

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 448**

51 Int. Cl.:

C08G 63/08	(2006.01)	C08L 67/04	(2006.01)
C08G 63/82	(2006.01)		
C08G 63/81	(2006.01)		
C08G 69/16	(2006.01)		
C08G 69/14	(2006.01)		
D01F 6/62	(2006.01)		
D01F 6/60	(2006.01)		
A61K 47/34	(2006.01)		
C08L 101/00	(2006.01)		
C08L 77/02	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2008 E 08762103 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 2118167**

54 Título: **Procedimiento de preparación de polilactonas y polilactamas**

30 Prioridad:

16.02.2007 FR 0701148

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

19.12.2013

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (50.0%)
420, rue d'Estienne d'Orves
92700 Colombes, FR y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE - CNRS (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MAGNET, STÉPHANIE;
NAVARRO, CHRISTOPHE;
GAZEAU-BUREAU, STÉPHANIE;
MARTIN-VACA, BLANCA y
BOURISSOU, DIDIER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 435 448 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 polilactonas y polilactamas

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de homopolímeros de lactonas y de lactamas.

5 Las policaprolactonas son unos polímeros que presentan un indudable interés industrial en diferentes sectores, a causa en particular de su biocompatibilidad, de sus propiedades físico-químicas y de su buena estabilidad térmica hasta temperaturas de al menos 200-250 °C.

10 Tradicionalmente, la preparación de homopolímeros por apertura de anillo utiliza a unos mecanismos de polimerización aniónica o unos mecanismos de polimerización por coordinación o inserción. Estas polimerizaciones se inician principalmente con unos compuestos metálicos como los alquil o aril alcalinos (en el caso de la polimerización aniónica), o los alcoholatos metálicos (en el caso de la polimerización por coordinación/inserción).
 15 Entre estos últimos, se pueden citar los derivados del aluminio, del estaño, del zinc, del hierro, del escandio, del titanio o del itrio. Los derivados metálicos pueden ayudar eventualmente al ataque del alcoholato en el monómero mediante coordinación de la función reactiva del ciclo (función éster o amida respectivamente en los casos de lactonas o lactamas). Penczek y otros describen en Macromol. SymP, 128, págs. 241-254 (1998) la preparación de poliésteres por apertura de anillo en presencia de alcoholatos de aluminio. En 2000, Hawker y otros proponen la apertura de lactamas mediante compuestos de estaño, titanio y de magnesio (Macromol. SymP, 157, págs. 71-76 (2000)). En 2002, Jérôme y otros describen la preparación de polilactonas y polilactidas por apertura de anillo por medio de alcoholatos de dialquil aluminio (Macromol. SymP, 177, págs. 43-59 (2002)). Más recientemente, las patentes JP2005042059 y JP2005042058 reivindican el uso de derivados del titanio (tetrakispropóxido de titanio) como catalizadores metálicos de apertura de anillo de ϵ -caprolactona.
 20

25 Sin embargo, la presencia de compuestos metálicos utilizados en estos procedimientos de polimerización puede tener un efecto nefasto sobre la estabilidad y/o los rendimientos de los polímeros sintetizados debido a potenciales interacciones con la matriz polimérica o con otros elementos que entran en la formulación en la aplicación. También es bien sabido que las sales metálicas catalizan la degradación de matrices poliméricas como el policarbonato durante su aplicación, o no son deseables cuando estos polímeros se utilizan en aplicaciones biomédicas.

Resulta, por lo tanto, necesario operar una etapa de purificación del medio reactivo final para eliminar los restos metálicos residuales. Esta etapa de tratamiento post-polimerización es especialmente delicada y puede resultar cara para una eficacia a menudo discutible.

30 Se han propuesto por tanto algunos procedimientos alternativos que no utilizan catalizadores metálicos. Estos procedimientos utilizan unos ácidos que desempeñan la función de catalizador al activar la función reactiva del monómero (función éster o amida respectivamente en los casos de lactonas o lactamas). Estos mecanismos de polimerización catiónica permiten por tanto prescindir del uso de compuestos organometálicos en el medio reactivo.

