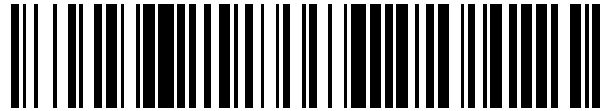


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 434 365**

51 Int. Cl.:

**C08G 64/30** (2006.01)

**C08G 64/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2010 E 10717698 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2013 EP 2414429**

54 Título: **Sistema orgánico para la polimerización mediante la apertura de anillo de carbonatos cíclicos para la obtención de (bio)-policarbonatos**

30 Prioridad:

**31.03.2009 FR 0952057**

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

**16.12.2013**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (33.3%)  
420, rue d'Estienne d'Orves  
92700 Colombes, FR;  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE (33.3%) y  
UNIVERSITE PAUL SABATIER TOULOUSE  
(33.3%)**

72 Inventor/es:

**NAVARRO, CHRISTOPHE;  
BOURISSOU, DIDIER;  
MARTIN-VACA, BLANCA y  
DELCROIX, DAMIEN**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 434 365 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

Sistema orgánico para la polimerización mediante la apertura de anillo de carbonatos cíclicos para la obtención de (bio)-policarbonatos

5 La presente invención se refiere a la polimerización mediante la apertura de anillo de carbonatos cíclicos. De manera más precisa, la invención tiene por objeto un nuevo sistema orgánico catiónico, que tiene como catalizador un ácido sulfónico, para la polimerización de carbonatos, y un procedimiento de polimerización que permite la obtención de bio-policarbonatos exentos de unidades éteres intercaladas por descarboxilación.

10 Los policarbonatos son una clase importante de biomateriales en forma de homopolímeros o de copolímeros con otros poliésteres biodegradables. Se utilizan polímeros biodegradables de estructura controlada para encapsular o conducir medicamentos de liberación controlada. Los implantes biodegradables conocen un auténtico éxito, en particular en ortopedia, suprimiendo las intervenciones que eran necesarias en el pasado para retirar las piezas metálicas como los clavos, con los riesgos de nueva fractura al retirarlos. Los tornillos de menisco para reparar los cartílagos de la rodilla se pueden formular con la rigidez deseada incorporando trimetileno carbonato en la red. También tienen un lugar en especial en la formulación de revestimientos y de plásticos en la química de la melanina y de los uretanos.

20 Las polimerizaciones aniónicas y por coordinación-inserción se ceban principalmente mediante unos compuestos o alcoholatos metálicos y el fenómeno de descarboxilación es raro. Sin embargo, la presencia de compuestos metálicos aplicados en estos procedimientos de polimerización puede tener un efecto nefasto en la estabilidad y/o las prestaciones de los polímeros sintetizados. Por otra parte, es bien sabido que las sales metálicas catalizan la degradación de policarbonatos durante su aplicación, o no son deseables cuando estos polímeros se utilizan en aplicaciones biomédicas.

Es necesario, por lo tanto, operar una etapa de purificación del medio reactivo final para eliminar las trazas metálicas residuales. Esta etapa de tratamiento post-polimerización es especialmente delicada y puede resultar costosa para una eficacia a menudo discutible.

25 Por otra parte, las catálisis catiónicas de polimerización presentan casi de forma sistemática problemas de descarboxilación de los policarbonatos. El fenómeno de descarboxilación no es deseable ya que reduce la estabilidad térmica y UV del material obtenido de este modo.

30 Se han propuesto, por tanto, procedimientos alternativos, que no hacen uso de catalizadores metálicos. Estos procedimientos aplican ácidos o agentes alquilantes que desempeñan la función de catalizador al activar la función carbonato. Estos mecanismos permiten por tanto liberarse del uso de compuestos organometálicos en el medio reactivo. Kricheldorf y otros proponen el uso de triflato de metilo (MeOTf) y de tetrafluoroborato de trietiloxonio (BF<sub>4</sub>-Et<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) como iniciadores de la polimerización de trimetilencarbonato (TMC) en unos disolventes clorados y el nitrobenzono, entre 25 y 50 °C (J. Macromol. Sci., Chem., A 26(4), págs. 631-44 (1989)). Las reacciones de transferencia no le permiten superar una masa molecular media en número (M<sub>n</sub>) de 6.000 g/mol con un incremento de las unidades éteres intercaladas en una cantidad de entre un 5 y un 10 %, con respecto a las unidades de carbonato.

40 Endo y otros prueban estos mismos sistemas catalíticos en el TMC en unas condiciones diversas de temperatura y de disolventes, con el fin de minimizar la proporción de enlaces éteres (Macromolecules 30, 737-744 (1997)). Sin embargo, sus proporciones siguen siendo elevadas entre un 6 y un 29 % y los índices de polimolecularidad entre 1,5 y 3,1 para un M<sub>n</sub> máximo de entre 2.000 y 13.000 g/mol (medido por cromatografía mediante permeación de gel o GPC). Estos autores proponen, por otra parte, el uso de agentes alquilantes más flexibles, como el yoduro de metilo (MeI) o el bromuro de bencilo (BnBr). La descarboxilación ya no se produce, pero la aplicación precisa unos tiempos de reacción muy largos de entre 18 y 96 h, con unas elevadas cargas de catalizadores, de entre un 10 y un 20 %, y a unas temperaturas superiores a 100 °C. Los índices de polimolecularidad son de 1,5 a 3 para una gama de M<sub>n</sub> de entre 1.000 y 3.700 g/mol.

