

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 800**

51 Int. Cl.:

C08G 63/00 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2012** **PCT/EP2012/075485**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2013** **WO13087812**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2012** **E 12801570 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018** **EP 2791201**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de oligómeros de ácido láctico funcionales definidos**

30 Prioridad:

15.12.2011 EP 11193733

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.02.2019

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(100.0%)
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

**SLAWINSKI, MARTINE;
HELOU, MARION y
WASSENAAR, JEROEN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 699 800 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 para la preparación de oligómeros de ácido láctico funcionales definidos

Campo de la invención

La presente invención está en el campo de los procedimientos para la fabricación de oligómeros de ácido láctico funcionales definidos, en particular, poniendo en contacto la lactida con al menos un compuesto que es un agente de transferencia. También se refiere a oligómeros preparados de acuerdo con el procedimiento.

Antecedentes de la invención

Los oligómeros de ácido láctico se utilizan comúnmente como intermedios en la síntesis de productos de poli(ácido láctico) de alto peso molecular. Sin embargo, también existe un interés creciente por los oligómeros de ácido láctico como tales. Reciben especial atención en el campo de las aplicaciones médicas, por ejemplo, para la producción de armazones y dispositivos médicos implantables. Debido a sus propiedades intrínsecas y su carácter de base biológica, también se pueden usar en dominios de valor añadido como

- un sustituto de las ceras, aceites y oligómeros usados actualmente en el dominio de la formulación farmacéutica,
- macrómeros (bloques de construcción) para la polimerización o copolimerización de polímeros nuevos y existentes,
- nuevos productos en sectores tales como agentes aglutinantes, plastificantes, adhesivos, lubricantes, tintas, agentes de nucleación, compatibilizadores, etc. en los que las propiedades físicas y químicas son parámetros clave para el rendimiento del material y se logran adaptando el material a escala molecular. Los oligómeros de ácido láctico generalmente están compuestos por un número pequeño y limitado de unidades de ácido láctico y pueden obtenerse por procedimientos de policondensación: los grupos hidroxilo y ácido carboxílico del ácido láctico reaccionan juntos y la eliminación del agua formada durante esta reacción de condensación da lugar a la formación de cadenas poliméricas más largas de ácido láctico.

El principal inconveniente de este procedimiento es la aparición de numerosas reacciones competitivas que dan como resultado cantidades significativas de componentes estructuralmente confusos. Las reacciones de transesterificación, tanto inter como intramoleculares, pueden producirse durante la policondensación. Las impurezas como los ácidos carboxílicos (por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, etc.) o alcoholes (por ejemplo, metanol, etanol, propanol, etc.) en el monómero (ácido láctico) pueden actuar como terminadores de la cadena. Por lo tanto, se podrían formar polímeros de diferentes tamaños con estructuras lineales ramificadas o en anillo.

La policondensación del ácido láctico es una reacción de crecimiento en etapas que da como resultado ácido carboxílico y grupos terminales alcohólicos (polímeros diterrminales funcionales). Por lo tanto, sin una modificación adicional de los grupos terminales, el uso de oligómeros de PLA como bloques de construcción es limitado. Por ejemplo, el PLA-diol telequérico recibe un interés creciente para la producción de copolímeros (entre otros, con polietilenglicol o con diisocianato para formar poliuretanos) no puede producirse directamente por policondensación.

El documento JP 2005 281424 A desvela copolímeros de bloque que consisten en un poli(ácido alfa-hidroxycarboxílico) y un componente de poliolefina, su procedimiento de fabricación y compuestos de resina que contienen el copolímero de bloque como compatibilizador.

La presente invención tiene como objetivo superar los problemas de la técnica proporcionando una nueva técnica para producir oligómeros de ácido láctico funcionales bien definidos a partir de la lactida.

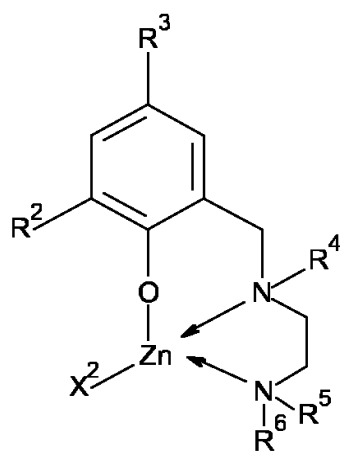
Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 para la fabricación de un oligómero de ácido láctico que consiste en las etapas: poner en contacto la lactida en presencia de un catalizador con al menos un compuesto, en el que dicho compuesto es un polímero seleccionado de entre el grupo que comprende polipropileno, polietileno, poli (L) ácido láctico, poli (D) ácido láctico, poli (D, L) ácido láctico, polisiloxano, polibutileno succinato, politrimetilen carbonato, poliéster, poliéter, poliestireno, poliisopreno, policarbonato, polialquilencarbonato, poli(alcohol vinílico), poliuretano y poliacrilato, y que contiene un número n de grupo(s) OH y/o NH₂, en el que n es un número entero mayor o igual a 1, y en el que $\frac{\text{Moles de Lactida}}{(\text{Moles del Compuesto} * n)} \leq 70$, y en el que

