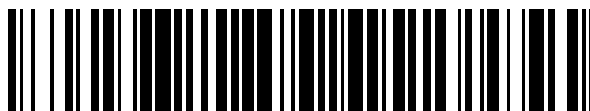


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 910**

51 Int. Cl.:
C08G 63/82 (2006.01)
C08G 63/664 (2006.01)
C08G 63/08 (2006.01)
C08G 69/16 (2006.01)
C08G 69/40 (2006.01)
C08G 69/44 (2006.01)
C09K 3/16 (2006.01)
D01F 6/82 (2006.01)
D01F 6/84 (2006.01)
D01F 6/86 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08762104 .1**
96 Fecha de presentación: **15.02.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2118168**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.11.2009**

54 Título: **Procedimiento de preparación de un copolímero de al menos un monómero cíclico**

30 Prioridad:
16.02.2007 FR 0701149

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.10.2012

73 Titular/es:
**ARKEMA FRANCE
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES
92700 COLOMBES, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE- CNRS**

72 Inventor/es:
**MAGNET, Stéphanie;
NAVARRO, Christophe;
GAZEAU-BUREAU, Stéphanie;
MARTIN-VACA, Blanca y
BOURISSOU, Didier**

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 388 910 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de un copolímero de al menos un monómero cíclico

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de copolímeros de al menos un monómero cíclico seleccionado entre lactonas, lactamas, lactidas o glicolidas, por apertura de ciclo usando un macrocebador que lleva una función hidroxilo o tiol.

Los copolímeros de lactonas, tales como ϵ -caprolactona, son polímeros que presentan un cierto interés industrial en diversos campos, debido particularmente a su biocompatibilidad, a sus propiedades físico-químicas y a su buena estabilidad térmica hasta temperaturas de al menos 200-250 °C.

10 Jérôme et al. en *Macromol*, 2002, 35, 1190-1195 han descrito particularmente un procedimiento de preparación de estos copolímeros. Este consiste en copolimerizar la δ -valerolactona con un macrocebador que es el poli(etilenglicol) o el monometoxipoli(etilenglicol), en presencia de ácido clorhídrico etéreo (HCl·Et₂O) en diclorometano a 0 °C. Este procedimiento utiliza una concentración de monómeros de 3 mol.l⁻¹, 3 equivalentes de ácido con respecto a las funciones hidroxilo del macrocebador, y los polímeros dibloques y tribloques obtenidos después de 2-3 h presentan pesos máximos M_n de 9.500 a 19.000 g/mol, con un índice de polidispersidad de 1,07 a 1,09.

15 Este procedimiento requiere emplear una cantidad de ácido, por otro lado corrosivo, relativamente elevada, que puede alterar los equipos utilizados.

Se han propuesto otros procedimientos de copolimerización catiónica de la ϵ -caprolactona, en los que interviene un ácido sulfónico como catalizador en lugar de ácido clorhídrico.

20 Tal procedimiento se ha descrito particularmente por Maigorzata Basko et al. en el *Journal of Polymer Science: Parte A: Polymer Chemistry*, Vol. 44, 7071-7081 (2006). Este consiste en hacer reaccionar la ϵ -caprolactona, y eventualmente la L,L-lactida, en presencia de alcohol isopropílico y de ácido trifluorometanosulfónico (tríflico), en el diclorometano a 35 °C. También pueden obtenerse copolímeros de caprolactona que tengan un peso molecular M_n que varíe de 4.780 a 5.900 g/mol y un índice de polidispersidad de 1,21 a 1,24.

25 Por otro lado, la solicitud WO 2004/067602 divulga un procedimiento de (co)polimerización de lactidas y glicolidas, que como catalizador emplean trifluorometano sulfonato, en presencia de un aditivo de (co)polimerización o co-cebador, que puede ser agua o un alcohol alifático, en un disolvente eventualmente clorado.

Si en el documento JP4-153 215 se describe un procedimiento que se aproxima a la presente invención, las condiciones que se describen no permiten la obtención de un índice de polidispersidad tan bajo tal como se describe en la presente invención.