En J. Pol. Sci.: part A 36, págs. 2.463-2.471 (1998) se considera un nuevo sistema catalítico compuesto por ácido trifluoroacético como catalizador y por un cebador prótico del tipo alcohol o agua. La descarboxilación no aparece para unas temperaturas de 0 y 50 °C, respectivamente para el diclorometano y el tolueno, y con unos tiempos de reacción largos, de 30 y 24 h respectivamente.

50 En Macromolecules 33, págs. 4.316-4.320 (2000), el sistema catalítico está formado por ácido clorhídrico etéreo u agua o alcohol butílico. La ausencia de descarboxilación se pone en evidencia para unos periodos largos de 24 h a 25 °C o bien para unos periodos cortos de 1,5 o 3 h, pero a unas temperaturas de -40 °C.

Esto sistemas orgánicos formados por ácido trifluoroacético o ácido clorhídrico etéreo y por alcohol, aunque no induce ninguna descarboxilación, precisan bien unos tiempos de reacción muy largos (a unas temperaturas de 0 °C o de 25 °C), o bien unas temperaturas muy bajas (-40 °C) para unos periodo más cortos. En los dos casos, las condiciones de trabajo son incompatibles con un uso a escala industrial del procedimiento.

- 5 Sería por lo tanto deseable disponer de nuevos sistemas y procedimiento que permitan preparar unos policarbonatos sin unidades éteres intercaladas, con un bajo índice de polimolecularidad, de acuerdo con un procedimiento económico que implica en articular unos tiempos cortos de reacción combinados con unas temperaturas próximas a la temperatura ambiente y en ausencia de cualquier traza de especie metálica.

10 Ahora bien, la solicitante ha descubierto que esta necesidad se podía satisfacer utilizando ácidos sulfónicos particulares como catalizador y agua o un alcohol como cebador. Con este sistema organo-catalítico una pequeña carga de catalizador permite unos cortos tiempos de reacción, incluso sin calentamiento. Además, el sistema catalítico no provoca ninguna descarboxilación, incluso a temperaturas superior a la temperatura ambiente. De acuerdo con un primer aspecto, la presente invención tiene por objeto un sistema catalítico para la reacción de polimerización mediante apertura de anillo de carbonatos cíclicos, estando dicho sistema formado por un cebador y, como catalizador, por un ácido sulfónico de fórmula R'-SO<sub>3</sub>H en la que R' designa:

- 15
- un grupo alquilo lineal que contiene entre 1 y 20 átomos de carbono o un grupo alquilo ramificado o cíclico que contiene entre 3 y 20 átomos de carbono, eventualmente sustituidos por uno o por varios sustitutos seleccionados de manera independiente entre unos grupos oxo y halo, como por ejemplo el flúor, el cloro, el bromo o el yodo; o
  - 20 - un grupo arilo eventualmente sustituido por al menos:
    - un sustituto alquilo lineal que contiene entre 2 y 20 átomos de carbono o un grupo alquilo ramificado o cíclico que contiene entre 3 y 20 átomos de carbono, estando a su vez dicho sustituto alquilo eventualmente sustituido por al menos un grupo halogenado seleccionado entre el flúor, el cloro, el bromo o el yodo o par un grupo nitro; o
    - 25 • un grupo halogenado seleccionado entre el flúor, el cloro, el bromo o el yodo; o
    - un grupo nitro; o
    - un grupo CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub> en el que R<sub>1</sub> designa un átomo de halógeno y R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> designan de forma independiente un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno.

30 El cebador comprende al menos una función hidroxilo y se trata en particular de agua o de un alcohol primario, por ejemplo seleccionado entre: el metanol, el etanol, el n-propanol, el n-butanol, el n-pentanol, el n-hexanol, el alcohol neopentílico, el alcohol bencílico y sus mezclas.

35 De acuerdo con un modo preferente de realización de la invención, el cebador procede de la familia de los compuestos naturales de baja masa o de recursos biológicos hidroxilados, entre los cuales se pueden citar el bio-etanol, el propanodiol, el glicerol, el propileno glicol, el isorbído, el xilitol, el manitol, el maltitol, el eritritol y de una forma más general las moléculas generales de la familia de las osas, como la fructosa, la ribosa y la glucosa.

De acuerdo con otro modo de realización, el cebador es un oligómero o un polímero mono- o polihidroxilado, en particular seleccionado entre:

- 40
- los (alcoxi)polialquileno glicoles, como el (metoxi)polietileno glicol (MPEG/PEG), el polipropileno glicol (PPG) y el politetrametileno glicol (PTMG);
  - los poli(alquil)alquileno adipato dioles 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 como el polibutadieno α, ω-dihidroxilado o el poliisopreno α, ω-dihidroxilado;
  - los polialquilenos mono- o polihidroxilado como el poliisobutileno mono- o polihidroxilado;
  - 45 - las polilactidas que contienen unas funciones hidroxilo terminales; y
  - los polihidroxicanoatos como el poli(3-hidroxibutirato) y el poli(3-hidroxisalicyrato).

