

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 825**

51 Int. Cl.:

C08G 64/34 (2006.01)
C08G 64/40 (2006.01)
C08G 64/02 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)
B01J 31/18 (2006.01)
C09K 21/14 (2006.01)
C08G 65/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.02.2012 PCT/KR2012/000951**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.08.2012 WO12108696**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2012 E 12744191 (3)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 2673312**

54 Título: **Copolímero de dióxido/epóxido de carbono retardante de la llama y procedimiento de preparación del mismo**

30 Prioridad:

10.02.2011 KR 20110011754

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.02.2021

73 Titular/es:

**SK INNOVATION CO., LTD. (100.0%)
99 Seorin-dong, Jongno-gu
Seoul 110-110, KR**

72 Inventor/es:

**JEONG, JI SU;
NA, SUNG JAE;
SUDEVAN, SUJITH;
OK, MYUNG AHN;
HAN, YONG GYU;
CHUNG, KWANG JIN;
LEE, BUNYEOL;
CYRIAC, ANISH y
LEE, SANG HWAN**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 804 825 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

Copolímero de dióxido/epóxido de carbono retardante de la llama y procedimiento de preparación del mismo

Campo técnico

5 La siguiente divulgación se refiere a un copolímero de dióxido/epóxido de carbono que contiene un grupo de fosfato o fosfonato en una cadena de polímeros que presenta una propiedad retardante de la llama y a un procedimiento de preparación del mismo.

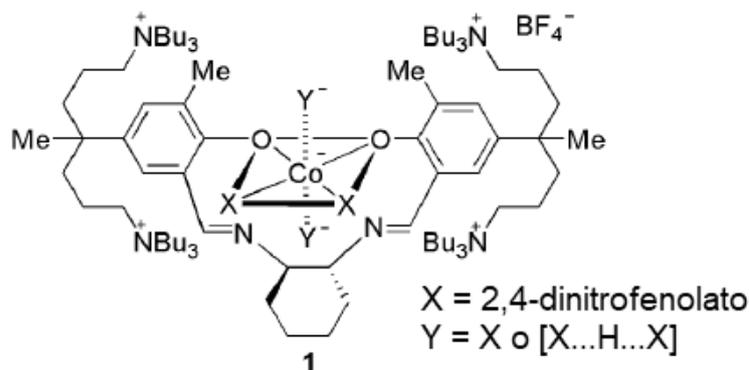
Técnica anterior

10 El poli(carbonato de alquileo) es un polímero fácilmente biodegradable, y es útil como, por ejemplo, un agente adhesivo, un material de embalaje o un material de revestimiento. Un procedimiento de preparación de poli(carbonato de alquileo) a partir de un compuesto epoxídico y dióxido de carbono es altamente ecológico, dado que no es usado fosgeno, que es un compuesto venenoso, y el dióxido de carbono se obtiene de una forma económica.

15 Muchos investigadores han desarrollado diversos tipos de catalizadores para preparar poli(carbonato de alquileo) a partir de un compuesto epoxídico y dióxido de carbono desde los años 60. Los inventores de la presente desvelaron recientemente un catalizador de alta actividad y alta selectividad sintetizado a partir de un ligando Salen que contiene sal de amonio cuaternario [Salen; (H_2 Salen = ligando *N,N'*-bis(3,5-dialquilideno)-1,2-etilendiamina]-tipo [Bun Yeoul Lee, Registro de Patentes de Corea Núm. 10-0853358 (2008. 08. 13); Bun Yeoul Lee, Sujith S, Eun Kyung Noh, Jae Ki Min, Registro de Patentes de Corea Núm. 10-2008-0015454 (2008. 02. 20); Bun Yeoul Lee, Sujith S, Eun Kyung Noh, Jae Ki Min, PCT/KR2008/002453 (2008. 04. 30); Eun Kyung Noh, Sung Jae Na, Sujith S, Sang-Wook Kim, y Bun Yeoul Lee, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 8082-8083 (2007. 07. 04); Sujith S, Jae Ki Min, Jong Eon Seong, Sung Jae Na, y Bun Yeoul Lee, Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 7306-7309 (2008. 09. 08)]. El catalizador desvelado por los inventores de la presente exhibe alta actividad y alta selectividad, y permite la preparación de un copolímero de gran peso molecular. Además, su polimerización es posible incluso a alta temperatura y, por lo tanto, el catalizador puede aplicarse en un proceso comercial. Además, dado que el ligando se encuentra en una sal de amonio cuaternario, el catalizador puede ser separado fácilmente del copolímero después de una reacción de copolimerización con dióxido/epóxido de carbono y reusado.

30 Además, los inventores de la presente analizaron cuidadosamente, en particular, la estructura de un catalizador que exhibía alta actividad y alta selectividad en comparación con otros de un grupo de catalizadores de la patente, y luego han descubierto que el catalizador tenía una estructura particular desconocida en la bibliografía, en el que un átomo de nitrógeno del ligando salino no está coordinado, sino que sólo los átomos de oxígeno están coordinados con un metal (véase la Estructura 1 a continuación, Sung Jae Na, Sujith S, Anish Cyriac, Bo Eun Kim, Jina Yoo, Youn K.). Kang, Su Jung Han, Chongmok Lee, y Bun Yeoul Lee, "Elucidation of the Structure of A Highly Active Catalytic System for CO₂/Epoxide Copolymerization: A Salen-Cobaltate Complex of An Unusual Binding Mode" Inorg. Chem. 2009, 48, 10455-10465).

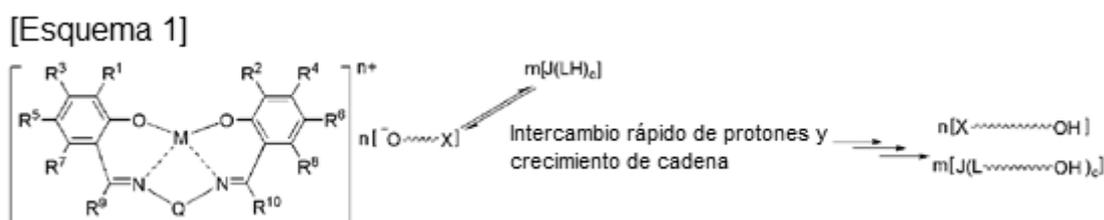
[Estructura 1]



35 Además, se desarrolló un procedimiento de sintetización fácil del ligando de la Estructura 1 anterior (Min, J.; Seong, J. E.; Na, S. J.; Cyriac, A.; Lee, B. Y. Bull. Korean Chem. Soc. 2009, 30, 745-748).

40 El compuesto de la Estructura 1, que es un catalizador altamente activo, es usado para preparar poli(carbonato de alquileo) con un alto peso molecular de forma económica. Sin embargo, dado que la temperatura de transición vítrea del poli(carbonato de alquileo) es baja (40°C para el poli(carbonato de alquileo) preparado por óxido de propileno y dióxido de carbono) y su resistencia mecánica no es alta, existen ciertas limitaciones en el desarrollo del uso de poli(carbonato de alquileo).

Como una forma de superar estas limitaciones del poli(carbonato de alquileo), los inventores de la presente desarrollaron e informaron procedimientos de preparación de diol o polioli de poli(carbonato de alquileo) que tiene un bajo peso molecular y también una pluralidad de grupos terminales -OH y que usan los mismos para preparar poliuretano (Anish Cyriac, Sang Hwan Lee, Jobi Kodiyan Varghese, Eun Seok Park, Ji Hae Park, y Bun Yeoul Lee, *Macromolecules* 2010, 43, 7398-7401). El Esquema 1 a continuación muestra un mecanismo de preparación de diol o polioli de poli(carbonato de alquileo) que tiene un bajo peso molecular y una pluralidad de grupos terminales -OH por el catalizador de la Estructura 1 a continuación. En este caso, X- contenido en el catalizador de la Estructura 1 anterior ataca nucleófilamente el epóxido coordinado con un metal, que actúa como un ácido de Lewis, iniciando así la copolimerización del dióxido/epóxido de carbono. Cuando se inicia la reacción de polimerización, se inicia el crecimiento de la cadena de polímeros a partir de X- contenido en el catalizador y, como resultado, X- se convierte en una cadena de polímeros cuyo grupo terminal es un anión carbonatado o alcoxi. En este caso, cuando se introduce un compuesto (J(LH)_c) que contiene un grupo -OH como un agente de transferencia de cadena para regular el peso molecular, el anión carbonato o alcoxi toma los protones contenidos en el compuesto (J(LH)_c) para convertirse en un compuesto de tipo alcohol o ácido carbónico, y el compuesto J(LH)_c se convierte en un anión carboxilo o alcoxi. Una vez que el compuesto J(LH)_c se convierte en el anión carboxilo o alcoxi, una cadena de polímeros puede crecer a partir de este. Se produce rápidamente una reacción de intercambio de protones. Por lo tanto, el material polimérico resultante obtenido por esta reacción de intercambio de protones y una reacción de crecimiento de cadena incluye una cadena de polímeros que crece a partir de X- contenido en el catalizador inicial y también una cadena de polímeros que crece a partir del compuesto J(LH)_c introducido como un agente de transferencia de cadena. El peso molecular y la forma de la cadena del polímero pueden ser controlados dependiendo de la cantidad y la estructura del agente de transferencia de cadena introducido.



Sin embargo, en el Esquema 1 anterior, fue usado un compuesto de alcohol orgánico o un compuesto carboxílico como agente de transferencia de cadena. Además, no se informó de que se usara un compuesto de fósforo como agente de transferencia de cadena, para preparar poli(carbonato de alquileo) con un peso molecular y una estructura de cadena de polímeros controlados con precisión. Además, no se informó de que se usara un compuesto de fósforo como el agente de transferencia de cadena en una reacción de polimerización de epóxido y dióxido de carbono, para incluir un grupo de fosfato o fosfonato en la cadena de polímeros, preparando así un copolímero de dióxido/epóxido de carbono que tiene propiedad retardante de la llama.

