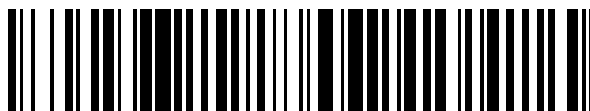


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 709 803**

51 Int. Cl.:

C08G 64/34

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2009** **E 15193921 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018** **EP 3002305**

54 Título: **Método de inactivación de policarbonato alifático**

30 Prioridad:

17.09.2008 US 97725 P
30.09.2008 US 101173 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
17.04.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

ALLEN, SCOTT D.;
CONUEL, JEFFREY R.;
DECKER, DAVID E. y
CHERIAN, ANNA E.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 709 803 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

Método de inactivación de policarbonato alifático

Los policarbonatos alifáticos (APC) son materiales biocompatibles y biodegradables con numerosos usos que van desde aplicaciones de alto rendimiento en ciencia de materiales hasta el uso como envases de consumo biodegradables. Los APC que tienen dos átomos de carbono que separan los restos carbonato se hacen típicamente por la copolimerización de un óxido alifático y CO₂. Dichas reacciones de polimerización se inician típicamente por el uso de un catalizador y, por lo tanto, requieren una etapa de inactivación para terminar la copolimerización resultante. Por lo tanto, son necesarios métodos mejorados para hacer APC y métodos mejorados para inactivar la reacción de copolimerización que forman dichos APC.

El documento WO 2006/061237 se refiere a un método de producción de policarbonatos que tienen un peso molecular medio de 230.000 g/mol y un contenido de compuestos cíclicos de 2% en peso. Dicho método comprende las siguientes etapas: (a) se hace reaccionar al menos un oxirano con dióxido de carbono en presencia de un compuesto de metal-poli(ácido carboxílico) en un disolvente aprótico que es inmiscible en agua a una temperatura de entre 40-120°C y a una presión de 1-100 bar. La relación molar de monómeros con respecto a los compuestos de metal-poli(ácido carboxílico) es 75, (b) se añade una disolución acuosa de un ácido inorgánico a la mezcla de reacción después de que se complete la reacción, (c) se separa la fase acuosa, (d) opcionalmente, se lava la fase orgánica que queda con agua, y (e) la suspensión resultante del policarbonato se desgasifica o se seca en el disolvente aprótico que es inmiscible con el agua.

El documento US 2006/089252 describe poli(carbonatos de propileno) que se preparan a partir de óxido propileno y CO₂ con menos de 10% de carbonato de propileno cíclico de subproducto usando catalizadores basados en cobalto, preferiblemente en combinación con cocatalizador salino, los productos incluyen poli(carbonatos de propileno) que tienen una estereorregularidad mayor de 90% y/o regiorregularidad mayor de 90%.

El documento US 6870004 describe complejos de salen que son catalizadores adecuados para la reacción de epóxidos terminales con CO₂ cuando se usan junto con un cocatalizador base de Lewis (DMAP). Este sistema de catalizador da limpiamente los carbonatos cíclicos productos con rendimiento alto en condiciones de reacción suaves y es aplicable a una variedad de epóxidos terminales.

Los complejos catalíticos de metal de transición-ligando, por ejemplo complejos de cobalto-salen, se pueden usar para catalizar reacciones de polimerización de policarbonatos alifáticos (APC). Previamente dichas reacciones de polimerización típicamente se han inactivado por adición de ácidos carboxílicos tales como ácido acético o con ácidos minerales tales como HCl. En muchos de dichos casos, se requiere un gran exceso molar de estos reactivos para proporcionar un producto polímero estable. Si no se usa un gran exceso de ácido en la inactivación, las mezclas de reacción brutas pueden ser inestables y mostrar descomposición o degradación de peso molecular tras el reposo o calentamiento durante las posteriores etapas de aislamiento del polímero. Por otra parte, la presencia de grandes cantidades de ácido también puede tener consecuencias indeseables para las posteriores etapas de aislamiento y purificación. Por lo tanto, en algunas situaciones puede ser deseable usar un agente de inactivación que no requiera un exceso molar, o un exceso molar tan grande con respecto al catalizador usado en la polimerización.

En general, las reacciones de polimerización de policarbonatos alifáticos implican tres etapas: una etapa de inicio, una etapa de polimerización y una etapa de inactivación. En la presente memoria se describen agentes que son útiles para la etapa de inactivación que no requieren un gran exceso molar del agente de inactivación respecto al catalizador usado en la reacción. En particular, la presente descripción abarca métodos que incluyen las etapas de inicio de una reacción de polimerización de policarbonato de combinación de un epóxido con dióxido de carbono en presencia de un complejo catalítico de metal de transición-ligando, permitir que la copolimerización avance hasta que se alcanza un peso molecular del polímero deseado, y después inactivación de esa reacción de polimerización poniendo en contacto la mezcla de reacción con un ácido que contiene un anión no nucleófilo. En algunas realizaciones, este procedimiento produce una disolución de polímero bruto con mejores estabilidad y procesabilidad, y por lo tanto tiene mayor uso útil en la producción a escala comercial de los APC. El método de acuerdo con la presente invención es como se define en la reivindicación 1 o en la reivindicación 2.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método que comprende iniciar una reacción de polimerización de policarbonato alifático combinando un epóxido con dióxido de carbono en presencia de un complejo catalítico de metal de transición-ligando, permitir que la copolimerización avance hasta un peso molecular del polímero deseado, y después inactivación de la reacción de polimerización poniendo en contacto la mezcla de reacción con un ácido, en donde el complejo catalítico de metal de transición-ligando comprende un primer ligando que es un iniciador de la polimerización y al menos un ligando adicional que no es un iniciador de polimerización, y en donde el ácido contiene un anión que no es un iniciador de polimerización.

En otro aspecto, la presente descripción proporciona un método que comprende iniciar una reacción de polimerización de policarbonato alifático combinando un epóxido con dióxido de carbono en presencia de un complejo catalítico de metal de transición-ligando, en donde el complejo catalítico de metal de transición-ligando

comprende un primer ligando que es un iniciador de la polimerización y al menos un ligando adicional que no es un iniciador de polimerización, permitir que la copolimerización avance hasta un peso molecular del polímero deseado, y después inactivación de la reacción de polimerización poniendo en contacto la mezcla de reacción con una combinación de un ácido y un ligando de inactivación que no es un iniciador de polimerización, en donde el ligando de inactivación tiene una afinidad mayor por el metal de transición del complejo de metal de transición-ligando que la que tiene la cadena de policarbonato y el anión del ácido.

Aunque varios aspectos de la descripción en la presente memoria se ilustran por el uso de catalizadores de cobalto-salen, un objeto de la presente descripción es extender los procedimientos sintéticos y metodologías relacionadas a sistemas catalíticos que usan complejos de otros metales de transición, de grupos diferentes de la tabla periódica. Por ejemplo, el metal de transición se puede seleccionar de grupos diferentes de metales de transición, p. ej., grupo 6, grupo 7, grupo 9, grupo 12, etc. Los metales de transición de ejemplo pueden incluir cromo (Cr), manganeso (Mn), molibdeno (Mo), cadmio (Cd) u otros catalizadores de metales de transición. Varios otros complejos de centro con metal como se describen en la presente memoria serían conocidos por los expertos en la técnica conscientes de esta descripción. Aunque dichos sistemas pueden no mostrar resultados óptimos con respecto a una ruta sintética cualquiera, puede ser un problema de experimentación rutinaria el lograr las actividades catalíticas deseadas. Por consiguiente, como se describe de forma más completa más adelante, en las figuras que acompañan, ejemplos y descripciones, un objeto relacionado de esta descripción incluye diferentes complejos de metal de transición-ligando, cuya elección se puede determinar como deseable para una aplicación de uso final específica.

Aunque los diferentes aspectos de esta descripción en la presente memoria se ilustran mediante el uso de ácidos sulfónicos, un objeto de la presente descripción es extender los procedimientos sintéticos y metodologías relacionadas a la inactivación de sistemas catalíticos usando diferentes ácidos no nucleófilos. Diferentes ácidos no nucleófilos como se describen en la presente memoria sería conocidos para los expertos en la técnica conscientes de esta descripción. Aunque dichos sistemas pueden no mostrar resultados óptimos con respecto a una ruta sintética cualquiera, puede ser un problema de experimentación rutinaria el lograr las actividades de inactivación deseadas. Por consiguiente, como se describe de forma más completa más adelante, en las figuras que acompañan, ejemplos y descripciones, un objeto relacionado de esta descripción incluye diferentes ácidos no nucleófilos, cuya elección se puede determinar como deseable para una aplicación de uso final específica.

Esta solicitud hace referencia a diferentes patentes expedidas, solicitudes de patente publicadas, artículos de revistas y otras publicaciones.

Los detalles de una o más realizaciones de la descripción se exponen en la presente memoria. Otras características, objetos y ventajas de la descripción serán evidentes a partir de la descripción, las figuras, los ejemplos y las reivindicaciones.

Definición

Las definiciones de los grupos funcionales específicos y términos químicos se describen con más detalle más adelante. Para los fines de esta descripción, los elementos químicos se identifican de acuerdo con la Tabla periódica de los elementos, versión CAS, Handbook of Chemistry and Physics, 75ª Ed., cubierta interior, y los grupos funcionales específicos se definen en general como se describen en la misma. Además, los principios generales de química orgánica, así como restos funcionales específicos y la reactividad, se describen en *Organic Chemistry*, Thomas Sorrell, University Science Books, Sausalito, 1999; Smith y March *March's Advanced Organic Chemistry*, 5ª edición, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001; Larock, *Comprehensive Organic Transformations*, VCH Publishers, Inc., New York, 1989; Carruthers, *Some Modern Methods of Organic Synthesis*, 3ª edición, Cambridge University Press, Cambridge, 1987.

Algunos compuestos de la presente descripción pueden comprender uno o más centros asimétricos, y por lo tanto pueden existir en diferentes formas estereoisómeras, p. ej., enantiómeros y/o diastereoisómeros. Por lo tanto, los compuestos de la invención y sus composiciones pueden estar en forma de un enantiómero individual, diastereoisómero o isómero geométrico, o pueden estar en forma de una mezcla de estereoisómeros. En ciertas realizaciones, los compuestos de la descripción son compuestos enantiopuros. En ciertas otras realizaciones, se proporcionan mezclas de enantiómeros o diastereoisómeros.

Además, algunos compuestos, como se describe en la presente memoria, pueden tener uno o más dobles enlaces que pueden existir como un isómero Z o E, salvo que se indique otra cosa. La descripción abarca adicionalmente los compuestos como isómeros individuales sustancialmente exentos de otros isómeros y alternativamente, como mezclas de diferentes isómeros, p. ej., mezclas racémicas de enantiómeros. Además de los compuestos mencionados antes por sí mismos, esta descripción también abarca composiciones que comprenden uno o más compuestos.

Como se usa en la presente memoria, el término "isómeros" incluye todos y cada uno de los isómeros geométricos y estereoisómeros. Por ejemplo, "isómeros" incluye isómeros *cis* y *trans*, isómeros E y Z, enantiómeros R y S, diastereoisómeros, isómeros (D), isómeros (L), sus mezclas racémicas y otras mezclas de los mismos, que están dentro del alcance de la descripción. Por ejemplo, en algunas realizaciones, un compuesto se puede proporcionar

sustancialmente exento de uno o más de los estereoisómeros correspondientes y también se puede mencionar como "estereoquímicamente enriquecido".

Cuando se prefiere un enantiómero particular, en algunas realizaciones se puede proporcionar sustancialmente exento del enantiómero opuesto, y se puede mencionar también como "ópticamente enriquecido". "Ópticamente enriquecido", como se usa en la presente memoria, significa que el compuesto está compuesto de una proporción significativamente mayor de un enantiómero. En algunas realizaciones, el compuesto está compuesto de al menos aproximadamente 90% en peso de un enantiómero. En algunas realizaciones, el compuesto está compuesto de al menos aproximadamente 95%, 97%, 98%, 99%, 99,5%, 99,7%, 99,8% o 99,9% en peso de un enantiómero. En algunas realizaciones, el exceso enantiomérico de los compuestos proporcionados es al menos aproximadamente 90%, 95%, 97%, 98%, 99%, 99,5%, 99,7%, 99,8% o 99,9%. En algunas realizaciones, los enantiómeros se pueden aislar de mezclas racémicas por cualquier método conocido por los expertos en la técnica, incluyendo cromatografía líquida de alta presión (HPLC) quiral y la formación y cristalización de sales quirales o preparadas por síntesis asimétrica. Véase, por ejemplo, Jacques, et al., *Enantiomers, Racemates and Resolutions* (Wiley Interscience, New York, 1981); Wilen, S.H., et al., *Tetrahedron* 33:2725 (1977); Eliel, E.L. *Stereochemistry of Carbon Compounds* (McGraw-Hill, NY, 1962); Wilen, S.H. *Tables of Resolving Agents and Optical Resolutions* pág. 268 (E.L. Eliel, Ed., Univ. of Notre Dame Press, Notre Dame, IN 1972).

Los términos "halogeno-" y "halógeno", como se usan en la presente memoria, se refiere a un átomo seleccionado de flúor (fluoro, -F), cloro (cloro, -Cl), bromo (bromo, -Br) y yodo (yodo, -I).

El término "alifático" o "grupo alifático", como se usa en la presente memoria, indica un resto hidrocarbonado que puede ser de cadena lineal (es decir, no ramificado), ramificado o cíclico (que incluye policíclico condensado, con puente y espiro-condensado) y puede estar completamente saturado o puede contener una o más unidades de insaturación, pero que no es aromático. Como se usa en la presente memoria, los términos "alifático" o "grupo alifático" también abarcan análogos parcialmente fluorados o perfluorados de estos restos donde al menos uno de los átomos de hidrógeno del grupo alifático se sustituye por un átomo de flúor. Salvo que se especifique de otra forma, los grupos alifáticos contienen 1-12 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alifáticos contienen 1-8 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alifáticos contienen 1-6 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alifáticos contienen 1-5 átomos de carbono, en algunas realizaciones, los grupos alifáticos contienen 1-4 átomos de carbono, en otras realizaciones más, los grupos alifáticos contienen 1-3 átomos de carbono, y en otras realizaciones más, los grupos alifáticos contienen 1-2 átomos de carbono. Los grupos alifáticos adecuados incluyen, pero no se limitan a grupos alquilo, alquenilo y alquinilo lineales o ramificados, e híbridos de los mismos tales como (cicloalquil)alquilo, (cicloalquenil)alquilo o (cicloalquil)alquenilo.

El término "heteroalifático", como se usa en la presente memoria, significa grupos alifáticos en donde uno o más átomos de carbono se sustituyen independientemente por uno o más de oxígeno, azufre, nitrógeno o fósforo. En ciertas realizaciones, uno o dos átomos de carbono se sustituyen independientemente por uno o más de oxígeno, azufre, nitrógeno o fósforo. El grupo heteroalifático puede estar sustituido o no sustituido, ser ramificado o no ramificado, cíclico o alicíclico, e incluye grupos "heterociclo", "heterociclilo", "heterocicloalifático" o "heterocíclico".

El término "epóxido", como se usa en la presente memoria, se refiere a un oxirano sustituido o no sustituido. Los oxiranos sustituidos incluyen oxiranos monosustituidos, oxiranos disustituidos, oxiranos trisustituidos y oxiranos tetrasustituidos. Dichos epóxidos pueden estar además opcionalmente sustituidos como se define en la presente memoria. En ciertas realizaciones, los epóxidos comprenden un solo resto de oxirano. En ciertas realizaciones, los epóxidos comprenden dos o más restos de oxirano.

El término "polímero", como se usa en la presente memoria, se refiere a una molécula de masa molecular relativa alta, cuya estructura comprende la repetición múltiple de unidades derivadas, real o conceptualmente, de moléculas de masa molecular relativa baja. En ciertas realizaciones, un polímero está compuesto de solo una especie de monómero (p. ej., poli(óxido de etileno)). En ciertas realizaciones, un polímero de la presente descripción es un copolímero, terpolímero, heteropolímero, copolímero de bloques o heteropolímero de disminución gradual de uno o más epóxidos.

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

El término "cicloalifático", usado solo o como parte de un resto mayor, se refiere a sistemas de anillos monocíclicos, bicíclicos o policíclicos alifáticos, cíclicos saturados o parcialmente insaturados, como se describen en la presente memoria, que tienen de 3 a 14 miembros, en donde el sistema de anillos alifático está opcionalmente sustituido como se ha definido antes y se describe en la presente memoria. Los grupos cicloalifáticos incluyen, sin limitación, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclopentenilo, ciclohexilo, ciclohexenilo, cicloheptilo, cicloheptenilo, ciclooctilo, ciclooctenilo, norbornilo, adamantilo y ciclooctadienilo. En algunas realizaciones, el cicloalquilo tiene 3-6 carbonos. Los términos "cicloalifático" pueden incluir también anillos alifáticos que están condensados con uno o más anillos aromáticos o no aromáticos, tales como decahidronaftilo o tetrahidronaftilo, donde el radical o punto de unión está en el anillo alifático. En algunas realizaciones, un grupo carbocíclico es bicíclico. En algunas realizaciones, un grupo carbocíclico es tricíclico. En algunas realizaciones, un grupo carbocíclico es policíclico.

El término "alquilo", como se usa en la presente memoria, se refiere a radicales hidrocarbonados de cadena lineal o ramificada, saturados, derivados por eliminación de un solo átomo de hidrógeno de un resto alifático que contiene entre uno y doce átomos de carbono. Salvo que se especifique de otra forma, los grupos alquilo contienen 1-12 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alquilo contienen 1-8 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alquilo contienen 1-6 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos alquilo contienen 1-5 átomos de carbono, en algunas realizaciones, los grupos alquilo contienen 1-4 átomos de carbono, en otras realizaciones más los grupos alquilo contienen 1-3 átomos de carbono, y en otras realizaciones más los grupos alquilo contienen 1-2 átomos de carbono. Los ejemplos de radicales alquilo incluyen, pero no se limitan a metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, sec-pentilo, iso-pentilo, terc-butilo, n-pentilo, neopentilo, n-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-decilo, n-undecilo, dodecilo, y similares.

El término "alquenilo", como se usa en la presente memoria, indica un grupo monovalente derivado de un resto alifático de cadena lineal o ramificada que tiene al menos un doble enlace carbono-carbono. Salvo que se especifique de otra forma, los grupos alquenilo contienen 2-12 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alquenilo contienen 2-8 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alquenilo contienen 2-6 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos alquenilo contienen 2-5 átomos de carbono, en algunas realizaciones, los grupos alquenilo contienen 2-4 átomos de carbono, en otras realizaciones más los grupos alquenilo contienen 2-3 átomos de carbono, y en otras realizaciones más los grupos alquenilo contienen 2 átomos de carbono. Los grupos alquenilo incluyen, por ejemplo, etenilo, propenilo, butenilo, butadienilo, 1-metil-2-buten-1-ilo, y similares.

El término, "alquinilo", como se usa en la presente memoria, se refiere a un grupo monovalente derivado de un resto alifático de cadena lineal o ramificada, que tiene al menos un triple enlace carbono-carbono. Salvo que se especifique de otra forma, los grupos alquinilo contienen 2-12 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alquinilo contienen 2-8 átomos de carbono. En ciertas realizaciones, los grupos alquinilo contienen 2-6 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los grupos alquinilo contienen 2-5 átomos de carbono, en algunas realizaciones, los grupos alquinilo contienen 2-4 átomos de carbono, en otras realizaciones más los grupos alquinilo contienen 2-3 átomos de carbono, y en otras realizaciones más los grupos alquinilo contienen 2 átomos de carbono. Los grupos alquinilo representativos incluyen, pero no se limitan a etinilo, 2-propinilo (propargilo), 1-propinilo, y similares.

