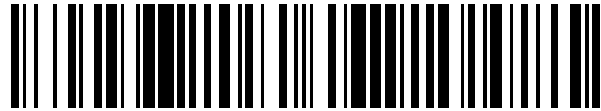


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 574 648**

51 Int. Cl.:

C08G 63/64

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2013 E 13728222 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2016 EP 2861646**

54 Título: **Procedimiento de copolimerización de carbonato de etileno con uno o más ésteres cíclicos**

30 Prioridad:

15.06.2012 EP 12290198

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

21.06.2016

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;
GUILLAUME, SOPHIE y
GUERIN, WILLIAM**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 574 648 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 copolimerización de carbonato de etileno con uno o más ésteres cíclicos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la copolimerización de i) carbonato de etileno con ii) uno o más ésteres cíclicos y polímeros obtenidos con el mismo.

Antecedentes de la invención

En las dos últimas décadas, ha habido un considerable interés en los policarbonatos alifáticos para amplias aplicaciones en medicina y farmacia debido a su alta biocompatibilidad, fácil biodegradabilidad, baja toxicidad y excelentes propiedades mecánicas.

10 El procedimiento más conveniente para la preparación de policarbonatos con pesos moleculares altos y distribuciones de peso molecular estrechas parece ser la polimerización por apertura de anillo (ROP) de carbonatos cíclicos. Sin embargo, la polimerización por apertura de anillo de carbonatos cíclicos de cinco miembros como el carbonato de etileno (EC) o el carbonato de propileno (PC) no permite obtener homopolímeros de poli(carbonato de etileno)puro (PEC) ni de poli(carbonato de propileno). Como tal, durante las últimas décadas algunos grupos han
15 intentado copolimerizar carbonatos cíclicos con ésteres cíclicos.

Los carbonatos cíclicos de cinco miembros son muy difíciles de copolimerizar o de abrir el anillo sin sufrir reacciones secundarias de descarboxilación indeseables o que reaccionen sin degradación o sin producción de copolímeros irreversibles, solo para nombrar unos pocos de los problemas implicados. Además, la selección del catalizador puede ser crítica. Los sistemas catalíticos basados en estaño, aluminio, metales de tierras raras, magnesio o calcio
20 son conocidos como catalizadores para la polimerización por apertura de anillo de carbonatos cíclicos. Sin embargo, algunos de estos catalizadores son posiblemente tóxicos o al menos posiblemente implican reactivos tóxicos durante el procedimiento de polimerización, lo que hace que estos no sean aptos para la producción de policarbonatos alifáticos de calidad farmacéutica. Además, algunos de estos catalizadores son muy sensibles a las impurezas prácticas y no son muy adecuados para aplicaciones industriales a gran escala.

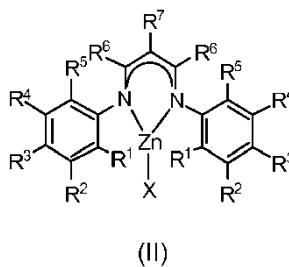
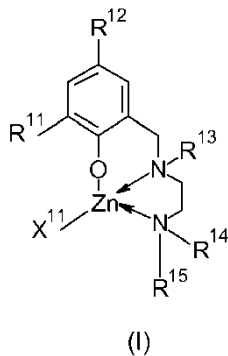
25 Por tanto, existe una necesidad de procedimientos mejorados y efectivamente viables de copolimerización de carbonatos cíclicos.

En consecuencia, es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento mejorado para la copolimerización efectiva de carbonato de etileno. También es un objetivo de la presente invención preparar un copolímero de policarbonato/poliéster a partir de recursos de origen totalmente biológico.

Sumario de la invención

Los presentes inventores han encontrado ahora que este objeto se puede obtener mediante el uso de un procedimiento para la copolimerización de carbonato de etileno con ésteres cíclicos como actualmente se reivindica.

35 En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento para la copolimerización de i) carbonato de etileno con ii) uno o más ésteres cíclicos, que comprende poner en contacto el carbonato de etileno con uno o más ésteres cíclicos en presencia de uno o más de estos catalizadores de fórmula (I) o (II),



en la que

40 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 se selecciona cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_{1-12} opcionalmente sustituido y un grupo funcional inerte (por ej., -CN) y en la que dos o más de dichos

grupos pueden unirse entre sí para formar uno o más anillos,

X es $-N(SiR^{27})_3$, alquilo C_{1-12} , alcoxi C_{1-12} , $-NR^9R^{10}$ o $-BH_4$,

cada R^{27} se selecciona independientemente de hidrógeno y alquilo C_{1-6} ;

cada R^9 y R^{10} se selecciona independientemente de hidrógeno y alquilo C_{1-6} ;

5 R^{11} y R^{12} son cada uno independientemente alquilo C_{1-10} ,

R^{13} , R^{14} y R^{15} son cada uno independientemente alquilo C_{1-10} o

R^{13} y R^{14} están unidos covalentemente entre sí y son cada uno un metileno y R^{15} es alquilo C_{1-10} ,

X^{11} se selecciona de alquilo C_{1-10} , $-OR^{16}$ y $-N(SiR^{17})_3$,

R^{16} es alquilo C_{1-10} y

10 en la que cada R^{17} se selecciona de hidrógeno y alquilo C_{1-6} .

El procedimiento de la presente invención permite la copolimerización de carbonato de etileno con ésteres cíclicos tales como β -butirolactona, ϵ -valerolactona, ϵ -caprolactona o lactida, mediante el uso de sistemas catalíticos a base de zinc. Como tal, la presente invención proporciona un procedimiento para incorporar selectivamente unidades o segmentos de carbonato de etileno en un material de poliéster, permitiendo así la preparación de copolímeros de policarbonato/poliéster a partir de recursos de origen biológico.

15 El procedimiento de la presente invención proporciona un mayor contenido de unidades de carbonato insertadas en la poli(lactona) o poli(lactida) de lo que publicado hasta ahora, cuyo contenido se puede ajustar según sea necesario.

20 Además, el procedimiento de la presente invención permite la producción de copolímeros de policarbonatos/poliéster con propiedades mejoradas tales como un alta masa molecular y una distribución estrecha de masa molecular de una manera eficiente y, por lo tanto, económica. Además, en algunas realizaciones, el procedimiento de la presente invención permite la preparación de copolímeros de policarbonato/poliéster en un procedimiento directo y de una sola etapa.

25 Además, el procedimiento de la presente invención permite la modulación de las propiedades térmicas y físicas de un poliéster, tal como polilactida al introducir unidades o segmentos de carbonato de etileno.

La presente invención, por lo tanto, también abarca un procedimiento para la preparación de copolímeros de policarbonato/poliéster que comprende la etapa de poner en contacto el carbonato de etileno con uno o más ésteres cíclicos en presencia de uno o más catalizadores de fórmula (I) o (II), como se describe en el presente documento.

30 Las reivindicaciones independientes y dependientes exponen características particulares y preferidas de la invención. Las características de las reivindicaciones dependientes se pueden combinar con las características de las reivindicaciones independientes u otras reivindicaciones dependientes según el caso.

Las características anteriores y otras características y ventajas de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, tomada en conjunto con los dibujos adjuntos, que ilustran, a modo de ejemplo, los principios de la invención. Las cifras de referencia citadas a continuación se refieren a los dibujos adjuntos.

35 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 ilustra el espectro de RMN de 1H ($CDCl_3$, 400 MHz, 23 °C) del polímero recuperado de la copolimerización de EC y ϵ -caprolactona (CL) (Tabla 1, entrada 1) y en relación con el Ejemplo comparativo 1.

La Figura 2 ilustra el espectro de RMN de $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$, 100 MHz, 23 °C) del polímero recuperado de la copolimerización de EC y CL (Tabla 1) y en relación con el Ejemplo comparativo 1.

40 La Figura 3 ilustra el espectro de RMN de 1H ($CDCl_3$, 400 MHz, 23 °C) del polímero recuperado de la copolimerización de EC y β -butirolactona (BL) (Tabla 2, entrada 4) del Ejemplo 2.

La Figura 4 ilustra el espectro de RMN de 1H ($CDCl_3$, 400 MHz, 23 °C) del polímero recuperado de la copolimerización de EC y CL con $[(NNO)Znet]$ como catalizador (Tabla 3, entrada 4) y en relación con el Ejemplo

3.

La Figura 5 ilustra el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100 MHz, 23 °C) del polímero recuperado de la copolimerización de EC y CL con [(NNO)Znet] como catalizador (Tabla 3, entrada 4) y en relación con el Ejemplo 3.

5 La Figura 6 ilustra el espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 23 °C) del polímero recuperado de la copolimerización de EC y δ -valerolactona (VL) con [(NNO)Znet] como catalizador (Tabla 4, entrada 1) y en relación con el Ejemplo 4.

10 La Figura 7 ilustra el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100 MHz, 23 °C) del polímero recuperado de la copolimerización de EC y VL con (NNO)Znet como catalizador (Tabla 4, entrada 1) y en relación con el Ejemplo 4; se observan señales debido a monómero de EC residual.

La Figura 8 ilustra el espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 23 °C) del polímero recuperado de la copolimerización de la reacción de EC y LA con [(NNO)Znet] como catalizador (Tabla 5, entrada 10) y en relación con el Ejemplo 5.

15 La Figura 9 ilustra el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100 MHz, 23 °C) del polímero recuperado de la copolimerización de EC y lactida (LA) con [(NNO)Znet] como catalizador (Tabla 5, entrada 10) y en relación con el Ejemplo 5.

Descripción detallada de la invención

20 Antes de describir el presente procedimiento de la invención, se ha de entender que esta invención no se limita a los procedimientos, componentes o dispositivos particulares descritos, ya que tales procedimientos, componentes y dispositivos pueden, por supuesto, variar. Es de entenderse también que la terminología usada en este documento no se pretende que sea limitante ya que el alcance de la presente invención estará limitado únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

Tal como se usa en el presente documento, las formas singulares “un”, “una” y “el” y “la” incluyen tanto los referentes en singular como plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

25 Los términos “que comprende”, “comprende” y “comprendido por” como se usa en el presente documento son sinónimos de “que incluye”, “incluye” o “que contiene”, “contiene” y son inclusivos o de composición abierta y no excluyen miembros, elementos o etapas del procedimiento no citados adicionales. Los términos “que comprende”, “comprende” y “comprendido por” también incluyen el término “que consiste en”.

30 La enumeración de intervalos numéricos por puntos finales incluye todos los números y fracciones incluidos dentro de los respectivos intervalos, así como los puntos finales indicados.

35 El término “aproximadamente” tal como se utiliza en el presente documento cuando se hace referencia a un valor medible, tal como un parámetro, una cantidad, una duración temporal y similares, pretende abarcar variaciones de +/- 10 % o menos, preferentemente +/- 5 % o menos, más preferentemente +/- 1 % o menos y aún más preferentemente +/- 0,1 % o menos de y desde el valor especificado, en la medida que tales variaciones sean apropiadas para llevar a cabo la invención desvelada. Es de entender que también se desvela específicamente, y preferentemente, el propio valor al que “aproximadamente” se refiere.

40 A menos que se defina lo contrario, todos los términos utilizados en la divulgación de la invención, incluyendo los términos técnicos y científicos, tienen el significado que se entiende comúnmente por un experto ordinario en la técnica a la que pertenece esta invención. Mediante orientación adicional, se incluyen las definiciones de los términos utilizados en la descripción para apreciar mejor la enseñanza de la presente invención.

45 La referencia hecha a lo largo de esta memoria a “una realización” significa que un rasgo, estructura o característica particular descrita en conexión con la realización se incluye en al menos una realización de la presente invención. Por lo tanto, cuando aparecen las frases “en una realización” en diversos lugares a lo largo de esta memoria no necesariamente se refieren todas a la misma realización, aunque sí puede ser el caso. Además, los rasgos, estructuras o características particulares se pueden combinar de cualquier manera adecuada, como sería evidente para un experto en la técnica a partir de esta divulgación, en una o más realizaciones. Además, aunque algunas realizaciones descritas en este documento incluyen algunas, pero no otras características, incluidas en otras realizaciones, las combinaciones de características de diferentes realizaciones están destinadas a estar dentro del alcance de la invención y formar realizaciones diferentes, como entenderán los expertos en la técnica. Por ejemplo, en las siguientes reivindicaciones, se puede utilizar cualquiera de las realizaciones reivindicadas en cualquier combinación.

50 Al describir la presente invención, los términos utilizados han de interpretarse de acuerdo con las siguientes definiciones, a menos que el contexto dicte otra cosa.

Siempre que el término “sustituido” se utilice en la presente invención, este está destinado a indicar que uno o más

hidrógenos en el átomo indicado en la expresión en la que se usa “sustituido” se sustituye con una selección del grupo indicado, siempre que no se exceda la valencia normal del átomo indicado y que la sustitución tenga como resultado un compuesto químicamente estable, es decir, un compuesto que sea suficientemente robusto para sobrevivir al aislamiento hasta un grado útil de pureza de una mezcla de reacción.

