar adicionalmente sustituidos con uno cualquiera o más seleccionados entre halógeno, alquilo (C1-C20), alquenilo (C2-C20), alcoxi (C1-C20), alquil (C1-C20)-arilo (C6-C20) o aril (C6-C20)-alquilo (C1-C20);

15 X<sub>1</sub><sup>-</sup> es anión de halógeno; un anión de alquilcarboxi (C1-C20); un anión de alquilcarboxi (C1-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; un anión de alquilcarbonato (C1-C20); un anión de alquilcarbonato (C1-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; un anión de alquilcarbamato (C1-C20); o un anión de alquilcarbamato (C1-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo; un anión de ariloxi (C6-C20); o un anión de ariloxi (C6-C20) que contiene uno o más seleccionados entre halógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, azufre y fósforo;

20 X<sub>1</sub><sup>-</sup> puede estar coordinado con Co;

Y<sub>1</sub><sup>-</sup> es Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> o NO<sub>3</sub><sup>-</sup>;

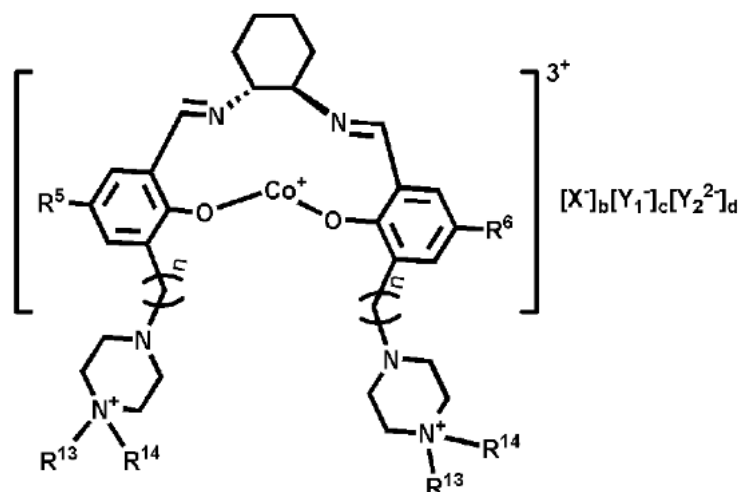
Y<sub>2</sub><sup>2-</sup> es SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> o CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>;

a es un número entero obtenido añadiendo 1 al número total de cationes monovalentes incluidos en grupos protonados de R<sup>1</sup> a R<sup>2</sup>; y

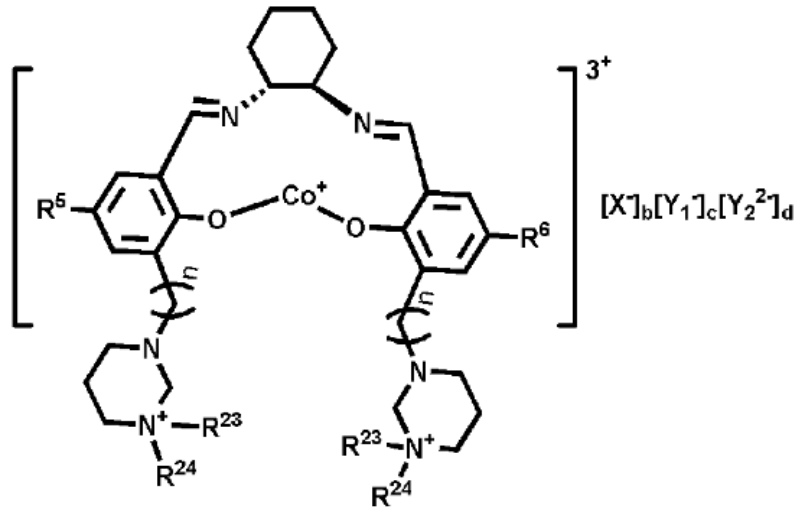
25 b es un número entero de 1 o más, c es un número entero de 0 o más, d es un número entero de 0 o más y se satisface b+c+2d=a.