Divulgación de la invención

Problema técnico

Una realización de la presente invención está dirigida a proporcionar un procedimiento de preparación de un poli(carbonato de alquileo) de bajo peso molecular, cuyo peso molecular y forma de cadena son controlados con precisión, por la introducción de un agente de transferencia de cadena de fósforo en una reacción completa de copolimerización alterna de dióxido/epóxido de carbono usando el catalizador altamente activo desarrollado previamente, y dirigido a proporcionar un poli(carbonato de alquileo) que contiene un grupo de fosfato o fosfonato en una cadena de polímero, preparado a partir del procedimiento.

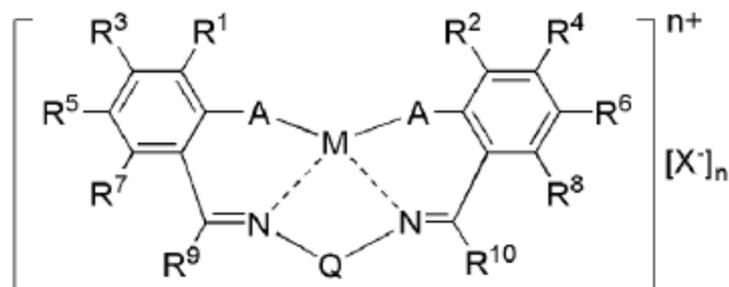
El poli(carbonato de alquileo), incluyendo un grupo de fosfato o fosfonato en la cadena de polímeros, de acuerdo con la presente invención, tiene una propiedad retardante de la llama y, por lo tanto, el propio poli(carbonato de alquileo) tiene utilidad, y cuando el poli(carbonato de alquileo) es mezclado con otros polímeros o cuando el poli(carbonato de alquileo) es usado para preparar el poliuretano, se le puede conferir una propiedad retardante de la llama.

Solución al problema

En general, un procedimiento de preparación de poli(carbonato de alquileo) incluye, con el uso de un complejo de la Fórmula Química 1 a continuación como un catalizador y en presencia de un compuesto de la Fórmula Química 5 a continuación, la copolimerización alterna de dióxido de carbono y al menos un compuesto epoxidico seleccionado del grupo que consiste en alquilenóxido (C2-C20) sustituido o no sustituido con halógeno, alcoxi (C1-C20), ariloxi (C6-C20), o ar (C6-C20) alquil (C1-C20) (aralquil)oxi; cicloalquilenóxido (C4-C20) sustituido o no sustituido con halógeno,

alcoxi (C1-C20), ariloxi (C6-C20) o ar (C6-C20) alquil (C1-C20) (aralquil)oxi; y estirenoxido (C8-C20) sustituido o no sustituido con halógeno, alcoxi (C1-C20), ariloxi (C6-C20), ariloxi (C6-C20), ar (C6-C20) alquil (C1-C20) (aralquil)oxi, o alquilo (C1-C20).

[Fórmula Química 1]



5

En la Fórmula Química 1,

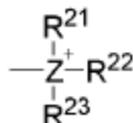
M representa cobalto trivalente o cromo trivalente;

A representa A representa un átomo de oxígeno o azufre;

10 Q representa un diradical que une dos átomos de nitrógeno;

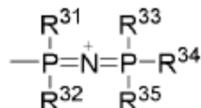
15 cada uno de R¹ a R¹⁰ representa independientemente hidrógeno; halógeno; alquilo (C1-C20); alquilo (C1-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; alqueno (C2-C20); alqueno (C2-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; alquilo (C1-C20) arilo (C6-C20); alquilo (C1-C20) arilo (C6-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; arilo (C6-C20) alquilo (C1-C20); arilo (C6-C20) alquilo (C1-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; alcoxi (C1-C20); ariloxi (C6-C30); formilo; alquicarbonilo (C1-C20); arilcarbonilo (C6-C20); o un radical metaloide de metal del grupo 14 sustituido con alquilo (C1-C20) o arilo (C6-C20);
 20 dos de R¹ a R¹⁰ pueden unirse entre sí para formar un anillo; al menos uno de los hidrógenos incluidos en R¹ a R¹⁰ y Q está sustituido con un grupo catiónico seleccionado del grupo que consiste en la Fórmula Química a, Fórmula Química b y Fórmula Química c a continuación;

[Fórmula Química a]

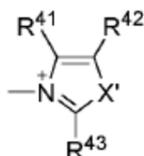


25

[Fórmula Química b]



[Fórmula Química c]



30

5 cada X representa independientemente un ion haluro; HCO₃⁻; BF₄⁻; ClO₄⁻; NO₃⁻; PF₆⁻; anión ariloxi (C6-C20); anión ariloxi (C6-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; anión alquilcarboxilo (C1-C20); anión alquilcarboxilo (C1-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; anión arilcarboxilo (C6-C20); anión arilcarboxilo (C6-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; anión alcoxilato (C1-C20); anión alcoxilato (C1-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; anión alquilcarbonato (C1-C20); anión alquilcarbonato (C1-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; anión arilcarbonato (C6-C20); anión arilcarbonato (C6-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; anión alquilsulfonato (C1-C20); anión alquilsulfonato (C1-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; anión alquilamido (C1-C20); anión alquilamido (C1-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; anión arilamido (C6-C20); anión arilamido (C6-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; o anión arilcarbamato (C6-C20); anión arilcarbamato (C6-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo;

Z representa un átomo de nitrógeno o fósforo;

25 cada uno de R²¹, R²², R²³, R³¹, R³², R³³, R³⁴ y R³⁵ representa independientemente alquilo (C1-C20); alquilo (C1-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; alqueno (C2-C20); alqueno (C2-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; alquilo (C1-C20) arilo (C6-C20); alquilo (C1-C20) arilo (C6-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; arilo (C6-C20) alquilo (C1-C20); arilo (C6-C20) alquilo (C1-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; o un radical metaloide de metal del grupo 14 sustituido con alquilo (C1-C20) o arilo (C6-C20); y dos de R²¹, R²² y R²³, o dos de R³¹, R³², R³³, R³⁴ y R³⁵ pueden unirse entre sí para formar un anillo;

35 cada uno de R⁴¹, R⁴² y R⁴³ representa independientemente hidrógeno, alquilo (C1-C20); alquilo (C1-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; alqueno (C2-C20); alqueno (C2-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; alquilo (C1-C20) arilo (C6-C20); alquilo (C1-C20) arilo (C6-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; arilo (C6-C20) alquilo (C1-C20); arilo (C6-C20) alquilo (C1-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; o un radical metaloide de metal del grupo 14 sustituido con alquilo (C1-C20) o arilo (C6-C20); y dos de R⁴¹, R⁴² y R⁴³ pueden unirse entre sí para formar un anillo;

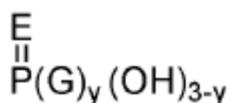
X' representa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, o N-R (en este caso, R representa alquilo (C1-C20));

n representa un número entero obtenido al sumar 1 al número total de grupos catiónicos contenidos en R¹ a R¹⁰ y Q;

X⁻ puede estar coordinado con M; y

45 un átomo de nitrógeno de imina puede estar coordinado con M o puede estar descoordinado de M.

[Fórmula Química 5]



En la Fórmula Química 5, E representa O o S;

50 G representa alquilo (C1-C60), alcoxilato (C1-C60), arilo (C6-C60), ariloxilato (C6-C60), alquilo (C1-C60) sustituido con carboxilato, alcoxilato (C1-C60) sustituido con carboxilato, alquilo (C1-C60) sustituido con hidroxilo, o alcoxilato (C1-C60) sustituido con hidroxilo;

y representa un número entero de 0 a 3,

cuando y representa un número entero de 2 o más, las G respectivas pueden ser iguales o diferentes entre sí, y pueden unirse mediante G contiguas y -O-L-[L representa alquileno (C2-C60), alquenileno (C2-C60), o arileno (C6-C60)] para formar un anillo fusionado; y

5 cuando y representa 3, al menos una de las tres G representa alquilo (C1-C60) sustituido con carboxilo, alcoxi (C1-C60) sustituido con carboxilo, alquilo (C1-C60) sustituido con hidroxilo, o alcoxi (C1-C60) sustituido con hidroxilo.

La copolimerización de dióxido/epóxido de carbono usando el compuesto de la Fórmula Química 1 como catalizador fue registrada bajo patente por los inventores de la presente y publicada en las revistas (Registro de Patentes de Corea Núm. 10-0853358; J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 8082-8083; Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 7306-7309). Además, los inventores de la presente desvelaron una reacción de copolimerización de dióxido/epóxido de carbono usando el catalizador en presencia del agente de transferencia de cadena, pero fue usado un compuesto de alcohol orgánico o un compuesto carboxílico como agente de transferencia de cadena. La reacción de uso del compuesto de fósforo de la Fórmula Química 5 proporcionado por la presente invención como el regulador de peso molecular no ha sido informada. Como tal, la presente invención está caracterizada porque incluye un compuesto de fósforo, impartiendo así una propiedad retardante de la llama.