30 Sin embargo no se sugiere que un procedimiento del tipo descrito anteriormente pueda utilizarse para preparar, en condiciones generalmente suaves y con una cinética de reacción rápida, copolímeros de lactonas, lactamas, lactidas o glicolidas con macromonómeros utilizados ellos mismos como cebadores, pudiendo presentar los copolímeros obtenidos un peso molecular M_n elevado (eventualmente superior a 20.000 g/mol) y un índice de polidispersidad bajo (inferior o igual a 1,5).

35 La presente invención tiene así por objeto un procedimiento de preparación de un copolímero que presenta un índice de polidispersidad inferior a 1,5 de al menos un monómero cíclico seleccionado entre: una lactona, una lactama, una lactida y una glicolida, que comprende la etapa que consiste en hacer reaccionar dicho monómero cíclico con un cebador polimérico, en presencia de un compuesto que lleva una función ácido sulfónico, caracterizado por que dicho procedimiento se realiza en un disolvente no clorado y en medio anhidro, sin emplear especies metálicas.

40 El procedimiento según la invención puede calificarse de organocatalítico.

Como preámbulo, se aclara que la expresión «comprendido(a) entre» utilizada en el ámbito de esta descripción debe entenderse que incluye los extremos citados.

45 El procedimiento según la invención comprende la reacción de una lactona, una lactama, una lactida o una glicolida con un cebador polimérico, denominado en lo sucesivo en el presente documento más simplemente «cebador». En la presente descripción por «cebador» se entiende un compuesto que comprende al menos una función hidroxilo o al menos una función tiol. El término «polimérico» se refiere a una molécula cuya estructura comprende esencialmente la repetición múltiple de unidades derivadas, efectivamente (por cualquier tipo de reacción de polimerización) o conceptualmente, de moléculas de peso molecular más bajo. Ese término también engloba tanto a los polímeros (macromoléculas) como a los oligómeros, teniendo estos últimos un peso molecular más bajo que el de los primeros.

Por «copolímero» se entiende, en particular, un polímero derivado de al menos dos especies diferentes de monómeros o macromonómeros, en la que al menos una se selecciona entre una lactona, una lactama, una lactida o un glicolida (denominado en lo sucesivo en el presente documento más simplemente «monómero cíclico») y la otra se obtiene del cebador polimérico.

- 5 Son ejemplos de lactonas las que comprenden más particularmente las β -, γ -, δ -, y ϵ -lactonas saturadas o insaturadas sustituidas o no, que comprenden de 4 a 12 átomos de carbono, tales como la ϵ -caprolactona, la δ -valerolactona, la β -butirolactona y la γ -butirolactona. Para una utilización en la presente invención se prefiere la ϵ -caprolactona. Particularmente esta puede obtenerse por oxidación de Baeyer-Villiger de la ciclohexanona con el ácido peracético.
- 10 Son ejemplos de lactamas las que comprenden más particularmente las β -, γ -, δ -, y ϵ -lactamas saturadas o insaturadas, sustituidas o no sustituidas, que incluyen de 4 a 12 átomos de carbono, tales como la caprolactama, la pirrolidinona, la piperidona, la enantolactama y la laurilactama. Para una utilización en la presente invención se prefiere la caprolactama. Esta puede obtenerse a partir de ciclohexanoxima, por transposición de Beckmann, y conduce por polimerización a la policaprolactama o Nylon-6®.
- 15 Las lactidas utilizadas en la presente invención pueden presentarse en forma racémica, enantioméricamente pura o meso.

La concentración de monómero cíclico en el medio de reacción puede variar en cierta medida. Así se ha demostrado que, para un grado de polimerización próximo a 40, una concentración elevada de monómero permitiría un mejor control del cebado de la polimerización por el cebador y por tanto un mejor control de la polimerización. Por el contrario, en el caso de grados de polimerización más elevados (particularmente superiores a 100), un medio más diluido en monómeros puede volverse más favorable para un mejor control. Como ejemplo, la concentración en monómero cíclico en el medio de reacción puede variar de 0,01 a 9 y preferentemente de 0,45 a 3 mol/l, incluso de 0,45 a 2,7 mol/l.

