

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 571 681**

51 Int. Cl.:

C08G 63/64 (2006.01)

C08G 64/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2009 E 09775136 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.02.2016 EP 2358785**

54 Título: **Procedimiento de preparación de copolímeros de di- y multibloque**

30 Prioridad:

12.12.2008 EP 08291193

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.05.2016

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(50.0%)
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (CNRS) (50.0%)**

72 Inventor/es:

**CARPENTIER, JEAN-FRANÇOIS;
HELOU, MARION;
GUILLAUME, SOPHIE y
RAZAVI, ABBAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 571 681 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).

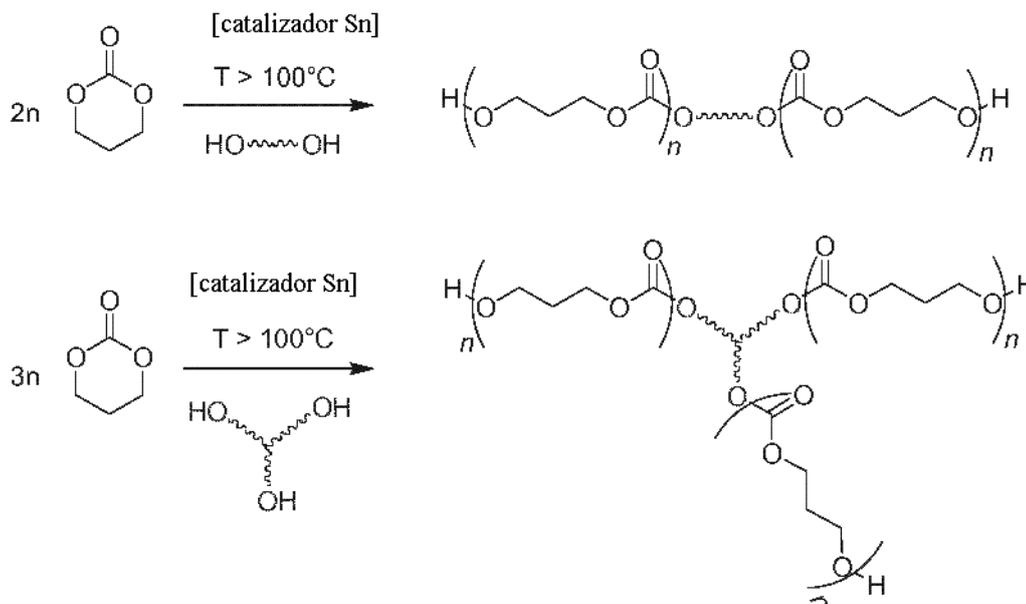
DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de copolímeros de di- y multibloque

Campo de la invención

5 Existe una necesidad obvia de materiales poliméricos basados en recursos renovables y procedimientos eficaces para prepararlos. De particular interés son los copolímeros de bloques que permiten, tras ajustar el tamaño y la naturaleza de cada bloque, ajustar las propiedades físicas para obtener propiedades físicas muy específicas, por ejemplo la separación de fases de bloques. A modo de ejemplo, los poliésteres-policarbonatos de dibloque y tribloque que combinan un bloque de poli(carbonato de trimetileno) (PTMC) y bloques duros de (poli(L- o D-lactida))
10 cristalizables (PLLA, PDLA), formando de este modo los denominados elastómeros termoplásticos, son biodegradables y biocompatibles y de este modo encuentran aplicaciones como biomateriales.

La síntesis de policarbonatos lineales o con forma de estrella con protección terminal de hidroxilo en cada extremo de brazo se documenta brevemente en la bibliografía en el caso de poli(carbonato de trimetileno). La preparación de polímeros de dihidroxilo HO-PTMC-OH telequérico y trihidroxilo R-(PTMC-OH)₃ con forma de estrella de 3 brazos se ha
15 logrado mediante polimerización con apertura de anillo (ROP) de TMC en presencia de catalizadores basados en estaño tales como SnOct₂ (Oct = octanoato, 2-etilhexanoato) y un diol o un triol respectivamente, tal como 1,4-butanodiol como se describe por ejemplo en Fredrik Nederberg, Joens Hilborn y Tim Bowden, *Macromolecules* 2006, 39, 3907-3913, o trietilenglicol como se presenta en Jan Lukaszczuk, Piotr Jelonek y Barbara Trzebicka, *Pol. Polimery* 2008, 53, 433-439, o 1,6-hexanodiol o glicerol como se presenta en Zheng Zhang, Dirk W. Grijpma y Jan Feijen, *Macromol. Chem. Phys.*, 2004, 205, 867-875, y en Patricia Y. W. Dankers, Zheng Zhang, Eva Wisse, Dirk W. Grijpma, Rint P. Sijbesma, Jan Feijen y E. W. Meijer *Macromolecules*, 2006, 39, 8763-8771 (Esquema 1). Estas reacciones normalmente transcurren a una temperatura mayor de 100 °C durante un par de horas. Se representan esquemáticamente en el esquema 1.