15 Preferentemente, como catalizador, puede ser usado un complejo de la Fórmula Química 1 en el que M representa cobalto trivalente; A representa un átomo de oxígeno; Q representa trans-1,2-ciclohexileno, fenileno o etileno; R¹ y R² representan el mismo o diferente alquilo (C1-C20) primario; cada uno de R³ a R¹⁰ representa independientemente hidrógeno o -[YR⁵¹_{3-a}{(CR⁵²R⁵³)_bN⁺R⁵⁴R⁵⁵R⁵⁶}]_a]; Y representa C o Si; cada uno de R⁵¹, R⁵², R⁵³, R⁵⁴, R⁵⁵ y R⁵⁶ representa independientemente hidrógeno; halógeno; alquilo (C1-C20); alquilo (C1-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; alquilo (C2-C20); alquilo (C2-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; alquilo (C1-C20) arilo (C6-C20); alquilo (C1-C20) arilo (C6-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; arilo (C6-C20) alquilo (C1-C20); arilo (C6-C20) alquilo (C1-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; alcoxi (C1-C20); ariloxi (C6-C30); formilo; alquicarbonilo (C1-C20); arilcarbonilo (C6-C20); o un radical metaloide de metal del grupo 14 sustituido con alquilo (C1-C20) o arilo (C6-C20), y dos de R⁵⁴, R⁵⁵ y R⁵⁶ pueden unirse entre sí para formar un anillo; a representa un número entero de 1 a 3, b representa un número entero de 1 a 20; y n representa un número entero de 4 o más, que es obtenido al sumar 1 al número total de sales de amonio cuaternario contenidas en R³ a R¹⁰, a condición de que, al menos tres de R³ a R¹⁰ representen -[YR⁵¹_{3-a}{(CR⁵²R⁵³)_bN⁺R⁵⁴R⁵⁵R⁵⁶}]_a cuando a representa 1, al menos dos de R³ a R¹⁰ representan -[YR⁵¹_{3-a}{(CR⁵²R⁵³)_bN⁺R⁵⁴R⁵⁵R⁵⁶}]_a cuando a representa 2, y al menos uno de R³ a R¹⁰ representa -[YR⁵¹_{3-a}{(CR⁵²R⁵³)_bN⁺R⁵⁴R⁵⁵R⁵⁶}]_a cuando a representa 3.

Ha sido identificado que, cuando cada uno de R¹ y R² representa un alquilo primario y el número de sales de amonio cuaternario contenidas en el compuesto es de 3 o más en la Fórmula Química 1, en la reacción de polimerización es formado un complejo de coordinación peculiar en el que el nitrógeno de una imina de la Fórmula Química 1 no está coordinado, y por lo tanto muestra particularmente una alta actividad en la copolimerización del dióxido y epóxido de carbono. (Inorg. Chem. 2009, 48, 10455-10465; Bulletin of Korean Chemical Society 2010, 31(4), 829-834; Dalton Transaction, 2010, 39(10), 2622-2630; Solicitud de Patente de Corea Núm. 10-2008-0074435 (2008. 07. 30)). Sin embargo, no ha sido desvelada la copolimerización de dióxido y epóxido de carbono realizada mediante el uso de este tipo de catalizador y la introducción del compuesto de la Fórmula Química 5 como agente de transferencia de cadena.

Más preferentemente, un compuesto de la Fórmula Química 6 puede ser usado como catalizador:

[Fórmula Química 6]



45 En la Fórmula Química 6, cada uno de R⁶¹ y R⁶² representa independientemente metilo o etilo; cada X⁻ representa

independientemente anión nitrato o acetato; el nitrógeno de imina puede estar coordinado con cobalto o puede estar descoordinado de cobalto, y los aniones respectivos pueden estar coordinados con cobalto.

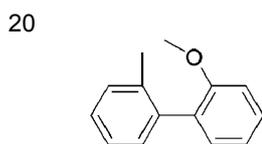
5 El complejo de la Fórmula Química 6 anterior es un compuesto muy deseable que puede ser aplicado en la comercialización como un catalizador que puede ser fácilmente sintetizado en grandes cantidades, y ha sido desvelado por los inventores de la presente (Macromolecules 2010, 43, 7398-7401; Bull. Korean Chem. Soc.2009, 30, 745-748). Sin embargo, no ha sido desvelada la copolimerización de dióxido y epóxido de carbono realizada mediante el uso de este catalizador y la introducción del compuesto de la Fórmula Química 5 como agente de transferencia de cadena.

Como alternativa, como el agente de transferencia de cadena, puede ser usado un compuesto de la Fórmula Química 5 en la que E representa O; e y representa O.

10 Como alternativa, como el agente de transferencia de cadena, puede ser usado un compuesto de la Fórmula Química 5 en la que E representa O; y representa 1; y G representa alquilo (C1-C60), alcoxi (C1-C60), arilo (C6-C60), ariloxi (C6-C60), alquilo (C1-C60) sustituido con carboxilo, alcoxi (C1-C60) sustituido con carboxilo, alquilo (C1-C60) sustituido con hidroxilo, o alcoxi (C1-C60) sustituido con hidroxilo.

15 Como alternativa, como el agente de transferencia de cadena, puede ser usado un compuesto de la Fórmula Química 5 en la que E representa O; y representa 1; y G representa fenilo.

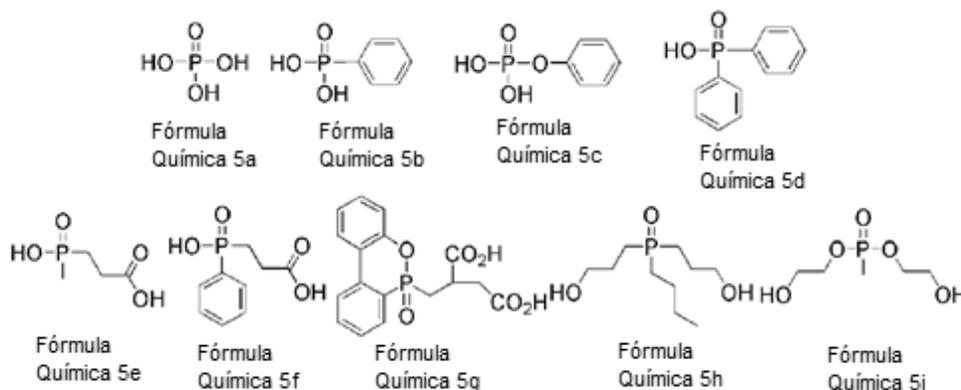
Como alternativa, como el agente de transferencia de cadena, puede ser usado un compuesto de la Fórmula Química 5 en la que E representa O; y representa 2; y G representa alquilo (C1-C60), alcoxi (C1-C60), arilo (C6-C60), ariloxi (C6-C60), alquilo (C1-C60) sustituido con carboxilo, alcoxi (C1-C60) sustituido con carboxilo, alquilo (C1-C60) sustituido con hidroxil, o alcoxi (C1-C60) sustituido con hidroxilo, y puede estar unido a una G contigua vía



para formar un anillo fusionado.

25 Como alternativa, como el agente de transferencia de cadena, puede ser usado un compuesto de la Fórmula Química 5 en la que E representa O; y representa 2; y G representa fenilo.

30 Los ejemplos específicos del compuesto de la Fórmula Química 5 usado como agente de transferencia de cadena en la presente invención pueden incluir compuestos representados por la Fórmula Química 5a a la Fórmula Química 5i a continuación, pero no están limitados a estos. Los compuestos de la Fórmula Química 5a a la Fórmula Química 5d a continuación son reactivos disponibles en el mercado, y los compuestos de la Fórmula Química 5e a la Fórmula Química 5i son desarrollados como agentes retardadores de llama para una resina de poliéster o policarbonato (Fire Retardancy of Polymeric Materials, 2nd edition, edited by Charles A. Wilkie and Alexander B. Morgan, p 107-123).



35 En el procedimiento de preparación de la presente invención, los ejemplos específicos del compuesto epoxidico pueden incluir óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de buteno, óxido de penteno, óxido de hexeno, óxido de octeno, óxido de deceno, óxido de dodeceno y óxido de tetradeceno, óxido de hexadeceno, óxido de octadeceno, monóxido de butadieno, 1,2-epóxido-7-octeno, epifluorohidrina, epiclorhidrina, epibromohidrina, éter isopropílico glicidílico, éter butil glicidílico, éter t-butil glicidílico, éter 2-etilhexiglicidílico, éter alílico glicidílico, óxido de ciclopenteno, óxido de ciclohexeno, óxido de cicloocteno, óxido de ciclodeceno, óxido de alfa-pineno, 2,3-epóxido de

norborno, óxido de limoneno, dieldrina, 2,3-epoxipropilbenceno, óxido de estireno, óxido de fenilpropileno, óxido de estilbena, óxido de clorostilbena, óxido de diclorostilbena, 1,2-epoxi-3-fenoxipropano, oxirano de benciloximetilo, éter glicídico de metilfenilo, éter de clorofenilo-2,3-epoxipropilo, éter epoxipropílico de metoxifenilo, éter glicídico de bifenilo, éter glicídico de naftilo y similares.

5 El compuesto epoxídico puede ser usado en la polimerización usando un disolvente orgánico como medio de reacción. Como el solvente orgánico, puede haber sido usado uno solo o una combinación de dos o más, de hidrocarburos alifáticos, tal como, pentano, octano, decano, ciclohexano, y similares; hidrocarburos aromáticos, como, benceno, tolueno, xileno, y similares; e hidrocarburos halogenados, tal como clorometano, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, 1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetano, cloruro de etilo, tricloroetano, 1-cloropropano, 2-
10 cloropropano, 1-clorobutano, 2-clorobutano, 1-cloro-2-metilpropano, clorobenceno, bromobenceno y similares. Preferentemente, puede ser llevada a cabo la polimerización a granel usando un monómero propio como disolvente.

Una proporción molar del compuesto epoxídico al catalizador, es decir, una proporción molar de compuesto epoxídico : catalizador puede ser de 1.000 a 1.000.000, y preferentemente, de 50.000 a 200.000. En la reacción de copolimerización, la presión del dióxido de carbono puede oscilar desde la presión normal hasta 10,13 MPa, y preferentemente, desde 0,51 MPa hasta 3,04 MPa. En la reacción de copolimerización, la temperatura de
15 polimerización puede oscilar de 20°C a 120°C, y preferentemente, de 50°C a 90°C.