En otra variante de realización, el cebador procede de la familia de los polisacáridos modificados o no como el almidón, la chitina, el chitosán, el dextrano, la celulosa.

50 De acuerdo con otra posibilidad, el cebador es un co-oligómero o un copolímero vinílico de la familia de los polímeros acrílicos, metacrílicos, estirénicos o diénicos, que resulta de una co-polimerización entre unos monómeros acrílicos, metacrílicos, estirénicos o diénicos y unos monómeros funcionales que presentan un grupo hidroxilo como unos monómeros acrílicos o metacrílicos hidroxilados como, por ejemplo, el poli(4-hidroxibutil acrilato), el poli(hidroxietil acrilato) y el poli(hidroxietil metacrilato). Esta polimerización se podrá realizar de acuerdo con un procedimiento radicalario convencional, un procedimiento radicalario controlado o un procedimiento aniónico.

De acuerdo con otra posibilidad más, el cebador es un copolímero vinílico obtenido mediante polimerización radicalaria controlada en la cual el cebador radicalario y/o el agente de control llevan al menos una función hidroxilo.

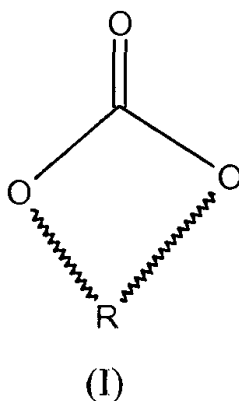
- 5 Los oligómeros y los polímeros utilizados como cebadores tienen una masa molecular media en número que va de 1.000 a 100.000 g/moles, por ejemplo entre 1.000 y 20.000 g/moles y un índice de polidispersidad que va de 1 a 3 y, por ejemplo, de 1 a 2,6. El uso de estos oligómeros o polímeros permite obtener unos copolímeros con bloques lineales, en forma de estrella o injertados, de acuerdo con la disposición de la o de las función (funciones) hidroxilo en el cebador polimérico.

La relación molar entre el monómero cíclico y el cebador polimérico varía de 5 a 500, de manera más preferente de 10 a 200 y, aun mejor, de 40 a 100 (límites incluidos).

- 10 La relación molar entre el monómero cíclico y el ácido sulfónico varía de 5 a 500, de preferencia de 10 a 200, y de manera más preferente de 40 a 100 (límites incluidos).

La relación molar entre el monómero cíclico y el ácido sulfónico varía de 0,1 a 10, de preferencia de 1 a 5 (límites incluidos).

- 15 De acuerdo con un segundo aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de un policarbonato homogéneo, sin enlaces éteres como se determina mediante RMN, que comprende una etapa que consiste en hacer que reaccione un carbonato cíclico de fórmula 1 siguiente:



- 20 en la que R designa un grupo alquilo lineal que contiene entre 2 y 20 átomos de carbono o un grupo alquilo o alquilarilo ramificado que contiene entre 2 y 20 átomos de carbono, eventualmente sustituidos por uno o varios sustitutos seleccionados de forma independiente entre unos grupos oxo y halo, como por ejemplo el flúor, el cloro, el bromo o el yodo, en un disolvente aromático no clorado.

Esta etapa de reacción necesitar una duración que va de 10 minutos a 12 h, de preferencia comprendida entre 1 h y 3 h. Tiene lugar a unas temperaturas comprendidas entre 0 y 110 °C, de preferencia comprendidas entre 20 y 30 °C, límites incluidos.

- 25 La invención también tiene por objeto un policarbonato homogéneo que se puede obtener de acuerdo con el procedimiento anterior, que se describirá a continuación con más detalle.

Por « policarbonato homogéneo » se entiende aquí un policarbonato exento de enlaces éteres, homogeneidad caracterizada mediante RMN gracias a la ausencia de señales de tipo CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>. Su masa molar en número es superior a 15.000 g/moles con unos bajos índices de polimolecularidad comprendidos entre 1 y 1,2.

- 30 A título de ejemplo no exhaustivo de carbonato cíclico, se citará el trimetileno carbonato, el 2,2-dimetil trimetileno carbonato y el 2-metil, 2-carboxibencil trimetileno carbonato.

- 35 De acuerdo con un modo preferente de realización, el carbonato cíclico procede completamente de fuentes biorrenovables. A título de ejemplo, el trimetil carbonato se preparará de manera ventajosa mediante la condensación del porpano-1,3-diol biorrenovable y del dióxido de carbono. En el marco de la invención, la propiedad de un producto de ser biorrenovable se entiende en el sentido de la norma ASTM D6852.

El sistema catalítico de acuerdo con la invención resulta especialmente ventajoso, ya que permite polimerizar carbonatos cíclicos con bajas cargas de catalizador y precisa unos cortos periodos de reacción, incluso en

condiciones suaves. Además, los policarbonatos formados en presencia de dicho sistema catalítico están exentos de unidades éteres intercaladas mediante descarboxilación, y esto incluso cuando la reacción de polimerización tiene lugar a altas temperaturas, como se demuestra mediante RMN.