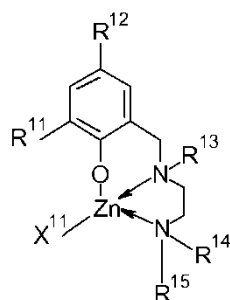
5 La expresión “alquilo C₁₋₂₀”, como un grupo o parte de un grupo, se refiere a un radical hidrocarbilo de fórmula C_nH_{2n+1} (o C_nH_{2n-1} para un uno cíclico) en la que n es un número que va de 1 a 20, para alquilo lineal o ramificado y n es un número que va de 3 a 20 para cicloalquilo. En general, los grupos alquilo comprenden de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 12 átomos de carbono, más preferentemente 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 o 12 átomos de carbono. Los grupos alquilo pueden ser lineales, ramificados o cíclicos y pueden estar sustituidos como se indica
 10 en el presente documento. Cuando un subíndice se utiliza en el presente documento siguiendo un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que el grupo citado puede contener. Así, por ejemplo, los grupos alquilo C₁₋₂₀ incluyen todos los grupos alquilo lineales, ramificados o cíclicos con entre 1 y 20 átomos de carbono y, por lo tanto, incluye, por ejemplo metilo, etilo, ciclopropilo, *n*-propilo, *i*-propilo, 2-metil-etilo, ciclobutilo, butilo y sus isómeros (por ejemplo, *n*-butilo, *i*-butilo y *t*-butilo); ciclopentilo, pentilo y sus isómeros,
 15 ciclohexilo, hexilo y sus isómeros, cicloheptilo, heptilo y sus isómeros, ciclooctilo, octilo y sus isómeros, nonilo y sus isómeros, decilo y sus isómeros, undecilo y sus isómeros, dodecilo y sus isómeros, tridecilo y sus isómeros, tetradecilo y sus isómeros, pentadecilo y sus isómeros, hexadecilo y sus isómeros, heptadecilo y sus isómeros, octadecilo y sus isómeros, nonadecilo y sus isómeros, icosilo y sus isómeros y similares. Por ejemplo, alquilo C₁₋₁₀ incluye todos los grupos alquilo lineales o ramificados o cíclicos con entre 1 y 10 átomos de carbono y, por lo tanto,
 20 incluye, por ejemplo metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, 2-metil-etilo, butilo y sus isómeros (por ejemplo, *n*-butilo, *i*-butilo y *t*-butilo); pentilo y sus isómeros, hexilo y sus isómeros, heptilo y sus isómeros, octilo y sus isómeros, nonilo y sus isómeros, decilo y sus isómeros y similares. Por ejemplo, alquilo C₁₋₆ incluye todos los grupos alquilo lineales, o ramificados o cíclicos con átomos entre 1 y 6 átomos de carbono o con entre 3 y 6 de carbono para cicloalquilo y, por lo tanto, incluye por ejemplo metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, 2-metil-etilo, butilo y sus isómeros (por ejemplo, *n*-butilo, *i*-butilo y *t*-butilo); pentilo y sus isómeros, hexilo y sus isómeros.

El término “arilo C₆₋₃₀”, como un grupo o parte de un grupo, se refiere a un grupo hidrocarbilo aromático poliinsaturado que tiene un solo anillo (es decir, fenilo) o múltiples anillos aromáticos condensados entre sí (por ejemplo, naftaleno) o unidos covalentemente, por lo general, contiene de 6 a 30 átomos; en el que al menos un anillo es aromático. Ejemplos no limitativos de arilo C₆₋₃₀ comprenden fenilo, bifenililo, bifenilenilo o 1-o 2-naftalenilo.
 30 Ejemplos de arilo adecuados incluyen arilo C₆₋₁₂, más preferentemente arilo C₆₋₁₀. Ejemplos no limitativos de arilo C₆₋₁₂ comprenden fenilo, bifenililo, bifenilenilo o 1-naftalenilo o 2-naftalenilo.

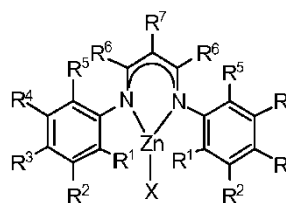
La expresión “arilo C₆₋₃₀ alquilo C₁₋₂₀”, como un grupo o parte de un grupo, significa un alquilo C₁₋₂₀ como se define en el presente documento, en el que un átomo de hidrógeno es reemplazado por un arilo C₆₋₃₀ como se define en el presente documento. Arilo C₆₋₃₀ alquilo C₁₋₂₀ preferido incluye arilo C₆₋₁₂ alquilo C₁₋₆. Ejemplos no limitativos de de arilo C₆₋₁₂ alquilo C₁₋₆ incluyen bencilo, fenetilo, dibencilmetilo, metilfenilmetilo, 3-(2-naftil)-butilo y similares.

El término “halógeno”, como un grupo o parte de un grupo, es genérico para fluoro, cloro, bromo o yodo.

La presente invención proporciona un procedimiento para la copolimerización de i) carbonato de etileno con ii) uno o más ésteres cíclicos, que comprende poner en contacto el carbonato de etileno con uno o más ésteres cíclicos en presencia de un catalizador de fórmula (I) o (II),



(I)



(II)

40 en la que

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁₋₁₂ alquilo opcionalmente sustituido y un grupo funcional inerte (por ejemplo, CN) y en el que dos o más de dichos grupos pueden estar unidos entre sí para formar uno o más anillos, preferentemente R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁₋₈ opcionalmente sustituido y un grupo funcional inerte (por ejemplo, CN) y en el que dos o más de dichos grupos pueden estar unidos entre sí para formar uno o más anillos, preferentemente R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ se

seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁₋₈ opcionalmente sustituido y un grupo funcional inerte (por ejemplo, CN) y en el que dos o más de dichos grupos pueden estar unidos entre sí para formar uno o más anillos, preferentemente R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, u alquilo C₁₋₆ opcionalmente sustituido, preferentemente R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno o alquilo C₁₋₄ opcionalmente sustituido, preferentemente R², R³, R⁴ y R⁷ son cada uno independientemente H y R¹, R⁵ y R⁶, son cada uno independientemente alquilo C₁₋₆,

X es -N(SiR²⁷₃)₂, alquilo C₁₋₁₂, alcoxi C₁₋₁₂, -NR⁹R¹⁰ o -BH₄, preferentemente X es -N(SiR²⁷₃)₂, alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆ o -NR⁹R¹⁰, preferentemente X es -N(SiR²⁷₃)₂, alquilo C₁₋₆, alcoxi C₁₋₆ o -NR⁹R¹⁰; preferentemente X es -N(SiR²⁷₃)₂ y

cada R⁹ y R¹⁰ se selecciona independientemente de hidrógeno y alquilo C₁₋₆;

cada R²⁷ se selecciona independientemente de hidrógeno y alquilo C₁₋₆;

R¹¹ y R¹² son cada uno independientemente alquilo C₁₋₁₀; preferentemente, R¹¹ y R¹² son cada uno independientemente alquilo C₁₋₆; preferentemente, R¹¹ y R¹² son cada uno independientemente alquilo C₁₋₄; por ejemplo, R¹¹ y R¹² pueden ser, cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, 2-metil-etilo, *n*-butilo, *i*-butilo y *t*-butilo; preferentemente, R¹¹ y R¹² pueden ser, cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, *i*-propilo y *t*-butilo; por ejemplo R¹¹ y R¹² puede ser cada uno independientemente seleccionado de *i*-propilo o *t*-butilo; preferentemente, R¹¹ y R¹² son *t*-butilo,

R¹³, R¹⁴ y R¹⁵ son cada uno independientemente alquilo C₁₋₁₀, preferentemente, R¹³, R¹⁴ y R¹⁵ son cada uno independientemente alquilo C₁₋₆, preferentemente R¹³, R¹⁴ y R¹⁵ son cada uno independientemente alquilo C₁₋₄, por ejemplo, R¹³, R¹⁴ y R¹⁵ puede ser, cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, 2-metil-etilo, *n*-butilo, *i*-butilo y *t*-butilo; por ejemplo, R¹³, R¹⁴ y R¹⁵ puede ser, cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, *i*-propilo y *t*-butilo; por ejemplo, R¹³, R¹⁴ y R¹⁵ se seleccionan cada uno independientemente de metilo o etilo; preferentemente, R¹³, R¹⁴ y R¹⁵ son cada uno independientemente metilo,

o R¹³ y R¹⁴ están unidos covalentemente entre sí y son cada uno un metileno y R¹⁵ es alquilo C₁₋₁₀; preferentemente, R¹⁵ es alquilo C₁₋₆; preferentemente, R¹⁵ es alquilo C₁₋₄; por ejemplo R¹⁵ puede ser seleccionado del grupo que consiste en metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, 2-metil-etilo, *n*-butilo, *i*-butilo y *t*-butilo; por ejemplo R¹⁵ puede ser seleccionado del grupo que consiste en metilo, etilo, *i*-propilo y *t*-butilo; por ejemplo R¹⁵ puede ser seleccionado de metilo o etilo; por ejemplo R¹⁵ puede ser metilo;

X¹¹ se selecciona de alquilo C₁₋₁₀, -OR¹⁶ o -N(SiR¹⁷₃)₂, R¹⁶ es alquilo C₁₋₁₀ y R¹⁷ es alquilo C₁₋₆; preferentemente, X¹¹ se selecciona de alquilo C₁₋₆, -OR¹⁶ o -N(SiR¹⁷₃)₂, R¹⁶ es alquilo C₁₋₆ y cada R¹⁷ se selecciona independientemente de hidrógeno y alquilo C₁₋₆, preferentemente, X¹¹ se selecciona de alquilo C₁₋₄, -OR¹⁶ o -N(SiR¹⁷₃)₂, R¹⁶ es alquilo C₁₋₄ y cada R¹⁷ se selecciona independientemente de hidrógeno o alquilo C₁₋₄: por ejemplo, X¹¹ puede ser seleccionado del grupo que consiste en metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, 2-metil-etilo, *n*-butilo, *i*-butilo y *t*-butilo u -OR¹⁶ o -N(SiR¹⁷₃)₂, R¹⁶ puede ser seleccionado del grupo que consiste en metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, 2-metil-etilo, *n*-butilo, *i*-butilo y *t*-butilo y cada R¹⁷ se puede seleccionar independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, 2-metil-etilo, *n*-butilo, *i*-butilo y *t*-butilo; preferentemente, X¹¹ puede ser seleccionado del grupo que consiste en metilo, etilo, *i*-propilo y *n*-butilo u -OR¹⁶, R¹⁶ puede ser seleccionado del grupo que consiste en metilo, etilo, *i*-propilo y *n*-butilo; preferentemente, X¹¹ puede ser seleccionado de -OR¹⁶, R¹⁶ puede ser seleccionado del grupo que consiste en metilo, etilo, *i*-propilo y *t*-butilo; preferentemente, X¹¹ puede ser -OR¹⁶ y R¹⁶ es etilo.

En la presente descripción, un grupo funcional inerte se define como un grupo que contiene uno o varios heteroátomos seleccionados de O, N, S o halógeno, que no es (son) reactivos en el sistema de polimerización ni como una especie de iniciación ni como un agente de transferencia de cadena.

En una realización, la invención se refiere a un procedimiento para la copolimerización de i) carbonato de etileno con ii) uno o más ésteres cíclicos, que comprende poner en contacto el carbonato de etileno con uno o más ésteres cíclicos en presencia de un catalizador de fórmula (I), en la que R¹¹ y R¹² son cada uno independientemente alquilo C₁₋₆. Preferentemente R¹¹ y R¹² son cada uno independientemente alquilo C₁₋₄. Preferentemente, R¹¹ y R¹² pueden ser, cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, *i*-propilo y *t*-butilo; por ejemplo R¹¹ y R¹² puede ser cada uno independientemente seleccionado de *i*-propilo o *t*-butilo; preferentemente, R¹¹ y R¹² son *t*-butilo.

En una realización, la invención se refiere a un procedimiento para la copolimerización de i) carbonato de etileno con ii) uno o más ésteres cíclicos, que comprende poner en contacto el carbonato de etileno con uno o más ésteres cíclicos en presencia de un catalizador de fórmula (I), en la que R¹³, R¹⁴ y R¹⁵ son cada uno independientemente alquilo C₁₋₆. Preferentemente R¹³, R¹⁴ y R¹⁵ son cada uno independientemente alquilo C₁₋₄. Por ejemplo, R¹³, R¹⁴ y R¹⁵ puede ser, cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en metilo, etilo, *i*-propilo y *t*-butilo;

preferentemente, R^{13} , R^{14} y R^{15} puede ser, cada uno seleccionado independientemente de metilo o etilo; más preferentemente, R^{13} , R^{14} y R^{15} pueden ser metilo.