Como el procedimiento de polimerización para poli(carbonato de alquileo) puede ser empleado un procedimiento de polimerización de tipo discontinuo, un procedimiento de polimerización de tipo semilíquido o un procedimiento de polimerización de tipo continuo. En el caso en que sea empleado el procedimiento de polimerización de tipo discontinuo o semilíquido, el tiempo de reacción puede ser de 0,5 a 24 horas, y preferentemente de 0,5 a 4 horas. En un caso en que sea empleado el procedimiento de polimerización de tipo continuo, el tiempo de retención del catalizador también puede ser de 0,5 a 4 horas, preferentemente.

En otro aspecto general, un procedimiento de preparación de poli(carbonato de alquileo), incluye: preparar el poli(carbonato de alquileo); y poner en contacto una solución que contiene el copolímero preparado y el catalizador disuelto en este con un material inorgánico de fase sólida, un material polimérico de fase sólida, o una de sus mezclas, para formar un complejo del material inorgánico de fase sólida o el material polimérico y el catalizador, y así separar el copolímero preparado y el catalizador.

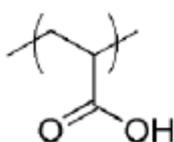
Un procedimiento de uso del mismo catalizador para realizar la copolimerización de dióxido/epóxido de carbono y luego separar el catalizador del mismo fue desvelado previamente por los inventores de la presente (Solicitud de patente de Corea Núm. 10-2008-0015454; Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 7306-7309). Sin embargo, no ha sido desvelado un procedimiento para introducir el compuesto de la Fórmula Química 5 como agente de transferencia de cadena para realizar la copolimerización, y luego separar el catalizador del mismo.

El material inorgánico de fase sólida puede ser sílice o alúmina modificada en superficie o no modificada en superficie, y el material polimérico de fase sólida puede ser un material polimérico con un grupo funcional para permitir una reacción de desprotonación por un anión alcoxi. Además, el grupo funcional para permitir una reacción de desprotonación por un anión alcoxi puede ser un grupo de ácido sulfónico, un grupo de ácido carboxílico, un grupo de fenol o un grupo de alcohol.

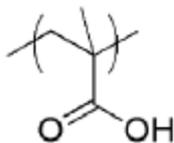
Los ejemplos específicos de material inorgánico en fase sólida compuestos principalmente por silicio o aluminio con un sitio de ácido Bronsted, que pueden proporcionar un protón a un anión alcoxi o un anión carbonatado, pueden incluir sílice, alúmina, aluminosilicato (zeolita), aluminofosfato, silicato de titanio, arcilla y similares. Preferentemente, el material inorgánico de la fase sólida es una sílice o una alúmina de modificada en superficie o no modificada en superficie.

El material polimérico está preferentemente reticulado para tener un peso molecular promedio de 500 a 10.000.000. Sin embargo, cualquier material polimérico que no se disuelva en una solución que incluya un copolímero y un catalizador puede ser usado aunque el material polimérico no esté reticulado. Los ejemplos específicos adicionales del material polimérico que tiene un grupo funcional para permitir una reacción de desprotonación por un anión alcoxi pueden incluir un copolímero que incluya monómeros de, por ejemplo, la Fórmula Química A a la Fórmula Química E, en la cadena de polímeros, o un homopolímero constituido sólo por uno de estos monómeros. El material polimérico que actúa como este soporte puede no estar reticulado mientras el material polimérico no se disuelva en la solución descrita anteriormente, pero preferentemente, el material polimérico se reticula adecuadamente para disminuir su solubilidad.

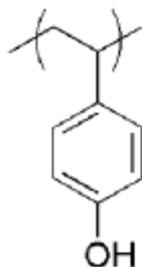
[Fórmula Química A]



[Fórmula Química B]

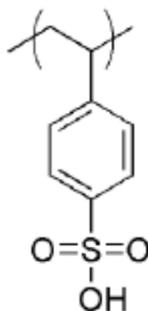


[Fórmula Química C]

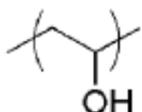


5

[Fórmula Química D]

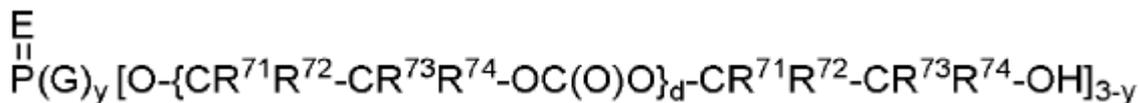


[Fórmula Química E]



10 En otro aspecto general, es proporcionado poli(carbonato de alquileno) representado por la Fórmula Química 7 a continuación.

[Fórmula Química 7]



En la Fórmula Química 7,

15 E representa O o S; G representa alquilo (C1-C60), alcoxi (C1-C60), arilo (C6-C60) o ariloxi (C6-C60); y representa un número entero de 0 a 2; las respectivas G pueden ser iguales o diferentes entre sí cuando y representa 2; cada uno de R⁷¹ a R⁷⁴ representa independientemente hidrógeno; alquilo (C1-C10) sustituido o no sustituido con un átomo de halógeno o alcoxi (C1-C20); arilo (C6-C12) sustituido o no sustituido con un átomo de halógeno o alcoxi (C1-C20), y R⁷¹ a R⁷⁴ pueden unirse para formar un anillo;

un valor de multiplicar d por (3-y) es un número entero de 1 a 2.000.

El número máximo de recambio (TON) que puede alcanzar el catalizador usado en la presente invención es aproximadamente de 30.000. La cadena de polímeros crece uniformemente a partir de X⁻ contenido en el catalizador y el grupo -OH contenido en el compuesto de la Fórmula Química 5



que es introducido como un agente de transferencia de cadena. El catalizador que tiene una estructura de Fórmula Química 6 tiene cinco X⁻, y por lo tanto, cuando se sigue el procedimiento de preparación de la presente invención que usa este, es obtenida una mezcla de una cadena de polímero que crece de los cinco X⁻ y una cadena de polímero que crece del grupo -OH de la Fórmula Química 5 (véase, Esquema 1 con anterioridad). Si el número de grupos funcionales -OH, que están contenidos en el compuesto de la Fórmula Química 5 introducido como agente de transferencia de cadena, en comparación con el número de moléculas catalizadoras, es de 15 o más, la cantidad de la cadena polimérica que crece a partir del agente de transferencia de cadena introducido ocupa 75% o más de la cantidad de los polímeros totales. Por esta razón, el valor de d está limitado a 1.500 o menos en la Fórmula Química 7. Dado que el valor mínimo de TON y la cantidad máxima del agente de transferencia de cadena introducido no están limitados, el valor de d no está limitado. El valor de d puede ser medido mediante análisis espectral de RMN en el caso de un peso molecular suficientemente pequeño, y puede ser medido mediante el uso de GPC a través de la calibración universal en el caso de un peso molecular grande.

La distribución del peso molecular del polímero obtenido mediante la presente invención es significativamente estrecha (Mw/Mn < 1,2) cuando la reacción de polimerización es llevada a cabo usando un reactor de tipo discontinuo. Sin embargo, la distribución del peso molecular puede ser ampliada de acuerdo con la distribución del tiempo de retención del catalizador cuando es usado un reactor de tipo continuo y, por lo tanto, no está limitada al valor obtenido por el reactor de tipo discontinuo.

Un polímero de poli(carbonato de alquileo) de bajo peso molecular preparado mediante la presente invención puede ser usado para un material de revestimiento, un agente adhesivo, al que se le ha conferido una propiedad retardante de la llama, o puede ser mezclado con otros polímeros para conferirle una propiedad retardante de la llama. También, el grupo -OH en el grupo terminal, el cual está contenido en este polímero, puede ser usado para preparar poliuretano con propiedad retardante de la llama impartida.

Más específicamente, es proporcionado poli(carbonato de alquileo) de la Fórmula Química 7 en la que E representa O; y representa 0; cada uno de R⁷¹ a R⁷⁴ representa independientemente hidrógeno o metilo, y que es obtenido mediante la copolimerización de dióxido de carbono/óxido de etileno o dióxido de carbono/óxido de propileno usando ácido fosfórico como el agente de transferencia de cadena. La cadena de polímeros obtenida en este caso tiene forma de estrella con tres ramas y tiene un grupo -OH en su grupo terminal, por lo que puede ser usado en la preparación de poliuretano y causar una reacción de reticulación.

Alternativa y específicamente, es proporcionado poli(carbonato de alquileo) de la Fórmula Química 7 en la que E representa O; y representa 1; G representa alquilo (C1-C60), alcoxi (C1-C60), arilo (C6-C60), o ariloxi (C6-C60); cada uno de R⁷¹ a R⁷⁴ representa independientemente hidrógeno o metilo; y d representa un número entero de 1 a 1.500, y que es obtenido mediante la copolimerización de dióxido de carbono/óxido de etileno o dióxido de carbono/óxido de propileno usando ácido fosfónico que tiene dos grupos hidroxilo como el agente de transferencia de cadena. La cadena de polímeros obtenida en este caso tiene una forma lineal y tiene un grupo -OH en su grupo terminal, y por lo tanto puede ser usada en la preparación de poliuretano.

En una realización de la presente invención, el ácido fenilfosfónico, que puede estar disponible comercialmente a bajo costo y en grandes cantidades, fue usado como agente de transferencia de cadena.