5 Por otra parte, los policarbonatos obtenidos están exentos de cualquier traza metálica, ya que se han sintetizado en ausencia de catalizadores metálicos. Cuando proceden de fuentes renovables, se obtienen unos polímeros de tipo bio-policarbonatos. Esta propiedad, combinada con la anterior, hacen recomendable de manera especial los policarbonatos de acuerdo con la invención para un uso como biomateriales, esto es como implantes biodegradables o para encapsular o conducir medicamentos de liberación controlada.

10 A continuación, se va a ilustrar la invención por medio de los siguientes ejemplos, no limitativos del alcance de la invención.

### **Ejemplo 1: Preparación de homopolímeros de trimetilenocarbonato (TMC)**

El procedimiento general siguiente se ha utilizado para aplicar los procedimientos que se describen a continuación.

15 Los alcoholes y el tolueno se han destilado en sodio. El trimetilenocarbonato se ha secado en una solución de tetrahidrofurano (THF) seco sobre dihidruro de calcio ( $\text{CaH}_2$ ) y se ha cristalizado de nuevo 3 veces en el THF frío. Los ácidos sulfónicos se han utilizado sin una purificación complementaria. La diisopropil etilamina (DIEA) se ha secado y destilado sobre  $\text{CaH}_2$  y se ha conservado sobre hidróxido de potasio (KOH).

Los tubos de Schlenk se han secado con pistola caliente al vacío con el fin de eliminar cualquier traza de humedad.

20 La reacción se ha seguido mediante RMN  $^1\text{H}$  (resonancia magnética nuclear del protón) Bruker y GPC (« *gel permeation chromatography* » o cromatografía de permeación sobre gel) Waters en el THF. Para ellos, se han extraído unas muestras, neutralizadas en la DIEA, evaporados y recuperados en un disolvente adecuado para su caracterización. La RMN  $^1\text{H}$  permite cuantificar los grados de polimerización de los monómeros (DP) haciendo la relación de integración de la mitad de las señales de los  $-\text{CH}_2-$  que llevan la función  $\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{O}$  en las señales de los protones de los  $-\text{CH}_2-$  que llevan la función  $-\text{OH}$  inicialmente en el cebador. La incorporación de unidades éteres en el policarbonato se puede detectar por la señal de los  $-\text{CH}_2-$  que llevan la función éter  $-\text{O}-$ . Los espectros se registran  
25 en el cloroformo deuterado, en un espectrómetro a 300 MHz. La GPC en el THF nos da la masa molecular media en número  $M_n$ , en peso  $P_m$  y el grado de polimolecularidad (PDI).

#### **Ejemplo 1A:**

30 A una solución de trimetilenocarbonato (550 mg, 40 eq.,  $0,9 \text{ mol.l}^{-1}$ ) en el tolueno (6 ml) se añaden de forma sucesiva el pentanol (14,7  $\mu\text{l}$ , 1 eq.) y el ácido metanosulfónico (8,8  $\mu\text{l}$ , 1 eq.). El medio reactivo se agita bajo argón a 30 °C hasta la conversión total del monómero establecida a partir de la RMN, esto es 4 h 30.

Conversión del TMC:  $\geq 99 \%$

RMN  $^1\text{H}$ : DP $>$  = 32 con un 0 % de descarboxilación (espectro que se muestra en la figura 1 adjunta) GPC:  $M_n$  = 6.000 g/mol, PDI = 1,18.

#### **Ejemplo 1B:**

35 A una solución de trimetilenocarbonato (550 mg, 40 eq.,  $0,9 \text{ mol.l}^{-1}$ ) en el tolueno (6 ml) se añaden de forma sucesiva el agua (2,4  $\mu\text{l}$ , 1 eq.) y el ácido metanosulfónico (8,8  $\mu\text{l}$ , 1 eq.). El medio reactivo se agita bajo argón a 30 °C hasta la conversión total del monómero establecida a partir de la RMN, esto es 2 h 30.

Conversión del TMC:  $\geq 99 \%$

RMN  $^1\text{H}$ : 0 % descarboxilación.

40 GPC:  $M_n$  = 4.500 g/mol, PDI = 1,08.

#### **Ejemplo 1C:**

45 A una solución de trimetilenocarbonato (1,1 g, 80 eq.,  $0,9 \text{ mol.l}^{-1}$ ) en el tolueno (12 ml) se añaden de forma sucesiva el agua (2,4  $\mu\text{l}$ , 1 eq.) y el ácido metanosulfónico (8,8  $\mu\text{l}$ , 1 eq.). El medio reactivo se agita bajo argón a 80 °C hasta la conversión total del monómero establecida a partir de la RMN, esto es 1 h 30. El espectro RMN correspondiente se presenta en la figura 2 adjunta.

Conversión del TMC:  $\geq 99 \%$

RMN  $^1\text{H}$ : 0 % de descarboxilación.

GPC:  $M_n$  = 7.500 g/mol, PDI = 1,17.