20 El cebador puede ser un oligómero o un polímero mono-o polihidroxilado, particularmente seleccionado entre: los (alcoxi)polialquilenglicoles, tales como el (metoxi) polietilenglicol (MPEG/PEG), el polipropilenglicol (PPG) y el politetrametilenglicol (PTMG); los poli(alquil)alquilenos adipato dioles tales como el poli(2-metil-1,3-propileno adipato)diol (PMPA) y el poli(1,4-butileno adipato)diol (PBA); los polidienos eventualmente hidrogenados, α -hidroxilados o α - ω -dihidroxilados tales como el polibutadieno α -, γ -dihidroxilado o el poliisopreno α -, ω -dihidroxilado; los polialquilenos mono-o polihidroxilados tales como el poliisobutileno mono-o polihidroxilado; las polilactidas que contienen funciones hidroxilo terminales; los polihidroxicanoatos tales como el poli(3-hidroxiobutirato) y el poli(3-hidroxi valerato); los polisacáridos modificados o no tales como almidón, quitina, quitosano, dextrano y celulosa y sus mezclas.

25 Como variante, el cebador puede ser un oligómero o un polímero que lleva una o varias funciones diol, tal como los poliestirenos α -tiolados o α -, ω -tiolados, los poli(met)acrilatos α -tiolados o α -, ω -tiolados, los polibutadienos α -tiolados o α -, γ -tiolados y sus mezclas.

30 Según otra posibilidad, el cebador puede ser un co-oligómero o un copolímero vinílico de la familia de los polímeros acrílicos, metacrílicos, estirénicos o diénicos, que resulta de una copolimerización entre dos monómeros acrílicos, metacrílicos, estirénicos o diénicos y monómeros funcionales que presentan un grupo hidroxilo, tales como monómeros acrílicos o metacrílicos hidroxilados, como por ejemplo el 4-hidroxi-butil acrilato, el hidroxietil acrilato y el hidroxietil metacrilato. Esta polimerización podrá efectuarse según un procedimiento radicalario convencional, un procedimiento radicalario controlado o un procedimiento aniónico.

Aún según otra posibilidad, el cebador puede ser un copolímero vinílico obtenido por polimerización radicalaria controlada en la que el cebador radicalario y/o el agente de control llevan al menos una función hidroxilo o tiol.

35 Los oligómeros y polímeros utilizados como cebadores pueden tener, por ejemplo, un peso molecular promedio en número que varía de 1.000 a 100.000 g/mol, por ejemplo de 1.000 a 20.000 g/mol y un índice de polidispersidad que varía de 1 a 3 y por ejemplo de 1 a 2,6.

La utilización de tales oligómeros o polímeros permite obtener copolímeros en bloques lineales, en estrella o injertados, según la disposición de la función (o funciones) hidroxilo o tiol sobre el cebador polimérico.

40 Con preferencia, la proporción molar del monómero cíclico con respecto al cebador polimérico va de 5 a 500, más preferencialmente de 10 a 200 y, mejor, de 40 a 100.

El procedimiento según la invención se realiza en medio anhidro. Por tanto se realiza en un disolvente no clorado

que es ventajosamente un disolvente aromático tal como tolueno, etilbenceno o xileno, pero como variante puede ser un disolvente no aromático tal como las cetonas (como metiletilcetona y metilisobutilcetona) y los éteres y poliéteres eventualmente cíclicos (como el metilterbutil éter, tetrahidrofurano, dioxano y dimetoxietano). Para una utilización en la presente invención se prefiere el tolueno. En efecto se ha demostrado que este tipo de disolvente permitiría particularmente acelerar la polimerización.