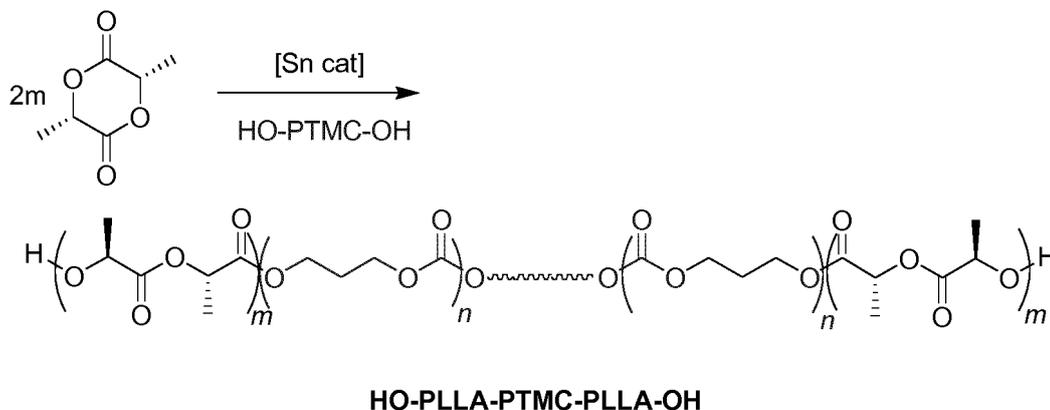


Esquema 1

25 En algunos casos, también se han usado macrodioles HO-X-OH como iniciadores/agentes de transferencia para preparar polímeros dihidroxilo HO-PTMC-X-PTMC-OH telequéricos, mediante ROP o TMC en presencia de catalizadores de estaño, como se describe por ejemplo con poli(etilen glicol) (HO-PEG-OH) en Ying Zhang y Ren-Xi Zhuo, *Biomaterials* 2005, 26, 2089-2094, o en H. Morinaga, B Ochiai, H. Mori, T. Endo, *J. Polym. Sci.* 2006, 1958-1996 o con poli(caprolactona) (HO-PCL-OH) con protección terminal de dihidroxilo como se describe en Yong Tang Jia, Hak Yong Kim, Jian Gong, Duok Rae Lee y Bin Ding, *Polymer Intern.* 2004, 53, 312-319, o para preparar copolímeros X-(PTMC-OH)₂ con forma de Y como se presenta con ROP o TMC a partir de poli(etilen glicol)-CH-(CH₂OH)₂ y ZnEt₂ en Huai-Hong Zhang, Zi-Qun Huang, Bai-Wang Sun, Jia-Xiu Guo, Jian-Li Wang, Yao-Qiang Chen, *J. Polym. Sci.* 2008, 46, 8131-8140.

35 Se ha presentado que esos polímeros de trihidroxilo R-(PTMC-OH)₃ con forma de estrella de 3 brazos y dihidroxilo HO-PTMC-OH telequéricos lineales pueden actuar como macroiniciadores para la preparación de copolímeros de policarbonato-poliéster de multibloque. De este modo, los copolímeros de tribloque de PLA-PTMC-PLA basados en TMC y lactida como elastómeros termoplásticos biodegradables se han preparado partiendo de polímeros de

dihidroxi HO-PTMC-OH telequéricos lineales, lactida (ya sea L-, D- o D,L-LA) y SnOct₂ como catalizador, como se presenta en Zhen Zhang, Dirk W. Grijpma y Jan Feijen, Macromol., Chem. Phys., 2004, 205, 867-875. Se representa en el esquema 2.



5 Esquema 2

La preparación de copolímeros de Poliéster-PTMC-Poliéster de tribloque, en la que el poliéster puede ser PHB = poli(3-hidroxibutirato) (PHB) o poli(caprolactona) (PCL) o poli(valerolactona) (PVL) o poli(lactida) (PLA) se ha presentado en Hans R. Kricheldorf y Andrea Stricker, Macromol., Chem. Phys., 1999, 200, 1726-1733. El procedimiento usado implicó la adición secuencial de TMC y después BBL (BBL = rac-beta-butirolactona) o VL (δ-valerolactona) o CL (ε-caprolactona) o LA (lactida) sobre el di-iniciador con base de estaño 2,2-dibutil-2-estanna-1,3-dioxepano (DSDOP). En este procedimiento, se usa una cantidad estequiométrica de estaño frente a macromoléculas para preparar el copolímero de bloques de tipo ABA, y no hubo uso alguno de ningún alcohol o macrodioles como agentes de transferencia.

Es un objetivo de la presente invención usar macrodioles de poliéster o policarbonato como co-iniciador y agente de transferencia de cadena en la polimerización inmortal con apertura de anillo del comonomero.

Es un objetivo de la presente invención proporcionar copolímeros de poliéster/policarbonato de di-, tri- o multi-bloque.

También es un objetivo de la presente invención proporcionar copolímeros de poliéster/policarbonato ramificados o con forma de estrella, lineales, de di-, tri- o multi-bloque y completamente biodegradables.

Otro objetivo de la presente invención es adaptar los copolímeros de di-, tri- o multi-bloque con las propiedades deseadas.

Cualquiera de estos objetivos, al menos parcialmente, se satisface mediante la presente invención.