La formación de unidades éteres se detecta por un triplete a 3,50 ppm, que corresponden a las CH<sub>2</sub> en alfa del oxígeno -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-. Los espectros que se adjuntan muestran que con diferentes conversiones y hasta la conversión total de TMC, no se detecta ninguna señal a 3,50 ppm en los lados de la señal del CH<sub>2</sub>OH terminal.

**Ejemplo 1D: comparación cebado con agua y con pentanol**

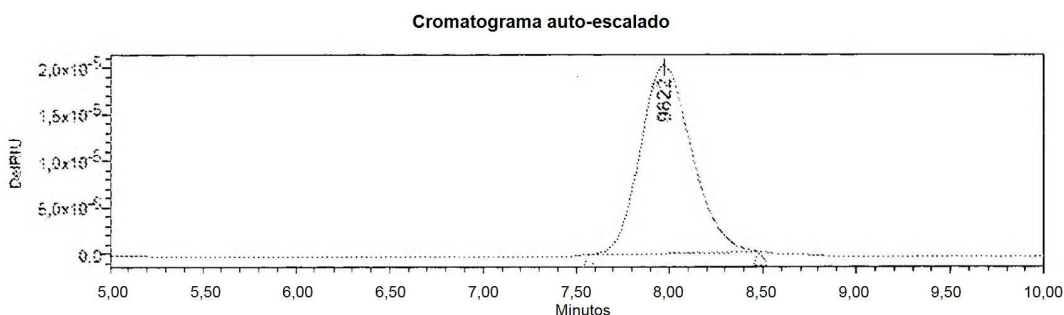
5 **Cebado con agua**

A una solución de trimetilenocarbonato (825 mg, 80 eq., 0,9 mol.l<sup>-1</sup>) en el tolueno (9 ml) se añaden de forma sucesiva el agua (1,8 µl, 1 eq.) y el ácido metanosulfónico (40 µl, 3 eq.). El medio reactivo se agita bajo argón a 30 °C hasta la conversión total del monómero establecida a partir de la RMN, esto es 8 h.

Conversión: ≥ 99 %.

10 RMN <sup>1</sup>H: 0 % de decarboxilación.

GPC: M<sub>n</sub> = 9.300 g/mol, PDI = 1,05. Perfil monomodal.



Resultados del ejemplo en la GPC

	Tiempo de retención	Mn	Pm	MP	Polidispersidad
1	7,971	9.229	9.696	9.822	1,05

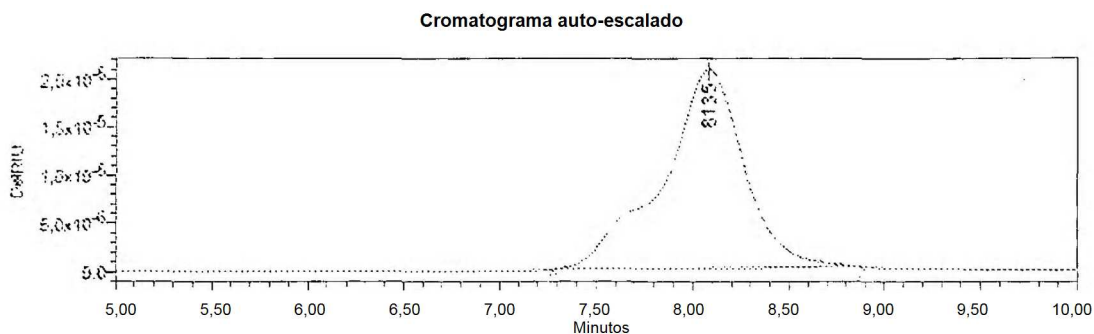
**Cebado con pentanol**

15 A una solución de trimetilenocarbonato (825 mg, 80 eq., 0,9 mol.l<sup>-1</sup>) en el tolueno (9 ml) se añaden de forma sucesiva el pentanol (11 µl, 1 eq.) y el ácido metanosulfónico (40 µl, 1 eq.). El medio reactivo se agita bajo argón a 30 °C hasta la conversión total del monómero establecida a partir de la RMN, esto es 10 h.

Conversión: ≥ 99 %.

RMN <sup>1</sup>H: 0 % de decarboxilación.