35 En particular, Endo y otros, Macromol, 2000, 33, págs. 4.316-4.320 y Jérôme y otros, Macromol, 2002, 35, págs. 1.190-1.195 han sugerido polimerizar la ϵ -caprolactona en presencia de ácido clorhídrico eterado ($\text{HCl} \cdot \text{Et}_2\text{O}$) y de n-butanol en el diclorometano a 25 °C. Los primeros autores utilizan una concentración de monómero de 1 mol.l^{-1} , hasta 5 equivalentes de ácido con respecto al alcohol, y obtienen tras 24 h unos polímeros con unas masas máximas M_n de 10.300 g/mol (medida mediante cromatografía de permeación de gel, o CPG), con un índice de polidispersidad de 1,15. Los segundos autores utilizan una concentración de monómero de 4 mol.l^{-1} , 3 equivalentes de ácido con respecto al alcohol, y los polímeros que obtienen tras 29 h presentan unas masas máximas M_n de 11.000 g/mol (es decir, de aproximadamente 20.000 con una calibración de poliestireno) y un índice de polidispersidad de 1,25.
 40

45 En la literatura, únicamente se han sintetizado de acuerdo con el procedimiento anterior las policaprolactonas que tienen masas moleculares M_n inferiores a 15.000 g/mol. Además, la aplicación de este procedimiento requiere unos tiempos de reacción muy largos que afectan de forma negativa a la economía de estos procedimientos y el uso de un ácido corrosivo el cual puede alterar los aparatos que se utilizan.

Se han propuesto otros procedimientos de polimerización catiónica de ϵ -caprolactona, que hacen que un ácido sulfónico intervenga como catalizador en lugar del ácido clorhídrico.

50 Así pues, Jones y otros, Macromol, 2004, 37, págs. 9.709-9.714 han publicado la polimerización de ϵ -caprolactona en presencia de ácido para-toluenosulfónico y de alcohol bencílico en el tolueno a 52 °C para conducir tras 5 h 30 a unos polímeros con una masas M_n inferiores a 9.500 g/mol con un índice de polidispersidad de 1,61. También han utilizado ácidos n-propilsulfónicos soportados sobre sílice en las mismas condiciones, pero los polímeros obtenidos presentaban unas masas inferiores a 6.500 g/mol para unos tiempos de polimerización superiores a 27 h.

Estos procedimientos tampoco permiten preparar unas policaprolactonas con una masa molecular M_n , eventualmente alta, con un bajo índice de polidispersidad. En efecto, la reacción es por lo general difícil de controlar, pudiendo producirse en particular reacciones no deseadas de transesterificación, de tal modo que no siempre es fácil obtener unos polímeros que tengan la homogeneidad de longitud de cadena esperada. Estos procedimientos presentan, además, el inconveniente de tener que realizarse en caliente, lo que puede resultar perjudicial para su economía.

Maigorzata Basko y otros han descrito otro procedimiento de homopolimerización de caprolactona en Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, vol. 44, págs. 7.071-7.081 (2006). Este consiste en hacer que la ϵ -caprolactona reaccione en presencia de alcohol isopropílico y de ácido trifluorometanosulfónico (triflico), en el diclorometano a 35 °C. De este modo se puede obtener una policaprolactona con una masa molecular M_n de 3.100 g/mol y un índice de polidispersidad de 1,05. Aunque este procedimiento permite limitar las reacciones de transesterificación, sin embargo presenta el inconveniente de tener una cinética demasiado lenta, en particular para las grandes masas moleculares M_n .

Sería, por lo tanto, interesante disponer de un nuevo procedimiento que permita preparar policaprolactonas y también otras polilactonas y polilactamas con un bajo índice de polidispersidad, que tengan eventualmente una elevada masa molecular M_n , de acuerdo con un procedimiento económico que implique en particular unos cortos tiempos de reacción y de preferencia una temperatura relativamente baja, y en ausencia de cualquier rastro de especie metálica.