Los términos "carbociclo" y "anillos carbocíclico" como se usan en la presente memoria, se refieren a restos monocíclicos y policíclicos, en donde los anillos contienen solo átomos de carbono. Salvo que se especifique de otra forma, los carbociclos pueden ser saturados, parcialmente insaturados o aromáticos, y contienen de 3 a 20 átomos de carbono. En algunas realizaciones, un carbociclo es alifático. Los carbociclos representativos incluyen ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, biciclo[2.2.1]heptano, norborneno, fenilo, ciclohexeno, naftaleno y espiro[4.5]decano.

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

Los términos "heteroarilo" y "heteroar-", usados solos o como parte de un resto mayor, p. ej., "heteroaralquilo" o "heteroaralcoxi", se refieren a grupos que tienen de 5 a 14 átomos en el anillo, preferiblemente 5, 6 o 9 átomos en el anillo; que tienen 6, 10 o 14 electrones π compartidos en una matriz cíclica; y que tienen, además de los átomos de carbono, de uno a cinco heteroátomos. El término "heteroátomo" se refiere a nitrógeno, oxígeno o azufre, e incluye cualquier forma oxidada del nitrógeno o azufre y cualquier forma cuaternizada de un nitrógeno básico. Los grupos heteroarilo incluyen, sin limitación, tienilo, furanilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, triazolilo, tetrazolilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, tiadiazolilo, piridilo, piridazinilo, pirimidinilo, pirazinilo, indolizínilo, purínilo, naftiridinilo, benzofuranilo y pteridinilo. Los términos "heteroarilo" y "heteroar-", como se usan en la presente memoria, también incluyen grupos en los que un anillo heteroaromático está condensado con uno o más anillos de arilo, cicloalifático o heterocíclico, donde el radical o punto de unión está en el anillo heteroaromático. Los ejemplos no limitantes incluyen indolilo, isoindolilo, benzotienilo, benzofuranilo, dibenzofuranilo, indazolilo, bencimidazolilo, benzotiazolilo, quinolilo, isoquinolilo, cinolinilo, ftalazinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo, 4H-quinolizínilo, carbazolilo, acridinilo, fenazinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, tetrahidroquinolinilo, tetrahidroisoquinolinilo y pirido[2,3-b]-1,4-oxazin-3(4H)-ona. Un grupo heteroarilo puede ser mono o bicíclico. El término "heteroarilo" se puede usar de forma intercambiable con las expresiones "anillo de heteroarilo", "grupo heteroarilo", o "heteroaromático", cualquiera de cuyos términos incluye anillos que están opcionalmente sustituidos. El término "heteroaralquilo" se refiere a un grupo alquilo sustituido con un heteroarilo, en donde las partes de alquilo y heteroarilo están opcionalmente independientemente sustituidas.

Como se usa en la presente memoria, los términos "heterociclo," "heterociclilo", "radical heterocíclico" y "anillo heterocíclico" se usan de forma intercambiable y se refieren a un resto heterocíclico monocíclico de 5 a 7 miembros o bicíclico de 7-14 miembros que está saturado o parcialmente insaturado, y que tiene, además de átomos de carbono, uno o más, preferiblemente de uno a cuatro heteroátomos, como se ha definido antes. Cuando se usa en referencia a un átomo del anillo de un heterociclo, el término "nitrógeno" incluye un nitrógeno sustituido. Como un ejemplo, en un anillo saturado o parcialmente insaturado que tiene 0-3 heteroátomos seleccionados de oxígeno, azufre o nitrógeno, el nitrógeno puede ser N (como en 3,4-dihidro-2H-pirrolilo), NH (como en pirrolidinilo), o ^+NR (como en pirrolidinilo N-sustituido).

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

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

Como se describe en la presente memoria, los compuestos de la descripción pueden contener restos "opcionalmente sustituidos". En general, el término "sustituido", esté precedido por el término "opcionalmente" o no, significa que uno o más hidrógenos del resto designado se sustituyen por un sustituyente adecuado. Salvo que se indique otra cosa, un grupo "opcionalmente sustituido" puede tener un sustituyente adecuado en cada posición sustituible del grupo, y cuando más de una posición en cualquier estructura dada puede estar sustituida con más de un sustituyente seleccionado de un grupo especificado, el sustituyente puede ser el mismo o diferente en cada posición. Las combinaciones de sustituyentes previstas por esta descripción son preferiblemente las que dan como resultado la formación de compuestos estables y químicamente factibles. El término "estable", como se usa en la presente memoria, se refiere a compuestos que no se alteran sustancialmente cuando se someten a condiciones para permitir su producción, detección y, en algunas realizaciones, su recuperación, purificación, y uso para uno o más de los fines descritos en la presente memoria.

En algunas estructuras químicas en la presente memoria, los sustituyentes se muestran unidos a un enlace que cruza un enlace en un anillo de la molécula representada. Esto significa que uno o más de los sustituyentes pueden estar unidos al anillo en cualquier posición disponible (normalmente en lugar de un átomo de hidrógeno de la estructura original). En casos en donde un átomo de un anillo así sustituido tenga dos posiciones sustituibles, pueden estar presentes dos grupos en el mismo átomo del anillo. Cuando está presente más de un sustituyente, cada uno se define independientemente de los otros, y cada uno puede tener una estructura diferente. En casos donde el sustituyente mostrado que cruza un enlace del anillo es -R, este tiene el mismo significado que si se dijera que el anillo está "opcionalmente sustituido" como se ha descrito en el párrafo precedente.

Los sustituyentes monovalentes adecuados en un átomo de carbono sustituible de un grupo "opcionalmente sustituido" son independientemente halógeno; $-(CH_2)_{0-4}R^o$; $-(CH_2)_{0-4}OR^o$; $-(CH_2)_{0-4}OSi(R^o)_3$; $-O-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^o$; $-(CH_2)_{0-4}CH(OR^o)_2$; $-(CH_2)_{0-4}SR^o$; $-(CH_2)_{0-4}Ph$, que puede estar sustituido con R^o ; $-(CH_2)_{0-4}O(CH_2)_{0-1}Ph$ que puede estar sustituido con R^o ; $-CH=CHPh$, que puede estar sustituido con R^o ; $-NO_2$; $-CN$; $-NCO$; $-N_3$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^o)_2$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^o)C(O)R^o$; $-N(R^o)C(S)R^o$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^o)C(O)NR^o_2$; $-N(R^o)C(S)NR^o_2$; $-(CH_2)_{0-4}N(R^o)C(O)OR^o$; $-N(R^o)N(R^o)C(O)R^o$; $-N(R^o)N(R^o)C(O)NR^o_2$; $-N(R^o)N(R^o)C(O)OR^o$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)R^o$; $-C(S)R^o$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)OR^o$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)SR^o$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)OSiR^o_3$; $-(CH_2)_{0-4}OC(O)R^o$; $-OC(O)(CH_2)_{0-4}SR$; $SC(S)SR^o$; $-(CH_2)_{0-4}SC(O)R^o$; $-(CH_2)_{0-4}C(O)NR^o_2$; $-C(S)NR^o_2$; $-C(S)SR^o$; $-SC(S)SR^o$; $-(CH_2)_{0-4}OC(O)NR^o_2$; $-C(O)N(OR^o)R^o$; $-C(O)C(O)R^o$; $-C(O)CH_2C(O)R^o$; $-C(NOR^o)R^o$; $-(CH_2)_{0-4}SSR^o$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2R^o$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)_2OR^o$; $-(CH_2)_{0-4}OS(O)_2R^o$; $-S(O)_2NR^o_2$; $-(CH_2)_{0-4}S(O)R^o$; $-N(R^o)S(O)_2NR^o_2$; $-N(R^o)S(O)_2R^o$; $-N(OR^o)R^o$; $-C(NH)NR^o_2$; $-P(O)_2R^o$; $-P(O)R^o_2$; $-OP(O)R^o_2$; $-OP(O)(OR^o)_2$; SiR^o_3 ; $-(alquileo\ C_{1-4}\ lineal\ o\ ramificado)O-N(R^o)_2$; o $-(alquileo\ C_{1-4}\ lineal\ o\ ramificado)C(O)O-N(R^o)_2$, en donde cada R^o puede estar sustituido como se define más adelante y es independientemente hidrógeno, grupo alifático C_{1-6} , $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, o un anillo de arilo de 5-6 miembros, saturado, parcialmente insaturado o arilo, que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre, o, a pesar de la definición anterior, dos casos independientes de R^o , considerados junto con su(s) átomo(s) intermedio(s), forman un anillo mono o bicíclico, de 3-12 miembros, saturado, parcialmente insaturado o arilo, que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre, que puede estar sustituido como se define más adelante.

- Los sustituyentes monovalentes adecuados en R^o (o el anillo formado considerando dos casos independientes de R^o junto con sus átomos intermedios), son independientemente halógeno, $-(CH_2)_{0-2}R^*$, $-(halogenoR^*)$, $-(CH_2)_{0-2}OH$, $-(CH_2)_{0-2}OR^*$, $-(CH_2)_{0-2}CH(OR^*)_2$, $-O(halogenoR^*)$, $-CN$, $-N_3$, $-(CH_2)_{0-2}C(O)R^*$, $-(CH_2)_{0-2}C(O)OH$, $-(CH_2)_{0-2}C(O)OR^*$, $-(CH_2)_{0-2}SR^*$, $-(CH_2)_{0-2}SH$, $-(CH_2)_{0-2}NH_2$, $-(CH_2)_{0-2}NHR^*$, $-(CH_2)_{0-2}NR^*_2$, $-NO_2$, $-SiR^*_3$, $-OSiR^*_3$, $-C(O)SR^*$, $-(alquileo)$ C₁₋₄ lineal o ramificado C(O)OR^{*}, o $-SSR^*$ en donde cada R^{*} no está sustituido o cuando está precedido por "halogeno" está sustituido con solo uno o más halógenos y se selecciona independientemente de grupo alifático C₁₋₄, $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, o un anillo de 5-6 miembros, saturado, parcialmente insaturado o arilo, que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre. Los sustituyentes divalentes adecuados sobre un átomo de carbono saturado de R^o incluyen $=O$ y $=S$.
- Los sustituyentes divalentes adecuados en un átomo de carbono saturado de un grupo "opcionalmente sustituido" incluyen los siguientes: $=O$, $=S$, $=NNR^*_2$, $=NNHC(O)R^*$, $=NNHC(O)OR^*$, $=NNHS(O)_2R^*$, $=NR^*$, $=NOR^*$, $-O(C(R^*_2))_{2-3}O-$, o $-S(C(R^*_2))_{2-3}S-$, en donde cada caso independiente de R^{*} se selecciona de hidrógeno, grupo alifático C₁₋₆ que puede estar sustituido como se define más adelante, o un anillo de 5-6 miembros, saturado, parcialmente insaturado o arilo, no sustituido, que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre. Los sustituyentes divalentes adecuados que están unidos a carbonos sustituibles vecinales de un grupo "opcionalmente sustituido" incluyen: $-O(CR^*_2)_{2-3}O-$, en donde cada caso independiente de R^{*} se selecciona de hidrógeno, grupo alifático C₁₋₆ que puede estar sustituido como se define más adelante, o un anillo de 5-6 miembros, saturado, parcialmente insaturado o arilo, no sustituido, que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre.
- Los sustituyentes adecuados en el grupo alifático de R^{*} incluyen halógeno, $-R^*$, $-(halogenoR^*)$, $-OH$, $-OR^*$, $-O(halogenoR^*)$, $-CN$, $-C(O)OH$, $-C(O)OR^*$, $-NH_2$, $-NHR^*$, $-NR^*_2$ o $-NO_2$, en donde cada R^{*} no está sustituido o cuando está precedido por "halogeno-" está sustituido con uno o más halógenos, y es independientemente grupo alifático C₁₋₄, $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, o un anillo de 5-6 miembros, saturado, parcialmente insaturado o arilo que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre.
- Los sustituyentes adecuados en un nitrógeno sustituido de un grupo "opcionalmente sustituido" incluyen $-R^\dagger$, $-NR^\dagger_2$, $-C(O)R^\dagger$, $-C(O)OR^\dagger$, $-C(O)C(O)R^\dagger$, $-C(O)CH_2C(O)R^\dagger$, $-S(O)_2R^\dagger$, $-S(O)_2NR^\dagger_2$, $-C(S)NR^\dagger_2$, $-C(NH)NR^\dagger_2$ o $-N(R^\dagger)S(O)_2R^\dagger$; en donde cada R[†] es independientemente hidrógeno, grupo alifático C₁₋₆ que puede estar sustituido como se define más adelante, $-OPh$ no sustituido, o un anillo de 5-6 miembros, saturado, parcialmente insaturado o arilo, no sustituido, que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre, o, a pesar de la definición anterior, dos casos independientes de R[†], considerados junto con el(los) átomo(s) forman un anillo mono o bicíclico de 3-12 miembros, saturado, parcialmente insaturado o arilo, no sustituido, que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre.
- Los sustituyentes adecuados en el grupo alifático de R[†] son independientemente halógeno, $-R^*$, $-(halogenoR^*)$, $-OH$, $-OR^*$, $-O(halogenoR^*)$, $-CN$, $-C(O)OH$, $-C(O)OR^*$, $-NH_2$, $-NHR^*$, $-NR^*_2$, o $-NO_2$, en donde cada R^{*} no está sustituido o cuando está precedido por "halogeno-" está sustituido con uno o más halógenos, y es independientemente grupo alifático C₁₋₄, $-CH_2Ph$, $-O(CH_2)_{0-1}Ph$, o un anillo de 5-6 miembros, saturado, parcialmente insaturado o arilo, que tiene 0-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre.
- El término "masa" o "masa de polímero" como se usa en la presente memoria se refiere a un producto bruto de una reacción de polimerización. El experto en la técnica apreciará que dicha masa se puede almacenar o someter a procesamiento adicional tal como separación del catalizador, desvolatilización, precipitación, etc.
- Como se usa en la presente memoria, el término "catalizador" se refiere a una sustancia cuya presencia aumenta la velocidad de una reacción química, a la vez que no es consumida o sufre ella misma un cambio químico permanente.
- "Tetradentado" se refiere a ligandos que tienen cuatro sitios capaces de coordinarse con un centro de metal.
- Como se usa en la presente memoria, el término "nucleófilo" se refiere a cualquier agente que puede abrir el anillo de un epóxido.
- Como se usa en la presente memoria, la expresión "iniciador de la polimerización" se refiere a un agente que puede iniciar la formación de una cadena de polímero por reacción con otra especie presente en una reacción de polimerización.
- Como se usa en la presente memoria, la expresión "ligando nucleófilo" se refiere a un ligando que puede abrir el anillo de un epóxido.
- Como se usa en la presente memoria, el término "salen" se refiere a cualquier ligando derivado de 2 equivalentes de salicilaldehído y un equivalente de una diamina, o dos equivalentes de una o más monoaminas.
- Como se usa en la presente memoria, el término "porfirina" se refiere a cualquier ligando tetradentado derivado de cuatro subunidades de pirrolidina opcionalmente sustituidas interconectadas en sus átomos de carbono α por puentes metino opcionalmente sustituidos ($=CR^o-$)

Como se usa en la presente memoria, la expresión "soporte sólido" se refiere a una estructura polimérica soluble o insoluble, tal como poliestireno reticulado, o una estructura inorgánica, p. ej., de sílice o alúmina.

Breve descripción de los dibujos

5 La figura 1 representa una gráfica del cambio de peso molecular de una disolución de poli(carbonato de propileno) después de llevar a cabo una inactivación y una etapa de dilución en un reactor de 1514,15 litros (400 galones).

La figura 2 representa una gráfica del cambio de peso molecular de una disolución de poli(carbonato de propileno) después de llevar a cabo una inactivación y una etapa de dilución en un reactor de 7,57 litros (2 galones).

10 La figura 3 representa una gráfica del cambio de peso molecular de una disolución de poli(carbonato de propileno) después de exposición de: (a) un control que contiene (acetato de *n*-propilo (pa), óxido de propileno y poli(carbonato de propileno, y no ácido acético; (b) una disolución que contiene 8 equivalentes molares de ácido acético con respecto a la cantidad de catalizador; (c) una disolución que contiene 80 equivalentes molares de ácido acético con respecto a la cantidad de catalizador; y (d) una disolución que contiene 800 equivalentes molares de ácido acético con respecto a la cantidad de catalizador, a 80°C de calor durante 17 horas.

15 La figura 4 representa una gráfica del cambio de peso molecular después de exposición de: (a) un control que contiene acetato de *n*-propilo (pa), óxido de propileno y poli(carbonato de propileno, y no ácido acético; (b) una disolución que contiene 8 equivalentes molares de ácido acético con respecto a la cantidad de catalizador; (c) una disolución que contiene 80 equivalentes molares de ácido acético con respecto a la cantidad de catalizador; y (d) una disolución que contiene 80 equivalentes molares de ácido acético con respecto a la cantidad de catalizador, a 80°C de calor durante 17 horas.

20 La figura 5 representa una gráfica del cambio de peso molecular después de exposición de: (a) un control que contiene acetato de propilo, óxido de propileno y poli(carbonato de propileno, y no ácido acético; (b) una disolución que contiene 80 equivalentes molares de ácido acético con respecto a la cantidad de catalizador; (c) 160 equivalentes molares de ácido acético con respecto a la cantidad de catalizador; (d) una disolución que contiene 480 equivalentes molares de ácido acético con respecto a la cantidad de catalizador; y (e) una disolución que contiene 800 equivalentes molares de ácido acético con respecto a la cantidad de catalizador, a 80°C de calor durante 17 horas.

La figura 6 representa una gráfica del cambio de peso molecular de una disolución de PPC que contiene 800 equivalentes molares de ácido acético, después de llevar a cabo una inactivación y una etapa de dilución en un reactor de 1514,15 litros (400 galones).

30 La figura 7 representa una gráfica de GPC preparativa (cromatografía de permeabilidad en geles) que ilustra un cambio en la forma de la señal de GPC de una disolución de PPC con respecto al control, en donde las fracciones de peso molecular más alto (las que eluyen antes) desaparecen en la población, y las fracciones de peso molecular más bajo aumentan, con un ensanchamiento general de la curva.

35 La figura 8 representa una gráfica que muestra el cambio de peso molecular de la masa de polímero almacenada inactivada por la adición de entre 0 y 2 equivalentes molares de ácido *p*-toluenosulfónico con respecto a la cantidad de catalizador usada.

La figura 9 representa una gráfica de barras que muestra el cambio de peso molecular de la masa de polímero almacenada inactivada por la adición de 1 o 2 equivalentes molares de varios ácidos sulfónicos diferentes con respecto a la cantidad de catalizador usada.

40 Descripción detallada de algunas realizaciones

Como se ha descrito en general, la presente descripción proporciona un método que comprende las etapas de iniciar una reacción de polimerización de policarbonato alifático (APC) combinando un epóxido con dióxido de carbono en presencia de un complejo catalítico de metal de transición-ligando, permitir que la reacción de polimerización avance durante un periodo de tiempo para formar una mezcla de reacción que comprende una cadena de policarbonato, e inactivar la reacción de polimerización poniendo en contacto la mezcla de reacción con un ácido que contiene un anión que no es un iniciador de la polimerización.

50 En algunas realizaciones, la presente descripción también proporciona un método que comprende las etapas de iniciar una reacción de polimerización de policarbonato alifático combinando un epóxido con dióxido de carbono en presencia de un complejo catalítico de metal de transición-ligando, permitir que la reacción avance durante un periodo de tiempo para formar una mezcla de reacción que comprende una cadena de policarbonato, e inactivar la reacción de polimerización añadiendo a la mezcla de reacción un agente de transferencia de la cadena y un ligando, en donde: el ligando añadido no es un iniciador de la polimerización, tiene una afinidad mayor por el metal de transición del complejo metal de transición-ligando de la que tiene la cadena de policarbonato o el agente de transferencia de la cadena.

En algunas realizaciones, el complejo catalítico de metal de transición-ligando comprende al menos un ligando que es un iniciador de la polimerización y al menos un ligando que no es un iniciador de la polimerización, como se describe en detalle más adelante.