5 En una realización, la invención se refiere a un procedimiento para la copolimerización de i) carbonato de etileno con ii) uno o más ésteres cíclicos, que comprende poner en contacto el carbonato de etileno con uno o más ésteres cíclicos en presencia de un catalizador de fórmula (I), en la que R^{11} y R^{12} son cada uno independientemente alquilo C_{1-6} y en la que R^{13} , R^{14} y R^{15} son cada uno independientemente alquilo C_{1-6} . Preferentemente R^{13} , R^{14} y R^{15} son cada uno independientemente alquilo C_{1-4} .

10 En una realización, la invención se refiere a un procedimiento para la copolimerización de i) carbonato de etileno con ii) uno o más ésteres cíclicos, que comprende poner en contacto el carbonato de etileno con uno o más ésteres cíclicos en presencia de un catalizador de fórmula (I), en la que X^{11} se selecciona de alquilo C_{1-6} , $-OR^{16}$ o $-N(SiR^{17})_2$, R^{16} es alquilo C_{1-6} y cada R^{17} se selecciona independientemente de hidrógeno y alquilo C_{1-4} .

15 En una realización, la invención se refiere a un procedimiento para la copolimerización de i) carbonato de etileno con ii) uno o más ésteres cíclicos, que comprende poner en contacto el carbonato de etileno con uno o más ésteres cíclicos en presencia de un catalizador de fórmula (I), en la que R^{11} y R^{12} son cada uno independientemente alquilo C_{1-6} , en la que R^{13} , R^{14} y R^{15} son cada uno independientemente alquilo C_{1-6} y en la que X^{11} se selecciona de alquilo C_{1-6} , $-OR^{16}$ o $-N(SiR^{17})_2$, R^{16} es alquilo C_{1-6} y cada R^{17} se selecciona independientemente de hidrógeno y alquilo C_{1-4} .

20 En una realización, la invención se refiere a un procedimiento para la copolimerización de i) carbonato de etileno con ii) uno o más ésteres cíclicos, que comprende poner en contacto el carbonato de etileno con uno o más ésteres cíclicos en presencia de un catalizador de fórmula (I), en la que R^{13} , R^{14} y R^{15} son cada uno independientemente alquilo C_{1-6} y en la que X^{11} se selecciona de alquilo C_{1-6} , $-OR^{16}$ o $-N(SiR^{17})_2$, R^{16} es alquilo C_{1-6} y cada R^{17} se selecciona independientemente de hidrógeno y alquilo C_{1-4} .

25 En una realización, la invención se refiere a un procedimiento para la copolimerización de i) carbonato de etileno con ii) uno o más ésteres cíclicos, que comprende poner en contacto el carbonato de etileno con uno o más ésteres cíclicos en presencia de un catalizador de fórmula (I), en la que R^{11} y R^{12} son cada uno independientemente alquilo C_{1-6} y en la que X^{11} se selecciona de alquilo C_{1-6} , $-OR^{16}$ o $-N(SiR^{17})_2$, R^{16} es alquilo C_{1-6} y cada R^{17} se selecciona independientemente de hidrógeno y alquilo C_{1-4} .

30 Por ejemplo, el procedimiento se puede realizar con un catalizador de fórmula (I) en la que, R^{11} y R^{12} son cada uno independientemente alquilo C_{1-6} ; R^{13} y R^{14} están unidos covalentemente entre sí y son cada uno un metileno y R^{15} es alquilo C_{1-6} y X^{11} se selecciona de alquilo C_{1-6} , $-OR^{16}$ o $-N(SiR^{17})_2$, R^{16} es alquilo C_{1-6} y cada R^{17} se selecciona independientemente de hidrógeno y alquilo C_{1-6} .

35 Por ejemplo, el procedimiento se puede realizar con un catalizador de fórmula (I) en la que, R^{11} y R^{12} son cada uno independientemente alquilo C_{1-4} ; R^{13} , R^{14} y R^{15} son cada uno independientemente alquilo C_{1-4} , X^{11} se selecciona de alquilo C_{1-4} , $-OR^{16}$ o $-N(SiR^{17})_2$, R^{16} es alquilo C_{1-4} y cada R^{17} se selecciona independientemente de hidrógeno y alquilo C_{1-4} .

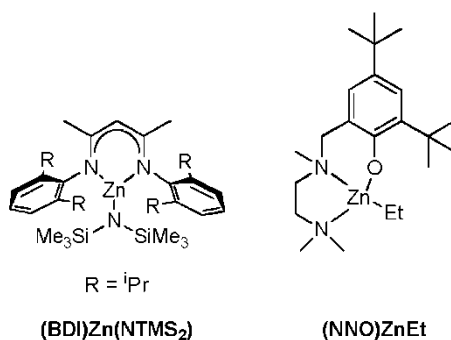
Por ejemplo, el procedimiento se puede realizar con un catalizador de fórmula (I) en la que, R^{11} y R^{12} son cada uno independientemente alquilo C_{1-4} ; R^{13} y R^{14} están unidos covalentemente entre sí y son cada uno un metileno y R^{15} es alquilo C_{1-4} ; y X^{11} se selecciona de alquilo C_{1-4} , $-OR^{16}$ o $-N(SiR^{17})_2$, R^{17} es alquilo C_{1-4} y cada R^{17} se selecciona independientemente de hidrógeno y alquilo C_{1-4} .

40 En una realización preferida, R^{11} y R^{12} son cada uno independientemente alquilo C_{1-4} , preferentemente *t*-butilo o isopropilo; R^{13} , R^{14} y R^{15} son cada uno independientemente alquilo C_{1-2} , X^{11} es $-OR^{16}$ y R^{15} es alquilo C_{1-2} .

En una realización preferida, R^{11} y R^{12} son cada uno independientemente alquilo C_{1-4} , preferentemente *t*-butilo o isopropilo; R^{13} y R^{14} están unidos covalentemente entre sí y son cada uno un metileno y R^{15} es alquilo C_{1-2} ; X^{11} es $-OR^{16}$, R^{16} es alquilo C_{1-2} .

45 En una realización, la invención se refiere a un procedimiento para la copolimerización de i) carbonato de etileno con ii) uno o más ésteres cíclicos, que comprende poner en contacto el carbonato de etileno con uno o más ésteres cíclicos en presencia de un catalizador seleccionado de $[(NNO)ZnEt]$, $[BDI]Zn(N(SiMe_3)_2)$, $[BDI]Zn(Et)$ y $\{[BDI]Zn(OR^{30})\}_2$, en la que R^{30} es alquilo C_{1-6} .

50 En una realización, el catalizador se selecciona de $[(NNO)ZnEt]$, $[BDI]Zn(N(SiMe_3)_2)$, $[BDI]Zn(Et)$ y $\{[BDI]Zn(OR^{30})\}_2$, en la que R^{30} es alquilo C_{1-6} , preferentemente $[(NNO)ZnEt]$.



En una realización, el procedimiento se puede realizar en presencia de un co-iniciador de la polimerización.

En una realización, el procedimiento se lleva a cabo en presencia de un compuesto de fórmula (III), que actúa como un co-iniciador y un agente de transferencia de la polimerización,



en la que R⁸ se selecciona del grupo que consiste en alquilo C₁₋₂₀, arilo C₆₋₃₀ y arilo C₆₋₃₀ alquilo ₁₋₂₀ opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, hidroxilo y alquilo C₁₋₆. Preferentemente, R⁸ se selecciona de alquilo C₃₋₁₂, arilo C₆₋₁₀ y arilo C₆₋₁₀ alquilo ₃₋₁₂, opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes, cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en halógeno, hidroxilo y alquilo C₁₋₆; preferentemente, R⁸ se selecciona de alquilo C₃₋₁₂, arilo C₆₋₁₀ y arilo C₆₋₁₀ alquilo ₃₋₁₂, opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes, cada uno seleccionado independientemente del grupo que consiste en halógeno, hidroxilo y alquilo C₁₋₄. El alcohol puede ser un poliol, tal como diol, triol o alcohol polihídrico de funcionalidad superior. El alcohol puede ser derivado de la biomasa, como por ejemplo glicerol o 1,3-propanodiol o cualquier otro alcohol a base de azúcar, como por ejemplo eritritol. El alcohol se puede utilizar solo o en combinación con otro alcohol.

10

15

En una realización, la invención se refiere a un procedimiento para la copolimerización de i) carbonato de etileno con ii) uno o más ésteres cíclicos, que comprende poner en contacto el carbonato de etileno con uno o más ésteres cíclicos en presencia de un catalizador seleccionado a partir de [(NNO)ZnEt], [BDI]Zn(N(SiMe₃)₂), [BDI]Zn(Et) y {[BDI]Zn(OR³⁰)₂}, en la que R³⁰ es alquilo C₁₋₆ y opcionalmente en presencia de un compuesto de fórmula (III).

20 En una realización, ejemplos no limitativos de iniciadores de fórmula (III) se pueden seleccionar del grupo que comprende 1-octanol, isopropanol, propanodiol, trimetilolpropano, 2-butanol, 3-buten-2-ol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, alcohol bencílico, 4-bromofenol, 1,4-bencenodimetanol y alcohol (4-trifluorometil)bencílico; preferentemente, dicho compuesto de fórmula (III) se selecciona de 1-octanol, isopropanol y 1,4-butanodiol.

25 La relación molar entre el co-iniciador de fórmula (III) y el catalizador puede ser de al menos 0. Por ejemplo, la relación molar entre el co-iniciador de fórmula (III) y el catalizador puede ser de aproximadamente 0 a aproximadamente 1000, por ejemplo de aproximadamente 1 a aproximadamente 1000, por ejemplo de aproximadamente 1 a aproximadamente 100, por ejemplo de aproximadamente 10 a aproximadamente 100.

30 Tal como se usa en el presente documento, los términos "éster cíclico" se refiere a monoésteres cíclicos, diésteres cíclicos, tri-ésteres cíclicos y similares. Se prefieren los monoésteres cíclicos también conocidos como lactonas y los diésteres cíclicos también conocido como glicólido y lactidas.

35 Los ejemplos no limitantes de ésteres cíclicos adecuados se pueden seleccionar del grupo que comprende lactida, glicolida, β-butirolactona, δ-valerolactona, γ-butirolactona, γ-valerolactona, ε-caprolactona y mezcla de los mismos. En alguna realización, dicho éster cíclico es una lactida, como L-lactida (S,S-lactida), D-lactida (R,R-lactida) o meso-(S,R)-lactida.

En una realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para la copolimerización de i) carbonato de etileno con ii) uno o más ésteres cíclicos, que comprende poner en contacto el carbonato de etileno con uno o más ésteres cíclicos en presencia de un catalizador de fórmula (I) o (II), posiblemente en la presencia de co-iniciador de fórmula R⁸-OH, en la que el éster cíclico se selecciona del grupo que comprende glicolida (GL), lactida (LA), β-butirolactona (BL), δ-valerolactona (VL) y ε-caprolactona (CL).

40

La copolimerización entre el carbonato de etileno y el éster cíclico se puede producir con el mismo monómero de éster cíclico o con dos o más monómeros de éster cíclico.

En una realización, la copolimerización de carbonato de etileno con uno o más ésteres cíclicos se produce por polimerización de apertura de anillo.