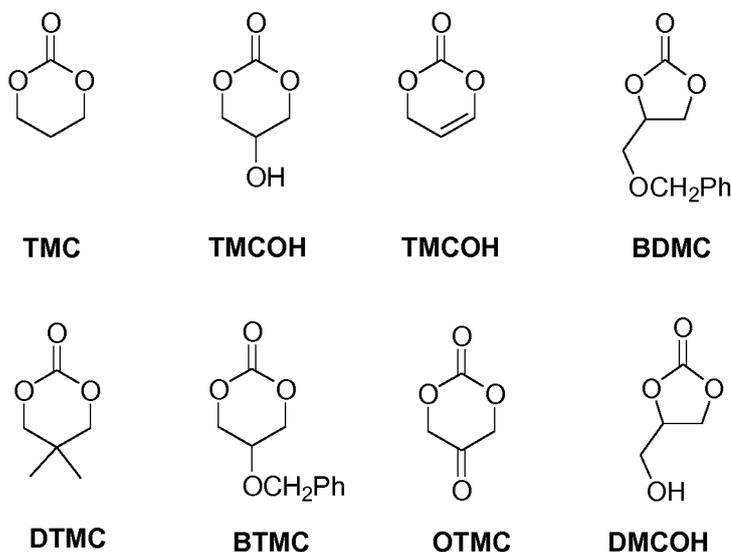
Por consiguiente, la presente invención divulga un procedimiento de preparación de copolímeros de di-, tri- o multi-bloque de poliéster/policarbonato (PC) mediante polimerización con apertura de anillo en presencia de un sistema de catalizador que comprende un compuesto seleccionado entre una sal metálica de ácido de Lewis, comprendiendo además dicho procedimiento un monohidroxi HO-PC-OR lineal, o un dihidroxi HO-PC-OH telequérico lineal o un policarbonato con protección terminal de polihidroxi R-(PC-OH)_n con forma de estrella, actuando por un lado como agente de transferencia y por otro como co-iniciador, mediante el(los) grupo(s) hidroxilo, en el que PC es una cadena de policarbonato obtenida mediante polimerización con apertura de anillo de un monómero de carbonato.

La presente invención divulga un procedimiento de preparación de polímeros de poliéster/policarbonato de di-, tri o multibloque mediante polimerización inmortal con apertura de anillo de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende las etapas de:

a) proporcionar un sistema de catalizador basado en un compuesto seleccionado entre una sal metálica de ácido de Lewis seleccionada entre complejos metálicos de sal de fórmula M(OSO₂CF₃)_n o M(N(OSO₂CF₃)₂)_n, en las que M es Al y n es la valencia de M;

b) proporcionar bien un monohidroxi HO-PC-OR lineal, o un dihidroxi HO-PC-OH telequérico lineal, o un policarbonato con protección terminal de polihidroxi R-(PC-OH)_n con forma de estrella que actúa por un lado como co-iniciador y por otro como agente de transferencia, mediante el(los) grupo(s) hidroxilo, en el que PC es una cadena de policarbonato obtenida mediante polimerización inmortal con apertura de anillo de un monómero de carbonato cíclico, proporcionándose dicho monohidroxi o dihidroxi telequérico lineal o polihidroxi con forma de estrella en exceso con respecto a la cantidad de componente de catalizador;

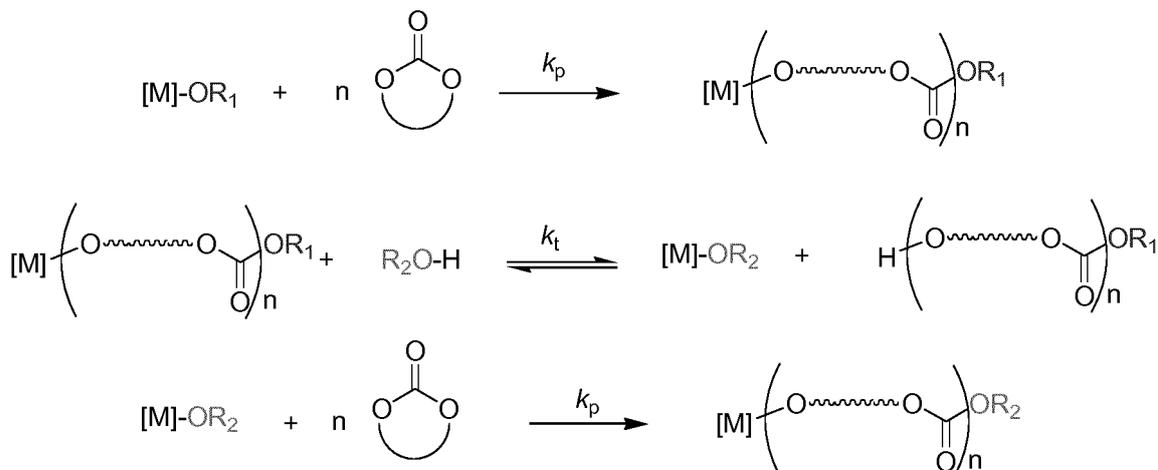
c) proporcionar un monómero de éster cíclico/carbonato seleccionado, por ejemplo, entre carbonato cíclico de 5-, 6- o 7 miembros como por ejemplo,



- 5 lactida (LA), glicolida, rac-beta-butirolactona (rac-BBL) o epsilon-caprolactona (CL) o cualquier otra lactona, diéster, carbonato cíclico, morfolinodionas,...
- d) mantener en condiciones de polimerización a una temperatura desde temperatura ambiente hasta 150 °C en bruto (monómero fundido) o en un disolvente;
- e) recuperar un copolímero de di-, tri- o multi-bloque.