Ahora bien, la solicitante ha descubierto que esta necesidad se podía satisfacer utilizando determinados ácidos sulfónicos particulares como catalizadores y llevando a cabo el procedimiento en un disolvente no clorado. Aunque el documento JP-A-600 67 446 describe un sistema de polimerización de macromonómeros de acrilato en el tolueno, este utiliza el isopropanol como iniciador y se refiere al uso de estos macromonómeros en las resinas termoendurecibles lo que no es el caso de la presente solicitud.

Así pues, la presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de una polilactona o polilactama, que comprende la etapa que consiste en que una lactona o lactama reaccione con un iniciador caracterizado por que el iniciador se selecciona entre la isosorbida, el xilitol, el manitol, el maltitol, el eritritol, la fructosa, la ribosa y la glucosa, el metano tiol, el n-propil mercaptano, el isopropil mercaptano, el butil mercaptano, el pentil mercaptano, el n-octil mercaptano, el t-nonil mercaptano, el n-dodecil mercaptano, el t-dodecil mercaptano, el 2-mercaptoetanol, el 2-(4-metilciclohex-3-enil) propano-2-tiol y sus mezclas, llevándose a cabo dicho procedimiento en un disolvente aromático no clorado, en presencia de un ácido sulfónico de fórmula $R-SO_3H$ en la que R designa:

- 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 varios sustitutos seleccionados de forma independiente entre los grupos oxo y halo, como por ejemplo el flúor, el cloro, el bromo o el yodo; o
- un grupo arilo eventualmente sustituido por al menos:
 - un sustituto alquilo lineal que contienen entre 2 y 20 átomos de carbono o un grupo alquilo ramificado o cíclico que contiene entre 3 y 20 átomos de carbono, sustituyéndose a su vez eventualmente dicho sustituto alquilo 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
 - 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.

La invención también tiene por objeto una composición de polímero que se puede obtener de acuerdo con el procedimiento anterior y que se describirá con más detalle a continuación.

El procedimiento de acuerdo con la invención se puede calificar de orgánico-catalítico.

Como preámbulo, hay que precisar que la expresión « comprendido/a entre » que se utiliza en el marco de esta descripción se debe entender que incluye los límites citados.

El procedimiento de acuerdo con la invención comprende la reacción de una lactona o lactama con un iniciador no polimérico, que de aquí en adelante simplemente se designa como « iniciador ». Por « iniciador » se entiende en la presente descripción 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, de forma efectiva (mediante cualquier tipo de reacción de polimerización) o conceptualmente, de moléculas con menor masa molecular. Este término engloba tanto los polímeros (macromoléculas) como los oligómeros, teniendo estos últimos una masa molecular más baja que los primeros.

Por « homopolímero » se entiende en particular un polímero derivado de solo una especie de monómero.

Los ejemplos de lactonas comprenden de manera más particular las β - γ - δ - y ϵ -lactonas saturadas o insaturadas, sustituidas o no sustituidas, que comprenden entre 4 y 12 átomos de carbono, como la ϵ -caprolactona, la δ -valerolactona, la β -butirolactona y la γ -butirolactona. Se prefiere la ϵ -caprolactona para su uso en la presente invención. Esta se puede obtener en particular mediante oxidación de Baeyer-Villiger de la ciclohexanona con el ácido peracético.

Los ejemplos de lactamas comprenden de manera más particular las β - γ - δ - y ϵ -lactamas saturadas o insaturadas, sustituidas o no sustituidas, que contienen entre 4 y 12 átomos de carbono, como la caprolactama, la pirrolidinona, la piperidona, la enantolactama y la laurilactama. Se prefiere la caprolactama para su uso en la presente invención. Esta se puede obtener a partir de ciclohexanoxina, mediante transposición de Beckmann, y conducirse mediante su polimerización a la policaprolactama o Nylon-6®.

La concentración de la lactona o lactama en el medio reactivo puede variar en una cierta medida. Así pues, se ha demostrado que para un grado de polimerización cercano a 40, una alta concentración de monómero permite un mejor control del inicio de la polimerización por el iniciador y, por lo tanto, un mejor control de la polimerización. Por el contrario, en el caso de grados más altos de polimerización (en particular superiores a 100), un medio más diluido en monómero puede volverse más favorable para un mejor control. A título de ejemplo, la concentración de lactona o lactama en el medio reactivo puede variar desde 0,01 a 9 mol/l y, de preferencia, desde 0,45 a 3 mol/l, e incluso de 0,45 a 2,7 mol/l.