ES 2 574 648 T3

- En una realización, la relación entre el carbonato de etileno, la β -butirolactona y el catalizador puede ser de 165:500:1 a 250:500:1.
- En una realización, la relación entre el carbonato de etileno, la ϵ -caprolactona y el catalizador puede ser de 125:250:1, 250:250:1 a 500:250:1.
- 5 En una realización, la relación entre el carbonato de etileno, la δ -valerolactona y el catalizador puede ser de 125:250:1, 250:250:1 a 500:250:1.
- En una realización, la proporción entre el carbonato de etileno, la lactida y el catalizador puede ser de 500:100:1, 250:100:1, 150:150:1, a 100:250:1.
- 10 En una realización, la relación molar entre el carbonato de etileno y la lactida puede ser de 83:17, 71:29, 50:50 a 29:71. Preferentemente, la relación molar entre el carbonato de etileno y la lactida es 83:17 o aproximadamente 83:17.
- En una realización, el procedimiento puede realizarse a una temperatura de al menos 60 °C, preferentemente de al menos 60 °C y como máximo 150 °C, por ejemplo, de al menos 60 °C y como máximo 120 °C, preferentemente de al menos 80 °C y como máximo 120 °C; preferentemente de al menos 80 °C y como máximo 100 °C.
- 15 El procedimiento se puede realizar con o sin disolvente (en masa), o se puede realizar en una cantidad mínima de disolvente. En una realización, dicha cantidad mínima de disolvente puede ser el disolvente necesario para disolver el catalizador. El disolvente puede ser un hidrocarburo aromático o alifático, un éter, o un disolvente halogenado tal como disolvente clorado.
- 20 En una realización, el disolvente se selecciona de un alcano tal como hexano o heptano; un hidrocarburo aromático tal como tolueno; un éter tal como tetrahidrofurano (THF) y un disolvente clorado, tal como diclorometano; preferentemente, el disolvente es un hidrocarburo aromático, tal como tolueno.
- En una realización, el procedimiento puede llevarse a cabo en masa, por ejemplo, el procedimiento puede llevarse a cabo en carbonato de etileno fundido y ésteres cíclicos fundidos.
- 25 En una realización, el copolímero preparado es un copolímero de poli (carbonato de etileno)/poliéster libre de ácido. En una realización, el procedimiento se lleva a cabo sin o con descarboxilación mínima.
- En una realización, el procedimiento puede llevarse a cabo con carbonato de etileno no purificado y monómero de éster cíclico sin purificar. El procedimiento también puede llevarse a cabo con el copolímero resultante recristalizado una o más veces en disolvente y secado a vacío antes del uso. El disolvente utilizado durante la cristalización puede ser el mismo o diferente del disolvente usado durante el procedimiento de polimerización.
- 30 En una realización, el procedimiento puede llevarse a cabo poniendo en contacto dicho carbonato de etileno con el monómero de éster cíclico con el catalizador y, opcionalmente, el co-iniciador, en un reactor equipado con un agitador, por ejemplo, una agitador de alta viscosidad.
- En una realización, el procedimiento puede realizarse poniendo en contacto el carbonato de etileno, el éster cíclico, el catalizador y opcionalmente el co-iniciador, bajo atmósfera inerte, por ejemplo en presencia de argón o nitrógeno.
- 35 En una realización, el procedimiento se puede realizar en presencia de agentes estabilizantes u antioxidantes conocidos por el experto en la técnica. El agente estabilizante puede ser, por ejemplo, (2,4-di-*terc*-butilfenil)pentaeritritol, también llamado Ultrinox 626. El procedimiento se puede realizar de una manera continua o discontinua.
- 40 En una realización, el procedimiento se realiza con una lactona seleccionada del grupo que comprende β -butirolactona, δ -valerolactona y ϵ -caprolactona y a una temperatura de al menos 60 °C. En una realización, el procedimiento se realiza con una lactona seleccionada del grupo que comprende β -butirolactona, δ -valerolactona y ϵ -caprolactona, a una temperatura de como máximo 110 °C.
- En una realización, el procedimiento se realiza con una lactona seleccionado del grupo que comprende β -butirolactona, δ -valerolactona y ϵ -caprolactona, en presencia de un disolvente y a una temperatura de al menos 60 °C y como máximo 110 °C.
- 45 En una realización, el procedimiento se realiza con una lactona seleccionada del grupo que comprende β -butirolactona (BL), δ -valerolactona (VL) y ϵ -caprolactona (CL), en masa, y a una temperatura de al menos 60 °C y como máximo 80 °C.
- En una realización, el procedimiento se realiza con glicólido o una lactida y a una temperatura de al menos 60 °C. En una realización, el procedimiento se realiza con glicólido o una lactida y a una temperatura como máximo de 120 °C.
- 50 En una realización, el procedimiento se realiza con glicólido o una lactida y a una temperatura de al menos 60 °C y

como máximo 120 °C, preferentemente al menos 80 °C y como máximo 120 °C, también preferentemente al menos 80 °C y 100 °C.

5 La presente invención también abarca copolímeros de policarbonato/poliéster que se pueden obtener por cualquiera de los procedimientos de la invención. En una realización, la invención se refiere a copolímeros aleatorios que pueden obtenerse mediante el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones presentadas en este documento.

10 Los inventores han encontrado que los copolímeros preparados con el procedimiento de la invención tienen una masa molar elevada y una distribución de masa molar estrecha. La "distribución de la masa" o la "distribución de la masa molar" se define por la relación M_w/M_n entre el peso molecular promedio en peso M_w y el peso molecular promedio en número M_n según lo determinado por cromatografía de exclusión de tamaño.

En una realización, el presente procedimiento permite la preparación de copolímeros, con un peso molecular promedio en número M_n que puede oscilar entre aproximadamente 4.000 y aproximadamente 100.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Por ejemplo, el M_n de los copolímeros obtenidos puede variar entre aproximadamente 6.000 y aproximadamente 97.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Los valores de M_n específicos de los copolímeros obtenidos se proporcionan en las tablas siguientes.

15 Los M_n se pueden medir mediante cualquier técnica adecuada conocida por los expertos para la determinación de la masa molar, por ejemplo, por cromatografía, tal como cromatografía de exclusión por tamaño (SEC, también conocida como cromatografía de permeación de gel, GPC)) en tetrahidrofurano (THF) a 20 °C calibrado con patrones de poliestireno.

20 En una realización, la distribución de masa molar de los copolímeros obtenidos puede variar entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 2,16, preferentemente por debajo de 2. Las relaciones de M_w/M_n específicas de los copolímeros obtenidos se proporcionan en las tablas siguientes.

25 El procedimiento de la presente invención permite una alta conversión de monómero de éster cíclico en copolímero de policarbonato/poliéster. En una realización, la conversión puede ser de aproximadamente 78 % a aproximadamente 100 %; preferentemente, la conversión puede ser de aproximadamente 80 % a aproximadamente 100 %. La conversión se calcula como el porcentaje de monómero convertido al copolímero como sigue: [cantidad de copolímero precipitado obtenido después del procedimiento de dividido por la cantidad de éster cíclico como material de partida (monómero)] x 100. La cantidad de copolímero precipitado obtenido después del procedimiento y de éster cíclico como material de partida se puede medir por ponderación. Altas conversiones de monómeros de éster cíclico a copolímeros se presentan en las siguientes tablas.

30 El procedimiento de la presente invención permite una mejor incorporación de monómero de carbonato de etileno en la cadena principal de poliéster del copolímero resultante. En una realización, la incorporación de carbonato de etileno puede ser mayor que 4 % en moles; preferentemente, la incorporación de carbonato de etileno puede ser de aproximadamente 7 % en moles a aproximadamente 33 % en moles. La incorporación se calcula como el porcentaje molar (% en moles) de monómero de carbonato de etileno convertido a copolímero de la siguiente manera: [cantidad molar de carbonato de etileno en el copolímero precipitado obtenido después del procedimiento dividido por la suma de las cantidades molares de carbonato de etileno y cíclico éster en el copolímero precipitado obtenido después del procedimiento] x 100. Las cantidades molares de carbonato de etileno y éster cíclico en el copolímero precipitado obtenido después del procedimiento se pueden medir mediante espectroscopía de RMN. La mejora de las conversiones de monómeros de carbonato de etileno a copolímeros se presentan en las siguientes tablas en las condiciones particulares de funcionamiento, empleando sistemas catalíticos específicos y ésteres cíclicos específicos.

La presente invención puede ilustrarse adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, aunque se entenderá que estos ejemplos se incluyen meramente para fines de ilustración y no pretenden limitar el alcance de la invención a menos que se indique lo contrario específicamente.

45 Ejemplos

Ejemplo comparativo 1: Copolimerización fallida de carbonato de etilo (EC) con ϵ -caprolactona (CL) utilizando $\text{Al}(\text{OTf})_3$

50 La copolimerización concentrada de EC y CL realizada en las condiciones enumeradas en la Tabla 1, reveló la inserción, en cierta medida (12 % en moles), de la EC en la cadena principal de poliéster (Tabla 1). Sin embargo, el $\text{Al}(\text{OTf})_3$ condujo a completar la descarboxilación de las unidades de EC insertadas, obteniéndose de este modo el correspondiente poli(éster-éter), según lo revelado por análisis de RMN de ^1H y ^{13}C . Los segmentos de poli(óxido de etileno) en este polímero se identificaron en los espectros de RMN de ^1H cerca de las principales señales de PCL, de acuerdo con los datos de la literatura (δ 3,3, 3,6 ppm) (Lee J. C., Litt M. H.; *Macromolecules*, 2000, 33, 1618-1627; Agarwal S., Naumann N., Xie X.; *Macromolecules*, 2002, 35, 7713-7717). La Figura 1 ilustra la espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 23 °C) del polímero recuperado de la copolimerización de EC y CL (Tabla 1, entrada 1).

En consecuencia, el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del polímero recuperado de la copolimerización de EC y CL utilizando $\text{Al}(\text{OTf})_3$ como catalizador no mostró la señal del grupo carbonilo esperado de las unidades de carbonato (δ aprox. 155,0-155,4 ppm), junto al singlete del monómero EC (δ 155,5 ppm). Sin embargo, se observaron claramente (δ 70,8 ppm) los picos correspondientes al encadenamiento de una CL y unidades consecutivas de EC-descarboxilado (éter).

5

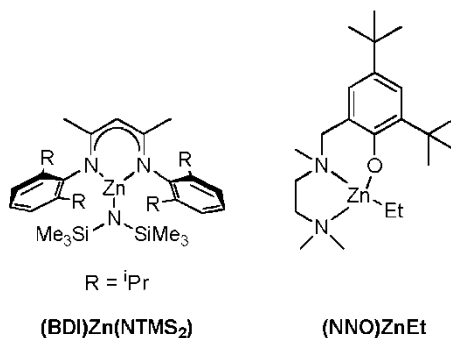
Tabla 1. Resultados de la copolimerización de EC y CL catalizada por $\text{Al}(\text{OTf})_3$

Entrada	[EC] ₀ :[ε-CL] ₀ :[Al(OTf) ₃] ₀ :[BnOH] ₀	Temp (°C)	Disolvente	Tiempo (h)	Conv. EC (%)	Conv. ε-CL (%)	% en moles de EC en el copolímero	Mn _{sec}	M _w /M _n
1	250:500:1:2.5	110	-	15	descarboxilación total	100	Solo unidades de éter	nd	nd

La Figura 2 ilustra el espectro de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100 MHz, 23 °C) del polímero recuperado de la copolimerización de EC y CL (Tabla 1) y asignaciones.

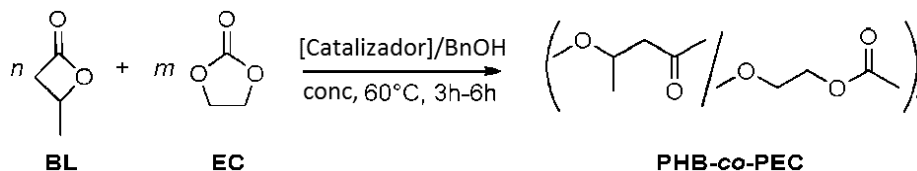
Ejemplo 2: Copolimerización de carbonato de etilo (EC) con β -butirolactona (BL)

- 5 La copolimerización de EC y BL se realizó utilizando los siguientes sistemas catalíticos: $\text{Al}(\text{OTt})_3$, el complejo β -diiminato desarrollado por Coates [(BDI)Zn(NTMS₂)] (Chamberlain B. M., Cheng M., Moore D. R., Ovitt T. M., Lobkovsky E. B., Coates G. W.; J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 3229-3230) y el complejo de diaminofenolato de zinc desarrollado por Tolman, [(NNO)Znet] (Williams C. K., Breyfogle L. E., Choi S. K., Nam W. young V. G., Hillmeyer M. A., Tolman W. B.; J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 11350-11359). Estas especies metálicas se combinaron con una fuente prótica exógeno, generalmente un alcohol (alcohol bencílico, BnOH), utilizado en exceso, actuando tanto
- 10 como iniciador como agente de transferencia, con el fin de operar en un enfoque ROP "inmortal". En el presente ejemplo se utilizó una relación [catalizador]₀/[BnOH]₀ de 1:5.



Procedimiento de copolimerización

- 15 Se añadió bajo una campana complejo de zinc de Tolman [(NNO)Znet] (5,0 mg, 0,012 mmol) a un matraz Schlenk antes de la adición de EC (257 mg, 2,92 mmol). A continuación se añadió BL (503 mg, 5,84 mmol) a la mezcla con una jeringa. La mezcla se agitó bajo argón a 60 °C durante un período de tiempo apropiado.



Síntesis de PHB-co-PEC por copolimerización simultánea de EC y BL

Determinación del contenido de EC en el copolímero por análisis de RMN-¹H

- 20 Los copolímeros se caracterizaron a continuación por análisis de RMN de ¹H y ¹³C y SEC (así como DSC para algunos de ellos). Los valores de masa molar y distribución de la masa molar de los copolímeros se determinaron mediante SEC en THF. Los valores indicados en la Tabla 2 a continuación se determinaron frente a patrones de poliestireno y no se corrigieron para cualquier diferencia en el radio hidrodinámico.

- 25 Los valores del contenido molar de EC se determinaron por análisis de espectroscopia de RMN de ¹H de la intensidad relativa de las señales de los hidrógenos de metino de las cadenas BL ($\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHOC}(\text{O})-$, $\delta = 5,13-5,25$ ppm) y la intensidad relativa de los hidrógenos de metileno de las unidades de EC ($(\text{O})\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})-$, $\delta = 4,29$ ppm).