7. El complejo de la reivindicación 6, en el que este tiene una estructura representada por una cualquiera de las siguientes Fórmulas Químicas 12 a 22:

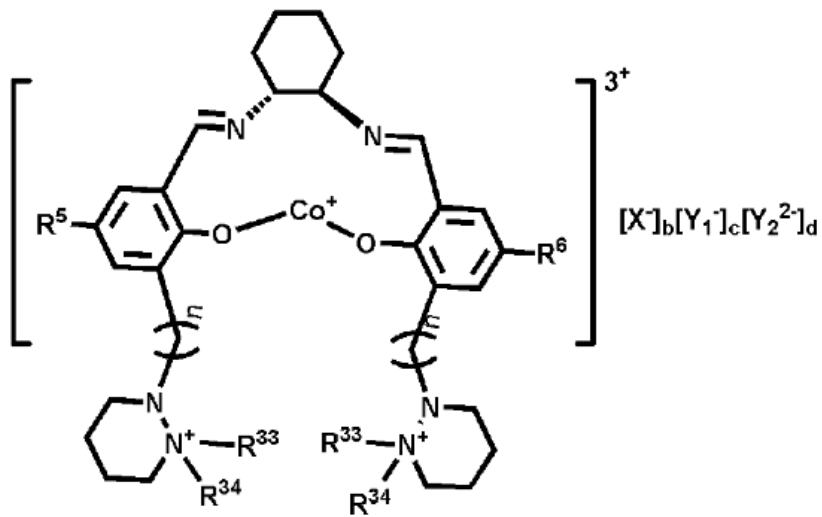
[Fórmula Química 12]



[Fórmula Química 13]

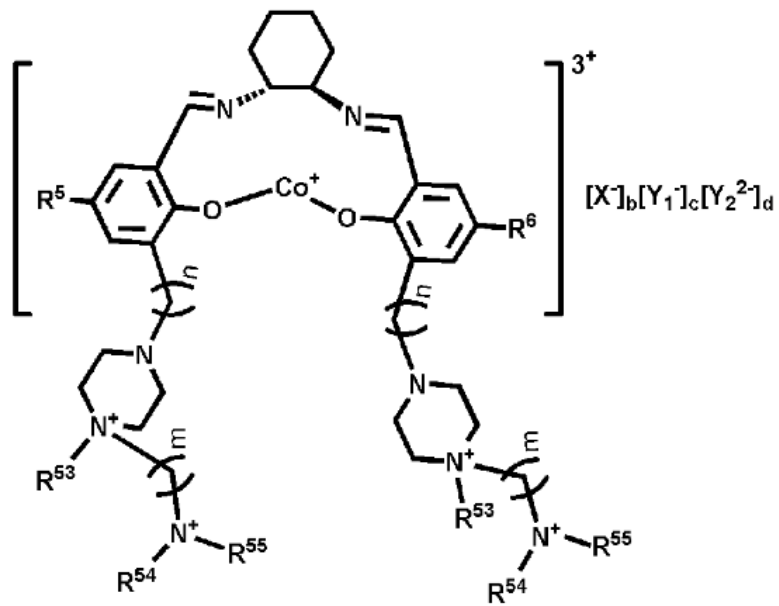
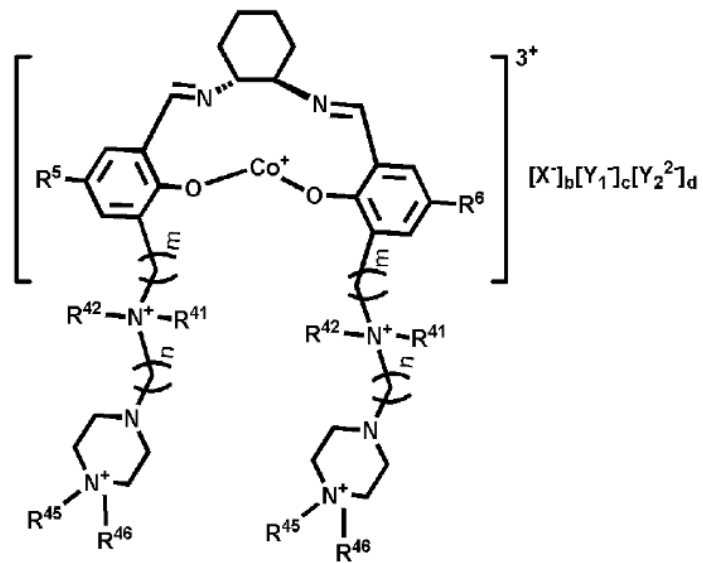