Alternativa y específicamente, es proporcionado poli(carbonato de alquileo) de la Fórmula Química 7 en la que E representa O; y representa 2; G representa alquilo (C1-C60), alcoxi (C1-C60), arilo (C6-C60), o ariloxi (C6-C60); y cada uno de R⁷¹ a R⁷⁴ representa independientemente hidrógeno o metilo, y que es obtenido por copolimerización de dióxido de carbono/óxido de etileno o dióxido de carbono/óxido de propileno usando ácido fosfónico que tiene un grupo hidroxilo como el agente de transferencia de cadena. La cadena de polímeros obtenida en este caso tiene una forma lineal y tiene el grupo -OH en un solo grupo terminal. En este caso, como es posible aumentar el contenido de fósforo en esta, esta cadena de polímeros es útil para impartir la propiedad de aislamiento a otras resinas cuando es mezclada con las resinas.

En una realización de la presente invención, el ácido difenilfosfónico, que puede estar disponible comercialmente a bajo costo y en grandes cantidades, fue usado como agente de transferencia de cadena.

Efectos ventajosos de la invención

Como ha sido señalado anteriormente, el compuesto que contiene un fósforo e incluye un grupo hidroxilo, como un agente de transferencia de cadena, es introducido en la reacción de copolimerización de dióxido y epóxido de carbono, y así puede ser fabricado poli(carbonato de alquileno) con un peso molecular controlado con precisión y una forma de cadena de polímeros. Dado que el polímero fabricado tiene una propiedad retardante de la llama al incluir un grupo de fosfato o fosfonato en la cadena del polímero, el polímero mismo puede ser usado como agente adhesivo ignífugo o agente de revestimiento, y también, dado que el polímero tiene un grupo hidroxilo en el grupo terminal del mismo, el polímero puede ser útil en la preparación de poliuretano teniendo una propiedad retardante de la llama impartida. También, el polímero puede ser usado para impartir la propiedad retardante de la llama a otros polímeros cuando es mezclado con otros polímeros.

Breve descripción de los dibujos

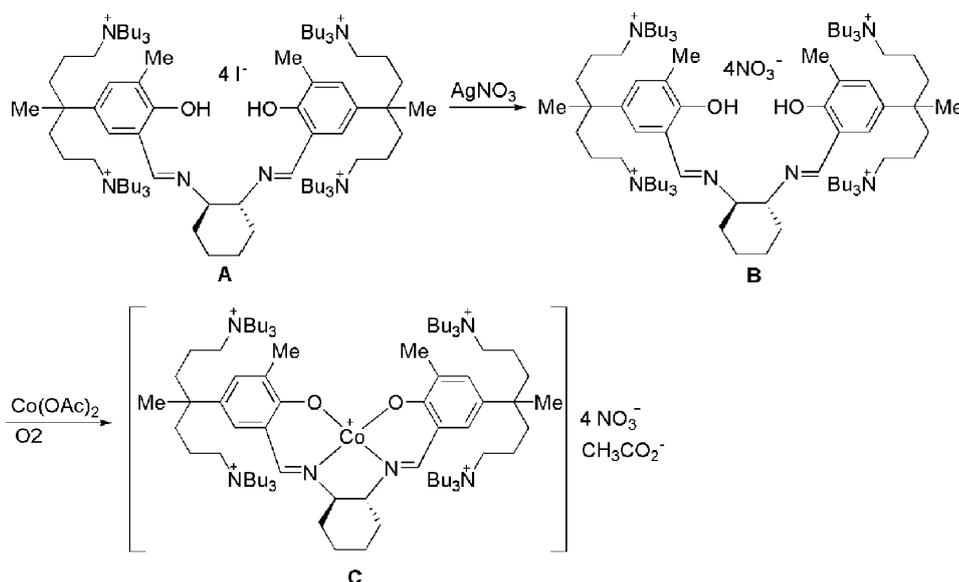
La FIG. 1 muestra curvas GPC de polímeros preparados introduciendo ácido fosfórico como un agente de transferencia de cadena. Esta muestra que el peso molecular es controlado con precisión de acuerdo con la cantidad de ácido fosfórico introducido.

Modo para la invención

Los efectos de la presente invención serán descritos en detalle con referencia a los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos. Sin embargo, los ejemplos siguientes son sólo para ilustrar la presente invención, y no pretenden limitar el alcance de la presente invención.

Ejemplo de preparación 1 - Síntesis de catalizador

El catalizador usado en la presente invención fue preparado como se muestra a continuación. El Compuesto **A**, que es un material de partida, fue sintetizado de acuerdo con un procedimiento conocido (Bull. Korean Chem. Soc. 2009, 30, 745-748).

**Síntesis del compuesto B**

El Compuesto **A** (100 mg, 0,054 mmol) y AgNO_3 (37,3 mg, 0,219 mmol) fueron disueltos en etanol (3 ml), seguido de una agitación durante la noche. La mezcla resultante fue filtrada sobre celite, para eliminar el AgI generado. Los disolventes fueron eliminados a presión reducida, obteniéndose así un polvo sólido amarillo como Compuesto **B** (0,80 g, 94%).

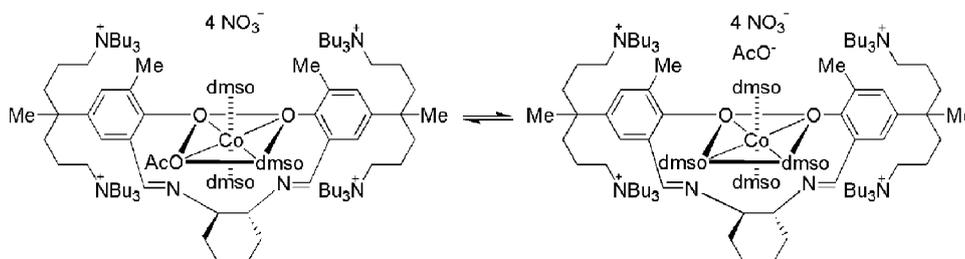
^1H RMN (CDCl_3): δ 3,51 (s, 2H, OH), 8,48 (s, 2H, CH=N), 7,15 (s, 4H, m-H), 3,44 (br, 2H, ciclohexil-CH), 3,19 (br, 32H, NCH_2), 2,24 (s, 6H, CH_3), 1,57-1,52 (br, 4H, ciclohexil- CH_2), 1,43-1,26 (br, 74H), 0,90-0,70 (br, 36H, CH_3) ppm.

Síntesis del compuesto C

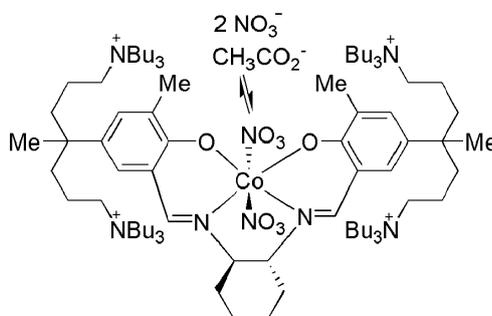
El Compuesto **B** (95mg, 0,061mmol) y Co(OAc)_2 (10,7mg, 0,061 mmol) fueron disueltos en cloruro de metileno (3 ml). El material resultante fue agitado a temperatura ambiente durante 3 horas bajo oxígeno, y luego fue eliminado el disolvente a presión reducida, obteniéndose así un polvo sólido marrón como Compuesto **C** (85mg, 83%).

¹H RMN (DMSO-d₆, 38°C): Conjunto de señales mayor, δ 7,83 (s, 2H, CH=N) 7,27 (br s, 2H, m-H), 7,22, 7,19 (brs, 2H, m-H), 3,88 (br, 1H, ciclohexil-CH), 3,55 (br, 1H, ciclohexil-CH), 3,30-2,90 (br, 32H, NCH₂), 2,58 (s, 3H, CH₃), 2,55 (s, 3H, CH₃), 2,10-1,80 (br, 4H, ciclohexil-CH₂), 1,70-1,15 (br m, 74H), 1,0-0,80 (br, 36H, CH₃) ppm; Conjunto de señales menor, 7,65 (s, 2H, CH=N) 7,45 (s, 2H, m-H), 7,35 (s, 2H, m-H), 3,60 (br, 2H, ciclohexil-CH), 3,30-2,90 (br, 32H, NCH₂), 2,66 (s, 6H, CH₃), 2,10-1,80 (br, 4H, ciclohexil-CH₂), 1,70-1,15 (br m, 74H), 1,0-0,80 (br, 36H, CH₃) ppm, ¹H RMN (CD₂Cl₂): δ 7,65 (br, 2H, CH=N) 7,34 (br, 2H, m-H), 7,16 (br, 2H, m-H), 3,40-2,00 (br, 32H, NCH₂), 2,93 (br s, 6H, CH₃), 2,10-1,80 (br m, 4H, ciclohexil-CH₂), 1,70-1,15 (br m, 74H), 1,1-0,80 (br, 36H, CH₃) ppm.

Fueron observadas señales de dos conjuntos en una proporción de 6:4 en el espectro de ¹H RMN en DMSO-d₆. El conjunto de señales mayor muestra que dos fenoxi de la unidad Salen son diferentes, y el conjunto de señales menor muestra que dos fenoxi son idénticos. Puede ser considerado que el Compuesto C está en un estado de equilibrio como es descrito a continuación en un disolvente DMSO. Ha sido demostrado que el caso en que un sustituyente que tiene un pequeño obstáculo estérico tal como metilo se encuentra en una orto-posición de dos fenoxi de la unidad Salen da lugar a una estructura en la que el nitrógeno de imina no está coordinado, en un disolvente polar tal como DMSO (Inorg. Chem. 2009, 48, 10455-10465). Ha sido observado un único conjunto de señales, generalmente amplias, en cloruro de metileno, que es un disolvente no polar. Teniendo en cuenta la débil coordinación del anión NO₃⁻, existe una estructura esperada en la que el nitrógeno de imina está coordinado y el anión nitrato y el anión acetato están coordinados y descoordinados de forma intercambiable en dos planos de coordinación axial, como es mostrado en la siguiente estructura.