Por otro lado, los reactivos utilizados en este procedimiento están preferentemente deshidratados antes de su empleo, particularmente por tratamiento al vacío, destilación o deshidratación mediante un desecante inerte.

El procedimiento según la invención requiere el empleo de un catalizador que comprende, o que está preferentemente constituido por, un compuesto que lleva una función ácido sulfónico. Por la expresión «función ácido sulfónico» se entiende una función ácido libre y no una sal. Se trata preferentemente de un compuesto de fórmula $R-SO_3H$ en la que R indica:

- un grupo alquilo lineal que incluye de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo alquilo ramificado o cíclico que incluye de 3 a 20 átomos de carbono, eventualmente sustituidos por uno o mas sustituyentes seleccionados independientemente entre grupos oxo y halo, tales como, por ejemplo, flúor, cloro, bromo o yodo, o
- un grupo arilo eventualmente sustituido por al menos:
 - un sustituyente alquilo lineal que incluye de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo alquilo ramificado o cíclico que incluye de 3 a 20 átomos de carbono, estando dicho sustituyente alquilo en sí mismo eventualmente sustituido por al menos un grupo halogenado seleccionado entre flúor, cloro, bromo o yodo o por un grupo nitro, o
 - un grupo halogenado seleccionado entre flúor, cloro, bromo o yodo, o
 - un grupo nitro

Para una utilización en la presente invención se prefieren el ácido (trifluoro)metano sulfónico y el ácido paratolueno sulfónico.

Se trata preferencialmente de un proceso de catálisis homogénea, en cuanto a que el catalizador se presenta habitualmente en la misma fase que los reactivos (monómero cíclico y cebador) y no en forma de soporte. Es posible hacer variar la cantidad de catalizador empleada en el procedimiento para ajustar el tiempo de reacción sin afectar al control de la polimerización. Habitualmente, se prefiere sin embargo que la proporción molar del compuesto que lleva la función ácido sulfónico en cada función hidroxilo o tiol del cebador esté comprendida entre 0,5 y 1. El catalizador puede eliminarse fácilmente al final de la reacción por neutralización usando una base orgánica estéricamente impedida tal como la diisopropiletilamina (DIEA) después de la eliminación de sales de amonio así formadas, preferentemente por lavado acuoso.

Se prefiere que el procedimiento según la invención no emplee especies metálicas.

Este procedimiento se realiza preferentemente a una temperatura que varía de 20 a 105 °C, más preferentemente de 25 °C a 65 °C y, mejor, de 25 °C a 50 °C. En efecto, se ha demostrado que, a estas temperaturas, era posible obtener, por ejemplo, a aproximadamente 30 °C, copolímeros que tienen pesos moleculares M_n superiores a 14.000 g/mol solo en 3 a 4 horas y con un rendimiento de al menos 90%, incluso casi del 99%, sin que sea necesario trabajar a presión. Se trata de una ventaja considerable del proceso según la invención.

Adicionalmente, este proceso se realiza preferentemente con agitación. Puede realizarse de manera continua o discontinua.

Los copolímeros preparados según la presente invención presentan un peso molecular promedio en número, representado por M_n , medido por cromatografía de permeación en gel (o CPG), controlado por la proporción molar del monómero con respecto al cebador y que puede ser superior a 9.000 g/mol, y/o un índice de polidispersidad, que se traduce en la buena homogeneidad de las longitudes de cadena del polímero, inferior a 1,5.

Pueden utilizarse en una diversidad de aplicaciones, y en particular como membranas para el tratamiento de efluentes líquidos o gaseosos o en sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía tales como baterías de litio-ión, supercondensadores o pilas de combustible; como materiales biocompatibles que pueden utilizarse particularmente en el campo farmacéutico o cosmético, en particular para la fabricación de sistemas de vectorización de activos o como material de sutura; como aditivos en materiales plásticos y en particular como aditivo antiestáticos para resinas poliméricas como poliésteres, policarbonatos, poliamidas o poli(met) acrilatos, como compuestos que mejoran la resistencia a los impactos de resinas tales como policarbonatos transparentes o no, poliésteres, poliamidas o poli(met) acrilatos o como plastificantes de PVC y/o también para la fabricación de fibras textiles.