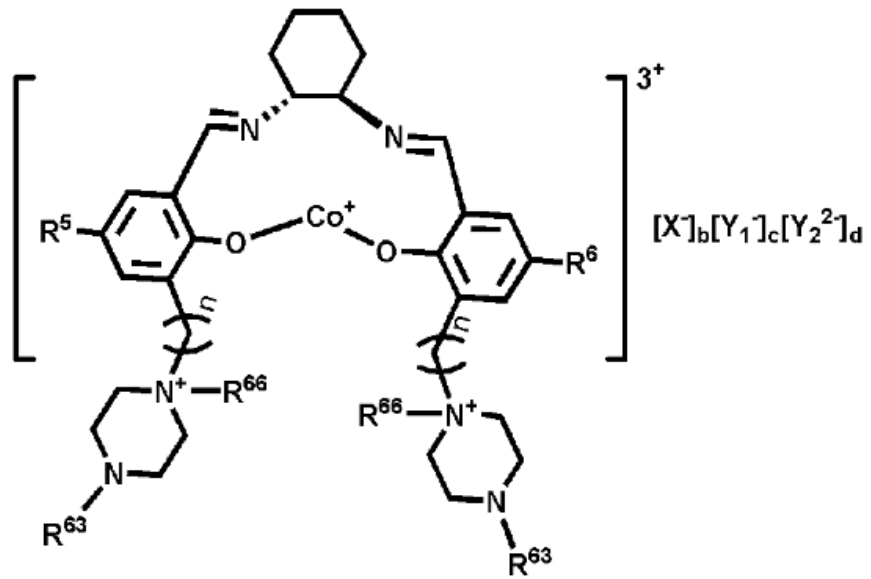
[Fórmula Química 14]



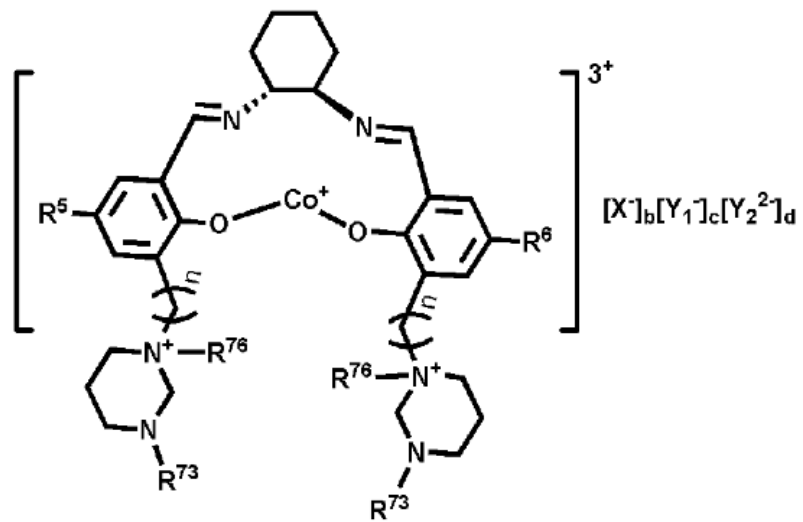
[Fórmula Química 15]