Estructura esperada del compuesto C en DMSO



Estructura esperada del compuesto C en CH₂Cl₂

Ejemplo 1 - Copolimerización de dióxido de carbono/óxido de propileno usando ácido fosfórico como agente de transferencia de cadena y separación de catalizador

Reacción de copolimerización

El Compuesto C (3,0 mg, monómero/catalizador = 100.000) preparado en el Ejemplo de Preparación 1 y óxido de propileno (10,0 g, 172 mmol) fueron colocados en un reactor de bomba de 50 ml, y fue añadido ácido fosfórico en una cantidad de 33, 67, 100, 133, o 167 veces por mol del catalizador, como es sintetizado en la Tabla 1 a continuación, y después fue ensamblado el reactor. Fue aplicada al reactor una presión de dióxido de carbono de 2,5 MPa y luego fue sumergido el reactor en un baño de aceite cuya temperatura es controlada previamente hasta 73°C, seguido de agitación. Después de 60 minutos, la temperatura interna del reactor alcanzó 70°C, y a partir de ese momento fue observado que la presión del reactor disminuía. La reacción de polimerización fue llevada a cabo durante 1 hora (Entrada Núm. 1~ Núm. 5), 1 hora y 30 minutos (Entrada Núm. 6) o 2 horas (Entrada Núm. 7) a partir del momento en que la temperatura interna del reactor alcanzó 70°C y fue iniciada así la reacción. Fue sumergido el reactor en un baño de enfriamiento y fue refrigerado, y luego fue eliminado el gas de dióxido de carbono, terminando así la reacción. Fue obtenida una solución viscosa de color amarillo claro.

Separación del catalizador

Fueron añadidos 10 g de óxido de propileno a la solución viscosa obtenida, reduciendo así la viscosidad de la solución. Luego la solución resultante fue pasada a través de un gel de sílice (400 mg, fabricado por Merck, 0,040-0,063 mm de tamaño de partícula (malla 230~400), obteniendo así una solución incolora. Los monómeros fueron eliminados mediante descompresión al vacío. En algunos casos, fue generado entre 1 y 10% de un subproducto de carbonato de propileno. El subproducto de carbonato de propileno generado fue eliminado almacenando la muestra en un horno de vacío a 150°C durante la noche. Los resultados de la copolimerización son mostrados en la Tabla 1 a continuación. La FIG. 1 muestra el cambio en el peso molecular de acuerdo con la cantidad de ácido fosfórico introducido y el tiempo de polimerización, y la estrecha distribución del peso molecular del polímero obtenido. Los números sobre las respectivas curvas designan los números de entrada en la Tabla 1.

10 **Tabla 1**

[Tabla 1]

Resultados de la copolimerización de dióxido de carbono/óxido de propileno usando ácido fosfórico como agente de transferencia de cadena						
Núm. de entrada	Ácido fosfórico (Equivalente/Co)	Peso molecular medido (Mn) ^a	Distribución del peso molecular (Mw/Mn)	TON ^b	Temperatura de transición vítrea (Tg)(°C)	Propiedad inflamable
1	33	56500	1,05	16300	40	○
2	67	46500	1,04	15300	39	○
3	100	21300	1,03	12600	33	X
4	133	15600	1,05	10200	29	X
5	167	11600	1,03	10800	30	X
6	167	19000	1,03	18600	29	X
7	167	19700	1,03	20000	31	X

^a peso molecular medido usando un estándar de poliestireno a través de GPC. ^b número de recambio calculado midiendo la masa del polímero obtenido después de eliminar el subproducto de carbonato de propileno.

15 Puede ser observado en la tabla 1 anterior que el peso molecular del polímero es controlado con precisión dependiendo de la cantidad de ácido fosfórico introducido. Además, como es mostrado en la Tabla 1 y en la FIG. 1, la distribución del peso molecular (Mw/Mn) del polímero obtenido es de aproximadamente 1,05, lo que se considera considerablemente estrecho. La cadena de polímeros comienza a crecer a partir de cuatro aniones de nitrato y un anión de acetato contenidos en el catalizador C. Una vez que los aniones de nitrato y el anión de acetato empiezan a crecer, se convierten en aniones alcoxi o carbonato, y estos aniones son combinados con protones de ácido fosfórico introducidos como un agente de transferencia de cadena, mediante una reacción ácido-base. Cuando los aniones son neutralizados al ser combinados con los protones, el crecimiento de la cadena polimérica se detiene. Por otra parte, el crecimiento de la cadena se produce a partir del anión carboxilo del ácido fosfórico en el que se produce la reacción de desprotonación. La reacción ácido-base por migración de protones es considerablemente rápida, y la cadena polimérica crece completa y uniformemente a partir de los aniones nitrato o acetato incluidos en el catalizador inicial y también a partir del grupo carboxilo contenido en el ácido fosfórico introducido como un agente de transferencia de cadena. En consecuencia, la cadena de polímeros obtenida por la reacción de polimerización es una mezcla de una cadena de polímeros que crece a partir de aniones nitrato o acetato y una cadena de polímeros que crece a partir de ácido fosfórico. La cadena de polímeros que crece a partir del ácido fosfórico crece en ambas direcciones. La cadena de polímero que crece a partir de aniones nitrato o acetato crece en una dirección, y su longitud es la mitad de la longitud de la cadena de polímero que crece a partir del ácido fosfórico. Con referencia a la FIG. 1, el número de cadenas de polímero (33~167) crecidas a partir del ácido fosfórico en tres direcciones es notablemente mayor que el número de cadenas de polímero (5) crecidas a partir de aniones nitrato o acetato, y por lo tanto, la cantidad de cadenas de polímero crecidas a partir de aniones nitrato o acetato es desconocida. Por lo tanto, su curva GPC es considerada casi monomodal y su distribución del peso molecular (Mw/Mn) es muy pequeña, de aproximadamente 1,05.

- El grupo terminal de la cadena crecida usando el catalizador de la presente está en un tipo de anión carbonato o alcoxi, o ácido carbónico o alcohol con un protón del mismo. Cuando el polímero, después de la reacción de polimerización, es pasado a través de sílice, todos los aniones carbonato o alcoxi son combinados con los protones y cambiados a ácido carbónico o alcohol. En una atmósfera en la que ha sido eliminado el dióxido de carbono, el ácido carbónico libera dióxido de carbono para formar alcohol. En otras palabras, en el grupo terminal de la cadena de polímeros obtenida al eliminar el catalizador que pasa a través de la sílice después de la polimerización, la cadena que crece del agente de transferencia de cadena se convierte en una cadena de tipo diol, de la cual ambos grupos terminales son alcohol, y la cadena que crece de los aniones nitrato o acetato contenidos en el catalizador se convierte en una cadena de tipo monool, de la cual un lado termina en NO_3^- o CH_3CO_2^- y el otro lado termina en un grupo de alcohol.
- 5
- 10 A medida que aumenta la cantidad de ácido fosfórico introducido, es obtenido un polímero de bajo peso molecular. Además, en el caso de que la cantidad de ácido fosfórico sea mucho mayor que el número de aniones nitrato o acetato incluidos en el catalizador, todos los polímeros tienen una distribución de peso molecular estrecha. Por lo tanto, puede ser observado a partir de este hecho que la cadena de polímeros crece a partir de todo el ácido fosfórico introducido.
- 15 Además, puede ser observado que la propiedad retardante de la llama se imparte al polímero dependiendo de la cantidad de ácido fosfórico usado como el agente de transferencia de cadena. Como es observado en la Tabla 1, en el caso de usar ácido fosfórico en un contenido de 100 veces (2400 ppm) o más por mol del catalizador, el polímero no fue quemado al momento de la ignición. La razón es que, como la cadena de polímeros crece a partir del ácido fosfórico, el fósforo del ácido fosfórico contenido en la cadena de polímeros actúa como un agente retardante de la llama, proporcionando así un efecto retardante de la misma.
- 20 **Ejemplo 2 - Copolimerización de dióxido de carbono/óxido de propileno usando ácido fenilfosfónico como agente de transferencia de cadena y separación de catalizador**
- 25 La reacción de polimerización fue llevada a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto porque fue usado ácido fenilfosfónico (que es un compuesto de la Fórmula 5b, en la que E representa O, G representa fenilo e y representa 1 en la Fórmula Química 5) como un agente de transferencia de cadena, en lugar del ácido fosfórico. La reacción de polimerización fue llevada a cabo durante 1 hora (Entradas Núm. 1-6 y 9), 1 hora y 30 minutos (Entrada Núm. 7) o 2 horas (Entrada Núm. 8) a partir del momento en que la temperatura interna del reactor alcanzó 70°C, y el catalizador fue separado por el mismo procedimiento. Los resultados de la copolimerización son mostrados en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2**[Tabla 2]**

Resultados de la copolimerización de dióxido de carbono/óxido de propileno usando ácido fenilfosfónico como agente de transferencia de cadena						
Núm. de entrada	Ácido fenilfosfónico (Equivalente/Co)	Peso molecular medido (Mn) ^a	Distribución del peso molecular (Mw/Mn)	TON ^b	Temperatura de transición vítrea (Tg)(°C)	Propiedad inflamable
1	100	27100	1,03	20000	39	○
2	150	18800	1,03	23000	32	○
3	200	11800	1,03	16000	30	X
4	300	8300	1,03	16100	29	X
5	400	6800	1,03	17100	24	X
6	500	3200	1,06	10200	23	X
7	500	5100	1,04	18100	21	X
8	500	6000	1,04	19700	31	X
9	600	3000	1,05	9000	23	X

^a peso molecular medido usando un estándar de poliestireno a través de GPC. ^b número de recambio calculado midiendo la masa del polímero obtenido después de eliminar el subproducto de carbonato de propileno.