El macro-poliol juega dos papeles:

- 10 - de acuerdo con el tipo de catalizador usado, actúa bien como nucleófilo externo para iniciar la polimerización mediante apertura de anillo de un monómero activado por ejemplo con catalizadores de ácido de Lewis o base orgánica, o para la transformación del pre-catalizador, por ejemplo un complejo de metal-amida o metal-alquilo, que tiene escasa o nula actividad, en especies de metal-alcóxido activas, mediante un procedimiento de alcoholisis;
- 15 - también actúa como agente de transferencia, generando múltiples cadenas poliméricas. El alcohol en exceso actúa como agente de transferencia, transfiriendo de manera reversible cadenas de policarbonato de propagación a partir del centro metálico activo hasta las cadenas de policarbonato con protección terminal-hidroxi dominantes. Por consiguiente, se observa que el peso molecular medio expresado en número aumenta cuando aumenta la relación monómero/alcohol. El procedimiento posterior de transferencia de cadena puede representarse esquemáticamente como se muestra:



20

El disolvente normalmente está seleccionado entre tolueno, xileno, THF o metilciclohexano.

La sal metálica puede estar seleccionada entre complejos metálicos de fórmula $M(OSO_2CF_3)_n$ referidos a continuación como triflatos o OTf o $M(N(OSO_2CF_3)_2)_n$, referidos a continuación como triflimidatos o NTf₂ en la que n

es la valencia de M.

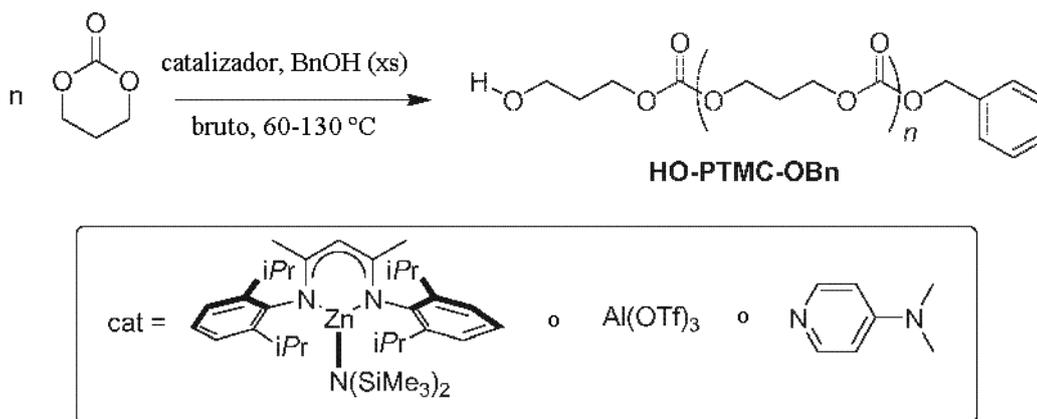
Preferentemente, M es Al.

Entre los compuestos catalíticos preferidos de acuerdo con la presente invención, uno puede citar $\text{Al}(\text{OTf})_3$, $\text{Al}(\text{NTf}_2)_3$.

5 Estos catalizadores actúan mediante un mecanismo de monómero activado, en combinación con un nucleófilo externo, normalmente el compuesto $\text{PC}-(\text{OH})_n$.

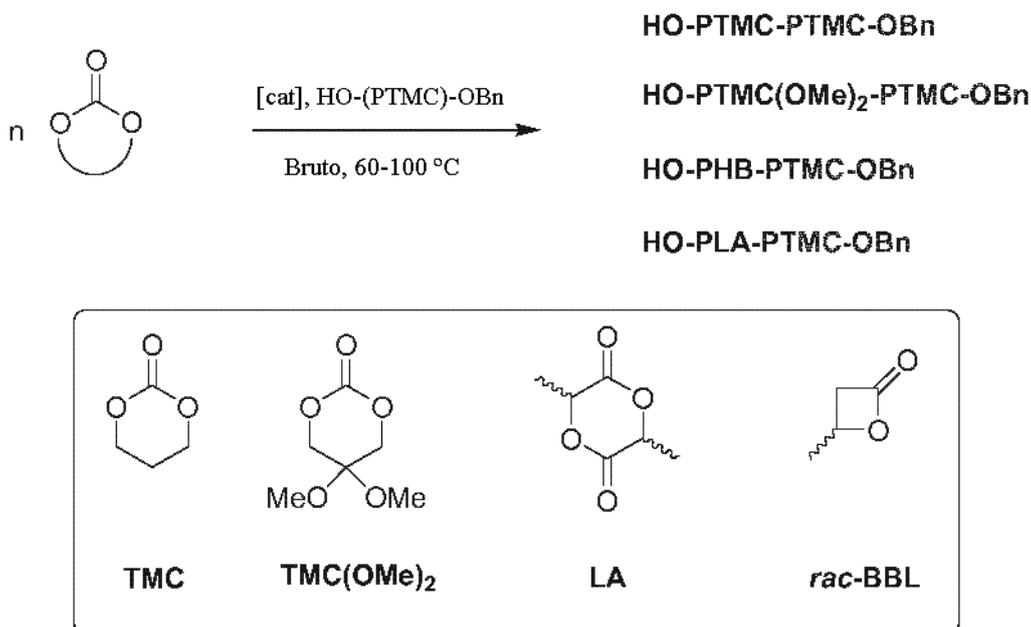
Además, la cantidad de sistema de catalizador se minimiza con respecto a la cantidad de monómero que conduce a polímeros que portan menos trazas metálicas que los catalizadores basados en estaño de la técnica anterior, para la producción de copolímeros de bloques relacionados. La relación de monómero con respecto a catalizador es de al menos 100, preferentemente de al menos 1000 y más preferentemente de al menos 1500.