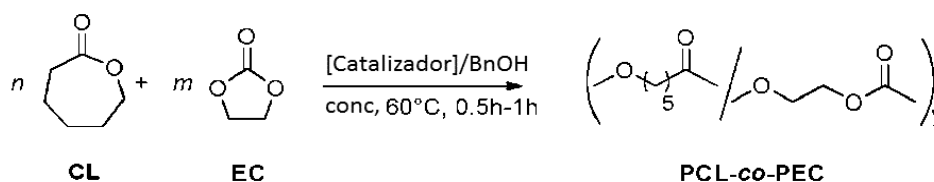
Tabla 2. Resultados de la copolimerización simultánea de EC y BL promovida por diferentes sistemas catalíticos

Entrada	Catalizador	[EC] ₀ : [BL] ₀ : [catalizador] ₀ : [BnOH] ₀	Temp (°C)	Disolvente	Tiempo (h)	Conv. EC (%)	Conv. BL (%)	% en moles de EC en el copolímero	Mn _{sec}	M _w /M _n
1	Al(OTf) ₃	200:400:1:5	110	-	5	27 (descarboxilación)	92	nd	nd	nd
2	[(BDI)Zn(NTMS ₂)]	165:500:1:5	80	-	6,25	nd	nd	15	nd	nd
3	[(BDI)Zn(NTMS ₂)]	250:500:1:5	90	-	3,5	25	95	18	6000	1,29
4	(NNO)ZnEt	250:500:1:0	60	-	5	33	81	26	17350	1,56
5	(NNO)ZnEt	250:500:1:0	60	Tolueno[2M]	6	44	97	21	34400	1,62

La copolimerización catalizada por triflato de aluminio/BnOH a 110 °C condujo a la descarboxilación de las unidades de EC, como ya se observó para la copolimerización de EC y CL. El sistema catalítico derivado del β-diiminato de zinc pareció eficaz a alta temperatura, generalmente a 90 °C, lo que permitió polimerizarse casi todo el BL y obtenerse hasta 18 % en moles de EC insertado. El complejo de zinc de Tolman [(NNO)Znet] se utilizó en presencia (iROP) o ausencia (ROP) de alcohol añadido. Cuando se utilizaba en ausencia de alcohol, permitió copolimerizar EC y BL a 60 °C, en masa o en solución en tolueno, con bastante buena eficiencia. Podían incorporarse en el copolímero hasta 26 % en moles de EC. Por lo tanto, se podían preparar copolímeros de masa molar relativamente alta ($M_{nSEC} = 34.400 \text{ g.mol}^{-1}$) con $M_w/M_n < 1,6$. De los tres sistemas catalíticos evaluados, el basado en complejo de zinc de Tolman, que funciona a una temperatura más baja, dio los mejores rendimientos en cuanto a la copolimerización de EC y BL (Tabla 2).

La Figura 3 ilustra el espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 23 °C) del polímero recuperado de la copolimerización de EC y β-butirolactona (BL) (Tabla 2, entrada 4).

Ejemplo 3: Copolimerización de carbonato de etilo (EC) con ε-caprolactona (CL)



15 Síntesis de PCL-co-PEC por copolimerización simultánea de EC y CL. Se llevaron a cabo diferentes reacciones utilizando el catalizador del complejo de zinc Tolman [(NNO)Znet] o $\text{Al}(\text{OTf})_3$, el cual se añadió a un matraz de Schlenk antes de la adición de EC. A continuación se añadió CL a la mezcla. La mezcla se dejó reaccionar a las condiciones de funcionamiento descritas en la Tabla 3 siguiente.

Tabla 3. Resultados de las reacciones de copolimerización de EC y CL catalizadas por diferentes sistemas en masa

Entrada	Catalizador	[EC] ₀ : [CL] ₀ : [catalizador] ₀ : [Bn OH] ₀	Temp (°C)	Disolvente	Tiempo (h)	Conv. EC (%)	Conv. CL (%)	% en moles de EC en el copolímero	M _{n,sec}	M _w /M _n
1	Al(OTf) ₃	250:500:1:2.5	110	-	15	descarboxilación total	100	nd	nd	nd
2	(NNO)ZnEt	125:250:1	60	-	4	27	100	14	28700	1,59
3	(NNO)ZnEt	250:250:1	60	-	0,5	30	84	28	50731	1,64
4	(NNO)ZnEt	500:250:1	60	-	1	20	85	33	37535	1,65

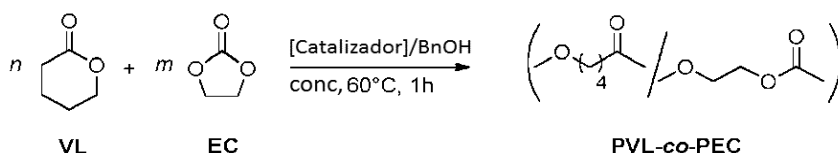
5 Se observó descarboxilación completa cuando EC y CL se copolimerizaban por $\text{Al}(\text{OTf})_3$ a $110\text{ }^\circ\text{C}$. Al igual que en su comportamiento en la copolimerización de EC/BL, el sistema catalítico basado en complejos de Zn-Tolman, $[(\text{NNO})\text{Znet}]$, dio resultados sin precedentes y prometedores en la copolimerización de EC y CL. En 30 minutos a $60\text{ }^\circ\text{C}$, con una relación de alimentación molar de 50:50 (EC/CL), se insertaron con éxito en PCL hasta un 33 % en moles de EC. Las actividades ($\text{TOF} = 150\text{ mol}_{\text{EC}}\cdot\text{mol}_{\text{cata}}\cdot\text{h}^{-1}$) y las productividades ($\text{TON}_{\text{EC}} = 100$ en 1h) obtenidas eran bastante buenas para este tipo de copolimerización. Al aumentar la relación de alimentación molar, el contenido final de EC se incrementó de 14 % en moles para una relación de 33:66 (EC/CL) a 33 % en moles para una relación de 66:33 (EC/CL). Los análisis de RMN (Figuras 4, 5) de los polímeros recuperados revelaron la presencia de homosecuencias de EC-EC.

10 La Figura 4 ilustra el espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, $23\text{ }^\circ\text{C}$) del polímero recuperado de la copolimerización de EC y CL (Tabla 3, entrada 4).

La Figura 5 ilustra el espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 400 MHz, $23\text{ }^\circ\text{C}$) del polímero recuperado de la copolimerización de EC y CL (Tabla 3, entrada 4).

15 Los espectros de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (Figura 5) muestran claramente dos señales alrededor de δ 155 ppm asignadas a las heterosecuencias de -CL-EC-CL y a las homosecuencias CL-EC-EC.

Ejemplo 4: Copolimerización de carbonato de etilo con δ -valerolactona



Síntesis de PCL-co-PEC por copolimerización simultánea de EC y VL

20 La copolimerización entre EC y δ -valerolactona (VL) promovida por el sistema catalítico de Zn de Tolman dio un resultado similar, como se muestra en la Tabla 4. Se obtuvo una inserción significativa (25 % en moles) de EC en la cadena principal VL, en un período de tiempo relativamente corto (1 h).

Tabla 4. Resultado de las reacciones de copolimerización de EC y VL catalizadas por el complejo de zinc de Tolman

Entrada	$[\text{EC}]_0:[\delta\text{-VL}]_0:[\text{Zn Tolman}]_0$	Temp ($^\circ\text{C}$)	Disolvente	Tiempo (h)	Conv. EC (%)	Conv. δ -VL (%)	% en moles de EC en el copolímero	$M_{n\text{sec}}$	M_w/M_n
1	125:250:1	60	-	1	38	78	13	nd	nd
<i>nd: no determinado</i>									

25 La Figura 6 ilustra el espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, $23\text{ }^\circ\text{C}$) del polímero recuperado de la copolimerización de EC y VL (Tabla 4, entrada 1).

La Figura 7 ilustra el espectro de RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 400 MHz, $23\text{ }^\circ\text{C}$) del polímero recuperado de la copolimerización de EC y VL (Tabla 4, entrada 1).

El análisis de RMN muestra también la presencia de dos señales en los espectros de RMN de ^{13}C (Figura 7), una corresponde a las homosecuencias $\text{CL}_x\text{-EC}_y$ y el otro a las heterosecuencias CL-EC-CL.

30 **Ejemplo 5: Copolimerización de carbonato de etilo (EC) con L-lactida (LA)**

La copolimerización se llevó a cabo utilizando el sistema catalítico complejo de Zn de Tolman, $[(\text{NNO})\text{Znet}]$, que condujo a la inserción de EC (del 7 al 17 % en moles) en la cadena principal de PLA. Los resultados se muestran en las Tablas 5, 6 y 7.

Tabla 5. Resultados de las reacciones de copolimerización de EC y L-LA catalizadas por el complejo de zinc de Tolman

Entrada	catalizador	[EG] ₀ : [L-LA] ₀ : [catalizador] ₀	Temp (°C)	Disolvente	Tiempo (h)	Conv. EC (%)	Conv. L-LA (%)	EC en el copolímero (% en mol)	Mn _{SEC}	M _w /M _n
1	(NNO)ZnEt	160:160:1	60	Tolueno [4M]	1	4	97	1	nd	nd
2	(NNO)ZnEt	160:160:1	60	-	0,5	4	95	2	nd	nd
3	(NNO)ZnEt	100:500:1	100	-	0,5	nd	nd	1,5	96350	2,16
4	(NNO)ZnEt	100:500:1	100	-	0,5	nd	nd	4	56900	2,15
5	(NNO)ZnEt	150:150:1	100	-	0,2	6	94	7	nd	por det.
6	(NNO)ZnEt	250:100:1	100	-	0,5	6	96	9	18622	1,6
7	(NNO)ZnEt	500:100:1	60	-	1	1	85	3	78100	1,85
8	(NNO)ZnEt	500:100:1	80	-	1,5	3	94	13	48300	1,59
9	(NNO)ZnEt	500:100:1	100	-	1	nd	nd	13	45800	1,53
10	(NNO)ZnEt	500:100:1	100	-	2,5	7	90	17	29500	1,73
11	(NNO)ZnEt	500:100:1	120	-	1	4	90	14	19400	1,5
12	(NNO)ZnEt	500:100:1	150	-	3	3	83	no precipitable	-	-
13	(NNO)ZnEt	500:100:1	150	-	1	2	80	no precipitable	-	-
14	(NNO)ZnEt	2500:500:1	100	-	3	4	90	11	60160	1,74
15	(NNO)ZnEt	1500:1500:1	100	-	Permanente					
16	(NNO)ZnEt	500:2500:1	100	-	Permanente					
17	[(BDI)Zn(NTMS ₂)]	500:100:1	100	-	1	2	90	5	nd	nd
18	(NNO)ZnEt/BnOH	500:100:1:5	100	-	1	7	92	no precipitable	-	-

nd: no determinado

Con el complejo de zinc de Tolman [(NNO)Znet], el aumento de la temperatura de reacción desde 60 °C a 100 °C permitió aumentar la inserción de unidades de EC desde 2 % en moles hasta 7 % en moles (Tabla 5, entrada 2 vs 5).

Tabla 6. Influencia de la temperatura en la copolimerización de LA/EC con catalizador de zinc de Tolman

Entrada	Catalizador	[EC] _p :[L- LA] _o :[Catalizador] _o	relación	Temp (°C)	Disolvente	Tiempo (h)	Conv. EC (%)	Conv. L-LA (%)	EC en el copolímero (%)	Mn _{sec}	M _w /M _n
1	(NNO) ₂ ZnEt	500:100:1	83/17	60	-	1	1	85	3	78097	1,85
2	(NNO) ₂ ZnEt	500:100:1	83/17	80	-	1,5	3	94	13	48307	1,59
3	(NNO) ₂ ZnEt	500:100:1	83/17	100	-	1	nd	nd	13	45800	1,53
4	(NNO) ₂ ZnEt	500:100:1	83/17	120	-	1	4	90	14	19422	1,5
5	(NNO) ₂ ZnEt	500:100:1	83/17	150	-	1	2	80	no precipitable	-	-

Tabla 7. Influencia de la relación de alimentación en la copolimerización de LA/EC con catalizador de zinc de Tolman

Entrada	Catalizador	[EC] ₀ : [L- LA] ₀ : [Catalizador] ₀	relación	Temp (°C)	Disolvente	Tiempo (h)	Conv. EC (%)	Conv. L-LA (%)	EC en el copolímero (%)	Mn _{sec}	M _w /M _n
1	(NNO)ZnEt	500:100:1	83/17	100	-	2,5	6	90	17	29500	1,73
2	(NNO)ZnEt	250:100:1	71/29	100	-	0,5	6	96	9	18622	1,6
3	(NNO)ZnEt	150:150:1	50/50	100	-	0,2	6	94	7	nd	nd
4	(NNO)ZnEt	100:250:1	29/71	100	-	0,5	nd	nd	4	56879	2,15
5	(NNO)ZnEt	100:500:1	17/83	100	-	0,5	nd	nd	1,5	96355	2,16

nd: no determinado

Se pudieron obtener copolímeros de LLA-EC con valores de masa molar de hasta $96.350 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Vs $M_n^0 = 80.800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) y con valores de distribución de masa molar generalmente $<2,0$.