I. Inicio de la reacción de polimerización de policarbonato alifático

- 5 En un aspecto, la presente descripción proporciona un método que comprende las etapas de iniciar una reacción de polimerización de policarbonato alifático (APC) combinando un epóxido con dióxido de carbono en presencia de un complejo catalítico de metal de transición-ligando, permitir que la reacción de polimerización avance durante un periodo de tiempo para formar una mezcla de reacción que comprende una cadena de policarbonato. Un experto en la técnica apreciará que se puede usar una variedad de epóxidos y complejos catalíticos de metal de transición en los métodos descritos.

Por ejemplo, un experto en la técnica podría usar cualquiera de los epóxidos descritos en la solicitud provisional de EE.UU. en tramitación con la presente de nº de serie 61/187.750.

En ciertas realizaciones, el epóxido se selecciona de óxido de etileno, epóxidos de alquilo monosustituídos, epóxidos de alquilo 1,2-disustituídos, epóxidos de alquilo 1,1-disustituídos y epóxidos policíclicos.

- 15 En ciertas realizaciones, el epóxido se selecciona de óxido de etileno, óxido de propileno, epíclorhidrina, éteres de glicidilo, ésteres de glicidilo, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de 3-vinil-ciclohexeno, óxido de cicloocteno, óxido de norborneno, , y óxido de limoneno.

En ciertas realizaciones, el epóxido es óxido de propileno.

- 20 En ciertas realizaciones, el complejo catalítico de metal de transición-ligando comprende al menos un ligando que es un iniciador de la polimerización y al menos un ligando que no es un iniciador de la polimerización.

- En ciertas realizaciones, el complejo catalítico de metal de transición-ligando comprende un metal de transición M. En ciertas realizaciones M es un metal de transición del grupo 4. En ciertas realizaciones, M es titanio. En ciertas realizaciones, M es un metal de transición del grupo 6. En ciertas realizaciones, M es molibdeno. En ciertas realizaciones, M es cromo. En ciertas realizaciones, M es un metal de transición del grupo 7. En ciertas realizaciones, M es manganeso. En ciertas realizaciones, M es un metal de transición del grupo 8. En ciertas realizaciones, M es rutenio. En ciertas realizaciones, M es un metal de transición del grupo 9. En ciertas realizaciones, M es cobalto. En ciertas realizaciones, en donde M es cobalto, el cobalto tiene una valencia de +3 (es decir, Co(III)). En ciertas realizaciones, M es un metal de transición del grupo 12. En ciertas realizaciones, M es cadmio. En ciertas realizaciones, M es zinc. En ciertas realizaciones, M está en el grupo 13. En ciertas realizaciones, M es aluminio.

En ciertas realizaciones, el complejo catalítico de metal de transición-ligando comprende al menos un ligando que es un iniciador de la polimerización. En ciertas realizaciones, el ligando que es un iniciador de la polimerización es un ligando nucleófilo.

- 35 En ciertas realizaciones, cada ligando nucleófilo se indica X^1 o X^2 (según permita la valencia de M). En ciertas realizaciones, está presente un ligando nucleófilo y se indica X^1 . En ciertas realizaciones, está presente un segundo ligando nucleófilo y se indica X^2 .

- En ciertas realizaciones, según permita la valencia de M, está presente uno de o tanto X^1 como X^2 y se selecciona cada uno independientemente del grupo que consiste en $-OR^x$, $-SR^x$, $-O(C=O)R^x$, $-O(C=O)OR^x$, $-O(C=O)N(R^x)_2$, $-N(R^x)(C=O)R^x$, $-NC$, $-CN$, halógeno (p. ej., $-Br$, $-I$, $-Cl$), $-N_3$ y PR^x_3 , en donde cada R^x se selecciona, independientemente, de hidrógeno, grupo alifático opcionalmente sustituido, grupo heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido.

En ciertas realizaciones, X^1 y X^2 son cada uno, independientemente $-O(C=O)R^x$, en donde R^x se selecciona de grupo alifático opcionalmente sustituido, grupo heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido.

- 45 En ciertas realizaciones, X^1 y/o X^2 son cada uno, independientemente $-O(C=O)R^x$, en donde R^x es alquilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, X^1 y X^2 son cada uno, independientemente $-O(C=O)CH_3$ o $-O(C=O)CF_3$.

- Además, en ciertas realizaciones, X^1 y/o X^2 son cada uno, independientemente $-O(C=O)R^x$, en donde R^x es arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, X es $-O(C=O)R^x$, en donde R^x es arilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, X^1 y X^2 son $-O(C=O)R^x$, en donde R^x es fenilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, X^1 y X^2 son cada uno, independientemente $-O(C=O)C_6H_5$ o $-O(C=O)C_6F_5$.

En ciertas realizaciones, X^1 y X^2 son cada uno, independientemente $-OR^x$, en donde R^x se selecciona de grupo alifático opcionalmente sustituido, grupo heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido.

Por ejemplo, en ciertas realizaciones, X^1 y X^2 son cada uno, independientemente $-OR^x$, en donde R^x es arilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, X^1 y X^2 son cada uno, independientemente $-OR^x$, en donde R^x es fenilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, X^1 y X^2 son cada uno, independientemente $-OC_6H_5$ o $-OC_6H_4(2,4-NO_2)$.

- 5 En ciertas realizaciones, X^1 y X^2 son cada uno, independientemente halógeno. En ciertas realizaciones, X^1 y/o X^2 son $-Br$. En ciertas realizaciones, X^1 y/o X^2 son $-Cl$. En ciertas realizaciones, X^1 y/o X^2 son $-I$.

En ciertas realizaciones, X^1 y/o X^2 son $-N_3$.

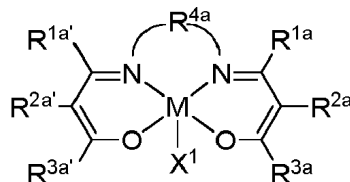
En ciertas realizaciones, X^1 y/o X^2 son $-NC$.

En ciertas realizaciones, X^1 y/o X^2 son $-CN$.

- 10 En ciertas realizaciones, X^1 y X^2 están ambos presentes y X^1 es como se ha definido antes, mientras que X^2 es una molécula de disolvente de coordinación tal como un éter.

En ciertas realizaciones, al menos un ligando no es un iniciador de polimerización. En ciertas realizaciones, el ligando que no es un iniciador de polimerización es un ligando polidentado. En ciertas realizaciones, el ligando polidentado es un ligando salen.

- 15 En ciertas realizaciones, el ligando salen tiene la fórmula:



en donde

M es un átomo de metal,

- 20 R^{1a} , $R^{1a'}$, R^{3a} y $R^{3a'}$ son independientemente un grupo $\text{---}\text{---}\text{---}$ $(Z')_m$, hidrógeno o un radical opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en grupo alifático C_{1-20} ; grupo heteroalifático C_{1-20} que tiene 1-4 heteroátomos independientemente seleccionados del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno y azufre; arilo de 6 a 10 miembros; heteroarilo de 5 a 10 miembros que tiene 1-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre; y grupo heterocíclico de 4 a 7 miembros;

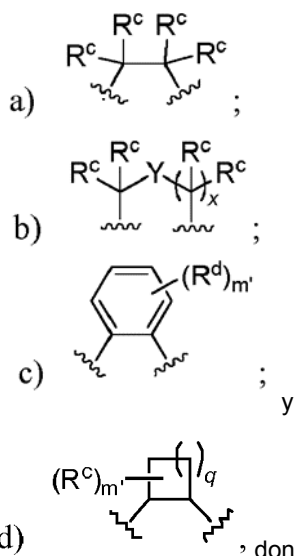
- 25 R^{2a} , $R^{2a'}$ son independientemente un grupo $\text{---}\text{---}\text{---}$ $(Z')_m$, hidrógeno, halógeno, $-OR$, $-NR_2$, $-SR$, $-CN$, $-NO_2$, $-SO_2R$, $-SOR$, $-SO_2NR_2$, $-CNO$, $-NRSO_2R$, $-NCO$, $-N_3$, $-SiR_3$; o un grupo opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en grupo alifático C_{1-20} ; grupo heteroalifático C_{1-20} que tiene 1-4 heteroátomos independientemente seleccionados del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno y azufre; arilo de 6 a 10 miembros; heteroarilo de 5 a 10 miembros que tiene 1-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre; y grupo heterocíclico de 4 a 7 miembros;

- 30 cada R es independientemente hidrógeno, un grupo opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en acilo; carbamilo; arilaquilo; arilo de 6 a 10 miembros; grupo alifático C_{1-12} ; grupo heteroalifático C_{1-12} ; heteroarilo de 5 a 10 miembros que tiene 1-4 heteroátomos independientemente seleccionados del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno y azufre; heterociclilo de 4 a 7 miembros; un grupo protector de oxígeno; y un grupo protector de nitrógeno; o:

- 35 dos R se consideran con átomos intermedios para formar un anillo opcionalmente sustituido;

en donde cualquiera de $[R^{2a'} \text{ y } R^{3a}]$, $[R^{2a} \text{ y } R^{3a}]$, $[R^{1a} \text{ y } R^{2a}]$, y $[R^{1a'} \text{ y } R^{2a}]$ opcionalmente se pueden considerar juntos con átomos intermedios para formar uno o más anillos que a su vez pueden estar sustituidos con uno o más grupos R^{20a} , y

R^{4a} se selecciona del grupo que consiste en:



R^c en cada caso es independientemente un grupo $\text{---}\text{---}\text{---}$ (Z')_m, hidrógeno, halógeno, -OR, -NR₂, -SR, -CN, -NO₂, -SO₂R, -SOR, -SO₂NR₂, -CNO, -NRSO₂R, -NCO, -N₃, -SiR₃; o un grupo opcionalmente sustituido seleccionado del grupo que consiste en grupo alifático C₁₋₂₀; grupo heteroalifático C₁₋₂₀ que tiene 1-4 heteroátomos independientemente seleccionados del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno y azufre; anillo de 6 a 10 miembros; heteroarilo de 5 a 10 miembros que tiene 1-4 heteroátomos independientemente seleccionados de nitrógeno, oxígeno o azufre; y grupo heterocíclico de 4 a 7 miembros;

donde:

- 10 dos o más grupos R^c se pueden considerar junto con átomos intermedios para formar uno o más anillos;

cuando dos grupos R^c están unidos al mismo átomo de carbono, se pueden considerar junto con el átomo de carbono al que están unidos para formar un resto seleccionado del grupo que consiste en: un anillo espirocíclico de 3 a 8 miembros, un carbonilo, una oxima, una hidrazona, una imina;

X^1 es un nucleófilo capaz de abrir el anillo de un epóxido;

- 15 Y es un conector divalente seleccionado del grupo que consiste en: -NR-, -N(R)C(O)-, -C(O)NR-, -O-, -C(O)-, -OC(O)-, -C(O)O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -C(=S)-, -C(=NR)- o -N=N-; un poliéter; un carbociclo de C₃ a C₈ sustituido o no sustituido; y un heterociclo de C₁ a C₈ sustituido o no sustituido;

$\text{---}\text{---}\text{---}$ (Z')_m representa uno o más restos de cocatalizador definidos independientemente unidos al ligando por una conexión covalente, donde:

- 20 cada Z' independientemente representa cualquier resto capaz de actuar como un cocatalizador en las reacciones de polimerización descritas en la presente memoria. Los restos de cocatalizador adecuados incluyen, pero no se limitan a sales de amonio, sales de fosonio, sales de arsonio, sales de guanidinio, sales de azonio, grupos amino, grupos fosfina, grupos guanidina, grupos amidina, grupos heterocíclicos y grupos heteroarilo;

m es un número entero de 1 a 4 inclusive y representa el número de grupos Z' presentes en la conexión; y

- 25 $\text{---}\text{---}\text{---}$ representa una conexión covalente que consiste en uno o más átomos;

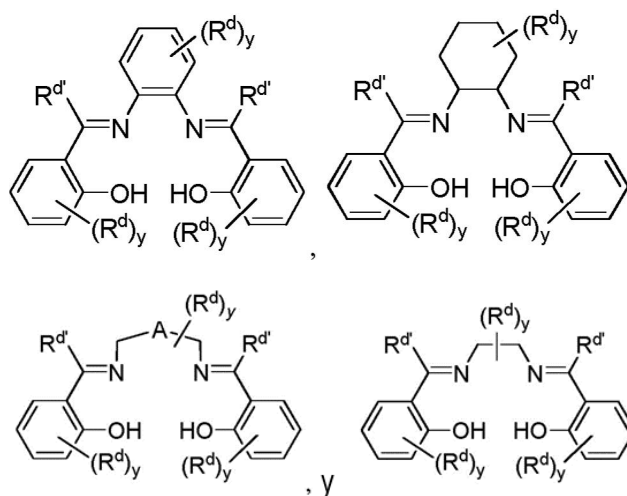
m' es 0 o un número entero de 1 a 4, inclusive;

q es 0 o un número entero de 1 a 4, inclusive; y

x es 0, 1 o 2.

- 30 En algunas realizaciones, al menos uno de [R^{2a} y R^{3a}] y [$R^{2a'}$ y $R^{3a'}$] se consideran juntos para formar un anillo. En algunas realizaciones, tanto [R^{2a} y R^{3a}] como [$R^{2a'}$ y $R^{3a'}$] se consideran juntos para formar un anillo. En algunas realizaciones, los anillos formados por [R^{2a} y R^{3a}] y [$R^{2a'}$ y $R^{3a'}$] son anillos de fenilo sustituidos.

En ciertas realizaciones, el ligando salen tiene una de las siguientes fórmulas:



en donde:

- R^d se selecciona en cada caso independientemente del grupo que consiste en un grupo $\sim (Z')_m$, grupo alifático C_1-C_{20} opcionalmente sustituido, grupo heteroalifático C_1-C_{20} opcionalmente sustituido, arilo de 6 a 14 miembros opcionalmente sustituido, heteroarilo de 5 a 14 miembros opcionalmente sustituido, halógeno, $-OR^{10}$, $-OC(O)R^{13}$, $-OC(O)OR^{13}$, $-OC(O)NR^{11}R^{12}$, $-CN$, $-CNO$, $-C(O)R^{13}$, $-C(R^{13})_2H_{(3-z)}$, $-C(O)OR^{13}$, $-C(O)NR^{11}R^{12}$, $-NR^{11}R^{12}$, $-N^+(R^{11})_3$, $-NR^{11}C(O)R^{10}$, $-NR^{11}C(O)OR^{13}$, $-NR^{11}SO_2R^{13}$, $-NCO$, $-N_3$, $-NO_2$, $-S(O)_xR^{13m}$, $-SO_2NR^{11}R^{12}$, $-NO_2$, $-C(R^{13})_2H_{(3-z)}$, $-(CH_2)_kR^{14}$, $-(CH_2)_kZ-(CH_2)_mR^{14}$, y $-(CH_2)_kZ-(CH_2)_mR^{14}$, donde dos o más grupos R^d adecuados se pueden considerar junto con átomos intermedios para formar uno o más anillos;

R^d en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en $-H$, alquilo C_1-C_{12} , alquenilo C_2-C_{12} , alquinilo C_2-C_{12} , $-CN$, $-CNO$, $-C(O)R^{13}$, $-C(R^{13})_2H_{(3-z)}$, $-C(O)OR^{13}$, $-C(O)NR^{11}R^{12}$, $-C(R^{13})_2H_{(3-z)}$, $-(CH_2)_kR^{14}$, $-(CH_2)_kZ-R^{16}$, $-(CH_2)_kZ-(CH_2)_mR^{14}$, donde dos o más grupos R^d adecuados se pueden considerar junto con átomos intermedios para formar uno o más anillos;

- A es un conector divalente seleccionado del grupo que consiste en $-O-$, $-S(O)_x-$, $-(CH_2)-$, $-C(O)-$, $-C(=NOR^{10})-$, $-(C(R^{14})_xH_{(2-x)})_k-$, un carbociclo de C_3 a C_8 sustituido o no sustituido, y un heterociclo C_1-C_8 sustituido o no sustituido;

R^{10} en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en $-H$, $-C(R^{13})_2H_{(3-z)}$, alquilo C_1-C_{12} , alquenilo C_2-C_{12} , alquinilo C_2-C_{12} , un carbociclo hasta C_{12} , un heterociclo hasta C_{12} , $-S(O)_2R^{13}$, $-Si(R^{15})_3$, y un grupo protector de hidroxilo;

- R^{11} y R^{12} en cada caso se seleccionan independientemente del grupo que consiste en $-H$, grupo alifático C_1-C_{20} opcionalmente sustituido, grupo heteroalifático C_1-C_{20} opcionalmente sustituido, arilo de 6 a 14 miembros opcionalmente sustituido, heteroarilo de 5 a 14 miembros opcionalmente sustituido, y $-C(R^{13})_2H_{(3-z)}$; en donde R^{11} y R^{12} cuando están ambos presentes se pueden considerar opcionalmente con el átomo al que están unidos para formar un anillo de 3-10 miembros;

- R^{13} en cada caso es un resto opcionalmente sustituido independientemente seleccionado del grupo que consiste en: $-H$, grupo alifático C_1-C_{20} opcionalmente sustituido, grupo heteroalifático C_1-C_{20} opcionalmente sustituido, arilo de 6-14 miembros opcionalmente sustituido, heteroarilo de 5-14 miembros opcionalmente sustituido;

- R^{14} en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en halógeno, $-OR^{10}$, $-OC(O)R^{13}$, $-OC(O)OR^{13}$, $-OC(O)NR^{11}R^{12}$, $-CN$, $-CNO$, $-C(R^{13})_2H_{(3-z)}$, $-C(O)R^{13}$, $-C(O)OR^{13}$, $-C(O)NR^{11}R^{12}$, $-NR^{11}R^{12}$, $-NR^{11}C(O)R^{13}$, $-NR^{11}C(O)OR^{10}$, $-NR^{11}SO_2R^{13}$, $-NCO$, $-N_3$, $-NO_2$, $-S(O)_xR^{13}$, $-SO_2NR^{11}R^{12}$, un heterociclo hasta C_{12} ; y un carbociclo hasta C_{12} ;

R^{15} en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo C_1-C_6 , alquenilo C_2-C_6 , alquinilo C_2-C_6 y grupo carbocíclico hasta C_{12} sustituido o no sustituido;

- R^{16} en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo C_1-C_{12} , alquenilo C_2-C_{12} , alquinilo C_2-C_{12} , grupo heterocíclico hasta C_{12} , grupo carbocíclico hasta C_{12} , y $-C(R^{13})_2H_{(3-z)}$;

Z es un conector divalente seleccionado del grupo que consiste en $-(CH=CH)_a-$, $-(CH=CH)_a-$, $-C(O)-$, $-C(=NOR^{11})-$, $-C(=NNR^{11}R^{12})-$, $-O-$, $-N(R^{11})-$, $-N(C(O)R^{13})-$, $-S(O)_x-$, un poliéter y una poliamina;

a es 1, 2, 3 o 4;

— $\sim$ — $(Z')_m$ representa uno o más restos de cocatalizador independientemente definidos unidos al ligando por una conexión covalente, en donde:

cada Z' independientemente representa cualquier resto capaz de actuar como un cocatalizador en las reacciones de polimerización descritas en la presente memoria. Los restos de cocatalizador adecuados incluyen, pero no se limitan a sales de amonio, sales de fosfonio, sales de arsonio, sales de guanidinio, sales de azonio, grupos amino, grupos fosfina, grupos guanidina, grupos amidina, grupos heterocíclicos y grupos heteroarilo;

m es un número entero de 1 a 4 inclusive y representa el número de grupos Z' presentes en la conexión; y

— $\sim$ — representa una conexión covalente que consiste en uno o más átomos;

k es un número entero de 1 a 8 inclusive;

10 m es un número entero de 1 a 8 inclusive;

x es 0, 1 o 2;

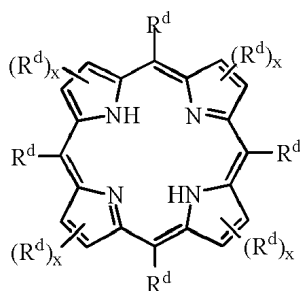
y es 0, 1, 2, 3 o 4; y

z es 1, 2 o 3.