la reacción se realiza a una temperatura de al menos 70 °C.
El procedimiento puede realizarse con o sin disolvente.

- 5 El catalizador empleado por el procedimiento puede tener la fórmula general $M(Y^1, Y^2, \dots, Y^p)_q$, en la que M es un metal seleccionado de entre el grupo que comprende los elementos de las columnas 3 a 12 de la tabla periódica de los elementos, así como los elementos Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Ca, Mg y Bi; mientras que $Y^1, Y^2, \dots, Y^p$ son cada uno de ellos sustituyentes seleccionados de entre el grupo que comprende alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, arilo que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, ariloxi que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, y otros grupos óxido, carboxilato y haluro, así como los elementos del grupo 15 y/o 16 de la tabla periódica; p y q son números enteros entre 1 y 6.

El catalizador puede tener una fórmula general (III):



(III)

- 15 en la que

R^2 y R^3 son cada uno independientemente alquilo C_{1-10} ,

R^4, R^5 y R^6 son cada uno independientemente alquilo C_{1-10} , o

R^4 y R^5 se unen covalentemente entre sí y son cada uno un metileno y

R^6 es alquilo C_{1-10} ,

- 20 X^2 se selecciona de entre alquilo C_{1-10} , $-OR^7$, o $-N(SiR^8)_2$, R^7 es alquilo C_{1-10} , y R^8 es alquilo C_{1-6} .

X^1 puede ser NH_2 . X^1 puede ser OH . n puede ser al menos 2

R^1 , en el que se puede seleccionar de entre etilo, propilo, prop-2-ilo, u octilo. R^1 puede ser propilo y n es 1, o R^1 puede ser prop-2-ilo y n es 3, o R^1 puede ser etilo y n es 2.

- 25 R^1 puede seleccionarse de entre prop-2-encarboniloxietilo, prop-2-encarboniloxipropilo, prop-2-encarboniloximetilo, etilencarboniloximetilo, etilencarboniloxietilo o etilencarboniloxipropilo.

R^1 puede seleccionarse de entre aril C_6-C_8 alquilo C_1-C_4 , aril C_6-C_8 alquilo C_1-C_2 o bencilo.

El peso molecular promedio en número del oligómero de ácido láctico medido por cromatografía de exclusión por tamaño menos el peso molecular del compuesto dividido por n puede ser igual o inferior a 10 100 g/mol, $\frac{Mn(\text{oligómero de ácido láctico}) - Mw(\text{compuesto})}{n} \leq 10100 \text{ g/mol}$, en la que Mn (oligómero de ácido láctico) se mide por

- 30 cromatografía de exclusión por tamaño, y en la que n es el número de grupos OH y NH_2 presentes en el compuesto.

El al menos un compuesto puede ser una mezcla de al menos dos de los polímeros.

En algunas realizaciones, el compuesto es un polímero seleccionado de entre el grupo que comprende polipropileno, polietileno, polisiloxano, polibutileno succinato, politrimetilen carbonato, policarbonato, polialquilencarbonato, poli(alcohol vinílico) y poliuretano, y que contiene un número n de grupo(s) OH, en el que

n es un número entero mayor o igual que 1, o

el compuesto es un polímero seleccionado de entre el grupo que comprende polipropileno, polietileno, polisiloxano, polibutileno succinato, politrimetilen carbonato, poliéster, poliéter, policarbonato, polialquilencarbonato, poli(alcohol vinílico) y poliuretano, y que contiene un número n de grupo(s) NH₂, en el que n es un número entero mayor o igual que 1, o

el compuesto es un polímero seleccionado de entre el grupo que comprende polipropileno, polietileno, polisiloxano, polibutileno succinato, politrimetilen carbonato, poliéster, poliéter, policarbonato, polialquilencarbonato, poli(alcohol vinílico) y poliuretano, y que contiene un número n de grupo(s) NH₂ y OH, en el que n es un número entero mayor o igual que 2.