20 GPC: M<sub>n</sub> = 8.200 g/mol, PDI = 1,117. Perfil bimodal.



Resultados del ejemplo en la GPC

	Tiempo de retención	Mn	Pm	MP	Polidispersidad
1	8,038	8.162	9.541	8.135	1,17

Cebado con agua

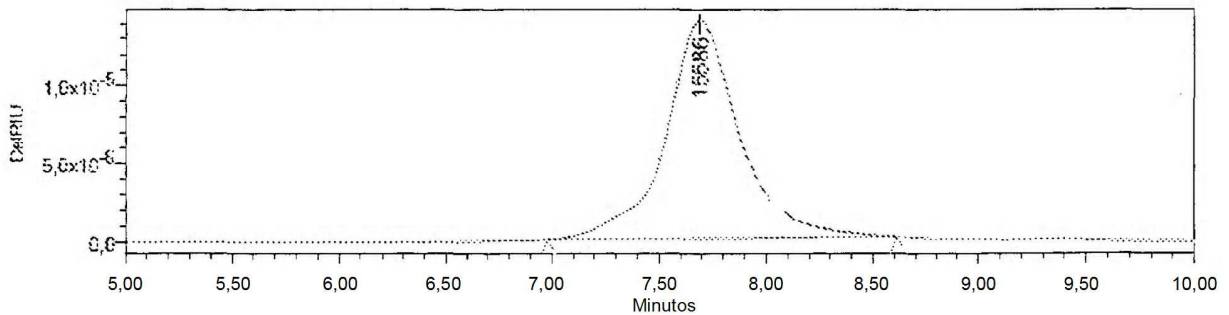
5 A una solución de trimetilenocarbonato (2,05 mg, 300 eq.,  $0,9 \text{ mol.l}^{-1}$ ) en el tolueno (22 ml) se añaden de forma sucesiva el agua (1,2  $\mu\text{l}$ , 1 eq.) y el ácido metanosulfónico (22  $\mu\text{l}$ , 5 eq.). El medio reactivo se agita bajo argón a 80 °C hasta la conversión total del monómero establecida a partir de la RMN, esto es 4 h.

Conversión:  $\geq 99 \%$ .

RMN  $^1\text{H}$ : 0 % de decarboxilación.

GPC:  $M_n = 14.100 \text{ g/mol}$ , PDI = 1,12. Perfil monomodal.

Cromatograma auto-escalado



10 Resultados del ejemplo en la GPC

	Tiempo de retención	Mn	Pm	MP	Polidispersidad
1	7,692	14.043	15.768	16.586	1,12

Cebado con pentanol

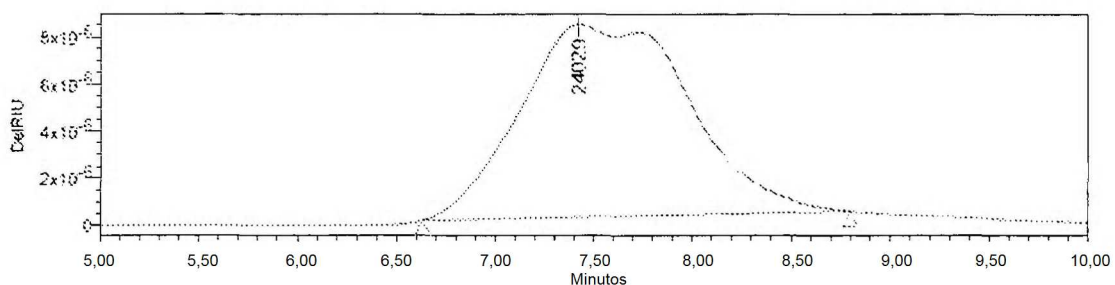
A una solución de trimetilenocarbonato (2,05 g, 300 eq.,  $0,9 \text{ mol.l}^{-1}$ ) en el tolueno (22 ml) se añaden de forma sucesiva el pentanol (7,3  $\mu\text{l}$ , 1 eq.) y el ácido metanosulfónico (22  $\mu\text{l}$ , 5 eq.). El medio reactivo se agita bajo argón a 80 °C hasta la conversión total del monómero establecida a partir de la RMN, esto es 8 h.

15 Conversión:  $\geq 99 \%$ .

RMN  $^1\text{H}$ : 0 % de decarboxilación.

GPC:  $M_n = 15.300 \text{ g/mol}$ , PDI = 1,42. Perfil bimodal.

Cromatograma auto-escalado



Resultados del ejemplo en la GPC

	Tiempo de retención	Mn	Pm	MP	Polidispersidad
1	7,423	16.295	21.686	24.629	1,42

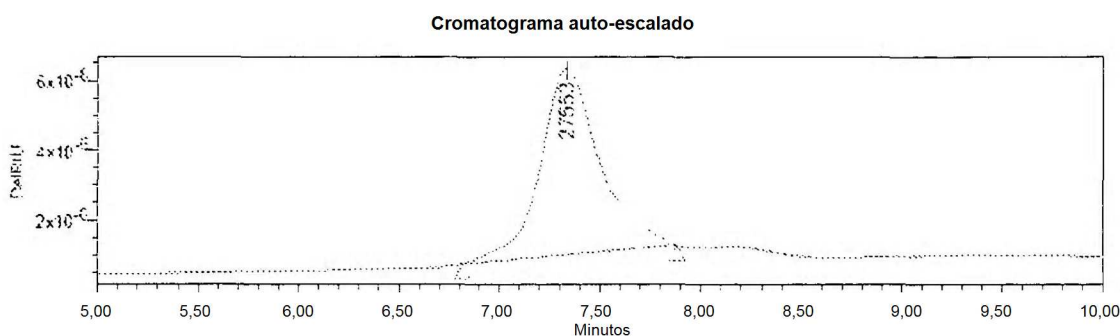
**Ejemplo 1E: Síntesis de un homopolímero de TMC de masa elevada Mn > 20.000**

- 5 A una solución de trimetilenocarbonato (1.375 g, 100 eq., 0,9 mol.l<sup>-1</sup>) en el tolueno (15 ml) se añaden de forma sucesiva el agua (2,4 µl, 1 eq.) y el ácido metanosulfónico (43 µl, 5 eq.). El medio reactivo se mantiene bajo argón con fuerte agitación a 80 °C. A la conversión total del monómero establecida a partir de la RMN, esto es 6 h, se añaden de una sola vez 1.375 g (100 eq.) de trimetilenocarbonato. Del mismo modo, con la conversión total del monómero, se añade una tercera porción de 1.375 g (100 eq.) al medio reactivo.