15 En ciertas realizaciones, el ligando es cualquiera de los descritos en las patentes de EE.UU. nº 6.860.004; 5.63.739; 7.220.870; y 7.304.172.

En ciertas realizaciones, el ligando polidentado es un ligando de porfirina.

En ciertas realizaciones, el ligando de porfirina tiene la siguiente fórmula:



en donde:

20 R^d en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo C_1 - C_{12} , alquenilo C_2 - C_{12} , alquinilo C_2 - C_{12} , halógeno $-OR^{10}$, $-OC(O)R^{13}$, $-OC(O)OR^{13}$, $-OC(O)NR^{11}R^{12}$, $-CN$, $-CNO$, $-C(O)R^{13}$, $-C(R^{13})_2H_{(3-z)}$, $-C(O)OR^{13}$, $-C(O)NR^{11}R^{12}$, $NR^{11}R^{12}$, $-NR^{11}C(O)R^{10}$, $-NR^{11}C(O)OR^{13}$, $-NR^{11}SO_2R^{13}$, $-NCO$, $-N_3$, $-NO_2$, $-S(O)_xR^{13m}$, $-SO_2NR^{11}R^{12}$, $-NO_2$, $-C(R^{13})_2H_{(3-z)}$, $-(CH_2)_kR^{14}$, $-(CH_2)_kZ-R^{16}$, y $-(CH_2)_kZ-(CH_2)_m-R^{14}$;

25 A es un conector divalente seleccionado del grupo que consiste en $-O-$, $-S(O)_x-$, $-(CH_2)-$, $-C(O)-$, $-C(=NOR^{10})-$, $-(C(R^{14})_2H_{(2-x)})_k-$, un carbociclo de C_3 a C_8 sustituido o no sustituido, y un heterociclo C_1 - C_8 sustituido o no sustituido;

R^{10} en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en $-C(R^{13})_2H_{(3-z)}$, alquilo C_1 - C_{12} , alquenilo C_2 - C_{12} , alquinilo C_2 - C_{12} , un carbociclo hasta C_{12} , un heterociclo hasta C_{12} , $-S(O)_2R^{13}$, $-Si(R^{15})_3$, y un grupo protector de hidroxilo;

30 R^{11} y R^{12} en cada caso se seleccionan independientemente del grupo que consiste en $-H$, alquilo C_1 - C_{12} , alquenilo C_2 - C_{12} , alquinilo C_2 - C_{12} y $-C(R^{13})_2H_{(3-z)}$; en donde R^{11} y R^{12} cuando están ambos presentes se pueden considerar opcionalmente juntos con el átomo al que están unidos para formar un anillo de 3 a 10 miembros;

R^{13} en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en: $-H$, b) alquilo C_1 - C_{12} , alquenilo C_2 - C_{12} , alquinilo C_2 - C_{12} , un carbociclo hasta C_{12} , un heterociclo hasta C_{12} ;

35 R^{14} en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en halógeno, $-OR^{10}$, $-OC(O)R^{13}$, $-OC(O)OR^{13}$, $-OC(O)NR^{11}R^{12}$, $-CN$, $-CNO$, $-C(R^{13})_2H_{(3-z)}$, $-C(O)R^{13}$, $-C(O)OR^{13}$, $-C(O)NR^{11}R^{12}$, $-NR^{11}R^{12}$, $-NR^{11}C(O)R^{13}$, $-NR^{11}C(O)OR^{10}$, $-NR^{11}SO_2R^{13}$, $-NCO$, $-N_3$, $-NO_2$, $-S(O)_xR^{13}$, $-SO_2NR^{11}R^{12}$, un heterociclo hasta C_{12} ; y un carbociclo hasta C_{12} ;

R^{15} en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo C_1 - C_6 , alquenilo C_2 - C_6 , alquinilo C_2 - C_6 , y carbocíclico hasta C_{12} sustituido o no sustituido;

R^{16} en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo C_1 - C_{12} , alqueno C_2 - C_{12} , alquino C_2 - C_{12} , grupo heterocíclico C_{12} , carbociclo hasta C_{12} , y $-C(R^{13})_2H_{(3-z)}$;

Z es un conector divalente seleccionado del grupo que consiste en $-(CH=CH)_a-$, $-(CH\equiv CH)_a-$, $-C(O)-$, $-C(=NOR^{11})-$, $-C(=NNR^{11}R^{12})-$, $-O-$, $-N(R^{11})-$, $-N(C(O)R^{13})-$, $-S(O)_x-$, un poliéter y una poliamina;

5 a es 1, 2, 3 o 4;

k es un número entero de 1 a 8 inclusive;

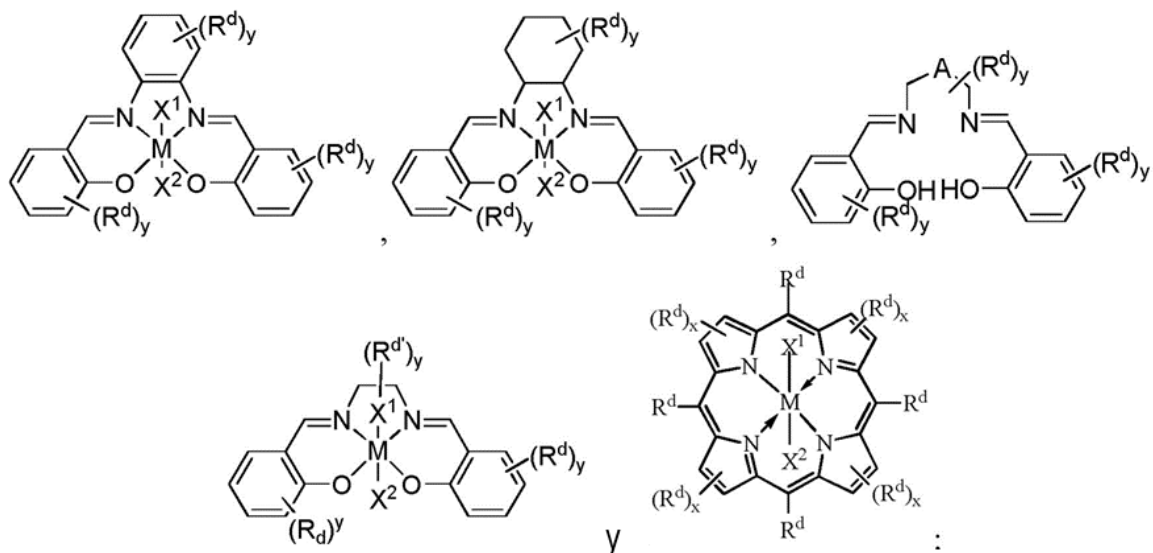
m es un número entero de 1 a 8 inclusive;

x es 0, 1 o 2;

y es 0, 1, 2, 3 o 4; y

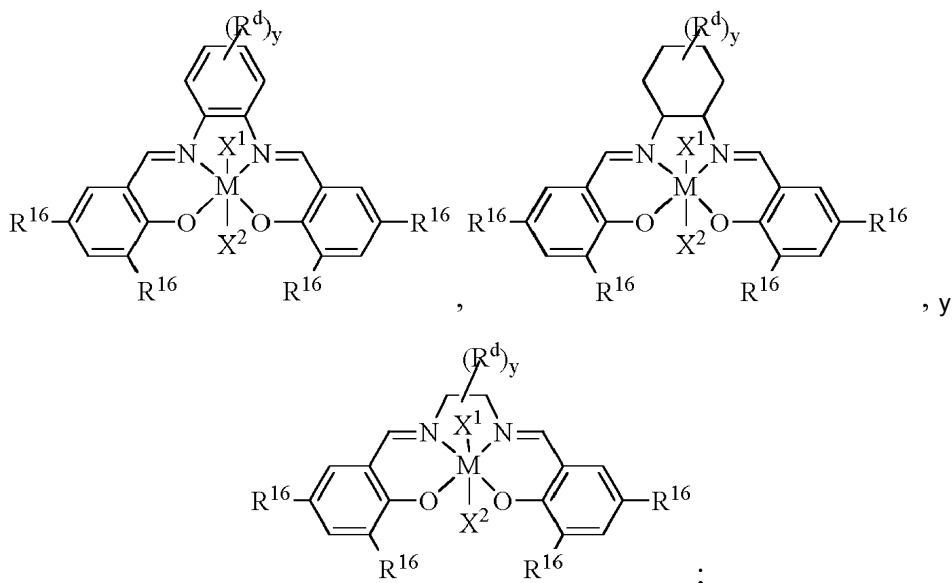
10 z es 1, 2 o 3.

En ciertas realizaciones, el complejo catalítico de metal de transición-ligando tiene una de las siguientes fórmulas:



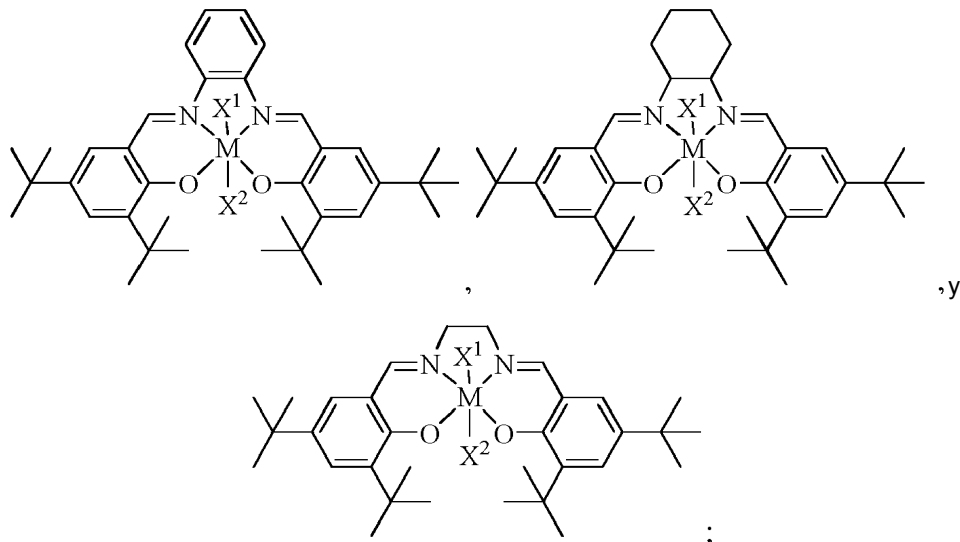
en donde, cada uno de R^d , R^d , y , A , M , X^1 y X^2 son como se han definido antes y descrito en las clases y subclases anteriores, y en donde, M es a metal de transición.

15 En ciertas realizaciones, el complejo catalítico de metal de transición-ligando tiene una de las siguientes fórmulas:



en donde, cada uno de R^d , y, R^{16} , M, X^1 y X^2 son como se han definido antes y descrito en las clases y subclases anteriores.

En ciertas realizaciones, R^{16} es en cada caso *terc*-butilo, formando así un compuesto de una de las siguientes fórmulas:



en donde, cada uno de M, X^1 y X^2 son como se han definido antes y descrito en las clases y subclases anteriores.

En ciertas realizaciones, cualquiera de los métodos anteriores comprende además un cocatalizador.

En ciertas realizaciones, el cocatalizador es una base de Lewis. Las bases de Lewis de ejemplo incluyen, pero no se limitan a: N-metilimidazol (N-Melm), dimetilaminopiridina (DMAP), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), trietilamina y diisopropiletilamina.

En ciertas realizaciones el cocatalizador es una sal. En ciertas realizaciones, el cocatalizador es una sal de amonio, una sal de fosonio o una sal de arsonio. En ciertas realizaciones, el cocatalizador es una sal de amonio. Las sales de amonio de ejemplo incluyen, pero no se limitan a: $(n\text{-Bu})_4\text{NCl}$, $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$, $(n\text{-Bu})_4\text{NN}_3$, $[\text{PPN}]\text{Cl}$, $[\text{PPN}]\text{Br}$ y $[\text{PPN}]\text{N}_3$, $\text{Ph}_3\text{PCPh}_3\text{Cl}$ $[\text{PPN}]\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{R}^c$ (PPN =Bis(trifenilfosforaniliden)amonio)). En ciertas realizaciones, el cocatalizador es una sal de fosonio. En ciertas realizaciones, el cocatalizador es una sal de arsonio.

En ciertas realizaciones, el cocatalizador es la sal de amonio cloruro de bis(trifenilfosforaniliden)amonio ($[\text{PPN}]\text{Cl}$).

En ciertas realizaciones, el anión de la sal cocatalizadora tiene la misma estructura que el ligando X de los complejos de metales descritos antes en la fórmula (I), o sus subconjuntos, en donde X es un ligando nucleófilo. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, el cocatalizador es $[\text{PPN}]\text{X}$ o $(n\text{-Bu})_4\text{NX}$.

En ciertas realizaciones, un experto en la técnica podría usar cualquiera de los complejos catalíticos de metal de transición-ligando descritos en la solicitud PCT de EE.UU. en tramitación junto con la presente N° PCT/US2009/054773 (descritos como complejos metálicos en la misma). Se describen complejos metálicos adicionales adecuados para la presente invención en la patente de EE.UU. N° 7.304.172, 6.870.004, en las publicaciones de solicitudes de patente de EE.UU. N° US2007/0255039 y US2008/0108499, en la solicitud PCT N° PCT/US2009/042926, en las publicaciones PCT N° WO2009/102078A1, WO2008150033A1 y WO2008136591A1 y en las patentes chinas N° CN 101412809, CN 1887934 y CN 101020747.

En ciertas realizaciones, el polímero de APC es un copolímero de dos o más epóxidos $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ y dióxido de carbono. Por ejemplo, el polímero de APC puede ser un terpolímero de óxido de propileno, óxido de ciclohexeno y dióxido de carbono. En otra realización de la presente descripción, el polímero de APC es un terpolímero de óxido de etileno, óxido de propileno y dióxido de carbono. En otra realización de la presente descripción, el polímero de APC es un terpolímero de óxido de etileno, óxido de ciclohexeno y dióxido de carbono. En otra realización de la presente descripción, el polímero de APC es un terpolímero de óxido de etileno, óxido de butileno y dióxido de carbono. En otra realización de la presente descripción, el polímero de APC es un terpolímero de óxido de butileno, óxido de propileno y dióxido de carbono. En otra realización de la presente descripción, el polímero de APC es un terpolímero de óxido de ciclohexeno, óxido de butileno y dióxido de carbono. En otra realización de la presente descripción, el polímero de APC es un terpolímero de óxido de ciclohexeno, óxido de propileno y dióxido de carbono. En ciertas otras realizaciones de la presente descripción, el polímero de APC es un terpolímero de óxido de propileno, óxido de limoneno y dióxido de carbono.

En ciertas realizaciones de la presente descripción, el polímero de APC es un heteropolímero de tres o más epóxidos C_2 a C_{12} y dióxido de carbono. En ciertas otras realizaciones, el polímero de APC es un heteropolímero de cualesquiera tres o más de los epóxidos descritos antes y dióxido de carbono.

5 En ciertas realizaciones, el polímero de APC es un copolímero de bloques de dos o más de cualquiera de las composiciones de APC descritas antes.

En ciertas realizaciones, los polímeros incluyen uniones. Los polímeros en estas realizaciones pueden ser poliéteres policarbonatos mixtos, poliéteres puros o copolímeros de bloques de dos o más de estos.

En ciertas realizaciones, el polímero de APC es una cadena de policarbonato.

En ciertas realizaciones, la cadena de policarbonato es poli(carbonato de propileno) (PPC).

10 En ciertas realizaciones, la cadena de policarbonato es poli(carbonato de etileno) (PEC).

En ciertas realizaciones, la cadena de policarbonato es poli(carbonato de butileno) (PBC).

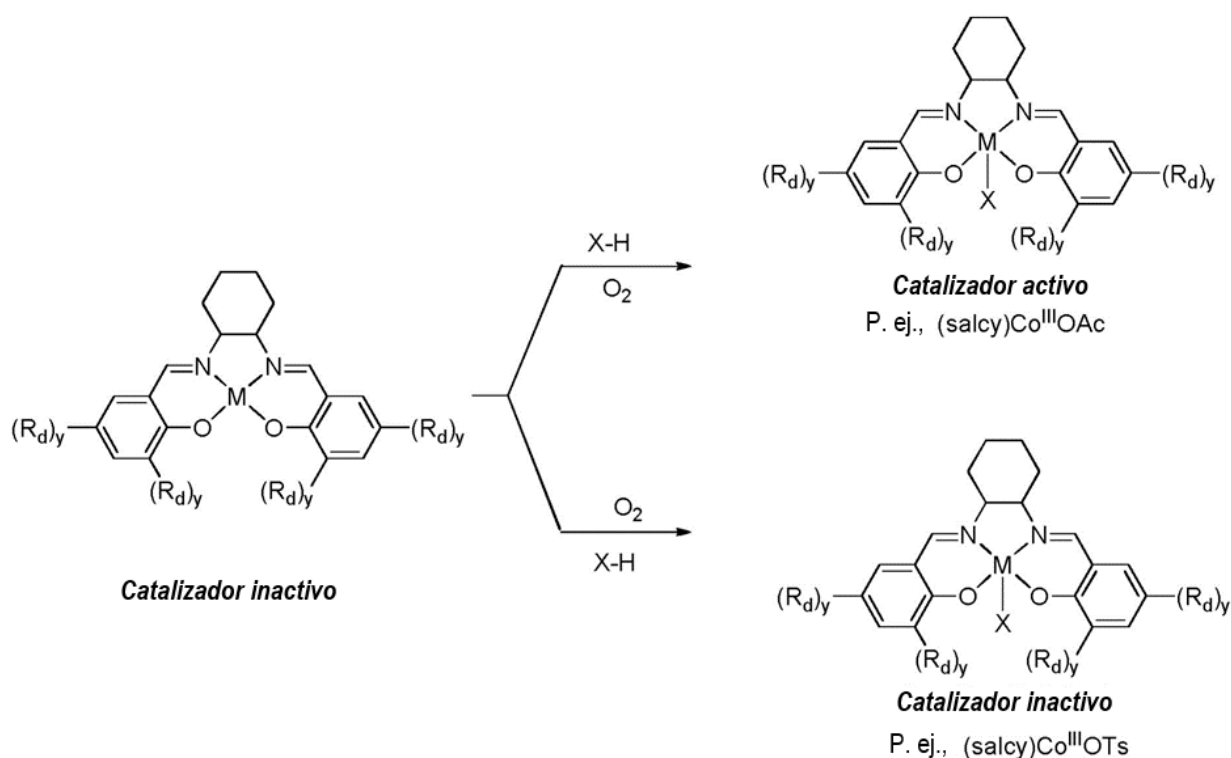
En ciertas realizaciones, la cadena de policarbonato es poli(carbonato de ciclohexeno) (PCHC).

En ciertas realizaciones, la cadena de policarbonato es poli(carbonato de limoneno) (PLC).

En ciertas realizaciones, la cadena de policarbonato es poli(carbonato de norborneno) (PNC).

15 Como se muestra en el siguiente esquema I, un complejo catalítico de metal de transición-ligando (es decir, un catalizador activo) para la síntesis de policarbonato alifático (APC) se puede generar por oxidación de un catalizador inactivo para obtener el catalizador activo por adición de un ácido adecuado a un complejo de metal-ligando adecuado (es decir, un catalizador inactivo), en presencia de oxígeno. Los ácidos de ejemplo adecuados incluyen ácido acético ($AcOH$), ácido trifluoroacético, ácido pentafluoroacético, y otros descritos en la presente memoria. Un
20 complejo de metal-ligando de ejemplo es $(salcy)Co^{II}$. Un catalizador activo de ejemplo es $(salcy)Co^{III}OAc$. Sin embargo, no todos los ácidos generan un complejo de catalizador activo para una combinación de metal/ligando dada. Por ejemplo, el $AcOH$ genera un complejo de Co^{II} y salen activo, mientras que el $TsOH$ genera una especie esencialmente inactiva para la misma combinación de metal-ligando.