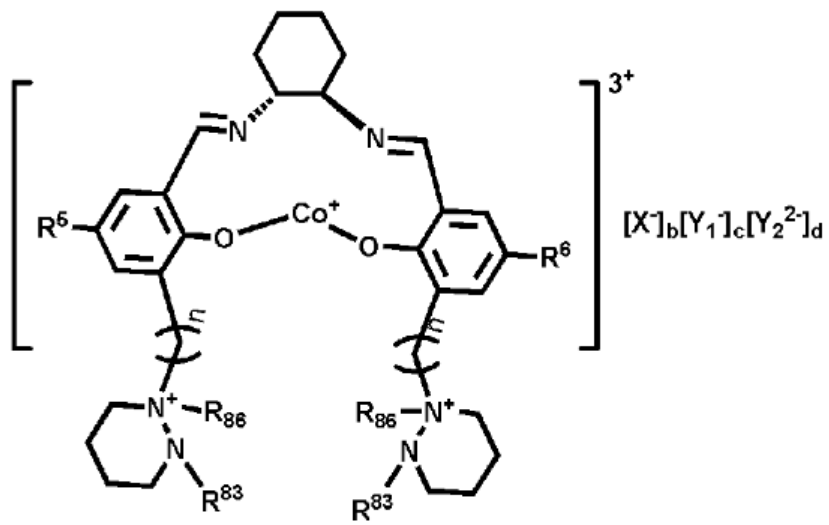




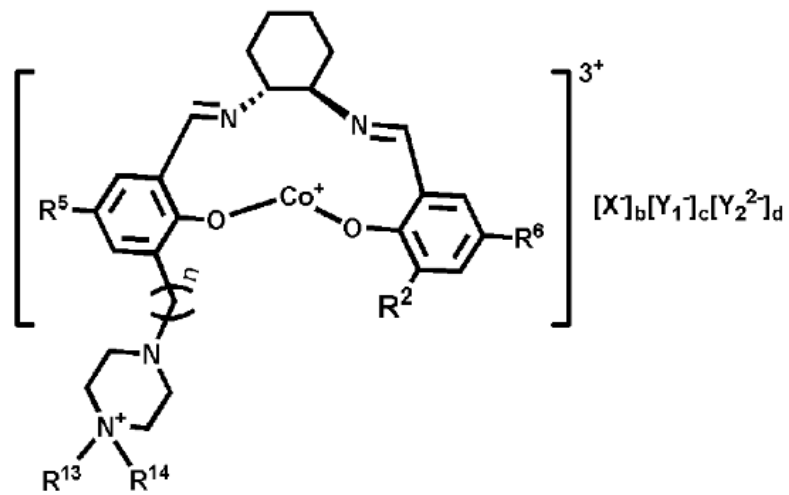
[Fórmula Química 18]



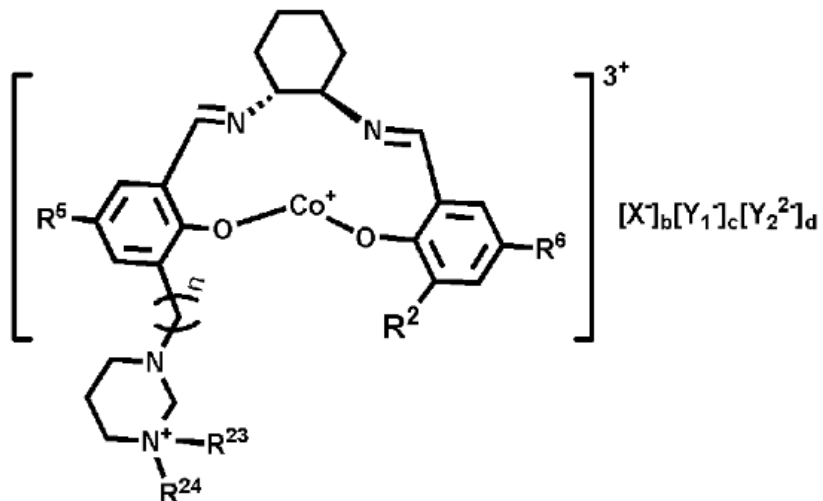
[Fórmula Química 19]



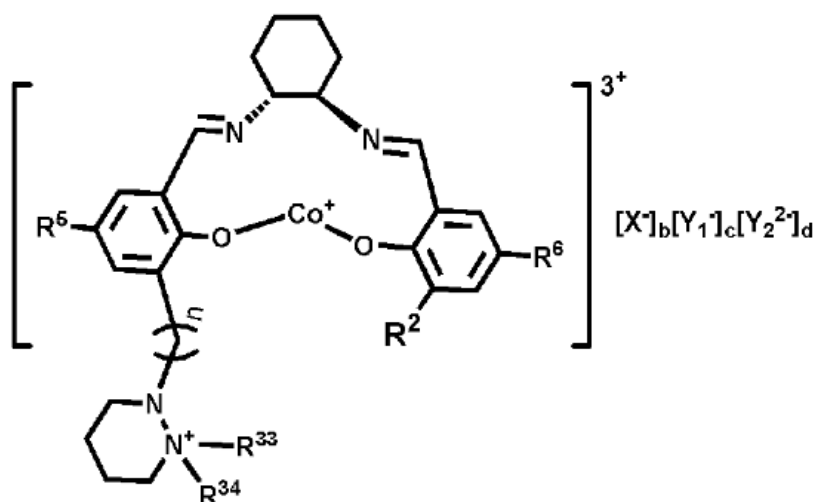
[Fórmula Química 20]



[Fórmula Química 21]



[Fórmula Química 22]



en las Fórmulas Químicas 12 a 22,

R<sup>2</sup> es hidrógeno o alquilo (C1-C20);

R<sup>5</sup> o R<sup>6</sup> es hidrógeno, halógeno, alquilo (C1-C10) o alcoxi (C1-C10);

5 R<sup>13</sup>, R<sup>14</sup>, R<sup>23</sup>, R<sup>24</sup>, R<sup>33</sup>, R<sup>34</sup>, R<sup>41</sup>, R<sup>42</sup>, R<sup>45</sup>, R<sup>46</sup>, R<sup>53</sup>, R<sup>54</sup>, R<sup>55</sup>, R<sup>63</sup>, R<sup>66</sup>, R<sup>73</sup>, R<sup>76</sup>, R<sup>83</sup> y R<sup>86</sup> son cada uno independientemente alquilo (C1-C10);

m o n es cada uno independientemente un número entero de 1 a 10;