Se pueden preparar poliéster/policarbonatos con protección terminal-hidroxi mediante polimerización con apertura de anillo (ROP) de un monómero de éster cíclico/carbonato en presencia de un catalizador y un alcohol que actúa como iniciador y como agente de transferencia de cadena y en el que la relación de alcohol a catalizador es de al menos 5. Cuando se usa un mono-alcohol $\text{R}'\text{OH}$, todos los poliésteres/policarbonatos producidos mediante esta técnica presentan protección terminal en un extremo mediante un grupo hidroxilo y en el otro extremo de la macromolécula mediante un resto éster/carbonato. Por ejemplo, se han preparado homopolímeros de HO-PTMC-OR con elevado rendimiento mediante ROP de carbonato TMC, usando como catalizador bien $(\text{BDI})\text{ZnN}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{Al}(\text{OTf})_3$ o dimetilaminopiridina (DMAP), en presencia de un alcohol ($\text{R}'\text{OH}$) seleccionado normalmente entre BnOH o $i\text{PrOH}$, en el que PTMNC es el poliTMC. Los homopolímeros tienen pesos moleculares controlados y polidispersidad estrecha. La reacción se presenta esquemáticamente en el esquema 3. Cuando se usa un poli-ol, todos los poliésteres/policarbonatos producidos mediante esta técnica presentan protección terminal en los extremos mediante un grupo hidroxilo.



Esquema 3

25 Posteriormente, se pueden usar dichos homopolímeros de HO-PTMC-OR' con protección terminal de hidroxilo como macro-iniciadores y agentes de transferencia, para preparar una variedad de copolímeros de dibloque con elevada eficiencia. Las reacciones se llevan a cabo en presencia de un catalizador seleccionado por ejemplo entre $\text{Al}(\text{OTf})_3$ y permiten el ROP inmortar de monómeros polares cíclicos tales como TMC, $\text{TMC}(\text{OMe})_2$, rac-BBL o lactidas (LA) o cualquier monómero heterocíclico entre lactonas, diésteres, carbonatos, morfolindionas. Algunos ejemplos de estos se representan en el esquema 4, a modo de ejemplos no limitantes.



Alternativamente, se puede preparar una diversidad de copolímeros de dibloque AB, o tribloque ABA o multibloque ...CABAC..., a partir de la copolimerización de bloques de monómeros A, B, C..., usando el correspondiente monoalcohol, diol, o poli-ol, respectivamente.

5 **Esquema 4**

Estas reacciones se llevan a cabo a una temperatura que varía entre temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) y 150 °C, preferentemente entre 50 y 150 °C, más preferentemente entre 80 y 100 °C. La temperatura depende de la naturaleza del sistema de catalizador y del monómero. Por ejemplo, los sistemas basados en aluminio son más tolerantes pero menos activos que los sistemas basados en cinc y, de este modo, demandan una temperatura más elevada que los sistemas basados en cinc. Por ejemplo, las lactidas son menos reactivas que TMC y, de este modo, también demandan una temperatura más elevada que TMC.

Listado de figuras

La Figura 1 representa el espectro de RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz) de un copolímero de PLA-PTMC-PLA de tribloques.

15 Debe apreciarse que cuando se ha sintetizado el monómero HO-PTMC-OBn, precipitado y almacenado antes de uso en la polimerización de multi-bloque. Por consiguiente, tiene agua potencialmente absorbida y, de este modo, se ha deteriorado potencialmente, explicando así la correlación más pobre existente entre los valores teórico y experimental del peso molecular medio expresado en número Mn.

20 Se evaluaron las propiedades mecánicas de los copolímeros usando láminas moldeadas por compresión. Se moldearon los copolímeros mediante un moldeador mini max de instrumentos científicos habituales Inc a temperaturas de respectivamente 180 °C para PLA y 220 °C para PTMC.

25 Se llevaron a cabo los ensayos a temperatura ambiente de acuerdo con ASTM D 882 mediante ZWICK (MEC125/2) con una célula de carga de 200 N a una velocidad de cabecera de 10 mm/min. Se calcularon los valores de resistencia y estiramiento hasta rotura en base a los diagramas de tracción dinámica. La deformación de la muestra de ensayo procedió de una separación asidero-asidero, que inicialmente fue de 10 mm.

Se evaluaron las propiedades térmicas de los polímeros purificados mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC 131, instrumento Setaram). Se llevaron a cabo los experimentos en recipientes de aluminio y se usó helio como purga gaseosa.

30 Se usaron muestras de 6-12 mg para el análisis DSC. Para los copolímeros, se calentaron las muestras de -40 °C a 200 °C con una tasa de calentamiento de 10 °C/min, se enfrió hasta -40 °C con una tasa de enfriamiento de 10 °C/min, y después se calentó de nuevo hasta 200 °C a la misma tasa de calentamiento. Se obtuvieron la temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de transición vítrea (T_g) de las muestras a partir de curvas de calentamiento secundario.