La invención también se refiere a un oligómero preparado de acuerdo con el procedimiento de la invención.

Descripción de las figuras

La **Figura 1** es una presentación de la curva CDB para la mezcla de PP/PLA (50/50).

La **Figura 2** es una presentación de la curva CDB de la mezcla PP/PLA/PP-PLA (40/40/10).

La **Figura 3** es una presentación de la imagen MEB de la mezcla PP/PLA 50/50.

La **Figura 4** es una presentación de la imagen MEB de la mezcla PP/PLA/PP-PLA 40/40/10.

Descripción detallada de la invención

A menos que se indique otra cosa, todos los términos usados en la divulgación de la invención, que incluyen términos técnicos y científicos, tienen el mismo significado que el que entiende comúnmente un experto en la técnica a la que pertenece la presente invención. Como guía adicional, las definiciones de términos se incluyen a continuación para apreciar mejor la enseñanza de la presente invención.

Antes de que se describa el presente procedimiento o los productos de la invención, debe entenderse que la presente invención no se limita a procedimientos o productos particulares descritos, ya que dichos procedimientos o productos pueden, por supuesto, variar. También debe entenderse que la terminología usada en el presente documento no pretende ser limitante, ya que la presente invención está determinada por las reivindicaciones adjuntas.

A lo largo de esta memoria descriptiva se hace referencia a "una realización" o "la realización" que significa que un rasgo, estructura o característica particular descrita junto con la realización se incluye en al menos una realización de la presente invención. Por lo tanto, las apariciones de las expresiones "en una realización" o "en la realización" en diferentes puntos a lo largo de esta memoria descriptiva no se refieren necesariamente, todas ellas, a la misma realización, aunque pueden. Además, los rasgos, estructuras o características particulares pueden combinarse de cualquier manera adecuada, como sería evidente para un experto en la técnica a partir de esta divulgación, en una o más realizaciones. Además, si bien algunas realizaciones descritas en el presente documento incluyen algunos pero no otros rasgos incluidos en otras realizaciones, las combinaciones de rasgos de diferentes realizaciones forman diferentes realizaciones, como entenderán los expertos en la técnica.

Por ejemplo, en las siguientes reivindicaciones, cualquiera de las realizaciones reivindicadas puede usarse en cualquier combinación.

Como se usa en el presente documento, las formas singulares "un", "uno" y "el" y "la" incluyen tanto referencias en singular como en plural, a menos que el contexto indique claramente otra cosa.

Las expresiones "que comprende", "comprende" y "compuesto/a de", tal como se usa en el presente documento, son sinónimos de "que incluye", "incluye" o "que contiene", "contiene", y son inclusivos o de respuesta no estructurada y no excluyen miembros adicionales, no citados, elementos o etapas del procedimiento. Cuando se haga referencia a realizaciones como que comprende determinados elementos o etapas, esto implica que también se prevén realizaciones que consisten esencialmente en los elementos o etapas enumeradas.

La mención de intervalos numéricos por criterios de valoración incluye todos los números y fracciones subsumidos dentro de los respectivos intervalos, así como los criterios de valoración enumerados.

La presente invención desvela un procedimiento para obtener oligómeros de ácido láctico bien definidos en términos de control de peso molecular, control de extremo de cadena y control de estructura. El control de la estructura se refiere a la linealidad o ramificación, y la distribución de secuencias en el caso de los copolímeros.