Conversión global: ≥ 99 %.

RMN <sup>1</sup>H: 0 % de decarboxilación.

- 10 GPC: M<sub>n</sub> = 25.000 g/mol, PDI = 1,07. Perfil monomodal.



Resultados del ejemplo en la GPC

	Tiempo de retención	Mn	Pm	MP	Polidispersidad
1	7,336	25.388	23.982	27.553	1,07

**Ejemplo 2: Preparación de copolímeros de trimetilenocarbonato (TMC)**

**Ejemplo 2A: Obtención de un copolímero dibloque poli(dimetilsiloxano)-b-poli(trimetileno carbonato)**

- 15 A una solución de trimetilenocarbonato (137,5 mg, 10 eq., 0,9 mol.l<sup>-1</sup>) en el tolueno (1,5 ml) se añaden de forma sucesiva el poli(dimetilsiloxano) α-hidroxilo (833 mg, 0,13 mmol) y el ácido metanosulfónico (8,8 µl, 1 eq.). El medio reactivo se agita bajo argón a 30 °C hasta la conversión total del monómero establecida a partir de la RMN, esto es 1 h.
- 20 Conversión del TCM: ≥ 99 %.  
RMN <sup>1</sup>H: DP(TMC) = 9,0 % de decarboxilación.  
GPC: M<sub>n</sub> = 7.400 g/mol, PDI = 1,26.

**Ejemplo 2B: Obtención de un copolímero tribloque poli(trimetileno carbonato)-b-poli(dimetilsiloxano) b poli(trimetileno carbonato)**

- 25 A una solución de trimetilenocarbonato (275 mg, 20 eq., 0,9 mol.l<sup>-1</sup>) en el tolueno (3 ml) se añaden de forma sucesiva el poli(dimetilsiloxano) α, ω-dihidroxilo (833 mg, 0,13 mmol) y el ácido metanosulfónico (8,8 µl, 1 eq.). El medio reactivo se agita bajo argón a 30 °C hasta la conversión total del monómero establecida a partir de la RMN, esto es 1 h.
- 30 Conversión del TCM: ≥ 99 %.  
RMN <sup>1</sup>H: DP(TMC) = 19,0 % de decarboxilación.  
GPC: M<sub>n</sub> = 8.500 g/mol, PDI = 1,24.



**Ejemplo 2C: Obtención de un copolímero dibloque poli(ácido láctico)-b-poli(trimetileno carbonato)**

5 A una solución de trimetilenocarbonato (275 mg, 20 eq.,  $0,9 \text{ mol.l}^{-1}$ ) en el tolueno (3 ml) se añaden de forma sucesiva el poli(ácido láctico) ( $M_n = 1.530 \text{ g.mol}^{-1}$ ) (206 mg, 0,13 mmol) y el ácido metanosulfónico (8,8  $\mu\text{l}$ , 1 eq.). El medio reactivo se agita bajo argón a 30 °C hasta la conversión total del monómero establecida a partir de la RMN, esto es 1 h.

Conversión del TCM:  $\geq 99 \%$ .

RMN  $^1\text{H}$ : DP(TMC) = 9,0 % de decarboxilación.

GPC:  $M_n = 4.300 \text{ g/mol}$ , PDI = 1,14.

**Ejemplo 2D: Obtención de un copolímero dibloque poli( $\epsilon$ -caprolactona)-b-poli(trimetileno carbonato)**

10 A una solución de trimetilenocarbonato (137,5 mg, 10 eq.,  $0,9 \text{ mol.l}^{-1}$ ) en el tolueno (1,5 ml) se añaden de forma sucesiva la poli( $\epsilon$ -caprolactona) (166 mg, 0,13 mmol) y el ácido metanosulfónico (8,8  $\mu\text{l}$ , 1 eq.). El medio reactivo se agita bajo argón a 30 °C hasta la conversión total del monómero establecida a partir de la RMN, esto es 1 h.

Conversión del TCM:  $\geq 99 \%$ .

RMN  $^1\text{H}$ : DP(TMC) = 9,0 % de decarboxilación.

15 GPC:  $M_n = 2.700 \text{ g/mol}$ , PDI = 1,17.

**Ejemplo 2E: Obtención de un copolímero tribloque poli(trimetileno carbonato)-poli(butadieno hidrogenado)-b-poli(trimetileno carbonato)**

20 A una solución de 360 mg (0,23 mmol de Krasol® HLBH-P 3000 (poliolefina hidrogenada con baja masa molecular,  $\alpha$ -,  $\omega$ -dihidroxilada, de Sartomer) ( $M \sim 3.000 \text{ g/mol}$ ,  $M_n \sim 5.500 \text{ g/mol}$ , PDI = 1,08) en 5,3 ml de tolueno (3 ml) se añaden de forma sucesiva 490 mg de trimetileno carbonato (40 eq.,  $0,9 \text{ mol.l}^{-1}$ ) y 11  $\mu\text{l}$  de ácido trifluorometanosulfónico (1 eq.). El medio reactivo se agita bajo argón a 30 °C durante 2 h (conversión: 100%). EL medio se neutraliza y se evapora.