El iniciador puede ser un compuesto de fórmula $\text{CH}(\text{Ra})(\text{Rb})(\text{XH})$ en la que X designa O o S; RA, Rb designan de forma independiente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado en C_1 - C_{22} , de preferencia en C_1 - C_6 , un grupo arilo como en particular fenilo o naftilo, o un grupo arilo-alquilo cuya cadena alquilo contiene entre 1 y 22 átomos; pudiendo Ra y Rb de forma independiente llevar al menos un grupo XH como se ha definido con anterioridad.

De acuerdo con un forma de realización preferente de la invención, el iniciador comprende al menos una función hidroxilo ($\text{X}=\text{O}$) y se trata en particular de un alcohol primario ($\text{Rb} = \text{H}$), 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, en particular cuando la lactona es la ϵ -caprolactona.

El iniciador también puede provenir de la familia de los compuestos naturales con baja masa o de los bio-recursos hidroxilados, entre los cuales se pueden citar el bio-etanol, el almidón, la quitina, el quitosán, el dextrano, la celulosa, el propanodiol, el glicerol, el propileno glicol, la isosorbida, el xilitol, el manitol, el maltitol, el eritritol y, de una manera más general, las moléculas naturales de la familia de las osas, como la fructosa, la ribosa y la glucosa.

De manera alternativa, el iniciador puede comprender al menos una función tiol y seleccionarse, por ejemplo, entre: el metano tiol, el n-propil mercaptano, el isopropil mercaptano, el butil mercaptano, el pentil mercaptano, el n-octil mercaptano, el t-nonil mercaptano, el n-dodecil mercaptano, el t-dodecil mercaptano, el 2-mercaptoetanol, el 2-(4-metilciclohex-3-enil) propano-2-tiol y sus mezclas.

De preferencia, la fracción molar de la lactona o lactama en el iniciador no polimérico va de 5 a 500, de manera más preferente de 10 a 200 y, aun mejor, de 40 a 100.

El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza de manera ventajosa en un medio anhidro y en todo caso en un disolvente no clorado, de preferencia en un disolvente aromático como el tolueno, el etilbenceno o el xileno, o de manera alternativa en un disolvente no aromático como las cetonas (entre las cuales la metilacetona y la metilisobutilcetona) y los éteres y poliéteres eventualmente cíclicos (entre los cuales el metil tertio-butil éter, el tetrahidrofurano, el dioxano y el dimetoxietano). Se prefiere el tolueno para su uso en la presente invención. En efecto, se ha demostrado que este tipo de disolvente permite en particular acelerar la polimerización.

Por otra parte, los reactivos utilizados en este procedimiento se secan de preferencia antes de su utilización, en particular mediante tratamiento en vacío, destilación o secado con un desecante inerte.

El procedimiento de acuerdo con la invención necesita el empleo de un catalizador, que comprende o está de preferencia constituido por un ácido sulfónico de fórmula $\text{R-SO}_3\text{H}$ tal como se ha definido con anterioridad, en particular de ácido (trifluoro)metano sulfónico, es decir, de ácido metano sulfónico o trifluorometano sulfónico. Por la expresión « ácido sulfónico » se entiende un compuesto en forma de ácido libre y no en forma de sal. El catalizador se añade manera ventajosa al medio reactivo tras la introducción de la lactona o lactama y del iniciador. Se trata de manera preferente de un proceso de catálisis homogénea, en el sentido de que el catalizador se presenta habitualmente en la misma fase que los reactivos (lactona o lactama, e iniciador) y no como un soporte. Se puede variar la cantidad de catalizador utilizada en el procedimiento para ajustar el tiempo de reacción sin afectar al control de la polimerización. No obstante, por lo general se prefiere que la fracción molar del ácido sulfónico de fórmula $\text{R-SO}_3\text{H}$ en cada función hidroxilo o tiol del iniciador esté comprendida entre 0,5 y 1. También se puede eliminar

fácilmente el catalizador al final de la reacción mediante su neutralización por medio de una base orgánica saturada como la diisopropiltilamina (DIEA) y a continuación la eliminación de las sales de amonio así formadas, de preferencia con un lavado acuoso.