- 5 En particular, la presente invención proporciona un procedimiento para la fabricación de un oligómero de ácido láctico que consiste en las etapas: poner en contacto la lactida en presencia de un catalizador con al menos un compuesto, en el que dicho compuesto es un polímero seleccionado de entre el grupo que comprende polipropileno, polietileno, poli (L) ácido láctico, poli (D) ácido láctico, poli (D, L) ácido láctico, polisiloxano, polibutileno succinato, politrimetilen carbonato, poliéster, poliéter, poliestireno, policarbonato, polialquilencarbonato, poli(alcohol vinílico), poliuretano y poliacrilato, y que contiene un número n de grupo(s)
- 10 OH y/o NH₂, en el que n es un número entero mayor o igual a 1, y en el que $\frac{\text{Moles de Lactida}}{(\text{Moles del Compuesto} * n)} \leq 70$, y en el que la reacción se realiza a una temperatura de al menos 70 °C.
- 15 Por la expresión al menos un compuesto se entiende uno o más compuestos seleccionados de la lista definida de compuestos. Un compuesto de acuerdo con un aspecto de la presente invención es un polímero. El al menos un compuesto puede ser una mezcla de al menos dos de los polímeros seleccionados de la lista definida de polímeros. Por lo tanto, si se usa más de un compuesto (polímero), se entiende que los compuestos son compuestos diferentes (polímeros diferentes), y se seleccionan de la lista definida de compuestos (polímeros).
- 20 En una realización, un compuesto usado en el procedimiento de acuerdo con la presente invención puede ser un polímero seleccionado de entre el grupo que comprende polipropileno, polietileno, poli (L) ácido láctico, poli (D) ácido láctico, poli (D, L) ácido láctico, polisiloxano, polibutileno succinato, politrimetilen carbonato, poliestireno, policarbonato, polialquilencarbonato, poli(alcohol vinílico), poliuretano y poliacrilato, y que contiene un número n de grupo(s) OH y/o NH₂, en el que n es un número entero mayor o igual que 1.
- 25 En una realización, un compuesto usado en el procedimiento de acuerdo con la presente invención puede ser un polímero seleccionado de entre el grupo que comprende polipropileno, polietileno, poli (L) ácido láctico, poli (D) ácido láctico, poli (D, L) ácido láctico, polisiloxano, polibutileno succinato, politrimetilen carbonato, poliestireno, policarbonato, polialquilencarbonato, poli(alcohol vinílico), poliuretano y poliacrilato, y que contiene un número n de grupo(s) OH y/o NH₂, en el que n es un número entero mayor o igual que 1.
- 30 En una realización, un compuesto usado en el procedimiento de acuerdo con la presente invención puede ser un polímero que es polipropileno que contiene un número n de grupo(s) OH y/o NH₂, en el que n es un número entero mayor o igual que 1. El polímero puede ser polipropileno que contiene un número n de grupos OH, en el que n es un número entero mayor o igual que 1. La reacción se puede realizar con disolvente. La reacción se puede realizar a una temperatura de 90 °C-120 °C.
- 35 En una realización, un compuesto usado en el procedimiento de acuerdo con la presente invención puede ser un polímero seleccionado de entre el grupo que comprende polipropileno, polietileno, poli (L) ácido láctico, poli (D) ácido láctico, poli (D, L) ácido láctico, polisiloxano, polibutileno succinato, politrimetilen carbonato, poliestireno, policarbonato, polialquilencarbonato, poli(alcohol vinílico), poliuretano y poliacrilato, y que contiene un número n de grupo(s) OH y/o NH₂, en el que n es un número entero mayor o igual que 1, y la reacción se realiza con disolvente a una temperatura de al menos 90 °C, preferentemente 90-120 °C usando un catalizador de fórmula general M(Y¹, Y², ... Y^p)_q.
- 40 En una realización, un compuesto usado en el procedimiento de acuerdo con la presente invención puede ser un polímero seleccionado de entre el grupo que comprende polipropileno, polietileno, poli (L) ácido láctico, poli (D) ácido láctico, poli (D, L) ácido láctico, polisiloxano, polibutileno succinato, politrimetilen carbonato, poliestireno, policarbonato, polialquilencarbonato, poli(alcohol vinílico), poliuretano y poliacrilato, y que contiene un número n de grupo(s) OH y/o NH₂, en el que n es un número entero mayor o igual que 1, y la reacción se realiza con disolvente a una temperatura de al menos 110 °C, preferentemente 140 °C-190 °C usando un catalizador de fórmula general M(Y¹, Y², ... Y^p)_q.
- 45 En una realización, un compuesto usado en el procedimiento de acuerdo con la presente invención puede ser un polímero seleccionado de entre el grupo que comprende polipropileno, polietileno, poli (L) ácido láctico, poli (D) ácido láctico, poli (D, L) ácido láctico, polisiloxano, polibutileno succinato, politrimetilen carbonato, poliestireno, policarbonato, polialquilencarbonato, poli(alcohol vinílico), poliuretano y poliacrilato, y que contiene un número n de grupo(s) OH y/o NH₂, en el que n es un número entero mayor o igual que 1, y la reacción se realiza con disolvente a una temperatura de al menos 70 °C, preferentemente 90-120 °C usando un catalizador de fórmula general (III).
- 50
- 55

En una realización, un compuesto usado en el procedimiento de acuerdo con la presente invención puede ser un polímero seleccionado de entre el grupo que comprende polipropileno, polietileno, poli (L) ácido láctico, poli (D) ácido láctico, poli (D, L) ácido láctico, polisiloxano, polibutileno succinato, politrimetilen carbonato, poliestireno, policarbonato, polialquilencarbonato, poli(alcohol vinílico), poliuretano y poliacrilato, y que contiene un número n de grupo(s) OH y/o NH₂, en el que n es un número entero mayor o igual que 1, y la reacción se realiza con disolvente a una temperatura de al menos 110 °C, preferentemente al menos 140 °C, preferentemente 140 °C-190 °C usando un catalizador de fórmula general (III).