RMN: DP(TMC) = 39.

GPC:  $M_n = 9.630 \text{ g/mol}$ , PDI = 1,22.

**Ejemplo 2F: Obtención de un copolímero tribloque poli(trimetileno carbonato)-poli(butadieno)-b-poli(trimetileno carbonato)**

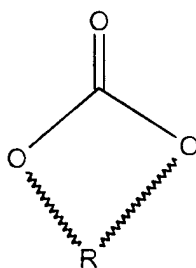
30 A una solución de 350 mg (0,1 mmol de Krasol® LBH-P 3000 (poliolefina hidrogenada con baja masa molecular,  $\alpha$ -,  $\omega$ -dihidroxilada, de Sartomer) ( $M \sim 3.000 \text{ g/mol}$ ,  $M_n \sim 5.600 \text{ g/mol}$ , PDI = 1,11) en 5,3 ml de tolueno se añaden de forma sucesiva 490 mg de trimetileno carbonato (40 eq.,  $0,9 \text{ mol.l}^{-1}$ ) y 11  $\mu\text{l}$  de ácido trifluorometanosulfónico (1 eq.). El medio reactivo se agita bajo argón a 30 °C durante 2 h (conversión: 100%). EL medio se neutraliza y se evapora.

RMN: DP(TMC) = 41.

GPC:  $M_n = 10.200 \text{ g/mol}$ , PDI = 1,28.

## REIVINDICACIONES

1. Sistema catalizador para la reacción de polimerización mediante la apertura de anillo de carbonatos cíclicos, estando dicho sistema formado por un cebador constituido por agua y, como catalizador, por un ácido sulfónico de fórmula  $R'-SO_3H$  en la que  $R'$  designa:
- 5
- o un grupo alquilo lineal que contiene entre 1 y 20 átomos de carbono o un grupo alquilo ramificado o cíclico que contiene entre 3 y 20 átomos de carbono, eventualmente sustituidos por uno o por varios sustitutos seleccionados de manera independiente entre unos grupos oxo y halo, como por ejemplo el flúor, el cloro, el bromo o el yodo; o
  - o un grupo arilo eventualmente sustituido por al menos:
- 10
- un sustituto alquilo lineal que contiene entre 2 y 20 átomos de carbono o un grupo alquilo ramificado o cíclico que contiene entre 3 y 20 átomos de carbono, estando a su vez dicho sustituto alquilo eventualmente sustituido por al menos un grupo halogenado seleccionado entre el flúor, el cloro, el bromo o el yodo o por un grupo nitro; o
  - un grupo halogenado seleccionado entre el flúor, el cloro, el bromo o el yodo; o
- 15
- un grupo nitro; o
  - un grupo  $CR_1R_2R_3$  en el que  $R_1$  designa un átomo de halógeno y  $R_2, R_3$  designan de forma independiente un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno.
2. Sistema de acuerdo con la reivindicación 1 en el cual dicho ácido sulfónico es el ácido metanosulfónico o el ácido trifluorometanosulfónico.
- 20
3. Sistema de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 en el cual la relación molar entre el monómero cíclico y el cebador va de 5 a 500, de preferencia de 10 a 200, y de manera más preferente de 40 a 100.
4. Sistema de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el cual la relación molar entre el monómero cíclico y el ácido sulfónico varía de 5 a 500, de preferencia de 10 a 200, y de manera más preferente de 40 a 100.
- 25
5. Sistema de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el cual la relación molar entre el cebador y el ácido sulfónico varía de 0,1 a 10, de preferencia de 1 a 5.
6. Procedimiento de preparación de un policarbonato homogéneo, sin enlaces éteres, a partir de un carbonato cíclico de fórmula I siguiente:



(I)

- 30 en la que  $R$  designa un grupo alquilo lineal que contiene entre 2 y 20 átomos de carbono o un grupo alquilo o alquilarilo ramificado que contienen entre 2 y 20 átomos de carbono, eventualmente sustituidos por uno o varios sustitutos seleccionados de forma independiente entre unos grupos oxo y halo, que comprende una etapa de reacción de dicho carbonato cíclico en un disolvente aromático no clorado, en presencia del sistema catalizador de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5.
- 35
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6 en el carbonato cíclico se selecciona dentro del grupo: trimetileno carbonato, 2,2 dimetil trimetileno carbonato y 2-metil, 2-carboxibencil trimetileno carbonato.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 y 7 en el cual el carbonato cíclico procede de una fuente renovable, por ejemplo preparado mediante condensación entre propano-1,3-diol de origen biológico y dióxido de carbono.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 8 en el cual dicha etapa de reacción tienen lugar a unas temperaturas comprendidas entre 0 y 110 °C, de preferencia comprendidas entre 20 y 30 °C, durante un periodo de 10 minutos a 12 h, de preferencia comprendido entre 1 h y 3 h.