La invención se ilustrará ahora mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

EJEMPLOS**Preparación de copolímeros de ϵ -caprolactona**

Para realizar los procedimientos descritos a continuación se ha utilizado el siguiente procedimiento general.

5 Los alcoholes y el tolueno se destilaron en sodio. La ϵ -caprolactona se deshidrató y se destiló en dihidruro de calcio (CaH_2). El MPEG y el PEG se deshidrataron en un desecante al vacío en presencia de P_2O_5 . El PTMG se deshidrató al vacío a 80 °C. Los ácidos sulfónicos se utilizaron sin purificación complementaria. La diisopropilamina (DIEA) se deshidrató y se destiló en dihidruro de calcio (CaH_2) y se conservó en hidróxido de potasio (KOH).

Los tubos de Schlenk se secaron con una pistola calefactora al vacío para eliminar cualquier resto de humedad.

10 La reacción se siguió por RMN ^1H , realizada en un aparato BRUKER AVANCE 300, y CPG (cromatografía de permeación en gel), efectuada sobre un aparato WATERS 712 WISP, regulado a 40 °C, 1 ml/min, utilizando un calibrado de poliestireno. Para ello, se extrajeron muestras, se neutralizaron con DIEA, se evaporaron y se retomaron en un disolvente adecuado en vista de su caracterización. La RMN ^1H permite cuantificar los grados de polimerización (GP) de los monómeros realizando la proporción de integración de señales de los $-\text{CH}_2-$ que llevan la función $\text{C}=\text{O}$ con respecto a las señales de protones de $-\text{CH}_2-$ que llevan la función $-\text{OH}$ inicialmente sobre el cebador. Los espectros se registran en el cloroformo con deuterio, sobre un espectrómetro de 300 MHz. La CPG en el THF permite determinar el peso molecular promedio en número M_n y el grado de polidispersidad (PDI) de las muestras.

Ejemplo 1:

20 A una solución de 1,32 g (1 eq.) de PEG ($M_n \sim 17.000$ g/mol, PDI = 1,07) en 11 ml de tolueno, se añaden sucesivamente 580 μl de ϵ -caprolactona (40 eq., $0,45 \text{ mol.l}^{-1}$) y 12 μl de ácido trifluorometanosulfónico (1 eq.). El medio de reacción se agita con argón a 50 °C hasta una conversión total de monómero establecida a partir de la RMN, o sea 4 h.

Conversión: $\geq 99\%$

RMN ^1H : GP = 41

25 CPG: $M_n = 25.350$ g/mol, PDI = 1,14

Ejemplo 2:

30 A una solución de 0,17 g (1 eq.) de PTMG ($M_n = 2,610$ g/mol, PDI = 2,09) en 5,5 ml de tolueno, se añaden sucesivamente 610 μl de ϵ -caprolactona (40 eq., $0,9 \text{ mol.l}^{-1}$) y 9 μl de ácido metanosulfónico (1 eq.). El medio de reacción se agita con argón a 30 °C hasta una conversión total de monómero establecida a partir de la RMN, o sea 1 h.

Conversión: $\geq 99\%$

RMN ^1H : GP = 40

CPG: $M_n = 10.380$ g/mol, PDI = 1,14

Ejemplo 3:

35 A una solución de 0,265 g (1 eq.) de PMPA (M_n deshidratado = 3,450 g/mol, PDI = 2,01) en 5 ml de tolueno, se añaden sucesivamente 560 μl de ϵ -caprolactona (45 eq., $0,9 \text{ mol.l}^{-1}$) y 11 μl de ácido trifluorometanosulfónico (1 eq.). El medio de reacción se agita con argón a 30 °C hasta una conversión total de monómero establecida a partir de la RMN, o sea 1 h.