5 Puede ser observado en la Tabla 2 que el peso molecular del polímero es controlado con precisión dependiendo de la cantidad de ácido fenilfosfónico introducido. Además, la distribución del peso molecular (Mw/Mn) del polímero obtenido es de aproximadamente 1,05, lo que se considera considerablemente estrecho.

10 Además, puede ser observado que la propiedad retardante de la llama se imparte al polímero dependiendo de la cantidad de ácido fenilfosfónico usado como el agente de transferencia de cadena. Como es observado en la Tabla 2, en el caso de usar ácido fenilfosfónico en un contenido de 200 veces (3800 ppm) por mol del catalizador, el polímero no se quemó en el momento de la ignición. La razón es que, como la cadena de polímeros crece a partir del ácido fenilfosfónico, el fósforo de ácido fenilfosfónico contenido en la cadena de polímeros actúa como agente retardante de la llama, proporcionando así un efecto retardante de la misma.

Ejemplo 3 - Copolimerización de dióxido de carbono/óxido de propileno usando ácido difenilfosfínico como agente de transferencia de cadena y separación de catalizador

15 La reacción de polimerización fue llevada a cabo de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que fue usado ácido difenilfosfínico (que es un compuesto de la Fórmula 5d, en la que E representa O, G representa fenilo e y representa 2 en la Fórmula Química 5) como un agente de transferencia de cadena, en lugar del ácido fosfórico. La reacción de polimerización fue llevada a cabo durante 1 hora (Entrada Núm. 1~ Núm. 8, y Núm. 11), 1 hora y 30 min
20 (Entrada Núm. 9) o 2 horas (Entrada Núm. 10) a partir del momento en que la temperatura interna del reactor alcanzó 70°C, y el catalizador fue separado por el mismo procedimiento. Los resultados de la copolimerización son mostrados en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3**[Tabla 3]**

Resultados de la copolimerización de dióxido de carbono/óxido de propileno usando ácido difenilfosfínico como agente de transferencia de cadena						
Núm. de entrada	Ácido difenilfosfínico (Equivalente/Co)	Peso molecular medido (Mn) ^a	Distribución del peso molecular (Mw/Mn)	TON ^b	Temperatura de transición vítrea (Tg)(°C)	Propiedad inflamable
1	200	17000	1,03	21600	32	○
2	300	10800	1,03	23000	30	X
3	400	8800	1,03	20800	36	X
4	600	5400	1,04	20500	27	X
5	800	3200	1,05	16500	29	X
6	1000	2400	1,05	16000	29	X
7	1200	1200	1,05	10000	19	X
8	1400	1100	1,05	11600	17	X
9	1400	1400	1,05	18300	26	X
10	1400	1700	1,06	19000	26	X
11	1600	900	1,05	8000	14	X

^a peso molecular medido usando un estándar de poliestireno a través de GPC. ^b número de recambio calculado midiendo la masa del polímero obtenido después de eliminar el subproducto de carbonato de propileno.

5 Puede ser observado en la Tabla 3 que el peso molecular del polímero es controlado con precisión dependiendo de la cantidad de ácido difenilfosfínico introducido. Además, la distribución del peso molecular (Mw/Mn) del polímero obtenido es de aproximadamente 1,05, lo que se considera considerablemente estrecho.

10 Además, puede ser observado que la propiedad retardante de la llama se imparte al polímero dependiendo de la cantidad de ácido difenilfosfínico usado el como agente de transferencia de cadena. Como es observado en la Tabla 3, en el caso de usar ácido difenilfosfínico en un contenido de 300 veces (3800 ppm) por mol del catalizador, el polímero no se quemó en el momento de la ignición. La razón es que, como la cadena de polímeros crece a partir del ácido difenilfosfínico, el fósforo del ácido difenilfosfínico contenido en la cadena de polímeros actúa como agente retardante de la llama, proporcionando así un efecto retardante de la misma.

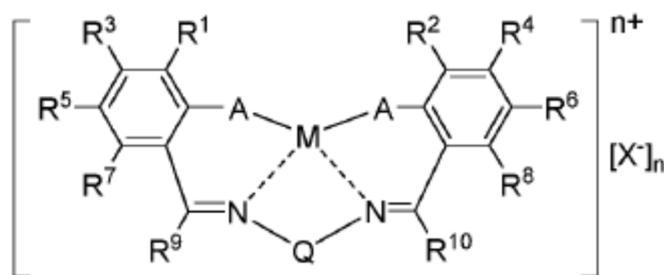
Aplicabilidad industrial

15 Como ha sido señalado anteriormente, el compuesto que contiene un fósforo e incluye un grupo hidroxilo, como un agente de transferencia de cadena, es introducido en la reacción de copolimerización de dióxido y epóxido de carbono, y así puede ser fabricado poli(carbonato de alquileno) con un peso molecular controlado con precisión y una forma de cadena de polímeros. Dado que el polímero fabricado tiene una propiedad retardante de la llama al incluir un grupo de fosfato o fosfonato en la cadena del polímero, el propio polímero puede ser usado como un agente adhesivo retardante de la llama o agente de revestimiento, y también, dado que el polímero tiene un grupo hidroxilo en su grupo terminal, el polímero puede ser útil en la preparación de poliuretano con una propiedad retardante de la llama impartida. 20 También, el polímero puede ser usado para impartir la propiedad retardante de la llama a otros polímeros cuando es mezclado con otros polímeros.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de poli(carbonato de alquileo), que comprende el uso de un complejo de la Fórmula Química 1 a continuación como un catalizador, en presencia de un compuesto de la Fórmula Química 5 a continuación, y la copolimerización alterna de dióxido de carbono y al menos un compuesto epoxídico seleccionado del grupo que consiste en alquilenóxido (C2-C20) sustituido o no sustituido con halógeno, alcoxi (C1-C20), ariloxi (C6-C20), o ar (C6-C20) alquil (C1-C20) (aralquil)oxi; cicloalquilenóxido (C4-C20) sustituido o no sustituido con halógeno, alcoxi (C1-C20), ariloxi (C6-C20) o ar (C6-C20) alquil (C1-C20) (aralquil)oxi; y estirenóxido (C8-C20) sustituido o no sustituido con halógeno, alcoxi (C1-C20), ariloxi (C6-C20), ar (C6-C20) alquil (C1-C20) (aralquil)oxi, o alquilo (C1-C20),

[Fórmula Química 1]



en el que, en la Fórmula Química 1,

M representa cobalto trivalente o cromo trivalente;

A representa un átomo de oxígeno o azufre;

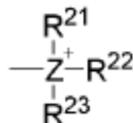
Q representa un diradical que une dos átomos de nitrógeno;

cada uno de R¹ a R¹⁰ representa independientemente hidrógeno; halógeno; alquilo (C1-C20); alquilo (C1-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; alqueno (C2-C20); alqueno (C2-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; alquilo (C1-C20) arilo (C6-C20); alquilo (C1-C20) arilo (C6-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; arilo (C6-C20) alquilo (C1-C20); arilo (C6-C20) alquilo (C1-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; alcoxi (C1-C20); ariloxi (C6-C30); formilo; alquicarbonilo (C1-C20); arilcarbonilo (C6-C20); o un radical metaloide de metal del grupo 14 sustituido con alquilo (C1-C20) o arilo (C6-C20);

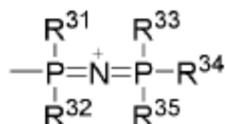
dos de R¹ a R¹⁰ pueden unirse entre sí para formar un anillo;

al menos uno de los hidrógenos incluidos en R¹ a R¹⁰ y Q está sustituido con un grupo catiónico seleccionado del grupo que consiste en la Fórmula Química a, Fórmula Química b y Fórmula Química c a continuación;

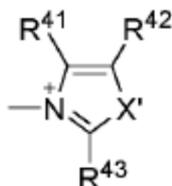
[Fórmula Química a]



[Fórmula Química b]



[Fórmula Química c]



5 cada X representa independientemente un ion haluro; HCO₃⁻; BF₄⁻; ClO₄⁻; NO₃⁻; PF₆⁻; anión ariloxi (C6-C20);
 anión ariloxi (C6-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de
 nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; anión alquilcarboxilo (C1-
 C20); anión alquilcarboxilo (C1-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno,
 10 átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; anión
 arilcarboxilo (C6-C20); anión arilcarboxilo (C6-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo
 de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo;
 anión alcoxi (C1-C20); anión alcoxi (C1-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de
 halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; anión
 15 alquilcarbonato (C1-C20); anión alquilcarbonato (C1-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de
 átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de
 fósforo; anión arilcarbonato (C6-C20); anión arilcarbonato (C6-C20) que contiene uno o más átomos
 seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de
 azufre y átomo de fósforo; anión alquilsulfonato (C1-C20); anión alquilsulfonato (C1-C20) que contiene uno o
 20 más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio,
 átomo de azufre y átomo de fósforo; anión alquilamido (C1-C20); anión alquilamido (C1-C20) que contiene
 uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de
 silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; anión arilamido (C6-C20); anión arilamido (C6-C20) que contiene
 uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de
 25 silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; o anión arilcarbamato (C6-C20); anión arilcarbamato (C6-C20)
 que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de
 oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo;

Z representa un átomo de nitrógeno o fósforo;