Esquema I - Síntesis de catalizadores de ejemplo



25 Una vez que se ha completado una polimerización, se debe inactivar la reacción para desacoplar la cadena de APC del catalizador activo. Si el catalizador permanece unido a la cadena de polímero, el peso molecular del polímero puede estar comprometido durante el aislamiento, ya sea dando distribución de peso molecular ensanchada o pérdida de peso molecular completa (véanse los esquemas II, III y IV como se describe más adelante).

En ciertas realizaciones, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 35°C a aproximadamente 120°C.

En ciertas realizaciones, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 40°C a aproximadamente 100°C.

- 5 En ciertas realizaciones, la mezcla de reacción se calienta a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 45°C a aproximadamente 70°C.

En ciertas realizaciones, la mezcla de reacción se calienta a una presión en el intervalo de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 0,05 atm.

- 10 En ciertas realizaciones, la mezcla de reacción se calienta a una presión en el intervalo de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 0,001 atm.

En ciertas realizaciones, la mezcla de reacción se calienta a una presión en el intervalo de aproximadamente 0,2 atm a aproximadamente 0,1 atm.

- 15 En un aspecto, la presente descripción proporciona un método que incluye iniciar una reacción de polimerización combinando un epóxido con dióxido de carbono en presencia de un complejo catalítico de metal de transición-ligando, y permitir que la reacción avance durante un periodo de tiempo para formar una mezcla de reacción que comprende una cadena de policarbonato, en donde la reacción de polimerización se lleva a cabo en un reactor, el método comprende además: despresurizar el reactor que contiene la mezcla de reacción, eliminar el exceso de dióxido de carbono del reactor y diluir la mezcla de reacción añadiendo un disolvente antes de la etapa de inactivación.

- 20 En ciertas realizaciones, el disolvente añadido antes de la etapa de inactivación tiene un punto de ebullición mayor que el punto de ebullición del epóxido.

En ciertas realizaciones, el disolvente añadido antes de la etapa de inactivación se selecciona de acetato de etilo, acetato de *n*-propilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, acetato de isoamilo, acetona, butanona, gamma-butirolactona, tetrahidrofurano, y mezclas de dos o más de los anteriores.

- 25 En ciertas realizaciones, el disolvente que se va a añadir para la etapa de dilución se mezcla con el agente de inactivación antes de la adición a la mezcla de la reacción de polimerización. En ciertas otras realizaciones, el disolvente de dilución se añade a la mezcla de la reacción de polimerización simultáneamente con el agente de inactivación.

En ciertas realizaciones, se aplica calor adicional al reactor después de llevar a cabo la etapa de inactivación.

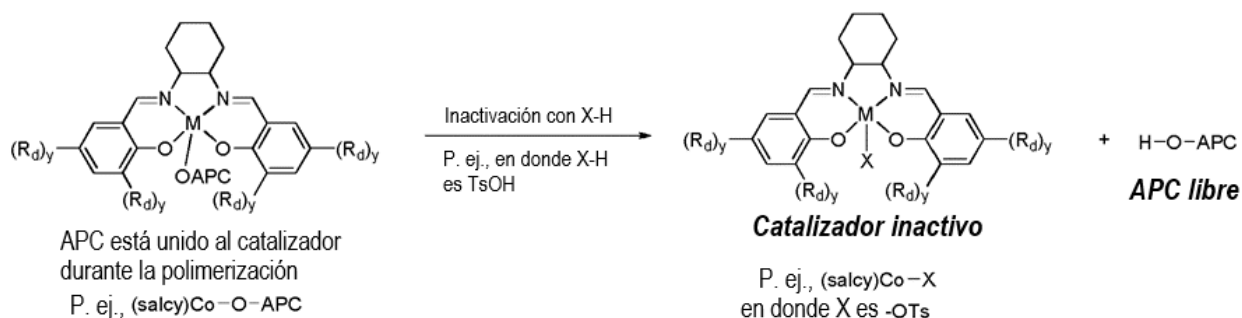
- 30 En ciertas realizaciones, el calor adicional aplicado al reactor después de llevar a cabo la etapa de inactivación, da como resultado la eliminación del exceso de epóxido que pueda estar presente.

Se describen métodos de síntesis de un polímero de poli(carbonato de etileno) a partir de la reacción de óxido de etileno (EO) y dióxido de carbono (CO₂) en presencia de un complejo metálico en detalle en la solicitud PCT N° PCT/US2009/04296.

- 35 III. Inactivación de la reacción de polimerización de policarbonato alifático

En un aspecto, la presente descripción proporciona un método que incluye una etapa posterior de inactivación de la reacción de polimerización poniendo en contacto la mezcla de reacción con un ácido que contiene un anión que no es un iniciador de polimerización, como se describe en general en el siguiente esquema II.

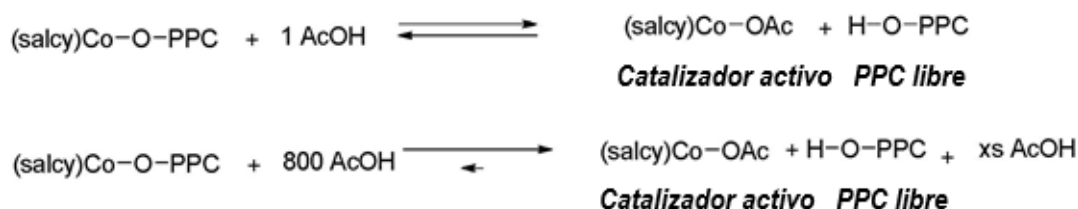
Esquema II: Inactivación de polimerización de ejemplo



El APC se aisló y procesó usando ácido acético (AcOH) como un agente de inactivación. Durante el aumento de escala, cuando los tiempos y temperaturas de procesamiento a veces superaban las condiciones típicas de la escala de laboratorio, se observaba a veces degradación del peso molecular. Una solución a este problema de degradación indeseada era añadir más agente de inactivación. Una inactivación a escala de laboratorio típica usaba ~10-80 equivalentes molares de AcOH con respecto al cobalto. Sin embargo, para terminar completamente con cualquier degradación del peso molecular, eran necesarios 800 equivalentes molares de AcOH. Sin querer estar limitados por la teoría, se cree que el complejo de catalizador-acetato formado por la reacción de inactivación está en equilibrio con el complejo de catalizador-polímero. Una vez que el CO₂ se retira de la reacción de polimerización, la presencia del complejo de catalizador-polímero puede conducir a la escisión de las cadenas de polímero. Concentraciones mayores de AcOH desplazan el equilibrio alejándose del complejo de catalizador-polímero y produce una menor degradación de las cadenas de polímero.

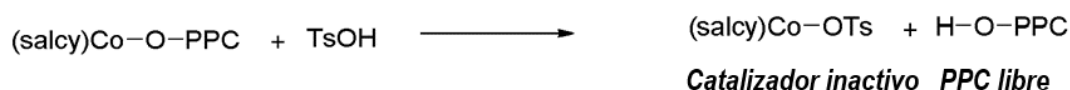
Como resultado de las condiciones de equilibrio descritas antes, se puede crear un catalizador inactivado tal como una especie (salcy)CoOAc, por ejemplo, y por lo tanto, un experto en la técnica determinará fácilmente si dicho catalizador "inactivado" es deseable en las circunstancias particulares, dado que se puede formar un catalizador activo, que a su vez requiere equivalentes molares en exceso para inactivar suficientemente la reacción, como se describe en el siguiente esquema III.

Esquema III - Inactivación con ácido acético de ejemplo



Sin embargo, los autores de la invención han descubierto que puede ser deseable usar para la etapa de inactivación un ácido diferente que contiene un anión que no es un iniciador de polimerización, y que por lo tanto no se requiere en exceso molar con respecto al catalizador. Un agente de inactivación de ejemplo de este tipo es un ácido sulfónico. Por lo tanto, puede ser deseable una especie de catalizador inactivada que no forme una mezcla de productos en equilibrio con las cadenas de polímero en disolución, y que no forme la estructura de un catalizador de polimerización activo, como se describe en el siguiente esquema IV.

Esquema IV - Inactivación con ácido *p*-toluenosulfónico (TsOH) de ejemplo



En particular, la inactivación con 1 equivalente de TsOH da una mezcla de reacción térmicamente estable y procesable. Sin querer estar limitados por la teoría, se cree que el esquema IV expone un posible mecanismo de inactivación.

En ciertas realizaciones, el ácido contiene un anión no nucleófilo.

En ciertas realizaciones, el ácido es un ácido sulfónico. En ciertas realizaciones, el ácido sulfónico tiene la fórmula R¹SO₃H, en donde R¹ es un radical seleccionado del grupo que consiste en grupo alifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, grupo heterocíclico opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido. En ciertas realizaciones, R¹ es un radical seleccionado de alquilo C₁ a C₂₀ opcionalmente sustituido, alquenilo C₁ a C₂₀, y un fenilo opcionalmente sustituido.

En ciertas realizaciones, el ácido sulfónico se selecciona del grupo que consiste en ácido *p*-toluenosulfónico (también conocido como PTSA o ácido tósico), ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido 1-propanosulfónico, ácido trifluorometilsulfónico, ácido 4-nitrofenilsulfónico, ácido sulfoacético, ácido cumenosulfónico, ácido xilenosulfónico, ácido 3-amino-1-propanosulfónico, ácido 2-(metilamino)etanosulfónico, ácido 2-aminoetanosulfónico, ácido 2-sulfaniletanosulfónico, ácido 3-hidroxi-1-propanosulfónico, ácido benzenosulfónico, ácido 3-piridinasulfónico, ácido 2-piridinasulfónico, ácido 4-piperidinasulfónico, ácido 2-aminobenzenosulfónico, 3-sulfonato de 1-metilpiridinio, sulfonato de 1-metil-2-piridinio, ácido 4-hidroxibenzenosulfónico, ácido ciclohexanosulfónico, ácido 4-etilbenzenosulfónico, ácido 2,5-dimetilbenzenosulfónico, ácido 4-metilmetanílico, ácido 4-amino-3-metilbenzenosulfónico, ácido 1-naftalenosulfónico, ácido 2-amino-5-metilbenzenosulfónico, y ácido perfluorooctanosulfónico.

En ciertas realizaciones, el ácido sulfónico es ácido *p*-toluenosulfónico.

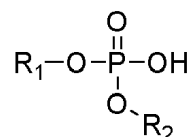
En ciertas realizaciones, la etapa de inactivación del método anterior comprende añadir un ácido sulfámico.

En ciertas realizaciones, la etapa de inactivación del método anterior comprende añadir un ácido sulfámico que tiene la fórmula $R^1R^2N-SO_3H$, en donde R^1 y R^2 son radicales independientemente seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido, heterociclilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido.

- 5 En ciertas realizaciones, la etapa de inactivación del método anterior comprende añadir un derivado de ácido fosfórico que tiene al menos un átomo de hidrógeno ácido.

En ciertas realizaciones, el derivado de ácido fosfórico se selecciona de ácido fosfórico, ácido pirofosfórico, ácido trifosfórico, un derivado de alquilo del ácido fosfórico, ácido pirofosfórico o ácido trifosfórico, un derivado de arilo del ácido fosfórico, ácido pirofosfórico o ácido trifosfórico, y una mezcla de cualesquiera dos o más de los derivados de ácido fosfórico anteriores.

- 10 En algunas realizaciones, la etapa de inactivación del método anterior comprende añadir un ácido fosfórico que tiene la fórmula:



- 15 en donde, R^1 y R^2 son radicales independientemente seleccionados de hidrógeno, un grupo monofosfato, un grupo difosfato, un alquilo opcionalmente sustituido, un arilo opcionalmente sustituido, un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido, un derivado de éster de un grupo monofosfato y un derivado de éster de un grupo difosfato.

En ciertas realizaciones, el ácido añadido durante la etapa de inactivación se selecciona del grupo que consiste en ácido fluorhídrico, ácido fluorobórico y ácido sulfúrico,

- 20 En ciertas realizaciones, la etapa de inactivación del método anterior comprende añadir un ácido asociado con un soporte sólido.

En ciertas realizaciones, el soporte sólido se selecciona de un soporte sólido inorgánico y un soporte sólido polimérico.

- 25 En ciertas realizaciones, el soporte sólido inorgánico se selecciona de sílice, alúmina, circonia, titania, zeolitas, óxidos metálicos y arcillas.

En ciertas realizaciones, el soporte sólido polimérico comprende al menos uno de estireno, estireno clorometilado y divinilbenceno.

En ciertas realizaciones, el soporte sólido polimérico se selecciona de poliestirenos, polisulfonas, nailon, poli(clorometilbenceno); poliolefinas, polimetilmetacrilato y polímero de resina de acrilato etoxilado reticulada.

- 30 En ciertas realizaciones, el ácido que contiene el anión en la etapa de inactivación se añade a la mezcla de reacción en una cantidad menor de 10 equivalentes molares con respecto al complejo de metal de transición-ligando presente en la mezcla de reacción.

- 35 En ciertas realizaciones, el ácido que contiene el anión en la etapa de inactivación se añade a la mezcla de reacción en una cantidad entre 0,1 y 10 equivalentes molares con respecto al complejo de metal de transición-ligando presente en la mezcla de reacción.

En ciertas realizaciones, el ácido que contiene el anión en la etapa de inactivación se añade a la mezcla de reacción en una cantidad entre 0,1 y 2 equivalentes molares con respecto al complejo de metal de transición-ligando presente en la mezcla de reacción.

- 40 En ciertas realizaciones, el ácido que contiene el anión en la etapa de inactivación se añade a la mezcla de reacción en una cantidad entre 1 y 2 equivalentes molares con respecto al complejo de metal de transición-ligando presente en la mezcla de reacción.

En ciertas realizaciones, el ácido que contiene el anión en la etapa de inactivación se añade a la mezcla de reacción en una cantidad de aproximadamente 1 equivalente molar con respecto al complejo de metal de transición-ligando presente en la mezcla de reacción.

- 45 En otro aspecto, la etapa de inactivación implica añadir a la mezcla de reacción un agente de transferencia de la cadena y un ligando, en donde el ligando añadido no es un iniciador de polimerización, el agente de transferencia de la cadena comprende una especie capaz de hacer que el complejo de metal de transición-ligando se disocie de la cadena de policarbonato, y el ligando añadido tiene una afinidad mayor por el metal de transición del complejo de

metal de transición-ligando que la que tiene bien la cadena de policarbonato o el agente de transferencia de la cadena.

En ciertas realizaciones, la etapa de inactivación implica añadir un agente de transferencia de la cadena.

5 En ciertas realizaciones, el agente de transferencia de la cadena se selecciona de agua, un alcohol, un ácido carboxílico, una amina y un mercaptano. Se describen agentes de transferencia de la cadena adicionales adecuados para la presente descripción en la solicitud de patente de EE.UU. nº 12/129.106 y solicitud PCT nº PCT/US2009/056220.

10 Los agentes de transferencia de la cadena para usar con los métodos de la presente descripción incluyen, pero no se limitan a ácidos carboxílicos, alcoholes, ácidos dicarboxílicos, dioles, poliácidos, polioles, y sus formas desprotonadas.

En ciertas realizaciones, el agente de transferencia de la cadena en la etapa de inactivación está presente en una cantidad de aproximadamente 0,001% a aproximadamente 2% en masa con respecto a la cantidad total de la cadena de policarbonato.

15 En ciertas realizaciones, la etapa de inactivación comprende añadir un ligando que no es un iniciador de polimerización, en donde el ligando añadido tiene una afinidad mayor por el metal de transición del complejo de metal de transición-ligando de la que tiene un producto de cadena de policarbonato o un anión del agente de transferencia de la cadena añadido.

20 En ciertas realizaciones, el ligando presente en la etapa de inactivación se selecciona de una sal de sulfonato (p. ej., una sal de sulfonato de sodio) u otro anión no nucleófilo junto con agua, un alcohol, un ácido carboxílico o una combinación de dos o más de estos.

En ciertas realizaciones, el ligando presente en la etapa de inactivación se añade a la mezcla de reacción en una cantidad menor de 10 equivalentes con respecto a la cantidad de complejo catalítico de metal de transición-ligando presente en la mezcla de reacción.

25 En ciertas realizaciones, el ligando presente en la etapa de inactivación se añade a la mezcla de reacción en una cantidad de entre 0,1 y 10 equivalentes con respecto a la cantidad de complejo catalítico de metal de transición-ligando presente en la mezcla de reacción.

En ciertas realizaciones, el ligando presente en la etapa de inactivación se añade a la mezcla de reacción en una cantidad de entre 0,1 and 2 equivalentes con respecto a la cantidad de complejo catalítico de metal de transición-ligando presente en la mezcla de reacción.

30 En ciertas realizaciones, el ligando presente en la etapa de inactivación se añade a la mezcla de reacción en una cantidad de entre 1 y 2 equivalentes con respecto a la cantidad de complejo catalítico de metal de transición-ligando presente en la mezcla de reacción.

35 En ciertas realizaciones, el ligando presente en la etapa de inactivación se añade a la mezcla de reacción en una cantidad de aproximadamente 1 equivalente con respecto a la cantidad de complejo catalítico de metal de transición-ligando presente en la mezcla de reacción.

En ciertas realizaciones, la etapa de inactivación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente -20°C a aproximadamente 70°C.

En ciertas realizaciones, la etapa de inactivación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 0°C a aproximadamente 50°C.

40 En ciertas realizaciones, la etapa de inactivación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 10°C a aproximadamente 30°C.

En ciertas realizaciones, la etapa de inactivación se lleva a cabo a temperatura ambiente.

45 En un aspecto, la presente descripción proporciona un método que incluye una etapa de inicio para una reacción de polimerización de policarbonato alifático combinando un epóxido con dióxido de carbono en presencia de un complejo catalítico de metal de transición-ligando para formar una mezcla de reacción que comprende una cadena de policarbonato, en donde la reacción de polimerización se lleva a cabo en un reactor, el método comprende además: despresurizar el reactor que contiene la mezcla de reacción, eliminar el exceso de dióxido de carbono del reactor y diluir la mezcla de reacción añadiendo un disolvente antes de la etapa de inactivación.

En ciertas realizaciones, el calor adicional se aplica al reactor después de llevar a cabo la etapa de inactivación.

50 En ciertas realizaciones, el calor adicional aplicado al reactor después de llevar a cabo la etapa de inactivación, da como resultado la eliminación del epóxido en exceso que pueda estar presente.

Ejemplo 1

Ensayos de inactivación con ácido acético en viales

Contexto:

5 Durante la síntesis a gran escala de PPC (en un reactor de 1514,16 litros (400 galones)) de preparación de PPC, la polimerización fue satisfactoria, pero se observó irregularidad del peso molecular después de la etapa de inactivación y dilución del procedimiento (véase la figura 1). Se observó lo mismo en una reacción a escala menor (reactor de 7,57 litros (2 galones)) (véase la figura 2). Se dirigió más atención a la comprensión de la etapa de inactivación del procedimiento. Se puso particular atención en la comprensión de la estabilidad térmica del polímero después de la inactivación.

10 Procedimiento:

A. Se llevó a cabo una polimerización de PPC en el reactor de 7,57 litros (2 galones). Cuando el peso molecular (determinado por GPC) había alcanzado el objetivo, se extrajeron 200 gramos de masa del recipiente y se diluyeron con 200 gramos de acetato de propilo. La composición de la masa en este punto era aproximadamente 50% en peso de acetato de propilo, 30% en peso de óxido de propileno y 20% en peso de polímero de PPC.

15 B. Se extrajo una muestra de esta masa diluida y se preparó para el análisis por GPC.

C. Se vertieron 8 gramos de masa en cada uno de cuatro viales de centelleo de 20 ml, y se añadió una barra agitadora magnética.