Ejemplos 1 a 3

5 También se investigaron sistemas de catalizador más baratos y/o más robustos, diferentes, que implicaban una sal metálica de ácido de Lewis en lugar de un precursor de catalizador organometálico. Se seleccionaron triflato de aluminio, en combinación con HO-PTMC-OBn para aquellas investigaciones en ROP de LLA de calidad técnica. Se llevaron a cabo las reacciones a una temperatura de 130 °C, en una solución 4M de tolueno, con LLA purificada. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

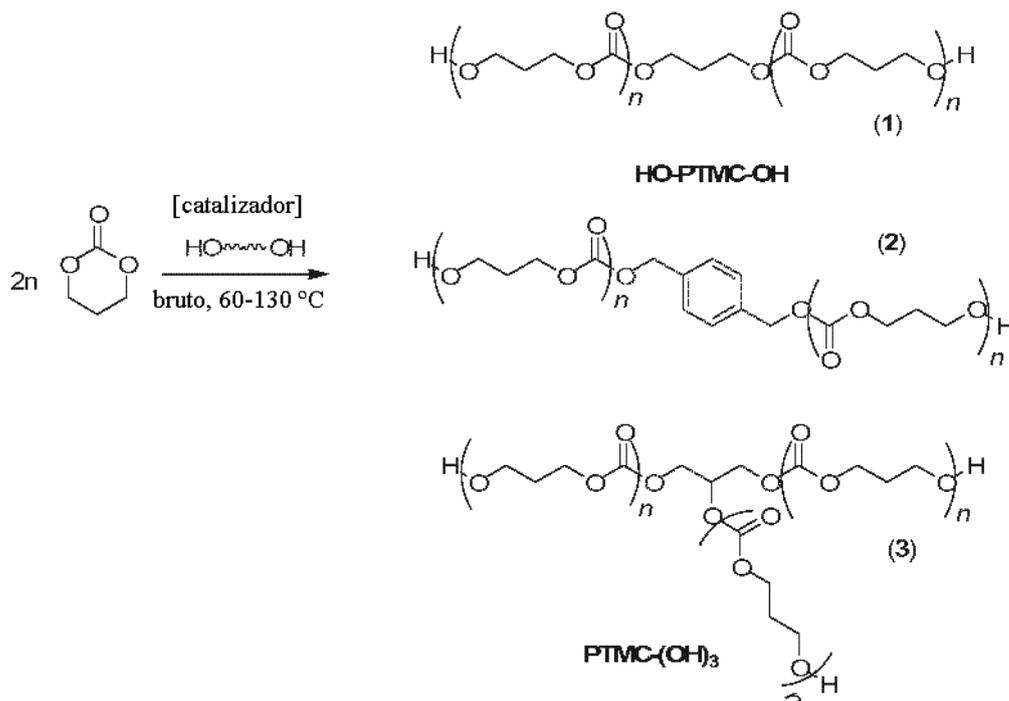
Ej.	[catalizador]	M_n (g·mol ⁻¹) (P_m/M_n) [HO-PTMC-OBn]	$[LLA]_0/[catalizador]_0$ /[HO-PTMC-OBn] ₀	Tiempo (min)	Conv. (%) ^a	$\bar{M}_{n,teo}$ ^b (g·mol ⁻¹)	$\bar{M}_{n,SEC}$ ^c (g·mol ⁻¹)	$\frac{P_m}{M_n}$ ^d
1	Al(OTf) ₃	15 300 (1,64)	1500/1/5	840	72	46400	22400	1,35
2	Al(OTf) ₃	10100 (1,57)	1500/1/5	4200	93	49560	43850	1,61
3	Al(OTf) ₃	33780 (1,55)	100/1/5	1440	70	55940	26800	1,47

^a Determinado mediante RMN ¹H
^b $M_{n,teo} = [LLA]_0/[HO-PTMC-OBn] \times 144 \times \text{conversión} + M_{(HO-PTMC-OBn)}$
^c Determinado mediante SEC vs patrones PS; los valores de M_n corregidos para las diferencias en volumen hidrodinámico (coeficiente de corrección 0,73 para PTMC y 0,58 para PLA).
^d $\frac{P_m}{M_n}$

10 En los ejemplos 1 3 se ha sintetizado el macrómero HO-PTMC-OBn, precipitado y almacenado antes de uso en la polimerización de multi-bloque. En el ejemplo 2, por el contrario, se llevó a cabo la polimerización mediante reacción secuencial sin aislamiento preliminar de HO-PTMC-OBn.

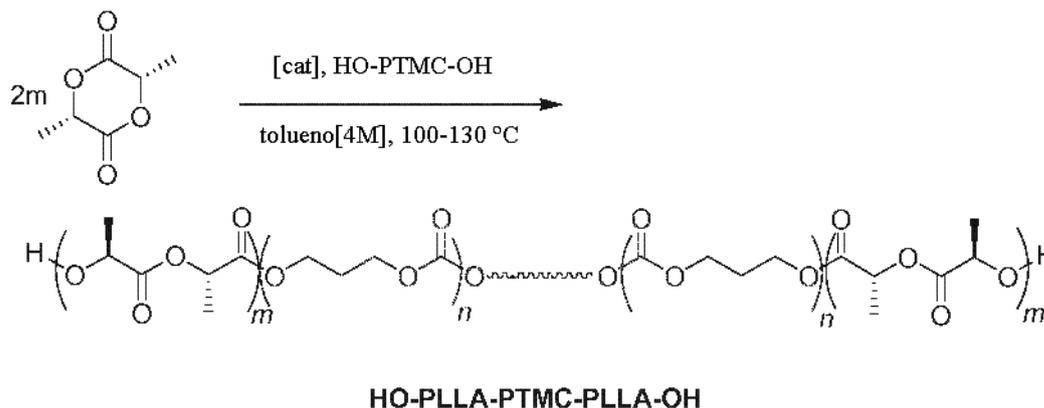
Ejemplos 4 y 5.Producción de Copolímeros de Multibloque