En la Figura 8 se ilustra el espectro de RMN de ^1H (CDCl_3 , 400 MHz, 23 °C) del polímero recuperado de la copolimerización de la reacción de EC y LA con (NNO)Znet como catalizador (Tabla 5, entrada 10).

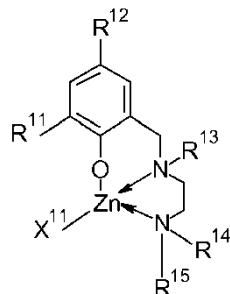
- 5 En la Figura 9 se ilustra el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 100 MHz, 23 °C) del polímero recuperado de la copolimerización de EC y LA con (NNO)Znet como catalizador (Tabla 5, entrada 10) y asignaciones propuestas.

El espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ del copolímero obtenido de la copolimerización de EC y LLA (Tabla 5, entrada 10), muestra la presencia de dos señales correspondientes al carbonato en la (Figura 9). Esto puede derivarse de la presencia de heterosecuencias y homosecuencias de carbonato de etileno en el copolímero.

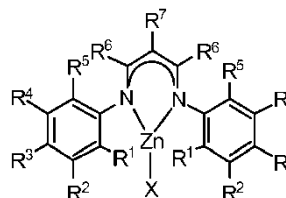
- 10 El análisis de DSC de la muestra obtenida de experimento (Tabla 5, entrada 5) muestra una $T_g = 53 \text{ °C}$ y una $T_m = 149 \text{ °C}$ (por PLLA $T_g = 65 \text{ °C}$ y $T_m = 175 \text{ °C}$). Por lo tanto, la inserción de EC en una cadena principal de PLLA afecta a las propiedades térmicas de PLLA.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la copolimerización de i) carbonato de etileno con ii) uno o más ésteres cíclicos, que comprende poner en contacto el carbonato de etileno con uno o más ésteres cíclicos en presencia de uno o más de estos catalizadores de fórmula (I) o (II),



(I)



(II)

5

en las que

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ y R⁷ se selecciona cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁₋₁₂ opcionalmente sustituido y un grupo funcional inerte y en las que dos o más de dichos grupos pueden unirse entre sí para formar uno o más anillos,

10

X es -N(SiR²⁷)₃, alquilo C₁₋₁₂, alcoxi C₁₋₁₂, -NR⁹R¹⁰ o -BH₄ y

cada R²⁷ se selecciona independientemente de hidrógeno y alquilo C₁₋₆;

cada R⁹ y R¹⁰ se selecciona independientemente de hidrógeno y alquilo C₁₋₆;

15

R¹¹ y R¹² son cada uno independientemente alquilo C₁₋₁₀,

R¹³, R¹⁴ y R¹⁵ son cada uno independientemente alquilo C₁₋₁₀, o

R¹³ y R¹⁴ están unidos covalentemente entre sí y son cada uno un metileno y R¹⁵ es alquilo C₁₋₁₀,

X¹¹ se selecciona de alquilo C₁₋₁₀, -OR¹⁶ y -N(SiR¹⁷)₃,

R¹⁶ es alquilo C₁₋₁₀ y

cada R¹⁷ se selecciona de hidrógeno y alquilo C₁₋₆.

20

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R¹¹ y R¹² son cada uno independientemente alquilo C₁₋₆, preferentemente alquilo C₁₋₄.

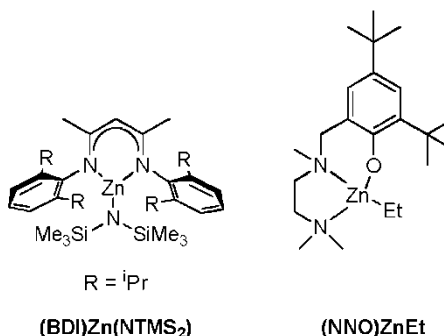
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que R¹³, R¹⁴ y R¹⁵ son cada uno independientemente alquilo C₁₋₆, preferentemente alquilo C₁₋₄.

25

4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que X¹¹ se selecciona de alquilo C₁₋₆, -OR¹⁶ o -N(SiR¹⁷)₃, R¹⁶ es alquilo C₁₋₆ y cada R¹⁷ se selecciona independientemente de hidrógeno y alquilo C₁₋₄.

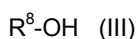
5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el catalizador se selecciona de [(NNO)ZnEt], [BDI]Zn(N(SiMe₃)₂), [BDI]Zn(Et) y {[BDI]Zn(OR³⁰)₂} en el que R³⁰ es alquilo C₁₋₆; preferiblemente [(NNO)ZnEt].

30



6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el procedimiento se lleva a cabo en presencia de un compuesto de fórmula (III), que actúa como un co-iniciador y un agente de transferencia de la polimerización,

35



en la que R⁸ se selecciona del grupo que consiste en alquilo C₁₋₂₀, arilo C₆₋₃₀ y arilo C₆₋₃₀ alquilo ₁₋₂₀ opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en halógeno, hidroxilo y alquilo C₁₋₆.

- 5 7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el compuesto de fórmula (III) se selecciona del grupo que comprende 1-octanol, isopropanol, propanodiol, trimetilolpropano, 2-butanol, 3-buten-2-ol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, alcohol bencílico, 4-bromofenol, 1,4-bencenodimetanol y alcohol (4-trifluorometil)bencílico; preferentemente, dicho compuesto de fórmula (III) se selecciona de 1-octanol, isopropanol y 1,4-butanodiol.
- 10 8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el éster cíclico se selecciona del grupo que comprende glicolida, lactida, β-butirolactona, δ-valerolactona y ε-caprolactona.
- 10 9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el procedimiento se lleva a cabo con o sin disolvente.
- 10 10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el disolvente se selecciona de un hidrocarburo alifático o aromático, un éter o un disolvente halogenado.
- 15 11. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el procedimiento se lleva a cabo en masa.
12. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el procedimiento se realiza con una lactona seleccionada del grupo que comprende β-butirolactona, δ-valerolactona y ε-caprolactona, en la presencia de un disolvente y a una temperatura de al menos 60 °C y como máximo 110 °C.
- 20 13. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el procedimiento se realiza con una lactona seleccionada del grupo que comprende β-butirolactona, δ-valerolactona y ε-caprolactona, en masa, y a una temperatura de al menos 60 °C y como máximo 80 °C.
14. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el procedimiento se realiza con glicólido o una lactida y a una temperatura de al menos 60 °C y como máximo 120 °C, preferentemente al menos 80 °C y como máximo 100 °C.
- 25 15. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el copolímero preparado es un copolímero de poli(carbonato de etileno)/poliéster libre de éter.