Conversión: $\geq 99\%$

40 RMN ^1H : GP = 42

CPG: $M_n = 11.260$ g/mol, PDI = 1,20

Ejemplo 4:

45 A una solución de 0,135 g (1 eq.) de PBA (M_n deshidratado = 2,160 g/mol, PDI = 1,90) en 5 ml de tolueno, se añaden sucesivamente 500 μl de ϵ -caprolactona (40 eq., $0,9 \text{ mol.l}^{-1}$) y 11 μl de ácido trifluorometanosulfónico (1 eq.). El medio de reacción se agita con argón a 30 °C hasta una conversión total de monómero establecida a partir de la RMN, o sea 1 h 05.

Conversión: $\geq 99\%$

RMN ^1H : GP = 39

CPG: $M_n = 9.660$ g/mol, PDI = 1,16

Ejemplo 5:

- 5 A una solución de 0,50 g (1 eq.) de MPEG ($M_n \sim 8.100$ g/mol, PDI = 1,05) en 8,9 ml de tolueno, se añaden sucesivamente 440 μ l de ϵ -caprolactona (40 eq., $0,45$ mol.l⁻¹) y 9 μ l de ácido trifluorometanosulfónico (1 eq.). El medio de reacción se agita con argón a 50 °C hasta una conversión total de monómero establecida a partir de la RMN, o sea 3 h.
- Conversión: $\geq 98\%$
 RMN ¹H: GP = 40
 CPG: $M_n = 15.080$ g/mol, PDI = 1,15

Ejemplo 6:

- 10 A una solución de 68 mg (1 eq.) de polibutadieno Poli bd[®]-R20 LM (polibutadieno de bajo peso molecular, α -, ω -hidroxilado, de Sartomer) ($M \sim 1.200$ g/mol, $M_n \sim 2.300$ g/mol, PDI = 2,54) en 4,5 ml de tolueno, se añaden sucesivamente 500 μ l, de ϵ -caprolactona (80 eq., $0,9$ mol.l⁻¹) y 4 μ l de ácido metanosulfónico (1 eq.). El medio de reacción se agita con argón a 30 °C durante 4 h (conversión: 100%). El medio se neutraliza y se evapora.
- 15 Caracterización del producto obtenido por RMN¹H: GP = 65
 CPG: $M_n = 14.850$ g/mol, PDI = 1,40

Ejemplo 7:

- 20 A una solución de 164 mg (1 eq.) de polibutadieno Poli Bd[®] R45 (polibutadieno de bajo peso molecular, α -, ω -hidroxilado, de Sartomer) ($M \sim 2.800$ g/mol, $M_n \sim 5.400$ g/mol, PDI = 2,45) en 4,7 ml de tolueno, se añaden sucesivamente 520 μ l, de ϵ -caprolactona (80 eq., $0,9$ mol.l⁻¹) y 4 μ l de ácido metanosulfónico (1 eq.). El medio de reacción se agita con argón a 30 °C durante 4 h (conversión: 100%). El medio se neutraliza y se evapora.
- RMN: GP = 53
 CPG: $M_n = 19.800$ g/mol, PDI = 1,36