15 Se usó un diol/triol en el ROP de un carbonato cíclico como iniciador/agente de transferencia. El policarbonato resultante contenía dos/tres extremos de cadena hidroxí. Se usó Al(OTf)₃ como componente de catalizador y 1,3-propanodiol o 1,4-bencenodimetanol o agente de transferencia de glicerol/iniciador. El procedimiento de ROP se describe en el esquema 5.



Esquema 5

Los homopolímeros HO-PTMC-OH/R(PTMC-OH)₃ telequéricos preparados en el esquema 6 se usaron posteriormente como agente de transferencia/iniciador para la preparación de copolímeros de tribloque de tipo ABA/R(AB)₃. Se usó este procedimiento en la preparación de los copolímeros de tribloque HO-PLLA-PTMC-PLLA-OH. Las reacciones se llevaron a cabo en soluciones de tolueno altamente concentradas y se representan en el esquema 6. Los resultados obtenidos usando triflato de aluminio como catalizador con LLA de calidad técnica se resumen en la Tabla 2. Para los ejemplos 4 a 5, mostrados en la Tabla 2, se llevaron a cabo las reacciones a una temperatura de 130 °C y el sistema de catalizador viene indicado en la Tabla. La Figura 1 representa el espectro de RMN ¹H de un copolímero PLA-PTMC-PLA.



10

Esquema 6

Tabla 2

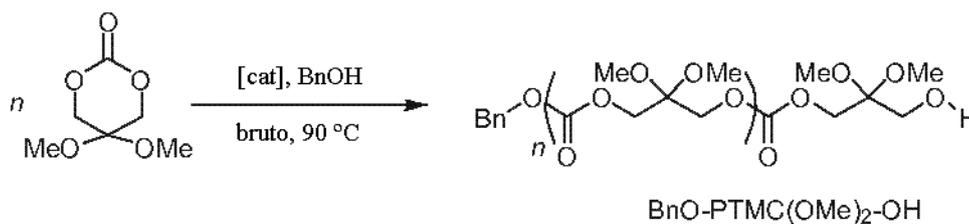
Ej.	[catalizador]	M _n (g·mol ⁻¹) (P _m /M _n) HO-PTMC-OH	[LLa] ₀ /[catalizador] ₀ /[HO-PTMC-OH] ₀	Tiempo (min)	Conv. (%) ^a	M _n teo ^b (g·mol ⁻¹)	M _n SEC ^c (g·mol ⁻¹)	P _m / M _n ^d
4	Al(OTf) ₃	10000 (1,45)	1500/1/5	1440	100	53200	15200	1,28
5	Al(OTf) ₃	Ca. 15000	1500/1/5	1440	90	48880	40550	1,48

^a Determinado mediante RMN ¹H
^b M_{n,teo} = [LLA]₀/[HO-PTMC-OH] x 144 x conversión + M_(HO-PTMC-OH)
^c Determinado mediante SEC vs patrones PS; los valores de M_n corregidos para las diferencias en volumen hidrodinámico (coeficiente de corrección 0,73 para PTMC y 0,58 para PLA).
^d P_m / M_n

Se llevó a cabo el Ejemplo 5 como adición de monómero secuencial sin aislamiento preliminar de HO-PTMC-OH, como copolimerización de bloques usando un diol.

Ejemplo 6.

Se prepararon otros copolímeros de dibloque como se muestra a continuación.



Ej. 6

La Tabla 3 presenta, respectivamente, las propiedades térmicas y mecánicas.

TABLA 3

Ej.	Polímeros			Condiciones de inyección		tracción				
	Mn PTMC(Ome) ₂ g/mol	Mn PLLA g/mol	Mn PTMC g/mol	temp Copo (°C)	temp molde (°C)	Módulo Elástico (MPa)	Rendimiento (MPa)	ε-F máx (MPa)	σ ruptura (MPa)	ε ruptura (%)
6	85000	-	-	180	23	1186	5	0,6	15	0,6