D. Se añadieron diferentes cantidades de ácido acético a los viales, y los viales se agitaron durante la noche (17 horas) a 80°C en un bloque de reacción. Las adiciones de ácido fueron las siguientes:

20 Control: sin ácido acético

Inactivación 1/10: 8 equivalentes molares de AcOH con respecto al catalizador

Inactivación normal: 80 equivalentes molares de AcOH con respecto al catalizador

Inactivación 10x: 800 equivalentes molares de AcOH con respecto al catalizador

Resultados:

25 Masa diluida original, antes de la exposición al calor: $M_w=249.904$ (naranja/amarillo)

Después de 17 horas a 80°C: Control (sin ácido acético): $M_w = 134.892$ (rojo oscuro/naranja)

Inactivación 1/10: $M_w = 137.523$ (rojo oscuro/naranja)

Inactivación normal: $M_w = 24.326$ (naranja/amarillo)

Inactivación 10x: $M_w = 241.897$ (amarillo pálido)

30 Véase también la figura 3.

El índice de polidispersidad (PD) descrito como parte del análisis de GPC también es una indicación de la degradación del polímero. El PD del control era 1,3, como también lo era la muestra estable de "10x". Sin embargo, las otras muestras que mostraron degradación del MW también mostraron un aumento de PD hasta 1,6 o más.

Conclusiones:

35 La única muestra que no presentaba irregularidad significativa del MW era el vial de inactivación 10x (800 equivalentes molares de AcOH con respecto al catalizador). Con el fin de producir una masa que sea térmicamente estable con respecto al peso molecular en este experimento, debe estar presente un exceso significativo de este agente de inactivación. En todos los casos, la degradación del polímero era indicada por una combinación de tres factores:

40 a) reducción significativa (>10%) del MW respecto al control

b) aumento simultáneo en la polidispersidad respecto al control

c) cambio en la forma de la señal de GPC respecto al control, lo que ilustra la desaparición de fracciones de peso molecular más alto de la población y un aumento en las fracciones de peso molecular más bajo, con un ensanchamiento general de la curva (véase la figura 7).

45

Ejemplo 2

Dos ensayos adicionales de inactivación con ácido acético en viales

Estos experimentos se llevaron a cabo de una forma similar al experimento previo, para repetir y desarrollar más los resultados del experimento previo.

5 Resultados:

Véase la figura 4; y figura 5.

Conclusiones:

La masa de PPC que no es inactivada o es subinactivada con ácido acético presentará irregularidad del MW cuando se exponga a calor. Sin embargo, cuando están presentes 500-800 equivalentes molares de AcOH, el MW es estable. Por lo tanto, la irregularidad del MW vista en reacciones a gran escala y a escala de laboratorio resultaba de la inactivación insuficiente de la masa de polímero. Es decir, el catalizador permanecía en tal estado de actividad que en las condiciones adecuadas catalizaría la despolimerización de las cadenas de PPC. Sin querer estar limitados por la teoría, una hipótesis para explicar esto era que el ácido acético no estaba desactivando el catalizador, sino más bien "asociándolo" o "manteniéndolo ocupado" actuando como un agente de transferencia de la cadena. En exceso, este tipo de interacción mantendrá efectivamente el catalizador activo fuera de las cadenas de polímero, protegiéndolas así de la degradación. Igualmente, el exceso insuficiente de ácido acético dejará algo de catalizador disponible para actuar sobre las cadenas de polímero.

Ejemplo 3

Reacción a gran escala con inactivación con ácido acético 10x

Los experimentos en viales descritos previamente se repitieron varias veces con resultados uniformes. Con la confianza de que más ácido acético produciría una masa de polímero térmicamente estable, se llevó a cabo una segunda reacción a gran escala (reactor de 1514,16 litros (400 galones)). Esta vez el MW después de la inactivación era estable. Véase la figura 6.

Ejemplo 4

25 Agentes de inactivación ácidos alternativos

Contexto:

Se examinaron otros agentes de inactivación ácidos, en concreto el ácido para-toluenosulfónico (pTSA), ácido metanosulfónico (MSA) y ácido trifluorometanosulfónico ("triflico") para determinar su eficacia como agentes de inactivación.

30 Procedimiento:

A. Se preparó polímero de PPC en un reactor presurizado como se ha descrito previamente, después se diluyó con acetato de propilo para dar una masa de aproximadamente 50% en peso de acetato de propilo, 30% en peso de óxido de propileno y 20% en peso de polímero de PPC.

35 B. Se preparó una disolución de pTSA en acetato de propilo, y se añadió a la masa en viales para dar cargas de pTSA de 0, 0,1, 0,5, 1,0 y 2,0 equivalentes molares de pTSA respecto al catalizador.

C. Los viales se agitaron en un bloque de reacción a 80°C durante 15 horas, y después se prepararon muestras para análisis de GPC.

40 D. Igualmente, se prepararon viales de masa y se cargaron con 1 y 2 equivalentes molares de cada uno de MSA, pTSA y ácido triflico. Estos viales también se agitaron durante la noche a 80°C y más tarde se analizó el peso molecular.

Resultados:

Véase la figura 8: La adición de 1 y 2 equivalentes molares respecto al catalizador de pTSA condujo a masa de PPC térmicamente estable. Los viales con menores cantidades de pTSA presentaban degradación de polímero, así como también el control.

45 Véase la figura 9. Cada uno de los ácidos ensayados dio como resultado masa de polímero estable.

Conclusión:

- 5 El pTSA, MSA y ácido triflico son agentes de inactivación eficaces para el catalizador, solo con 1 equivalente molar con respecto al catalizador. Esto es especialmente importante en contraste con los 800 equivalentes molares de ácido acético requeridos previamente para producir la masa de polímero térmicamente estable. En teoría, estos ácidos se unen realmente al catalizador y lo desactivan, previniendo así eficazmente que el catalizador interaccione con las cadenas de polímero, como se ha descrito antes.

REIVINDICACIONES

1. Un método que comprende:

iniciar una reacción de polimerización de policarbonato alifático combinando un epóxido con dióxido de carbono en presencia de un complejo catalítico de metal de transición-ligando para formar una mezcla de reacción que comprende una cadena de policarbonato;

en donde el complejo catalítico de metal de transición-ligando comprende al menos un ligando que es un iniciador de la polimerización y al menos un ligando que no es un iniciador de polimerización,

en donde el ligando que no es un iniciador de polimerización es un ligando salen

e

inactivar la reacción de polimerización poniendo en contacto la mezcla de reacción con un ácido que contiene un anión que no es un iniciador de polimerización,

en donde el ácido que contiene un anión que no es un iniciador de polimerización es ácido sulfónico o un derivado de ácido fosfórico que tiene al menos un átomo de hidrógeno ácido.

2. Un método que comprende:

iniciar una reacción de polimerización de policarbonato alifático combinando un epóxido con dióxido de carbono en presencia de un complejo catalítico de metal de transición-ligando para formar una mezcla de reacción que comprende una cadena de policarbonato;

en donde el complejo catalítico de metal de transición-ligando comprende al menos un ligando que es un iniciador de la polimerización y al menos un ligando que no es un iniciador de polimerización,

en donde el ligando que no es un iniciador de polimerización es un ligando salen

e

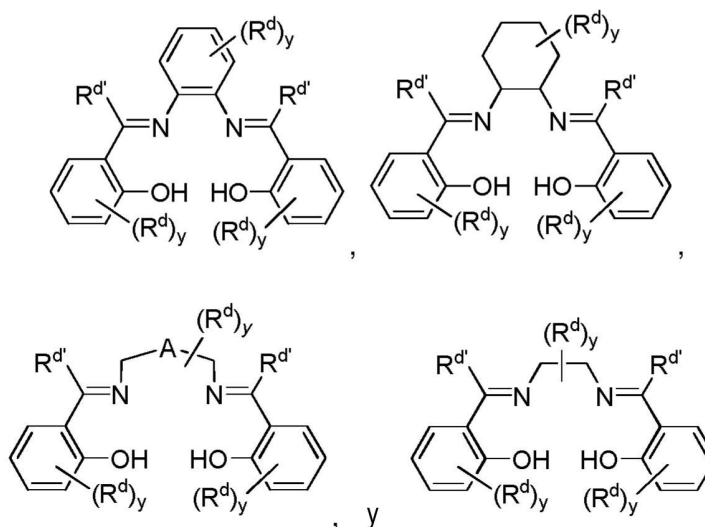
inactivar la reacción de polimerización añadiendo a la mezcla de reacción un agente de transferencia de la cadena y un ligando, en donde: el ligando añadido no es un iniciador de polimerización, y el ligando añadido tiene una afinidad mayor por el metal de transición del complejo metal de transición-ligando de la que tiene la cadena de policarbonato o el agente de transferencia de la cadena añadido, en donde dicho ligando que no es un iniciador de polimerización es una sal de sulfonato.

3. El método de la reivindicación 1 o 2, en donde el ligando que es un iniciador de polimerización es un ligando nucleófilo, preferiblemente

cuando el ligando nucleófilo se selecciona del grupo que consiste en $-OR^x$, $-O(C=O)R^x$, $-NC$, $-CN$, halógeno (p. ej., $-Br$, $-I$, $-Cl$), y $-N_3$, en donde cada R^x se selecciona independientemente de hidrógeno, grupo alifático opcionalmente sustituido, grupo heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido, además preferiblemente

en donde R^x se selecciona del grupo que consiste en grupo alifático opcionalmente sustituido, grupo heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido.

4. El método de la reivindicación 1 o 2, en donde el ligando se selecciona del grupo que consiste en:



en donde:

- R^d se selecciona en cada caso independientemente del grupo que consiste en un grupo $\sim (Z')_m$, grupo alifático C_1 - C_{20} opcionalmente sustituido, grupo heteroalifático C_1 - C_{20} opcionalmente sustituido, arilo de 6 a 14 miembros opcionalmente sustituido, heteroarilo de 5 a 14 miembros opcionalmente sustituido, halógeno, $-OR^{10}$, $-OC(O)R^{13}$, $-OC(O)OR^{13}$, $-OC(O)NR^{11}R^{12}$, $-CN$, $-CNO$, $-C(O)R^{13}$, $-C(R^{13})_2H_{(3-z)}$, $-C(O)OR^{13}$, $-C(O)NR^{11}R^{12}$, $-NR^{11}R^{12}$, $-N^+(R^{11})_3$, $-NR^{11}C(O)R^{10}$, $-NR^{11}C(O)OR^{13}$, $-NR^{11}SO_2R^{13}$, $-NCO$, $-N_3$, $-NO_2$, $-S(O)_xR^{13m}$, $-SO_2NR^{11}R^{12}$, $-NO_2$, $-C(R^{13})_2H_{(3-z)}$, $-(CH_2)_kR^{14}$, $-(CH_2)_k-Z-R^{16}$ y $-(CH_2)_k-Z-(CH_2)_m-R^{14}$, donde dos o más grupos R^d adecuados se pueden considerar junto con átomos intermedios para formar uno o más anillos;
- $R^{d'}$ en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en $-H$, alquilo C_1 - C_{12} , alquenilo C_2 - C_{12} , alquinilo C_2 - C_{12} , $-CN$, $-CNO$, $-C(O)R^{13}$, $-C(R^{13})_2H_{(3-z)}$, $-C(O)OR^{13}$, $-C(O)NR^{11}R^{12}$, $-C(R^{13})_2H_{(3-z)}$, $-(CH_2)_kR^{14}$, $-(CH_2)_k-Z-R^{16}$, $-(CH_2)_k-Z-(CH_2)_m-R^{14}$, donde dos o más grupos $R^{d'}$ adecuados se pueden considerar junto con átomos intermedios para formar uno o más anillos;
- A es un conector divalente seleccionado del grupo que consiste en $-O-$, $-S(O)_x-$, $-(CH_2)-$, $-C(O)-$, $-C(=NOR^{10})-$, $-(C(R^{14})_xH_{(2-x)})_k-$, un carbociclo de C_3 a C_8 sustituido o no sustituido, y un heterociclo C_1 - C_8 sustituido o no sustituido;
- R^{10} en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en $-H$, $-C(R^{13})_2H_{(3-z)}$, alquilo C_1 - C_{12} , alquenilo C_2 - C_{12} , alquinilo C_2 - C_{12} , un carbociclo hasta C_{12} , un heterociclo hasta C_{12} , $-S(O)_2R^{13}$, $-Si(R^{15})_3$, y un grupo protector de hidroxilo;
- R^{11} y R^{12} en cada caso se seleccionan independientemente del grupo que consiste en $-H$, grupo alifático C_1 - C_{20} opcionalmente sustituido, grupo heteroalifático C_1 - C_{20} opcionalmente sustituido, arilo de 6 a 14 miembros opcionalmente sustituido, heteroarilo de 5 a 14 miembros opcionalmente sustituido, y $-C(R^{13})_2H_{(3-z)}$;
- en donde R^{11} y R^{12} cuando están ambos presentes se pueden considerar opcionalmente junto con el átomo al que están unidos para formar un anillo de 3-10 miembros;
- R^{13} en cada caso es un resto opcionalmente sustituido independientemente seleccionado del grupo que consiste en: $-H$, grupo alifático C_1 - C_{20} opcionalmente sustituido, grupo heteroalifático C_1 - C_{20} opcionalmente sustituido, arilo de 6-14 miembros opcionalmente sustituido, heteroarilo de 5-14 miembros opcionalmente sustituido;
- R^{14} en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en halógeno, $-OR^{10}$, $-OC(O)R^{13}$, $-OC(O)OR^{13}$, $-OC(O)NR^{11}R^{12}$, $-CN$, $-CNO$, $-C(R^{13})_2H_{(3-z)}$, $-C(O)R^{13}$, $-C(O)OR^{13}$, $-C(O)NR^{11}R^{12}$, $-NR^{11}R^{12}$, $-NR^{11}C(O)R^{13}$, $-NR^{11}C(O)OR^{10}$, $-NR^{11}SO_2R^{13}$, $-NCO$, $-N_3$, $-NO_2$, $-S(O)_xR^{13}$, $-SO_2NR^{11}R^{12}$, un heterociclo hasta C_{12} ; y un carbociclo hasta C_{12} ;
- R^{15} en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo C_1 - C_6 , alquenilo C_2 - C_6 , alquinilo C_2 - C_6 y grupo carbocíclico hasta C_{12} sustituido o no sustituido;
- R^{16} en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en alquilo C_1 - C_{12} , alquenilo C_2 - C_{12} , alquinilo C_2 - C_{12} , grupo heterocíclico hasta C_{12} , grupo carbocíclico hasta C_{12} , y $-C(R^{13})_2H_{(3-z)}$;
- Z es un conector divalente seleccionado del grupo que consiste en $-(CH=CH)_a-$, $-(CH=CH)_a-$, $-C(O)-$, $-C(=NOR^{11})-$, $-C(=NNR^{11}R^{12})-$, $-O-$, $-N(R^{11})-$, $-N(C(O)R^{13})-$, $-S(O)_x-$, un poliéter y una poliamina;

a es 1, 2, 3 o 4;

— (Z')_m representa uno o más restos de cocatalizador independientemente definidos unidos al ligando por una conexión covalente, en donde:

- 5 cada Z' independientemente representa cualquier resto capaz de actuar como un cocatalizador en las reacciones de polimerización descritas en la presente memoria, en donde los restos de cocatalizador adecuados incluyen, pero no se limitan a sales de amonio, sales de fosfonio, sales de arsonio, sales de guanidinio, sales de azonio, grupos amino, grupos fosfina, grupos guanidina, grupos amidina, grupos heterocíclicos y grupos heteroarilo;

m es un número entero de 1 a 4 inclusive y representa el número de grupos Z' presentes en la conexión; y

— representa una conexión covalente que consiste en uno o más átomos;

- 10 k es un número entero de 1 a 8 inclusive;

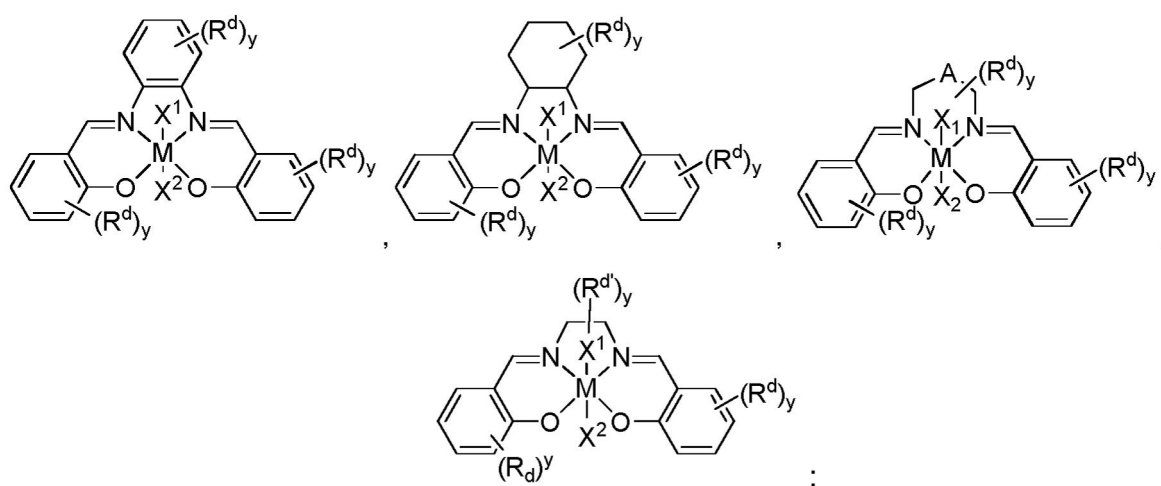
m es un número entero de 1 a 8 inclusive;

x es 0, 1 o 2;

y es 0, 1, 2, 3 o 4; y

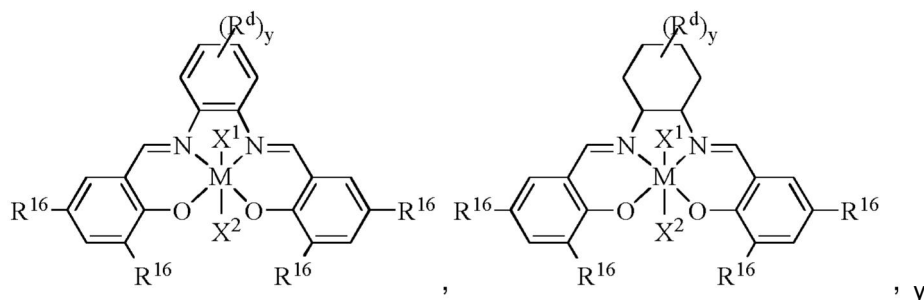
z es 1, 2 o 3.