Se prefiere que el procedimiento de acuerdo con la invención no utilice ninguna especie metálica.

5 Este procedimiento se lleva a cabo de preferencia a una temperatura que va de 20 a 105 °C, de manera más preferente de 25 °C a 65 °C y, mejor aún, de 25 °C a 50 °C. En efecto se ha demostrado que se podía obtener a estas temperaturas, por ejemplo de aproximadamente 30 °C, homopolímeros de lactona o lactama con unas masas moleculares M_n superiores a 15.000 g/mol en solo entre 2 y 7 horas, y con un rendimiento de al menos un 90 %, e incluso de cerca de un 99 %, sin que sea necesario trabajar a presión. Esta es una ventaja considerable del
10 procedimiento de acuerdo con la invención.

Este procedimiento se realiza, además, de preferencia en agitación. Se puede aplicar en modo continuo o de forma discontinua.

15 Los homopolímeros preparados de acuerdo con la presente invención presentan una masa molecular media en número designada M_n , medida mediante cromatografía de permeación de gel (o CPG) y controlada por la fracción molar del monómero en el iniciador, que puede ser superior a 15.000 g/mol. Estos presentan, además, un índice de polidispersidad, que se traduce en la buena homogeneidad de las longitudes de cadena del polímero, inferior a 1,5.

20 Estos polímeros se pueden utilizar en múltiples aplicaciones, y en particular como membranas para el tratamiento de efluentes líquidos o gaseosos o en sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía como baterías de ión de litio, supercondensadores o pilas de combustible; como materiales biocompatibles que se pueden utilizar en particular en el sector farmacéutico o cosmético, en particular para la fabricación de sistemas de vectorización de
25 activos o como materiales de sutura; como aditivos en los materiales plásticos y en particular como aditivos antiestáticos para resinas poliméricas como los poliésteres, los policarbonatos, las poliamidas o los poli(met)acrilatos, como compuestos que mejoran la resistencia a los impactos de las resinas como los policarbonatos transparentes o no, los poliésteres, las poliamidas o los poli(met)acrilatos, o como plastificantes del PVC; o incluso para la fabricación de fibras textiles.

La invención también se refiere, por lo tanto, al uso de una composición de polímero que se puede obtener de acuerdo con el procedimiento descrito con anterioridad, como aditivo antiestático de resinas poliméricas.

30 Esta se refiere, además, al uso de esta composición en la fabricación de una membrana para el tratamiento de efluentes líquidos o gaseosos o en sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía; como material biocompatible en el sector farmacéutico o cosmético; como aditivo que mejora la resistencia a los impactos de las resinas o como plastificante del PVC; o para la fabricación de fibras textiles.

A continuación se ilustra la invención mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de homopolímeros de ϵ -caprolactona

35 El siguiente procedimiento general se ha utilizado para llevar a cabo los procedimientos que se describen a continuación.

40 Los alcoholes y el tolueno se han destilado en sodio. La ϵ -caprolactona y la δ -valerolactona se han secado y destilado en CaH_2 . Los ácidos sulfónicos se han utilizado sin una purificación complementaria. La diisopropil etilamina (DIEA) se ha secado y destilado en dihidruro de calcio (CaH_2) y se ha conservado en hidróxido de potasio (KOH).

Los tubos de Schlenk se han secado al vacío con una pistola de calor con el fin de eliminar cualquier rastro de humedad.