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de polímeros de poliéster/policarbonato di-, tri- o multibloque mediante polimerización inmortal con apertura de anillo que comprende las etapas de:
- 5 a) proporcionar un sistema de catalizador que consisten en una sal de metal de ácido de Lewis seleccionada entre complejos metálicos de sal de fórmula $M(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_n$ o $M(\text{N}(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2)_n$, en las que M es Al y n es la valencia de M;
- 10 b) proporcionar un monohidroxi HO-PC-OR lineal, o un dihidroxi HO-PC-OH telequérico lineal, o un poliéster/policarbonato con protección terminal de polihidroxi R-(PC-OH)_n con forma de estrella que actúa por un lado como co-iniciador y por otro como agente de transferencia, mediante el(los) grupo(s) hidroxilo, en el que PC es una cadena de poliéster/policarbonato obtenida mediante polimerización con apertura de anillo de un monómero de éster cíclico/carbonato, proporcionándose dicho monohidroxi o dihidroxi telequérico lineal o polihidroxi con forma de estrella en exceso con respecto a la cantidad de componente de catalizador;
- 15 c) proporcionar un monómero de éster cíclico/carbonato seleccionado, por ejemplo, entre carbonato cíclico de 6- o 7 miembros tal como TMC o TMC(OMe)₂, lactida, glicolida, rac-beta-butirolactona o epsilon-caprolactona (CL), o cualquier otra lactona, diéster, carbonato cíclico o morfolindiona.
- d) mantener en condiciones de polimerización a una temperatura desde temperatura ambiente hasta 150 °C en un disolvente;
- e) recuperar un copolímero de di-, tri- o multi-bloque.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la sal metálica está seleccionada entre $\text{Al}(\text{OTf})_3$, $\text{Al}(\text{NTf}_2)_3$.
- 20 3. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los poliéster/policarbonatos con protección terminal de hidroxilo se pueden preparar mediante polimerización inmortal con apertura de anillo (ROP) de un monómero de éster cíclico/carbonato en presencia de un catalizador y un alcohol que actúa como iniciador y un agente de transferencia, y en el que la relación de alcohol a catalizador es de al menos 5.
- 25 4. Co(polímeros) de poliésteres/policarbonatos di-, tri- o multibloque obtenidos mediante el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
5. Uso de macro-ol (poliéster/policarbonato-n-ol) como agente de transferencia en la polimerización inmortal con apertura de anillo de un monómero de éster cíclico/carbonato.

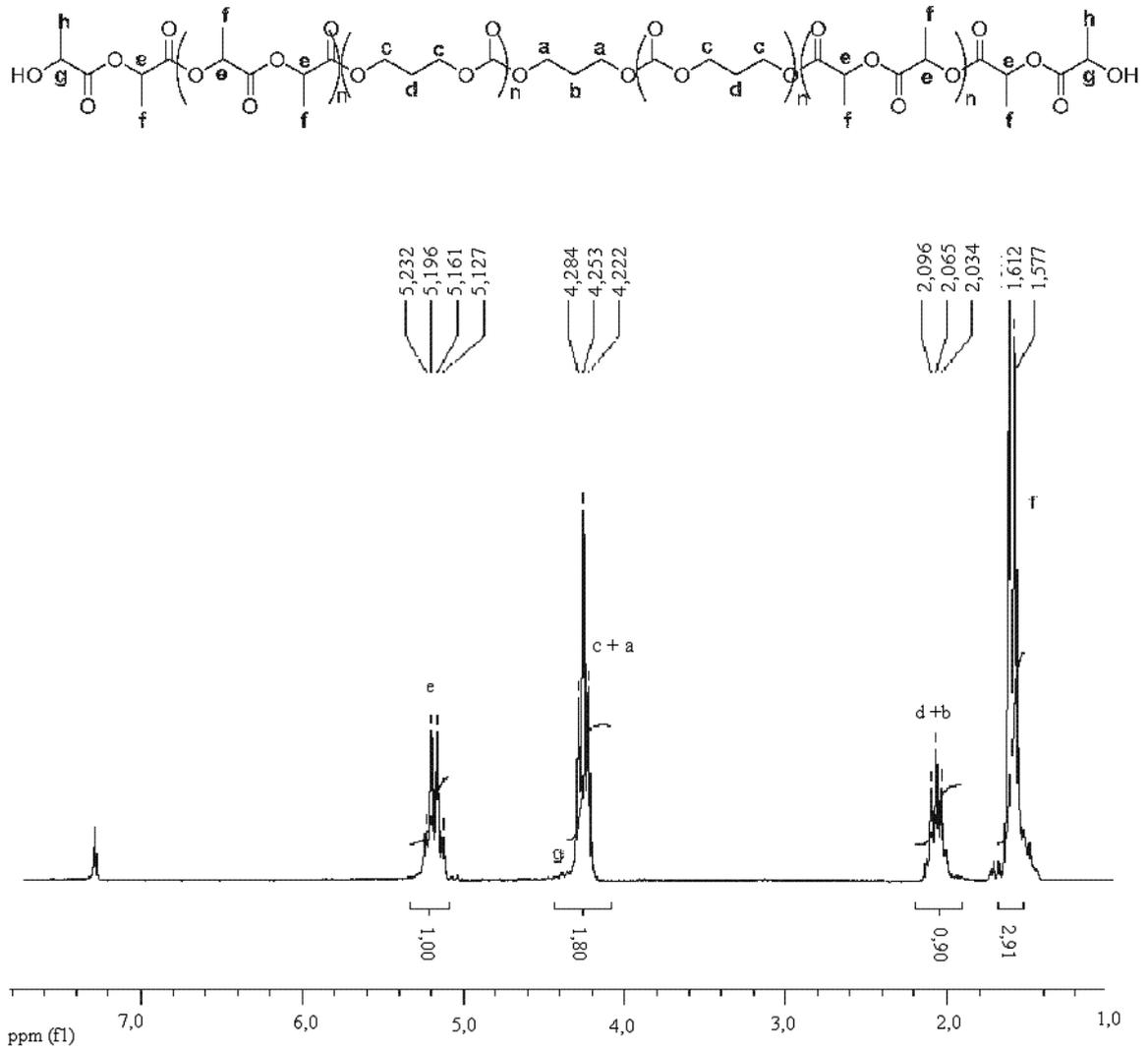


FIGURA 1