30 cada uno de R²¹, R²², R²³, R³¹, R³², R³³, R³⁴ y R³⁵ representa independientemente alquilo (C1-C20); alquilo
 (C1-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo
 de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; alqueno (C2-C20); alqueno (C2-C20) que
 contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno,
 átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; alquilo (C1-C20) arilo (C6-C20); alquilo (C1-C20) arilo
 (C6-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo
 de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; arilo (C6-C20) alquilo (C1-C20); arilo (C6-
 35 C20) alquilo (C1-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de
 nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; o un radical metaloide de
 metal del grupo 14 sustituido con alquilo (C1-C20) o arilo (C6-C20); y dos de R²¹, R²² y R²³, o dos de R³¹,
 R³², R³³, R³⁴ y R³⁵ pueden unirse entre sí para formar un anillo;

40 cada uno de R⁴¹, R⁴² y R⁴³ representa independientemente hidrógeno, alquilo (C1-C20); alquilo (C1-C20) que
 contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno,
 átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; alqueno (C2-C20); alqueno (C2-C20) que contiene
 uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de
 silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; alquilo (C1-C20) arilo (C6-C20); alquilo (C1-C20) arilo (C6-C20)
 45 que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno,
 átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; arilo (C6-C20) alquilo (C1-C20); arilo (C6-C20)
 alquilo (C1-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno,
 átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; o un radical metaloide de metal del
 grupo 14 sustituido con alquilo (C1-C20) o arilo (C6-C20); y dos de R⁴¹, R⁴² y R⁴³ pueden unirse entre sí para
 formar un anillo;

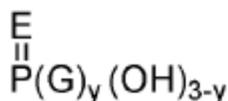
50 X' representa un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, o N-R (en este caso, R representa alquilo (C1-C20));

n representa un número entero obtenido al sumar 1 al número total de grupos catiónicos contenidos en R¹ a
 R¹⁰ y Q;

X' puede estar coordinado con M; y

un átomo de nitrógeno de imina puede estar coordinado con M o puede estar descoordinado de M,

[Fórmula Química 5]



5 en el que, en la Fórmula Química 5, E representa O o S;

G representa alquilo (C1-C60), alcoxi (C1-C60), arilo (C6-C60), ariloxi (C6-C60), alquilo (C1-C60) sustituido con carboxilo, alcoxi (C1-C60) sustituido con carboxilo, alquilo (C1-C60) sustituido con hidroxilo, o alcoxi (C1-C60) sustituido con hidroxilo;

y representa un número entero de 0 a 3,

10 cuando y representa un número entero de 2 o más, las G respectivas pueden ser iguales o diferentes entre sí, y pueden unirse mediante G contiguas y -O-L-[L representa alquilenos (C2-C60), alquilenos (C2-C60), o arileno (C6-C60)] para formar un anillo fusionado; y

15 cuando y representa 3, al menos una de las tres G representa alquilo (C1-C60) sustituido con carboxilo, alcoxi (C1-C60) sustituido con carboxilo, alquilo (C1-C60) sustituido con hidroxilo, o alcoxi (C1-C60) sustituido con hidroxilo.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que M representa cobalto trivalente; A representa un átomo de oxígeno; Q representa trans-1,2-ciclohexileno, fenileno o etileno; R¹ y R² representan el mismo o diferente alquilo (C1-C20) primario; cada uno de R³ a R¹⁰ representa independientemente hidrógeno o -[YR⁵¹_{3-a}{(CR⁵²R⁵³)_bN⁺R⁵⁴R⁵⁵R⁵⁶}_a]; Y representa C o Si; cada uno de R⁵¹, R⁵², R⁵³, R⁵⁴, R⁵⁵ y R⁵⁶ representa independientemente hidrógeno; halógeno; alquilo (C1-C20); alquilo (C1-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; alquilenos (C2-C20); alquilenos (C2-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; alquilo (C1-C20) arilo (C6-C20); alquilo (C1-C20) arilo (C6-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; arilo (C6-C20) alquilo (C1-C20); arilo (C6-C20) alquilo (C1-C20) que contiene uno o más átomos seleccionados de átomo de halógeno, átomo de nitrógeno, átomo de oxígeno, átomo de silicio, átomo de azufre y átomo de fósforo; alcoxi (C1-C20); ariloxi (C6-C30); formilo; alquilcarbonilo (C1-C20); arilcarbonilo (C6-C20); o un radical metaloide de metal del grupo 14 sustituido con alquilo (C1-C20) o arilo (C6-C20), y dos de R⁵⁴, R⁵⁵ y R⁵⁶ pueden unirse entre sí para formar un anillo; a representa un número entero de 1 a 3; b representa un número entero de 1 a 20; y n representa un número entero de 4 o más, que es obtenido al sumar 1 al número total de sales de amonio cuaternario contenidas en R³ a R¹⁰, a condición de que, al menos tres de R³ a R¹⁰ representen -[YR⁵¹_{3-a}{(CR⁵²R⁵³)_bN⁺R⁵⁴R⁵⁵R⁵⁶}_a] cuando a representa 1, al menos dos de R³ a R¹⁰ representen -[YR⁵¹_{3-a}{(CR⁵²R⁵³)_bN⁺R⁵⁴R⁵⁵R⁵⁶}_a] cuando a representa 2, y al menos uno de R³ a R¹⁰ represente -[YR⁵¹_{3-a}{(CR⁵²R⁵³)_bN⁺R⁵⁴R⁵⁵R⁵⁶}_a] cuando a representa 3.

35 3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que el catalizador se forma por el uso de un complejo de la Fórmula Química 6, a continuación,

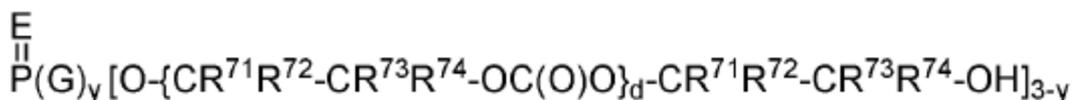
[Fórmula Química 6]



en el que, en la Fórmula Química 6, cada uno de R⁶¹ y R⁶² representa independientemente metilo o etilo; cada X representa independientemente anión nitrato o acetato; el nitrógeno de imina puede estar coordinado con cobalto o puede estar descoordinado de cobalto, y los aniones respectivos pueden estar coordinados con cobalto.

- 5 **4.** El procedimiento de la reivindicación 1, en el que en el compuesto de la Fórmula Química 5, E representa O; e y representa O.
- 5.** El procedimiento de la reivindicación 1, en el que en el compuesto de la Fórmula Química 5, E representa O; y representa 1; G representa alquilo (C1-C60), alcoxi (C1-C60), arilo (C6-C60), o ariloxi (C6-C60).
- 6.** El procedimiento de la reivindicación 5, en el que G representa fenilo.
- 10 **7.** El procedimiento de la reivindicación 1, en el que en el compuesto de la Fórmula Química 5, E representa O; y representa 2; y G representa alquilo (C1-C60), alcoxi (C1-C60), arilo (C6-C60), o ariloxi (C6-C60).
- 8.** El procedimiento de la reivindicación 7, en el que G representa fenilo.
- 9.** Un procedimiento de preparación de poli(carbonato de alquileno), que comprende:
- preparar poli(carbonato de alquileno) por el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8; y
- 15 poner en contacto una solución que contiene el copolímero preparado y el catalizador disuelto en este con un material inorgánico de fase sólida, un material polimérico de fase sólida, o una de sus mezclas, para formar un complejo del material inorgánico de fase sólida o el material polimérico y el catalizador, y así separar el copolímero preparado y el catalizador.
- 10.** El procedimiento de la reivindicación 9, en el que el material inorgánico en fase sólida es sílice o alúmina modificada en superficie o no modificada en superficie, y el material polimérico en fase sólida es un material polimérico que tiene un grupo funcional para permitir una reacción de desprotonación por un anión alcoxi.
- 20 **11.** El procedimiento de la reivindicación 10, en el que el grupo funcional para permitir una reacción de desprotonación por un anión alcoxi es un grupo de ácido sulfónico, un grupo de ácido carboxílico, un grupo de fenol o un grupo de alcohol.
- 25 **12.** El poli(carbonato de alquileno) representado por la Fórmula Química 7 a continuación:

[Fórmula Química 7]



en el que, en la Fórmula Química 7,

- 30 E representa O o S; G representa alquilo (C1-C60), alcoxi (C1-C60), arilo (C6-C60) o ariloxi (C6-C60); y representa un número entero de 0 a 2; las G respectivas pueden ser iguales o diferentes entre sí cuando y representa 2;
- 35 cada uno de R⁷¹ a R⁷⁴ representa independientemente hidrógeno; alquilo (C1-C10) sustituido o no sustituido con halógeno o alcoxi (C1-C20); arilo (C6-C12) sustituido o no sustituido con halógeno o alcoxi (C1-C20), y R⁷¹ a R⁷⁴ pueden unirse para formar un anillo; y
- d representa un número entero de 1 a 1500.
- 13.** El poli(carbonato de alquileno) de la reivindicación 12, en el que en el compuesto de la Fórmula Química 7, E representa O; y representa O; y cada uno de R⁷¹ a R⁷⁴ representa independientemente hidrógeno o metilo.
- 40 **14.** El poli(carbonato de alquileno) de la reivindicación 12, en el que en el compuesto de la Fórmula Química 7, E representa O; y representa 1; G representa alquilo (C1-C60), alcoxi (C1-C60), arilo (C6-C60) o ariloxi (C6-C60); y cada uno de R⁷¹ a R⁷⁴ representa independientemente hidrógeno o metilo.
- 15.** El poli(carbonato de alquileno) de la reivindicación 12, en el que en el compuesto de la Fórmula Química 7, E representa O; y representa 2; G representa alquilo (C1-C60), alcoxi (C1-C60), arilo (C6-C60) o ariloxi (C6-C60); y cada uno de R⁷¹ a R⁷⁴ representa independientemente hidrógeno o metilo.

[Fig. 1]