45 Se ha seguido la reacción mediante RMN ^1H , realizada en un aparato BRUKER AVANCE 330, y CPG, realizada en un aparato WATERS 712 WISP, regulado a 40 °C, 1 ml/min, utilizando una calibración con poliestireno. Para ello, se han extraído unas muestras, se han neutralizado en la DIEA, se han evaporado y se han recogido en un disolvente adecuado para su caracterización. La RMN ^1H permite cuantificar los grados de polimerización de los monómeros (DP) al calcular la relación de integración de las señales de los $-\text{CH}_2-$ que llevan la función $\text{C}=\text{O}$ con las señales de los protones de los $-\text{CH}_2-$ que llevan la función $-\text{OH}-$ inicialmente en el iniciador. Los espectros se registran en el cloroformo deuterado, en un espectrómetro a 300 MHz. La CPG en el THF permite determinar la masa molecular

media en número M_n y el grado de polidispersidad (IPD) de las muestras.

Ejemplo 1A:

- 5 A una solución de ϵ -caprolactona (200 μ l, 10 eq., 2,7 mol.l⁻¹) en el tolueno (0,43 ml) se añaden de forma sucesiva el n-pentanol (20 μ l, 1 eq.) y el ácido trifluorometanosulfónico (16 μ l, 1 eq.). El medio reactivo se agita en atmósfera de argón a 30 °C hasta la conversión total del monómero establecida a partir de la RMN, esto es 20 min.
 Conversión: \geq 99 %.
 RMN ¹H: DP = 11.
 CPG: M_n = 2.200 g/mol, IPD = 1,19.

Ejemplo 1B:

- 10 A una solución de ϵ -caprolactona (1 ml, 40 eq., 2,7 mol.l⁻¹) en el tolueno (2,3 ml) se añaden de forma sucesiva el n-pentanol (25 μ l, 1 eq.) y el ácido trifluorometanosulfónico (20 μ l, 1 eq.). El medio reactivo se agita en atmósfera de argón a 30 °C hasta la conversión total del monómero establecida a partir de la RMN, esto es 1 h.
 Conversión: 100 %.
 RMN ¹H: DP = 39.
 15 CPG: M_n = 8.000 g/mol, IPD = 1,16.

Ejemplo 1C:

- 20 A una solución de ϵ -caprolactona (1 ml, 100 eq., 0,9 mol.l⁻¹) en el tolueno (9 ml) se añaden de forma sucesiva el n-pentanol (10 μ l, 1 eq.) y el ácido trifluorometanosulfónico (8 μ l, 1 eq.). El medio reactivo se agita en atmósfera de argón a 30 °C hasta la conversión total del monómero establecida a partir de la RMN, esto es 6 h 20 min.
 Conversión: \geq 99 %.
 RMN ¹H: DP = 7,5.
 CPG: M_n = 19.170 g/mol, IPD = 1,19.

Ejemplo 1D:

- 25 A una solución de ϵ -caprolactona (1 ml, 100 eq., 2,7 mol.l⁻¹) en el tolueno (2,3 ml) se añaden de forma sucesiva el n-pentanol (10 μ l, 1 eq.) y el ácido metanosulfónico (6 μ l, 1 eq.). El medio reactivo se agita en atmósfera de argón a 30 °C hasta la conversión total del monómero establecida a partir de la RMN, esto es 5 h 30 min.
 Conversión: 100 %.
 RMN ¹H: DP = 79.
 CPG: M_n = 16.700 g/mol, IPD = 1,23.

30 **Ejemplo 1E:**

- A una solución de ϵ -caprolactona (510 μ l, 10 eq., 2,7 mol.l⁻¹) en el tolueno (1,1 ml) se añaden de forma sucesiva el n-pentanol (50 μ l, 1 eq.) y el ácido canforsulfónico (107 mg, 1 eq.). El medio reactivo se agita en atmósfera de argón a 30 °C hasta la conversión total del monómero establecida a partir de la RMN, esto es 33 min.
 Conversión: 100 %.
 35 RMN ¹H: DP = 9.
 CPG: M_n = 1.890 g/mol, IPD = 1,22.

Estos ejemplos muestran que se puede obtener en menos de una hora y en unas condiciones suaves unas policaprolactonas con unas masas moleculares relativamente bajas y en menos de 7 horas unas caprolactonas con unas masas moleculares superiores 15.000 g/mol.