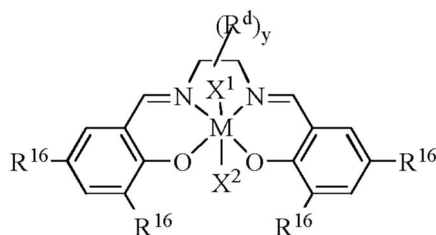
- 15 5. El método de la reivindicación 4, en donde el complejo catalítico de metal de transición se selecciona del grupo que consiste en:



- 20 en donde, M es el átomo de metal, y cuando la valencia lo permita, están presentes uno de o tanto X¹ como X² y cada uno se selecciona independientemente del grupo que consiste en -OR^x, -O(C=O)R^x, -NC, -CN, halógeno y -N₃, en donde cada R^x se selecciona independientemente hidrógeno, grupo alifático opcionalmente sustituido, grupo heteroalifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y heteroarilo opcionalmente sustituido, preferiblemente

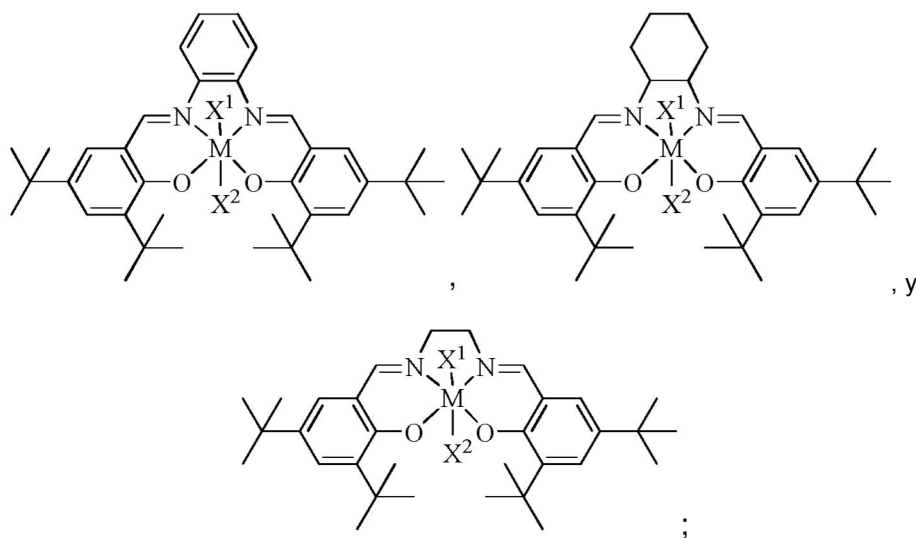
en donde el complejo catalítico de metal de transición se selecciona del grupo que consiste en:





además preferiblemente

en donde el complejo catalítico de metal de transición se selecciona del grupo que consiste en:



5

en donde M es el metal de transición.

6. El método de la reivindicación 1, en donde el ácido sulfónico tiene la fórmula R^1SO_3H , donde R^1 es un radical seleccionado del grupo que consiste en: grupo alifático opcionalmente sustituido, arilo opcionalmente sustituido y grupo heterocíclico opcionalmente sustituido, además preferiblemente

10 en donde (a) R^1 se selecciona del grupo que consiste en alquilo C_1 a C_{20} opcionalmente sustituido, alqueno C_1 a C_{20} , y fenilo opcionalmente sustituido, o

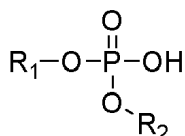
15 en donde (b) el ácido sulfónico se selecciona del grupo que consiste en ácido *p*-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico, ácido 1-propanosulfónico, ácido trifluorometilsulfónico, ácido 4-nitrofenilsulfónico, ácido sulfoacético, ácido cumenosulfónico, ácido xilenosulfónico, ácido 3-amino-1-propanosulfónico, ácido 2-(metilamino)etanosulfónico, ácido 2-aminoetanosulfónico, ácido 2-sulfaniletanosulfónico, ácido 3-hidroxi-1-propanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido 3-piridinasulfónico, ácido 2-piridinasulfónico, ácido 4-piperidinasulfónico, ácido 2-aminobencenosulfónico, 3-sulfonato de 1-metilpiridinio, sulfonato de 1-metil-2-piridinio, ácido 4-hidroxibencenosulfónico, ácido ciclohexanosulfónico, ácido 4-etilbencenosulfónico, ácido 2,5-dimetilbencenosulfónico, ácido 4-metilmetanílico, ácido 4-amino-3-metilbencenosulfónico, ácido 1-naftalenosulfónico, ácido 2-amino-5-metilbencenosulfónico, y ácido perfluorooctanosulfónico, en particular preferiblemente en donde el ácido es ácido *p*-toluenosulfónico.

20

7. El método de la reivindicación 1, en donde (a) el derivado de ácido fosfórico se selecciona del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido pirofosfórico, ácido trifosfórico, un derivado de alquilo del ácido fosfórico, ácido pirofosfórico o ácido trifosfórico, un derivado de arilo del ácido fosfórico, ácido pirofosfórico o ácido trifosfórico, y una mezcla de cualesquiera dos o más de los mismos, o

25

en donde (b) el derivado de ácido fosfórico tiene la fórmula:



donde R¹ y R² son radicales independientemente seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, un grupo monofosfato, un grupo difosfato, un alquilo opcionalmente sustituido, un arilo opcionalmente sustituido, un grupo heterocíclico opcionalmente sustituido, un derivado de éster de un grupo monofosfato y un derivado de éster de un grupo difosfato.

- 5 8. El método de la reivindicación 1, en donde el ácido se asocia con un soporte sólido, preferiblemente en donde el soporte sólido se selecciona del grupo que consiste en un soporte sólido inorgánico y un soporte sólido polimérico, además preferiblemente en donde (a) el soporte sólido inorgánico se selecciona del grupo que consiste en sílice, alúmina, circonia, titanía, zeolitas, óxidos metálicos y arcillas, o
- 10 en donde (b) el soporte sólido polimérico comprende al menos uno de estireno, estireno clorometilado y divinilbenceno, en particular preferiblemente en donde el soporte sólido polimérico se selecciona del grupo que consiste en: poliestirenos, polisulfonas, nailon, poli(clorometilestireno); y polímero de resina de acrilato etoxilado reticulada.
- 15 9. El método de la reivindicación 1 o 2, en donde (a) el metal de transición es un metal de transición del grupo 6, preferiblemente en donde el metal de transición es cromo o molibdeno, o en donde (b) el metal de transición es un metal de transición del grupo 7, preferiblemente en donde el metal de transición es manganeso, o en donde (c) el metal de transición es un metal de transición del grupo 9, preferiblemente en donde el metal de transición es cobalto, o
- 20 en donde (d) el metal de transición es un metal de transición del grupo 12, preferiblemente en donde el metal de transición es cadmio.
- 25 10. El método de la reivindicación 1, en donde se añaden menos de 10 equivalentes del ácido a la mezcla de reacción con respecto a la cantidad del complejo catalítico de metal de transición-ligando presente en la mezcla de reacción, o en donde se añaden entre 0,1 y 10 equivalentes del ácido a la mezcla de reacción con respecto a la cantidad del complejo catalítico de metal de transición-ligando presente en la mezcla de reacción, o en donde se añaden entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 2 equivalentes del ácido a la mezcla de reacción con respecto a la cantidad del complejo catalítico de metal de transición-ligando presente en la mezcla de reacción, o
- 30 en donde se añaden entre 1 y 2 equivalentes del ácido a la mezcla de reacción con respecto a la cantidad del complejo catalítico de metal de transición-ligando presente en la mezcla de reacción, o en donde se añade aproximadamente 1 equivalente de ácido a la mezcla de reacción con respecto a la cantidad del complejo catalítico de metal de transición-ligando presente en la mezcla de reacción.
- 35 11. El método de la reivindicación 1, en donde la etapa de inactivación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente -20°C a aproximadamente 70°C, o en donde la etapa de inactivación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 0°C a aproximadamente 35°C, o en donde la etapa de inactivación se lleva a cabo a temperatura ambiente.
- 40 12. El método de la reivindicación 1, en donde el epóxido se selecciona del grupo que consiste en óxido de etileno, epóxidos de alquilo monosustituidos, epóxidos de alquilo 1,2-disustituidos, epóxidos de alquilo 1,1-disustituidos y epóxidos policíclicos, o en donde el epóxido se selecciona del grupo que consiste en: óxido de etileno, óxido de propileno, epiclorhidrina, éteres de glicidilo, ésteres de glicidilo, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de cicloocteno, óxido de norborneno, un éter de glicidilo y óxido de limoneno, o
- 45 en donde el epóxido es óxido de propileno.
13. El método de la reivindicación 1, en donde la reacción de polimerización se lleva a cabo en un reactor, comprendiendo además el método: despresurizar el reactor que contiene la mezcla de reacción,

eliminar el exceso de dióxido de carbono del reactor; y

diluir la mezcla de reacción añadiendo un disolvente antes de la etapa de inactivación,

preferiblemente

en donde (a) el disolvente tiene un punto de ebullición mayor que el epóxido, o

- 5 en donde (b) el disolvente se selecciona del grupo que consiste en acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, acetato de isoamilo, acetona, butanona, gamma-butirolactona y tetrahidrofurano,

comprendiendo dicho método además preferiblemente calentar la mezcla de reacción después de la etapa de inactivación, además preferiblemente

- 10 en donde (a) se elimina el exceso de epóxido de la mezcla de reacción como resultado de la etapa de calentamiento, o

en donde (b) la mezcla de reacción se calienta a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 40°C a aproximadamente 100°C, o

en donde (c) la mezcla de reacción se calienta a una presión en el intervalo de aproximadamente 1 atm a aproximadamente 0,05 atm.

15

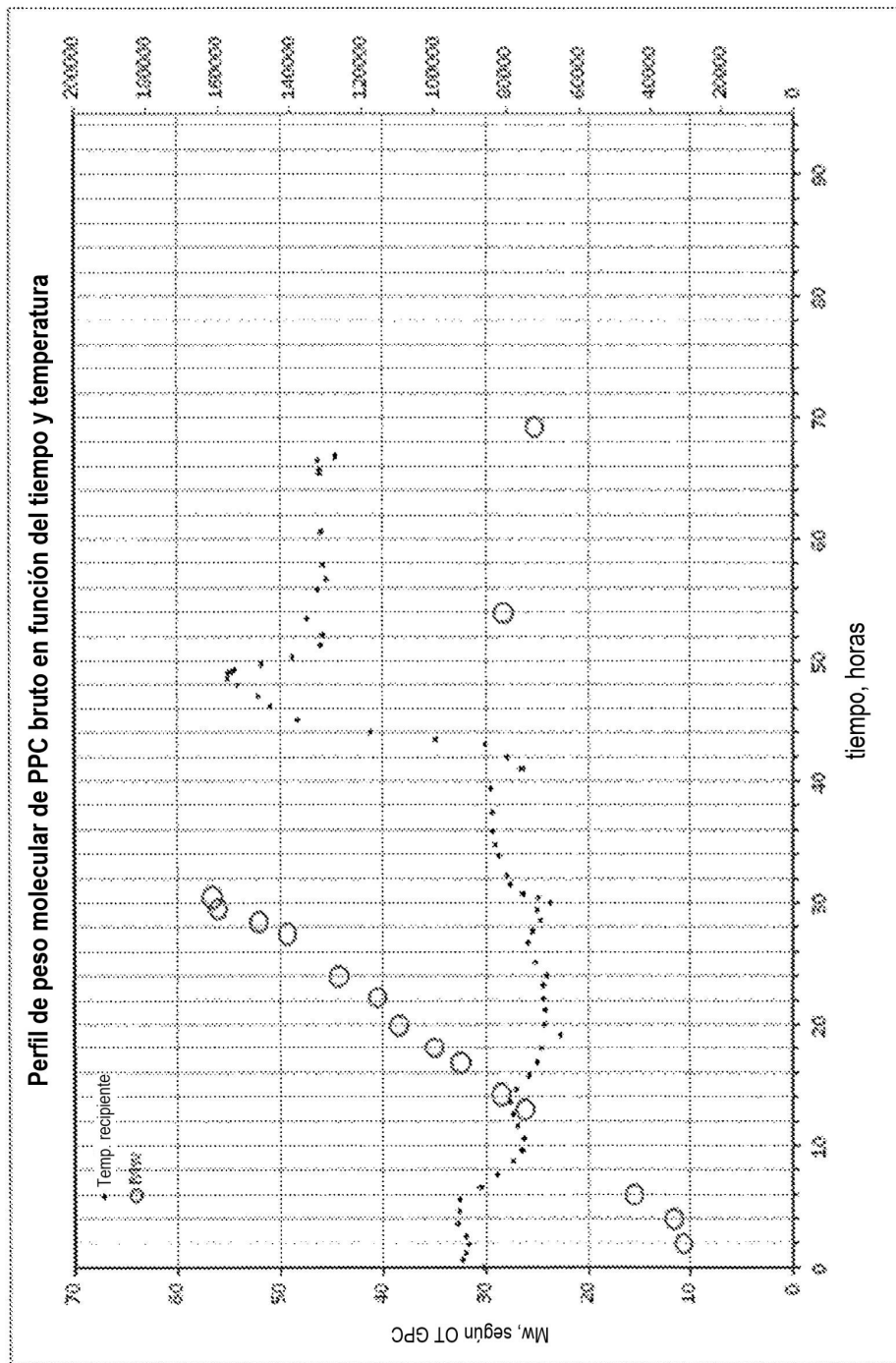


Figura 1

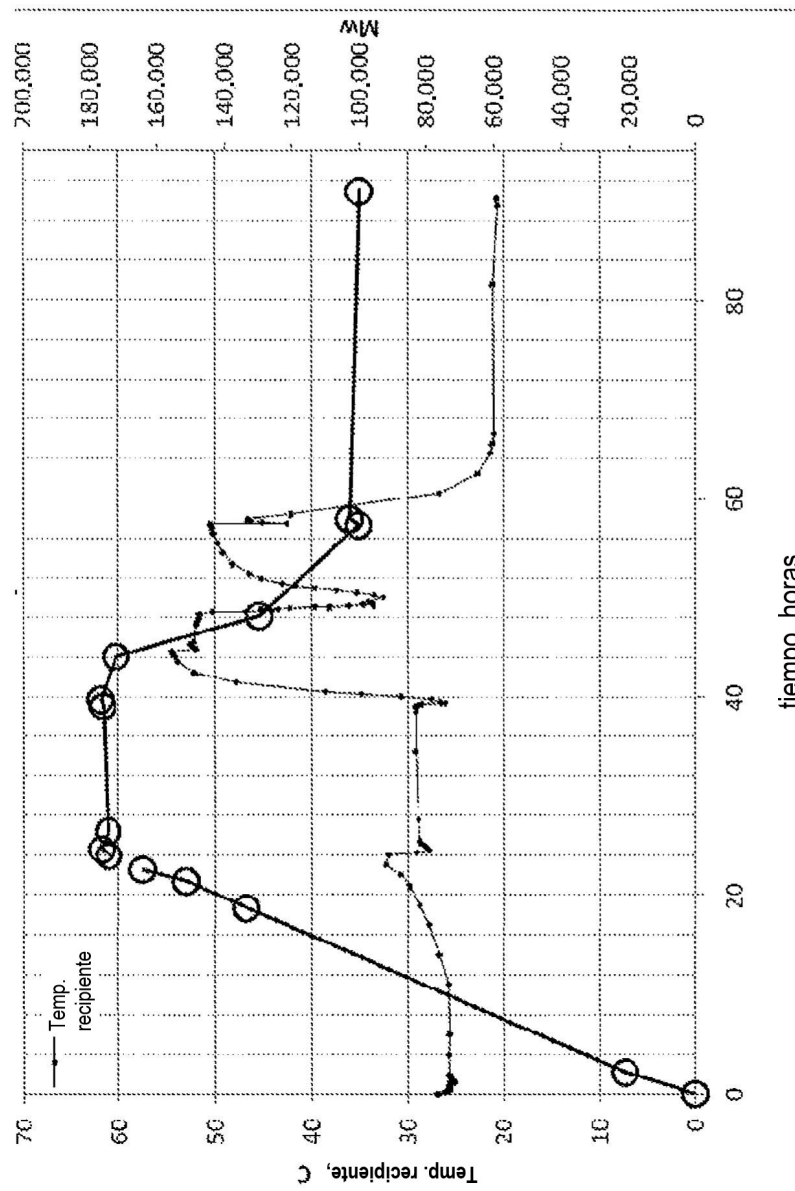


Figura 2

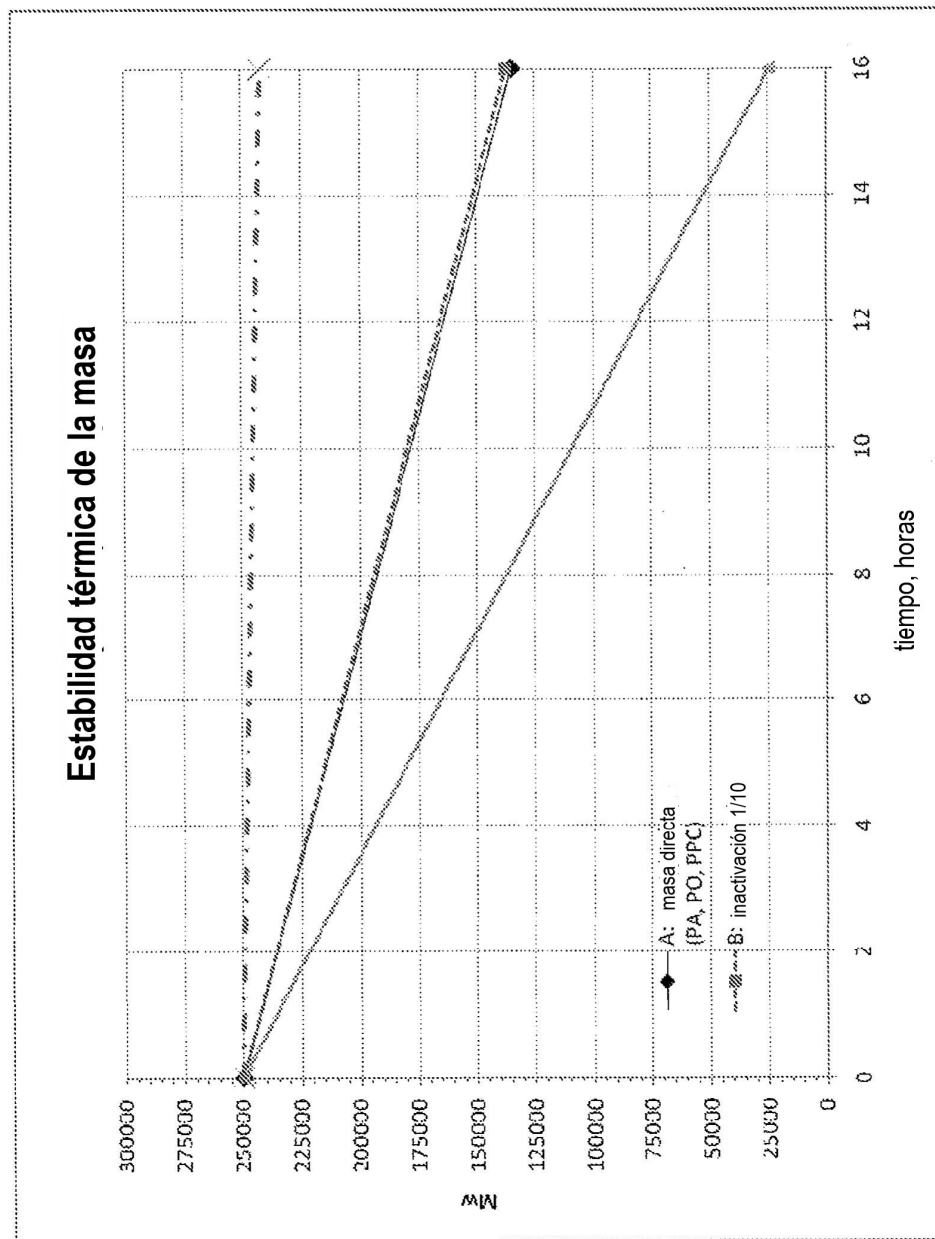
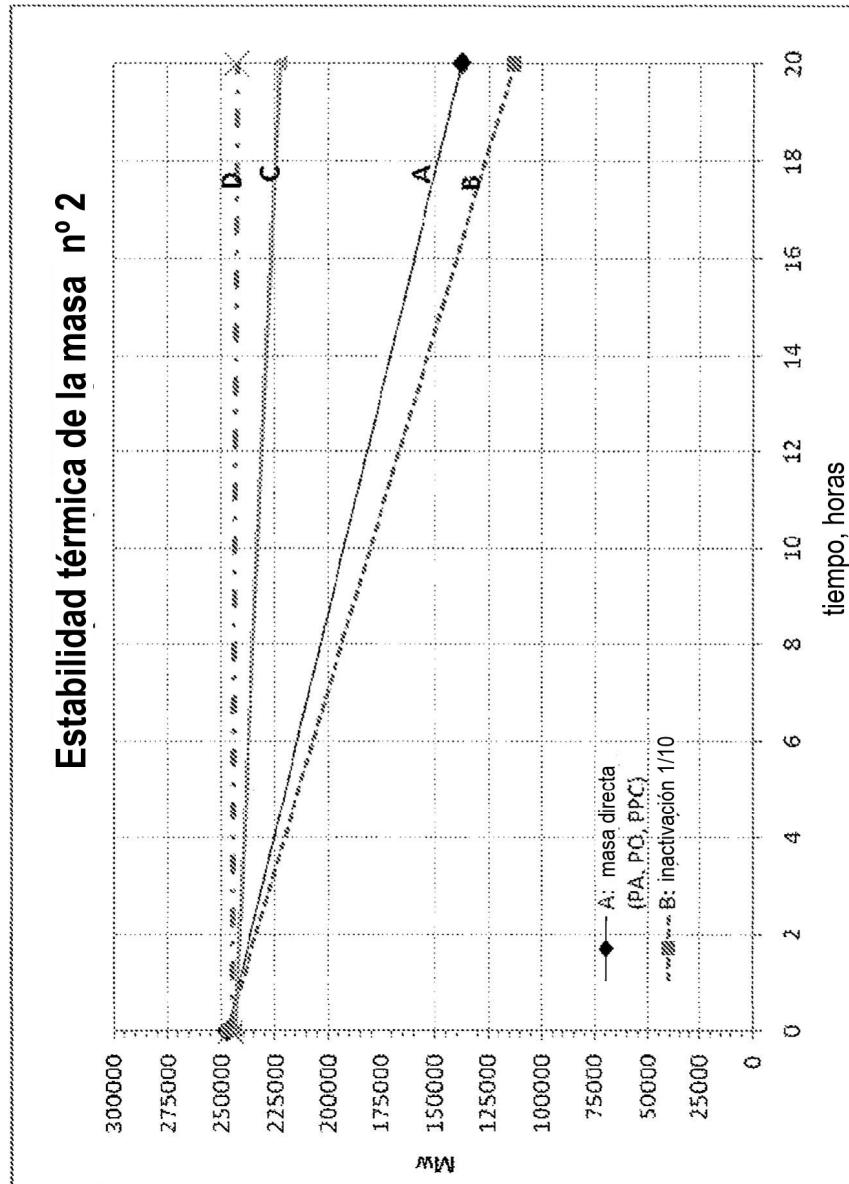