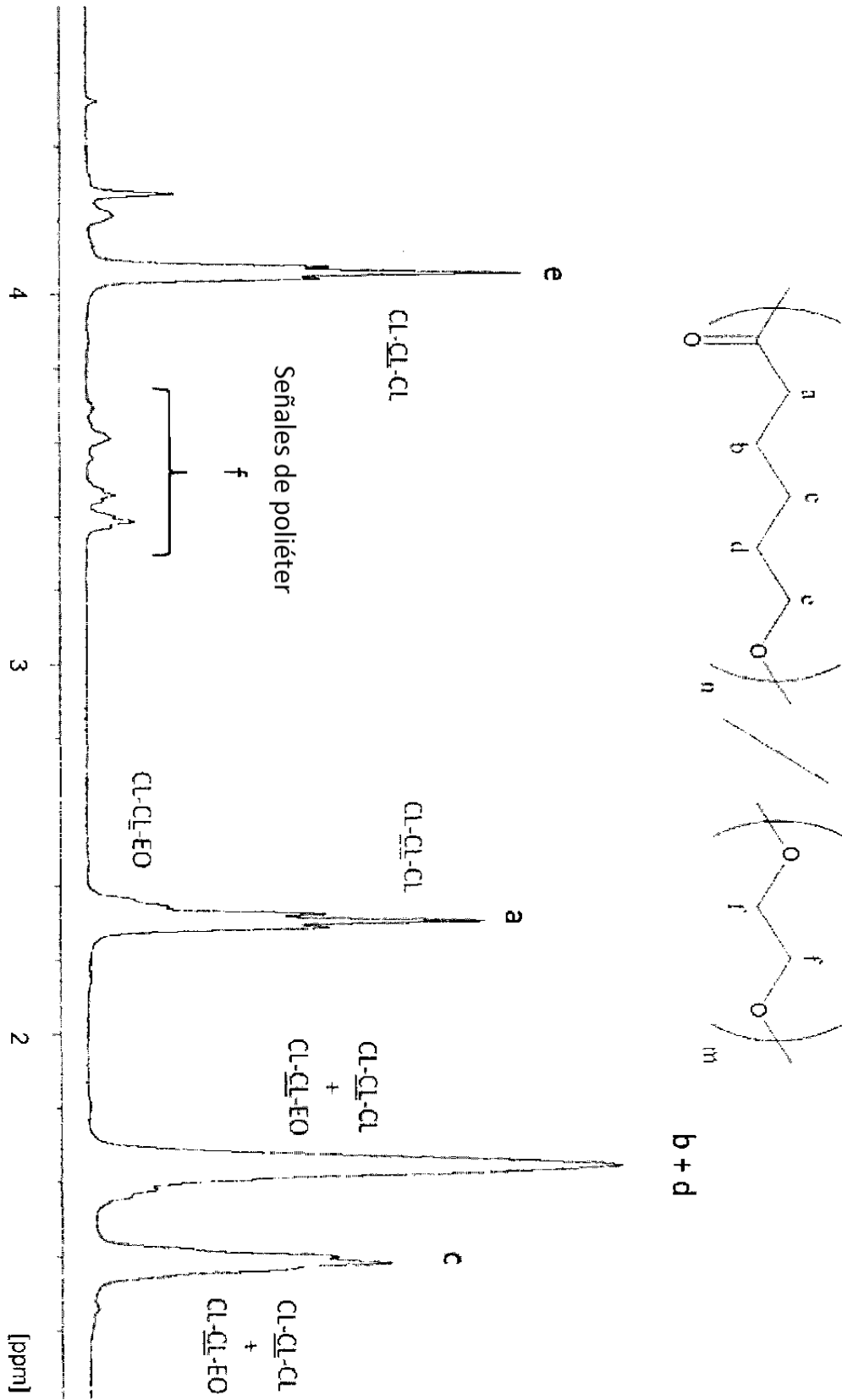


FIG. 1

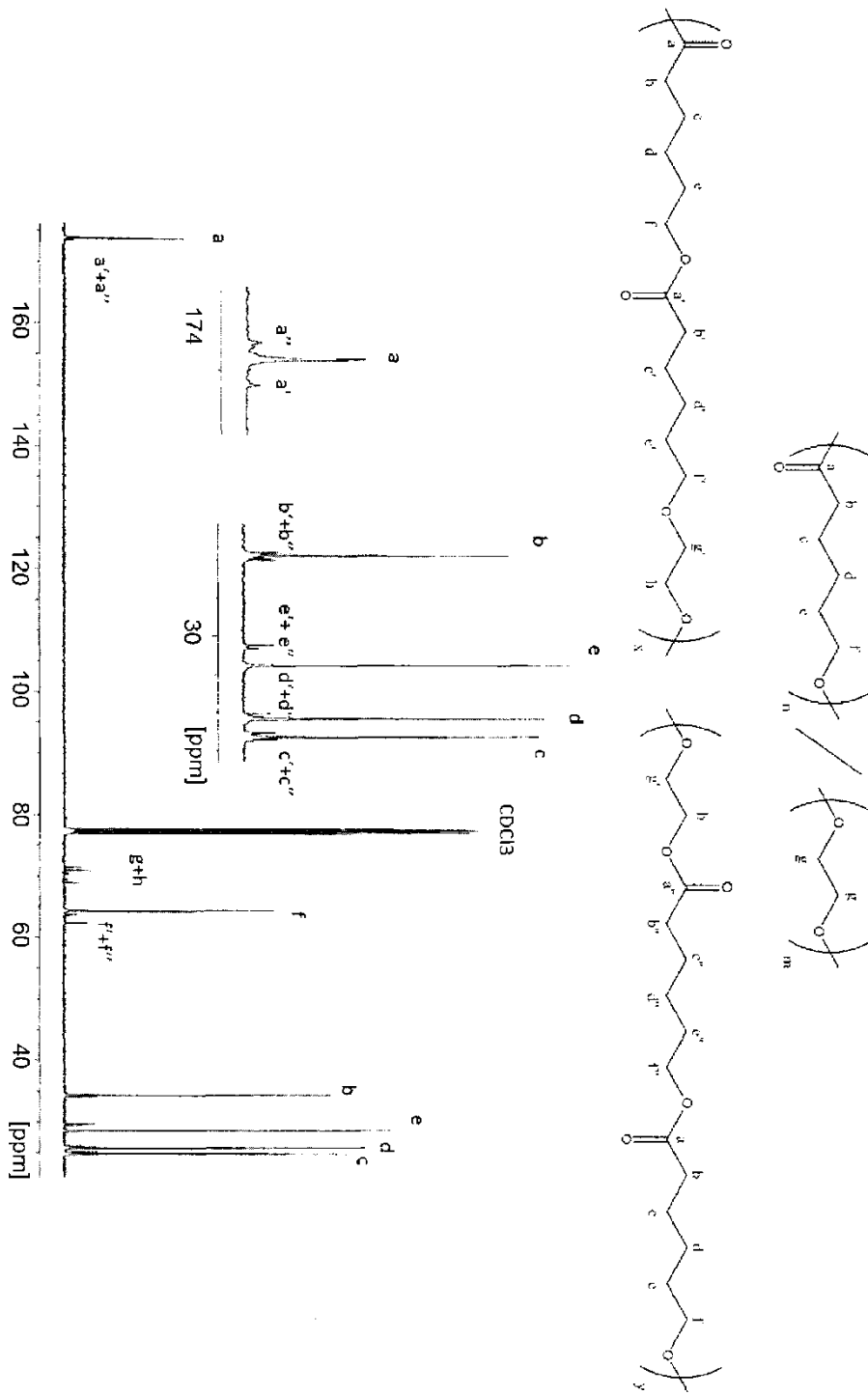


FIG. 2

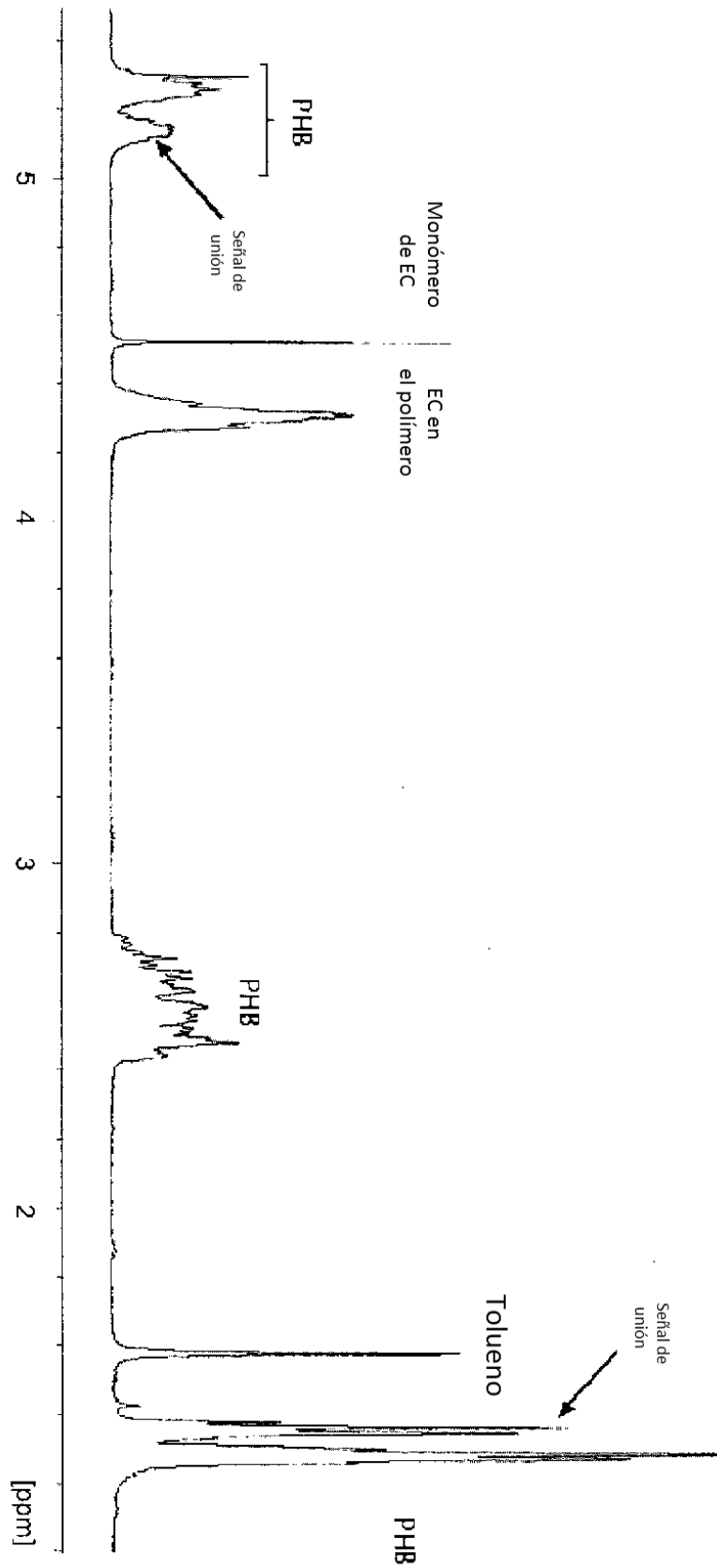


FIG. 3

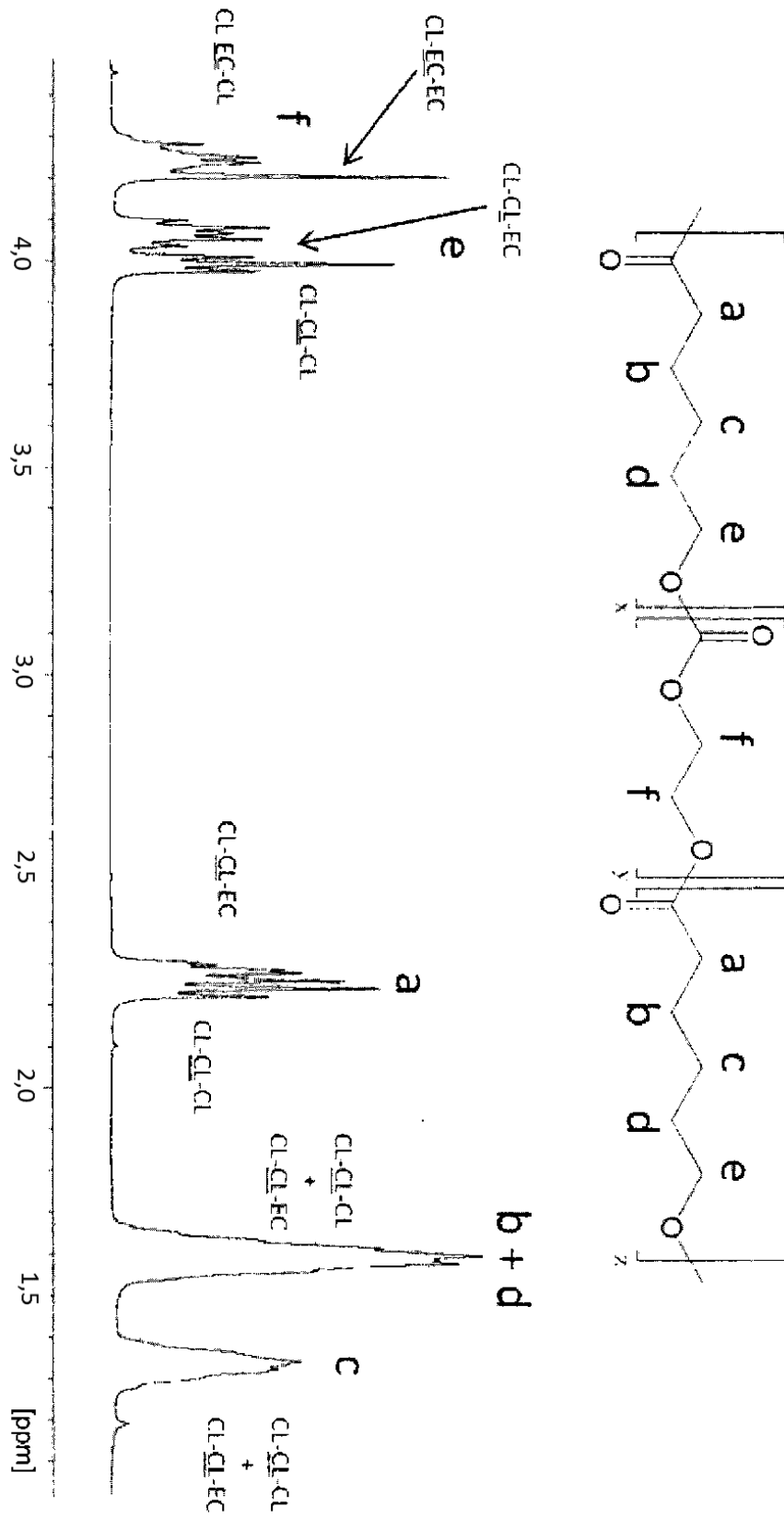


FIG. 4

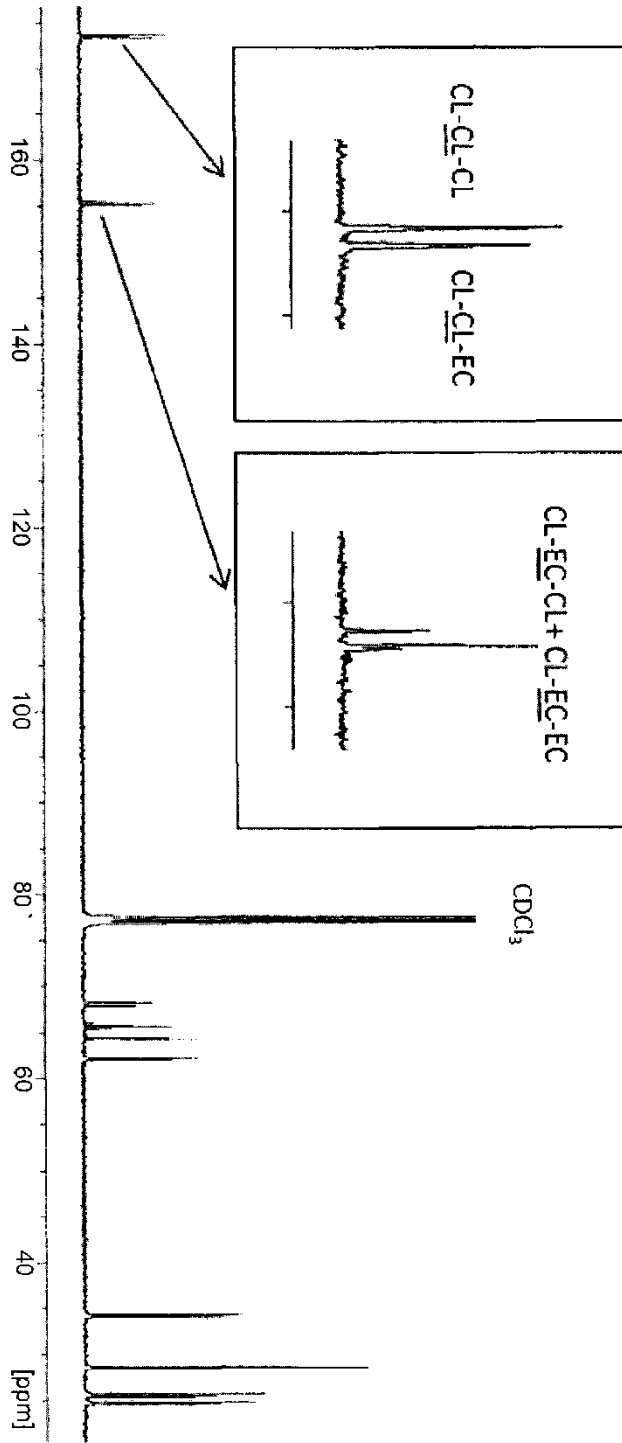