- 25 Estos ejemplos demuestran que, aproximadamente solo en una hora, es posible obtener copolímeros que tengan pesos moleculares inferiores a 12.000 g/mol y en más de cuatro horas copolímeros que tengan pesos moleculares superiores a 14.000 g/mol, incluso 20.000 g/mol, con un índice de polidispersidad que permanece inferior o igual a 1,4.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de preparación de un copolímero que presenta un índice de polidispersidad inferior a 1,5 de al menos un monómero cíclico seleccionado entre: una lactona, una lactama, una lactida y una glicolida, que comprende la etapa que consiste en hacer reaccionar dicho monómero cíclico con un cebador polimérico, en presencia de un compuesto que lleva una función de ácido sulfónico, **caracterizado por que** dicho procedimiento se realiza en un disolvente no clorado y en medio anhidro, no empleando especies metálicas.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la lactona se selecciona entre: ϵ -caprolactona, δ -valerolactona, β -butirolactona y γ -butirolactona.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado por que** la lactona es la ϵ -caprolactona.
- 10 4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la lactama se selecciona entre: caprolactama, enantolactama, laurilactama, pirrolidinona y piperidona.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el monómero cíclico se selecciona entre: las lactidas en forma racémica, enantioméricamente pura o meso, y la glicolida.
- 15 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el cebador polimérico es un polímero que comprende al menos una función hidroxilo.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado por que** el cebador polimérico es un oligómero o un polímero mono-o polihidroxilado seleccionado entre: (alcoxi)polialquilenglicoles; poli(alquil)alquilenos adipato dioles; polidienos α -hidroxilados o α - ω -dihidroxilados, eventualmente hidrogenados; polialquilenos mono-o polihidroxilados; polilactidas que contienen funciones hidroxilo terminales; polihidroxialcanoatos; polisacáridos modificados o no; y sus mezclas.
- 20 8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado por que** el polímero que comprende al menos una función hidroxilo se selecciona entre (metoxi)polietilenglicol, polipropilenglicol, politetrametilenglicol, poli(2-metil-1,3-propileno adipato)diol, poli(1,4-butileno adipato)diol, polibutadieno α , ω -dihidroxilado, poliisopreno α , ω -dihidroxilado; poliisobutileno mono-o polihidroxilado, poli(3-hidroxibutirato), poli(3-hidroxivalerato), almidón, quitina, quitosan, dextrano, celulosa y sus mezclas.
- 25 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el cebador polimérico es un polímero que comprende al menos una función tiol.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado por que** el cebador polimérico se selecciona entre: poliestirenos α -tiolados o α , ω -tiolados, poli(met)acrilatos α -tiolados o α , ω -tiolados, polibutadienos α -tiolados o α , ω -tiolados y sus mezclas.
- 30 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** el cebador polimérico es un co-oligómero o un copolímero vinílico de la familia de los polímeros acrílicos, metacrílicos, estirénicos o diénicos, que resulta de una copolimerización entre monómeros acrílicos, metacrílicos, estirénicos o diénicos, que resultan de una co-polimerización entre monómeros acrílicos, metacrílicos, estirénicos o diénicos y monómeros funcionales que presentan un grupo hidroxilo.
- 35 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por que** el compuesto que lleva una función ácido sulfónico es un compuesto de fórmula $R-SO_3H$ en la que R indica:
- 40 - un grupo alquilo lineal que incluye de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo alquilo ramificado o cíclico que incluye de 3 a 20 átomos de carbono, eventualmente sustituidos por uno o mas sustituyentes seleccionados independientemente entre grupos oxo y halo, tales como, por ejemplo, flúor, cloro, bromo o yodo, o
- 45 - un grupo arilo eventualmente sustituido por al menos:
- un sustituyente alquilo lineal que incluye de 1 a 20 átomos de carbono o un grupo alquilo ramificado o cíclico que incluye de 3 a 20 átomos de carbono, estando dicho sustituyente alquilo en sí mismo eventualmente sustituido por al menos un grupo halogenado seleccionado entre flúor, cloro, bromo o yodo o por un grupo nitro, o
 - un grupo halogenado seleccionado entre flúor, cloro, bromo o yodo, o
 - un grupo nitro
13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado por que** el compuesto que lleva una función ácido

sulfónico es el ácido (trifluoro)metanosulfónico o el ácido paratolueno sulfónico.

14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado por que** la proporción molar del monómero cíclico con respecto al cebador polimérico varía de 5 a 500, preferentemente de 10 a 200 y más preferentemente de 40 a 100.
- 5 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado por que** se realiza en un disolvente aromático no clorado tal como tolueno, etilbenceno o xileno.
16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado por que** la proporción molar del compuesto que lleva una función ácido sulfónico con respecto a cada función hidroxilo o tiol del cebador polimérico es de 1.
- 10 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado por que** se realiza a una temperatura que varía de 25 °C a 50 °C.