Figura 3



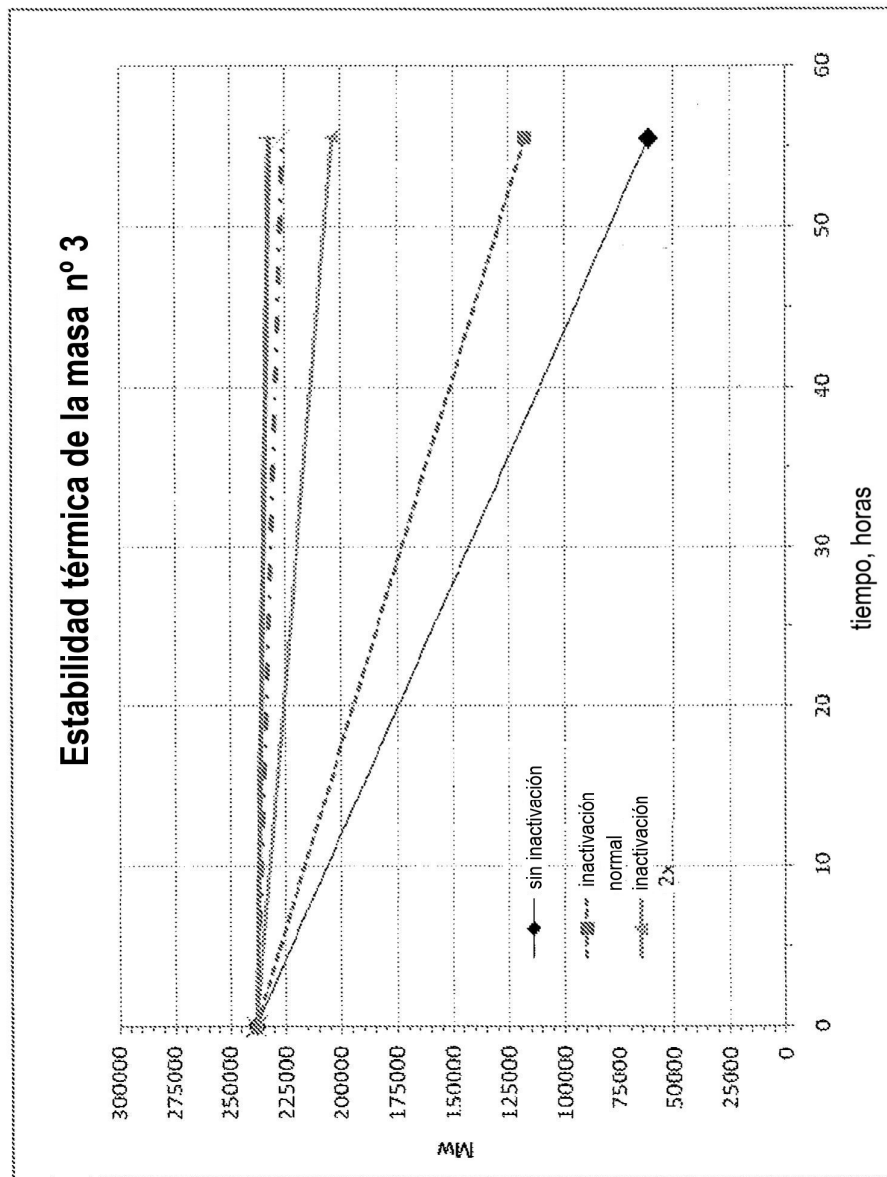


Figura 5

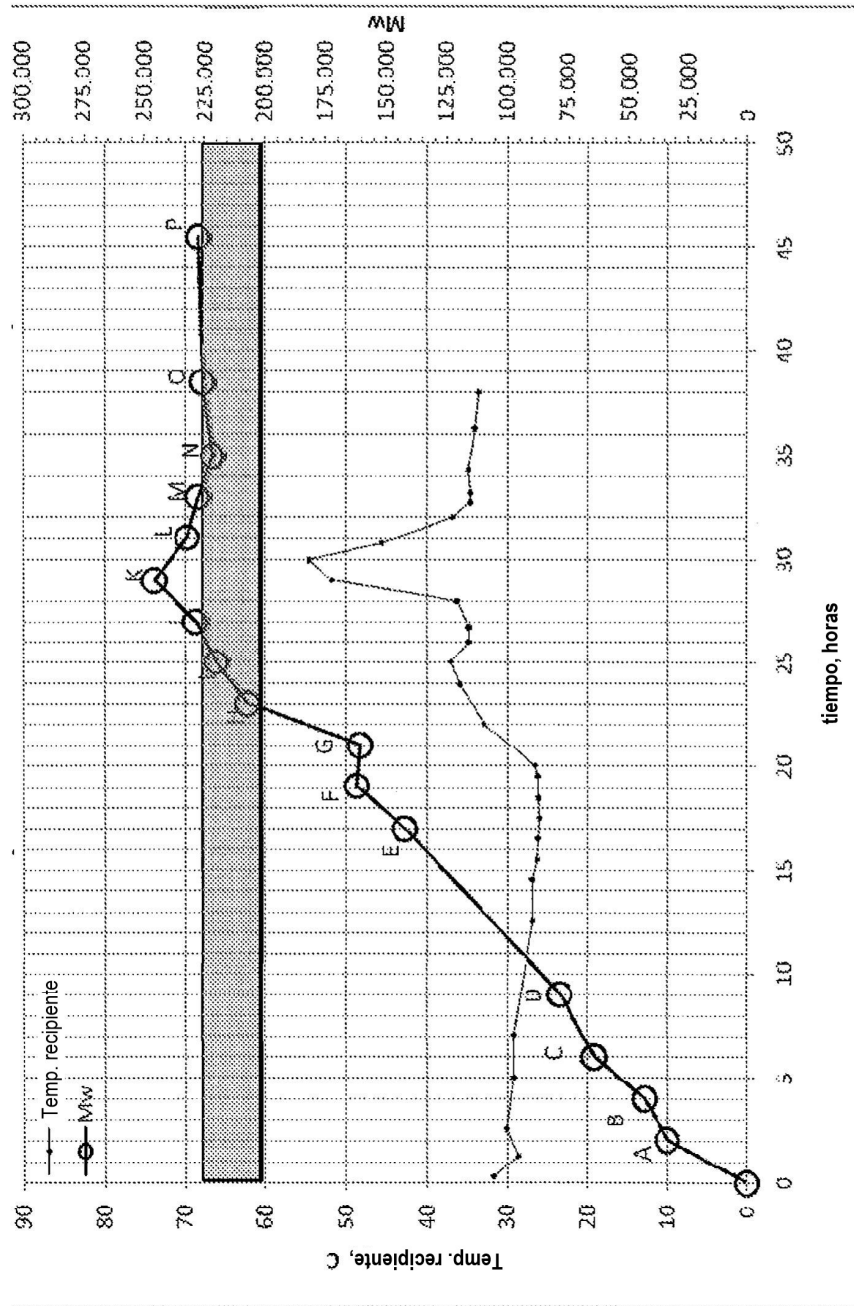


Figura 6

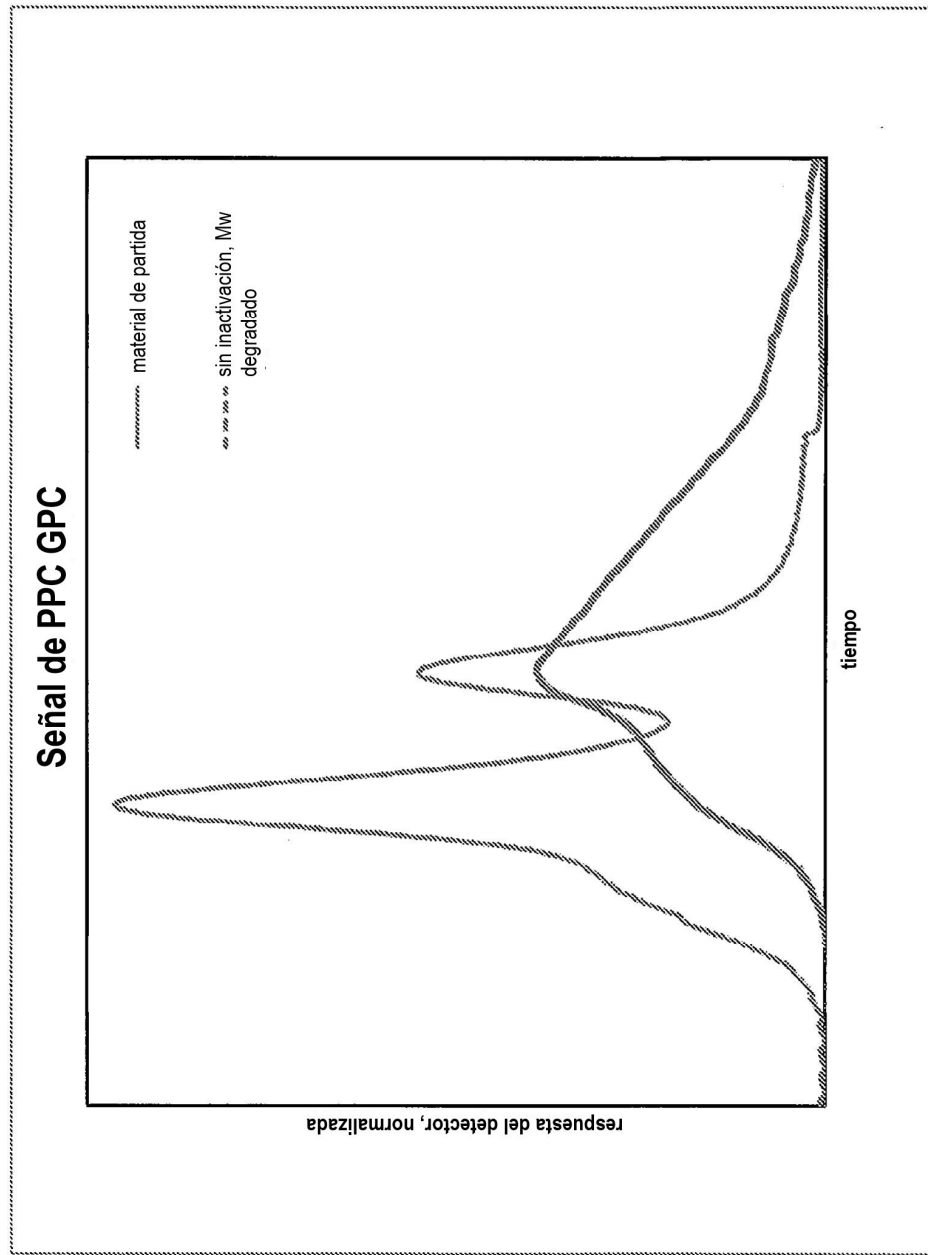


Figura 7

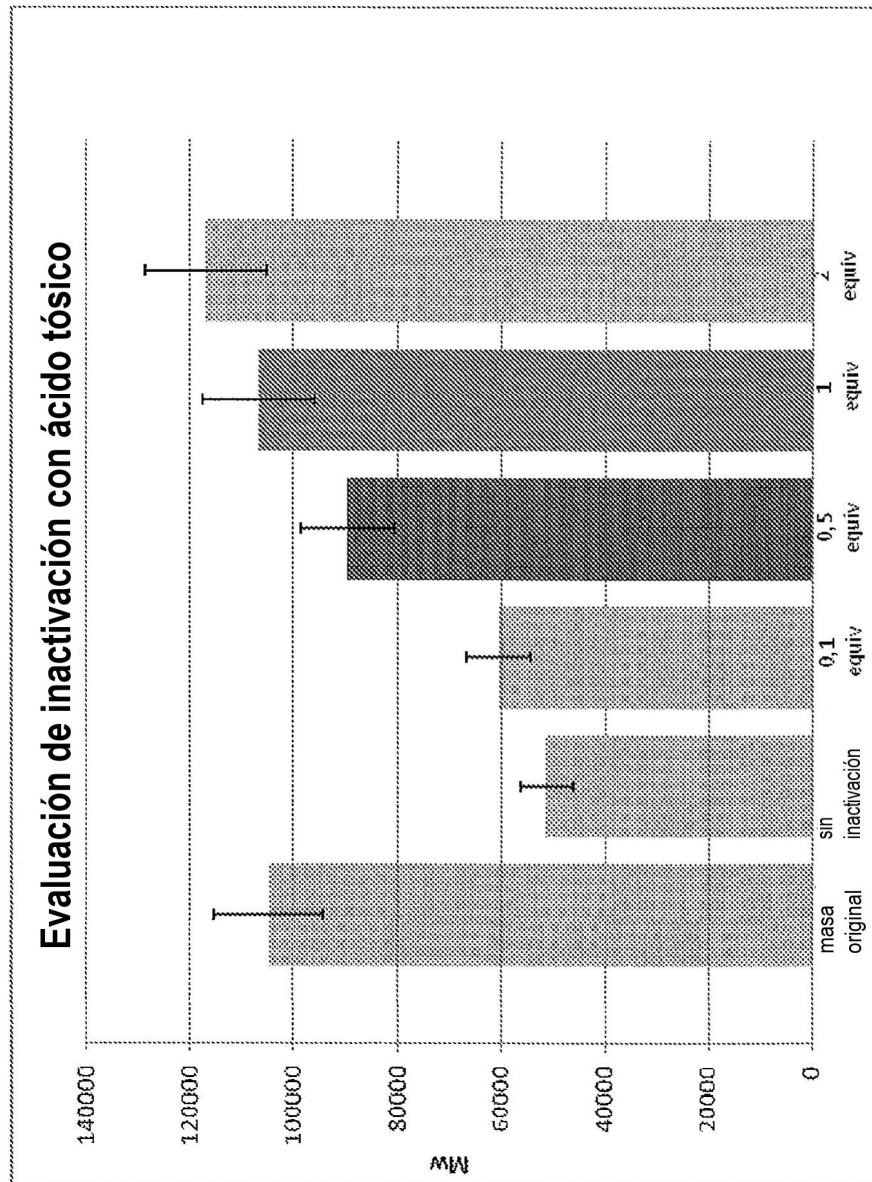


Figura 8

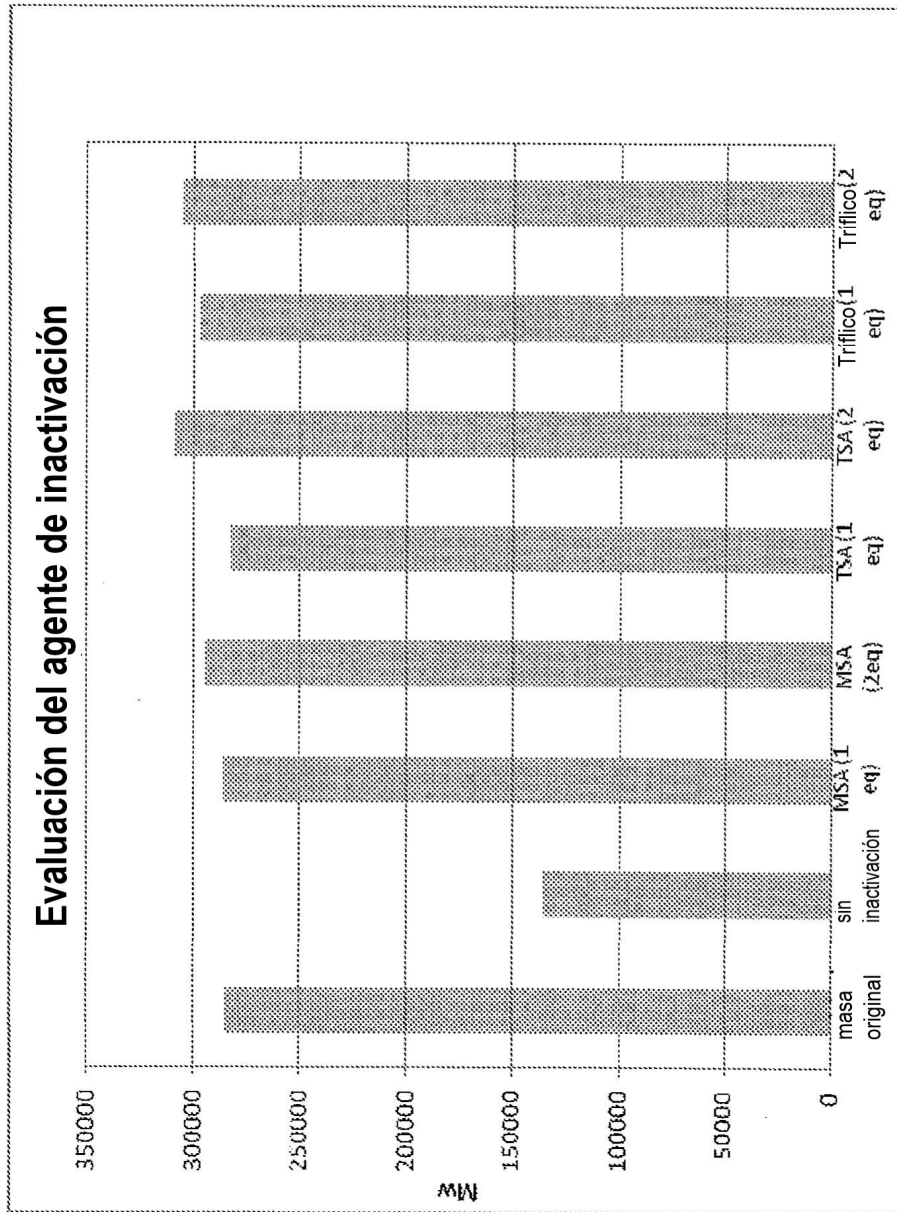


Figura 9