X<sup>-</sup> es Cl<sup>-</sup>, un anión de acetato (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) o un anión de 4-nitrofenoxi (NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>);

X<sup>-</sup> puede estar coordinado con Co;

10 Y<sub>1</sub><sup>-</sup> es Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> o NO<sub>3</sub><sup>-</sup>;

Y<sub>2</sub><sup>2-</sup> es SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> o CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>; y

b es un número entero de 1 o más, c es un número entero de 0 o más, d es un número entero de 0 o más, y se satisface b+c+2d=3.

8. Un método de preparación de poli(carbonato de alquileno), que comprende: copolimerizar dióxido de carbono y uno o más compuestos de epóxido seleccionados entre un grupo que consiste en óxido de alquileno (C2-C20) sin sustituir o sustituido con halógeno, alquiloxi (C1-C20), ariloxi (C6-C20) o ar (C6-C20)-alquil(aralquil)oxi (C1-C20); óxido de cicloalquileno (C4-C20) sin sustituir o sustituido con halógeno, alquiloxi (C1-C20), ariloxi (C6-C20) o ar (C6-C20)-alquil(aralquil)oxi (C1-C20); y óxido de estireno (C8-C20) sin sustituir o sustituido con halógeno, alquiloxi (C1-C20), ariloxi (C6-C20), ar (C6-C20)-alquil(aralquil)oxi (C1-C20) o alquilo (C1-C20) en presencia de un compuesto representado por la siguiente Fórmula Química 31 que es un regulador del peso molecular, usando el complejo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 como catalizador:

[Fórmula Química 31]

J(LH)<sub>c</sub>

en la Fórmula Química 31, J es un radical c-valente de hidrocarbilo C1 a C60 con o sin un grupo éter, un grupo éster o un grupo amina; LH es -OH o -CO<sub>2</sub>H; y c es un número entero de 1 a 10, en el que LH puede ser idéntico o diferente cuando c es 2 o más.

9. El método de preparación de la reivindicación 8, en el que en el compuesto representado por la Fórmula Química 31, c es 1; y J es un radical hidrocarbilo C1 a C60 con o sin un grupo éter, un grupo éster o un grupo amina.

10. El método de preparación de la reivindicación 8, en el que, en el compuesto representado por la Fórmula Química 31, c es 2; y J es un radical de hidrocarbilo C1 a C60 con o sin un grupo éter, un grupo éster o un grupo amina.

11. El método de preparación de la reivindicación 10, en el que, en el compuesto representado por la Fórmula Química 31, LH es -CO<sub>2</sub>H; y J es -[CR<sub>2</sub>]<sub>n</sub>- (n es un número entero de 0 a 20; y R, que puede ser idéntico o diferente, representa hidrógeno, metilo, etilo, propilo o butilo), para-fenileno, meta-fenileno, orto-fenileno o 2,6-naftalenodiilo.

12. El método de preparación de la reivindicación 10, en el que, en el compuesto representado por la Fórmula Química 31, LH es -OH; y J es -[CR<sub>2</sub>]<sub>n</sub>- (n es un número entero de 0 a 20; y R, que puede ser idéntico o diferente, representa hidrógeno, metilo, etilo, propilo o butilo), -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(R)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- (R es hidrocarbilo C1 a C20) o [CH<sub>2</sub>CH(R)O]<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>CH(R)- (n es un número entero de 0 a 10; y R es hidrógeno o metilo).

13. El método de preparación de la reivindicación 9, en el que, en el compuesto representado por la Fórmula Química 31, LH es -OH; y J es -[CR<sub>2</sub>]<sub>n</sub>- (n es un número entero de 0 a 20; y R, que puede ser idéntico o diferente, representa hidrógeno, metilo, etilo, propilo o butilo).

14. El método de preparación de la reivindicación 8, en el que, en el compuesto representado por la Fórmula Química 31, c es 3; y J es un trirradical hidrocarbilo C1 a C60 con o sin un grupo éter, un grupo éster o un grupo amina.

5 15. El método de preparación de la reivindicación 14, en el que, en el compuesto representado por la Fórmula Química 31, LH es -CO<sub>2</sub>H; y J es 1,2,3-propanotriilo, 1,2,3-bencenotriilo, 1,2,4-bencenotriilo o 1,3,5-bencenotriilo.