FIG. 5

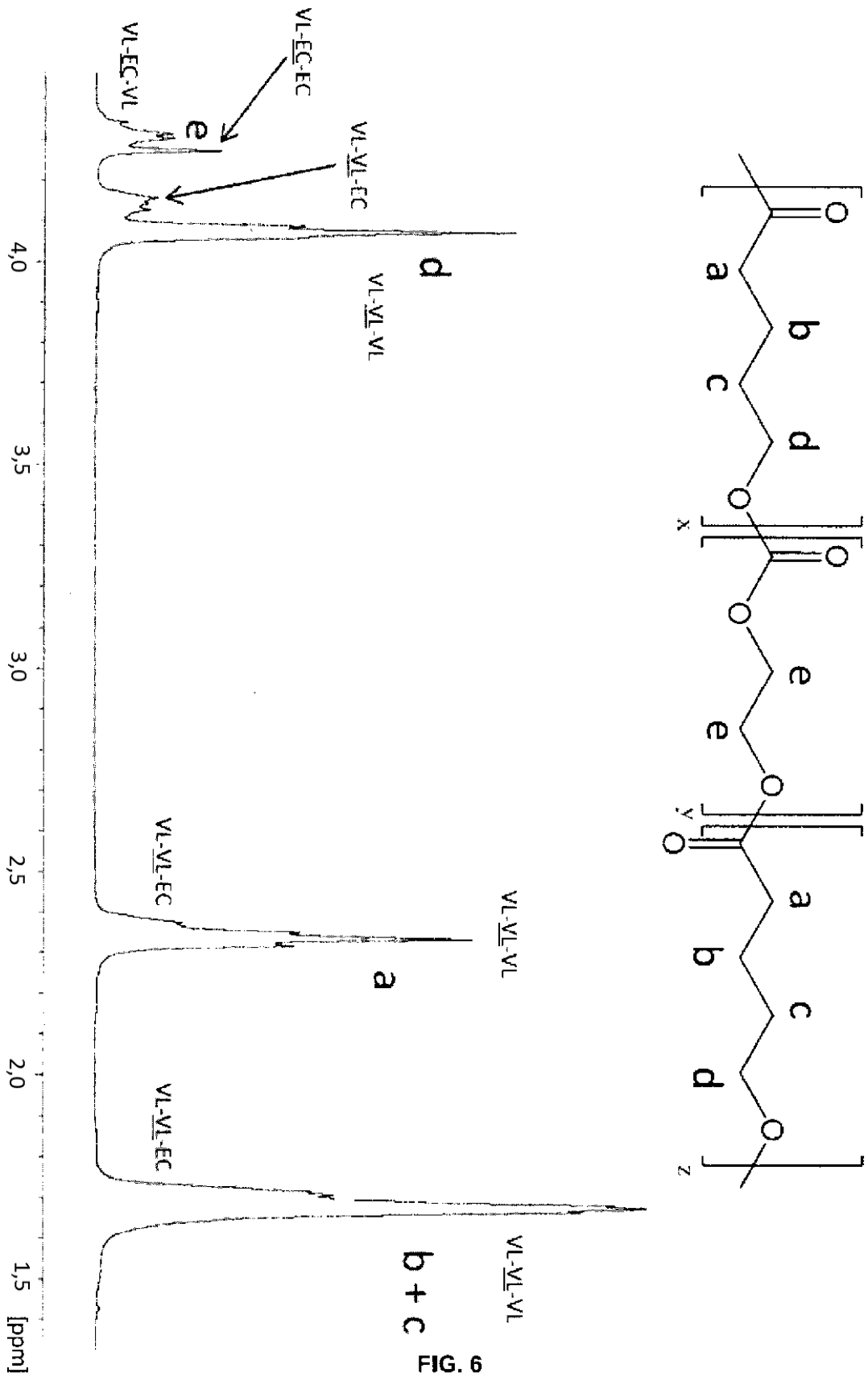


FIG. 6

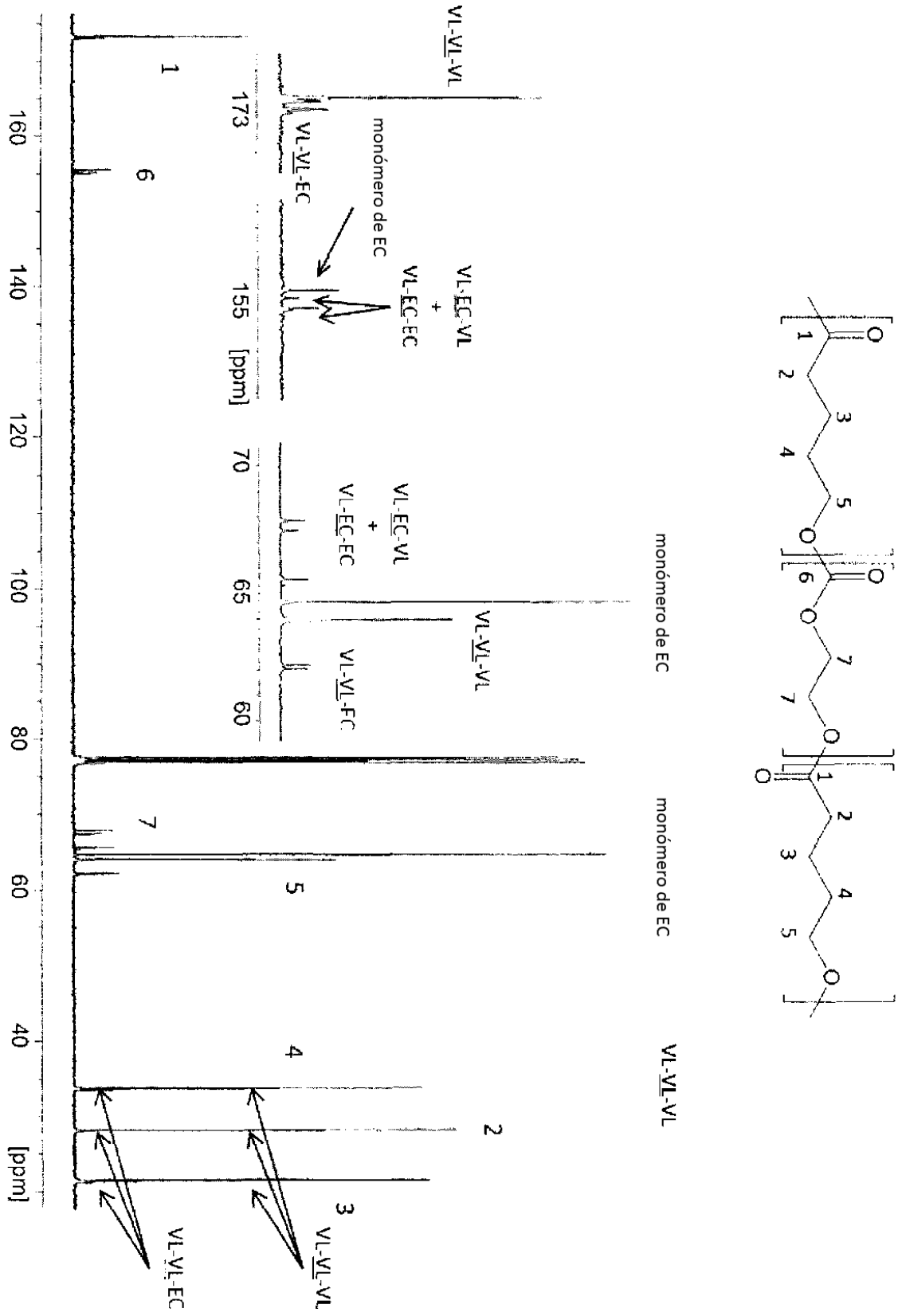


FIG. 7

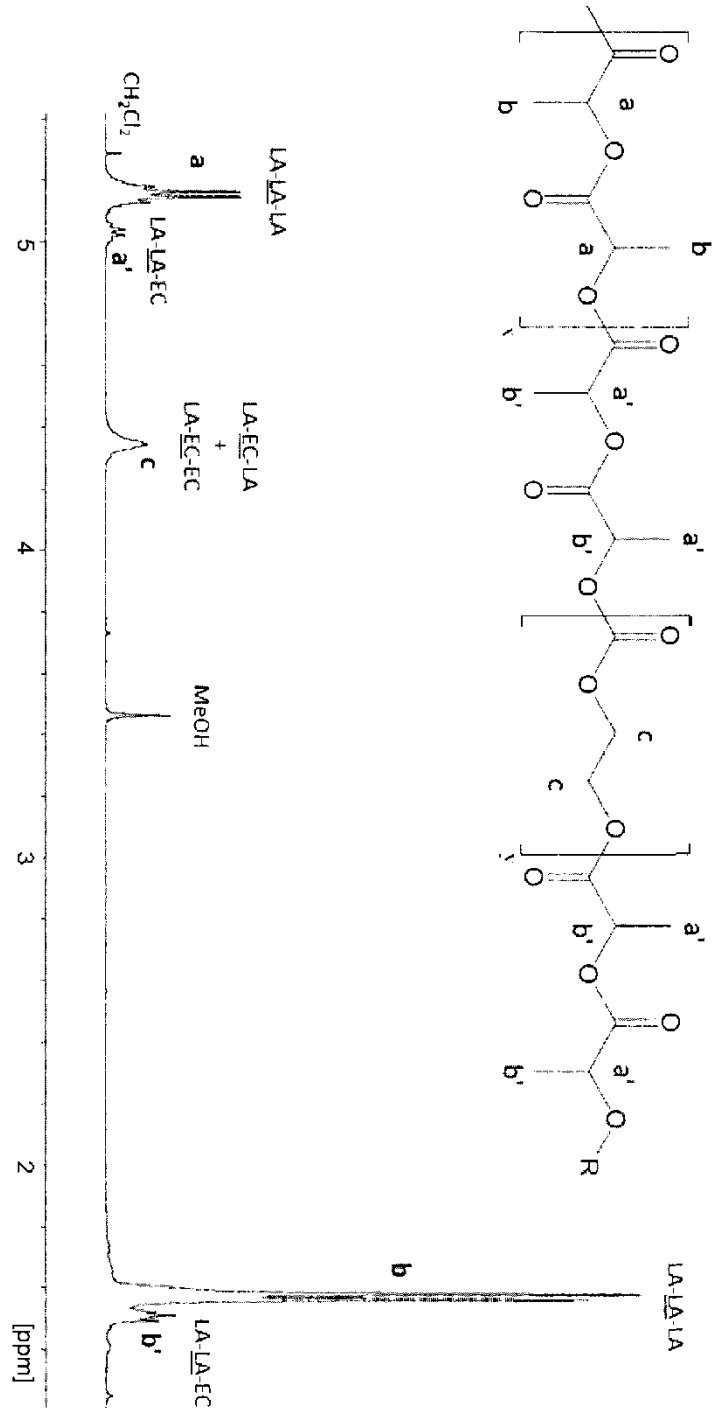


FIG. 8

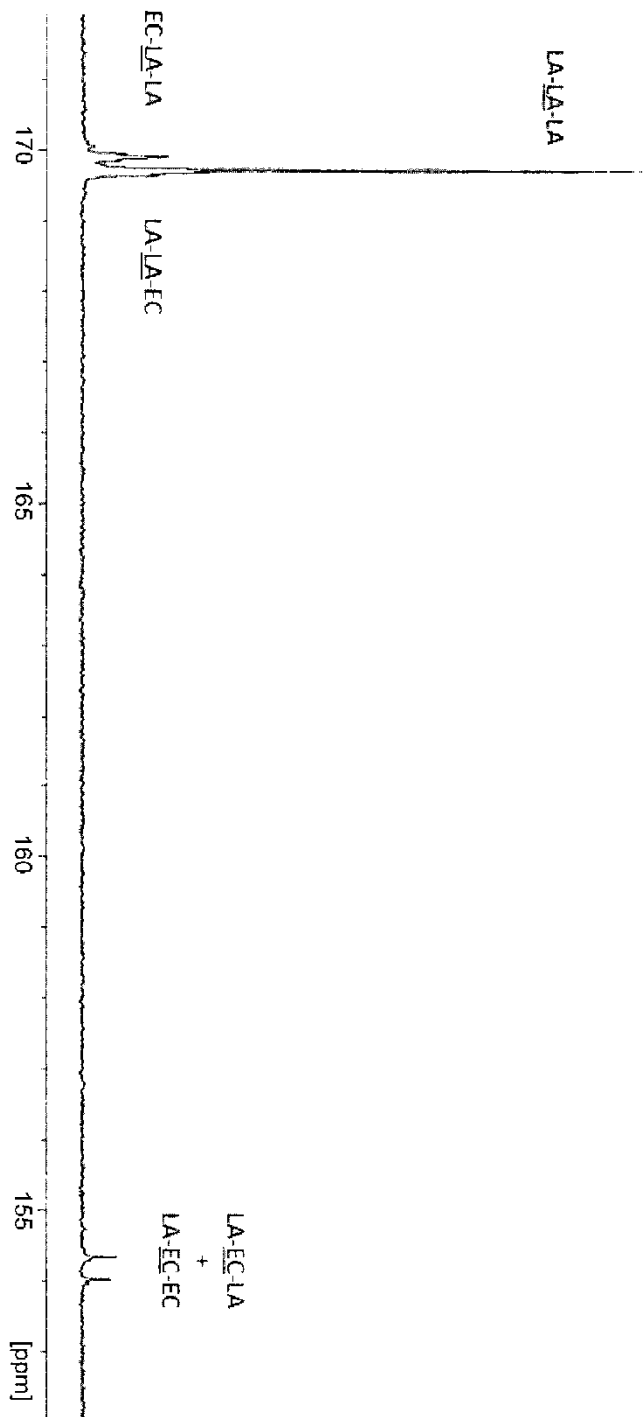


FIG. 9