40 **Ejemplo 2: Preparación de homopolímeros de la δ -valerolactona**

- A una solución de δ -valerolactona (500 μ l, 40 eq., 0,9 mol.l⁻¹) en el tolueno (5,5 ml) se añaden de forma sucesiva el n-pentanol (15 μ l, 1 eq.) y el ácido trifluorometanosulfónico (12 μ l, 1 eq.). El medio reactivo se agita en atmósfera de argón a 30 °C hasta una alta conversión (> 90 %) del monómero establecida a partir de la RMN, esto es 15 min.
 Conversión: 93 %.
 45 RMN ¹H: DP = 36.
 CPG: M_n = 5.800 g/mol, IPD = 1,15.

Ejemplo 3 (comparativo): Influencia del disolvente

5 A una solución de ϵ -caprolactona (500 μ l, 40 eq., 0,9 mol.l⁻¹) en el diclorometano (4,5 ml) se añaden de forma sucesiva el n-pentanol (12 μ l, 1 eq.) y el ácido trifluorometanosulfónico (10 μ l, 1 eq.). El medio reactivo se agita en atmósfera de argón a 30 °C hasta la conversión total del monómero establecida a partir de la RMN. La duración de la reacción hasta la conversión total es de 7 h mientras que solo es de 1 h 30 en el caso en el que se utiliza el tolueno como disolvente en las mismas condiciones.

Las características del polímero que se obtiene son las siguientes:

RMN ¹H: DP = 30.

CPG: M_n = 6.260 g/mol, IPD = 1,22.

Este ejemplo muestra que la reacción de polimerización es mucho más rápida en un disolvente orgánico no clorado.

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de una polilactona o polilactama, que comprende la etapa que consiste en hacer que una lactona o lactama reaccione con un iniciador, **caracterizado por que** el iniciador se selecciona entre la isosorbida, el xilitol, el manitol, el maltitol, el eritritol, la fructosa, la ribosa y la glucosa, el metano tiol, el n-propil mercaptano, el isopropil mercaptano, el butil mercaptano, el pentil mercaptano, el n-octil mercaptano, el t-nonil mercaptano, el n-dodecil mercaptano, el t-dodecil mercaptano, el 2-mercaptoetanol, el 2-(4-metilciclohex-3-enil) propano-2-tiol y sus mezclas, llevándose a cabo dicho procedimiento en un disolvente aromático no clorado, en presencia de un ácido sulfónico de fórmula R-SO₃H en la que R designa:
- 5
- 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 varios sustitutos seleccionados de forma independiente entre unos grupos oxo y halo, como por ejemplo el flúor, el cloro, el bromo o el yodo; o
 - 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, sustituyéndose a su vez eventualmente dicho sustituto alquilo 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
 - un grupo nitro; o
 - un grupo CR₁R₂R₃ en el que R₁ designa un átomo de halógeno y R₂, R₃ designan de forma independiente un átomo de hidrógeno o un átomo de halógeno.
- 10
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la lactona se selecciona entre: la ε-caprolactona, la δ-valerolactona, la β-butirolactona y la γ-butirolactona.
- 20
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** la lactona es la ε-caprolactona.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la lactama se selecciona entre: la caprolactama, la enantolactama, la laurilactama, la pirrolidinona y la piperidona.
- 25
5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** se realiza en un medio anhidro.
6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el ácido sulfónico es el ácido (trifluoro)metano sulfónico.
- 30
7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** la fracción molar de la lactona o lactama en el iniciador va de 5 a 500, de preferencia de 10 a 200 y, de manera más preferente, de 40 a 100.
8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** el disolvente no clorado es un disolvente aromático como el tolueno, el etilbenceno o el xileno.
- 35
9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** la fracción molar del ácido sulfónico de fórmula R-SO₃H en cada función hidroxilo o tiol del iniciador es de 1.
10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** se lleva a cabo a una temperatura que va de 20 a 105 °C, de manera más preferente de 25 °C a 65 °C y, mejor aún, de 25 °C a 50 °C.
- 40
11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** no utiliza ninguna especie metálica.