En una realización, un compuesto usado en el procedimiento de acuerdo con la presente invención puede ser un polímero seleccionado de entre el grupo que comprende polipropileno, polietileno, poli (L) ácido láctico, poli (D) ácido láctico, poli (D, L) ácido láctico, polisiloxano, polibutileno succinato, politrimetilen carbonato, poliestireno, policarbonato, polialquilencarbonato, poli(alcohol vinílico), poliuretano y poliacrilato, y que contiene un número n de grupo(s) OH, en el que n es un número entero mayor o igual que 1, y la reacción se realiza con o sin disolvente a una temperatura de al menos 140 °C, y usando un catalizador organometálico o un catalizador de fórmula general $M(Y^1, Y^2, \dots, Y^p)_q$.

En una realización, un compuesto usado en el procedimiento de acuerdo con la presente invención puede ser un polímero seleccionado de entre el grupo que comprende polipropileno, polietileno, poli (L) ácido láctico, poli (D) ácido láctico, poli (D, L) ácido láctico, polisiloxano, polibutileno succinato, politrimetilen carbonato, poliéster, poliéter, poliestireno, poliisopreno, policarbonato, polialquilencarbonato, poli(alcohol vinílico), poliuretano y poliacrilato, y que contiene un número n de grupo(s) NH₂, en el que n es un número entero mayor o igual que 1, y la reacción se realiza con o sin disolvente a una temperatura de al menos 140 °C, y usando un catalizador organometálico o un catalizador de fórmula general $M(Y^1, Y^2, \dots, Y^p)_q$.

En una realización, un compuesto usado en el procedimiento de acuerdo con la presente invención puede ser un polímero seleccionado de entre el grupo que comprende polipropileno, polietileno, poli (L) ácido láctico, poli (D) ácido láctico, poli (D, L) ácido láctico, polisiloxano, polibutileno succinato, politrimetilen carbonato, poliéster, poliéter, poliestireno, poliisopreno, policarbonato, polialquilencarbonato, poli(alcohol vinílico), poliuretano y poliacrilato, y que contiene un número n de grupo(s) NH₂ y OH, en el que n es un número entero mayor o igual que 2, y la reacción se realiza con o sin disolvente a una temperatura de al menos 140 °C, y usando un catalizador organometálico o un catalizador de fórmula general $M(Y^1, Y^2, \dots, Y^p)_q$.

En una realización, un compuesto usado en el procedimiento de acuerdo con la presente invención puede ser un polímero seleccionado de entre el grupo que comprende polipropileno, polietileno, poli (L) ácido láctico, poli (D) ácido láctico, poli (D, L) ácido láctico, polisiloxano, polibutileno succinato, politrimetilen carbonato, poliestireno, policarbonato, polialquilencarbonato, poli(alcohol vinílico), poliuretano y poliacrilato, y que contiene un número n de grupo(s) OH, en el que n es un número entero mayor o igual que 1, y la reacción se realiza con o sin disolvente a una temperatura de al menos 110 °C, y usando un catalizador organometálico o usando catalizador de fórmula general (III).

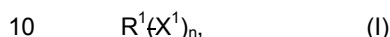
En una realización, un compuesto usado en el procedimiento de acuerdo con la presente invención puede ser un polímero seleccionado de entre el grupo que comprende polipropileno, polietileno, poli (L) ácido láctico, poli (D) ácido láctico, poli (D, L) ácido láctico, polisiloxano, polibutileno succinato, politrimetilen carbonato, poliéster, poliéter, poliestireno, poliisopreno, policarbonato, polialquilencarbonato, poli(alcohol vinílico), poliuretano y poliacrilato, y que contiene un número n de grupo(s) NH₂, en el que n es un número entero mayor o igual que 1, y la reacción se realiza con o sin disolvente a una temperatura de al menos 110 °C, y usando un catalizador organometálico o usando catalizador de fórmula general (III).

En una realización, un compuesto usado en el procedimiento de acuerdo con la presente invención puede ser un polímero seleccionado de entre el grupo que comprende polipropileno, polietileno, poli (L) ácido láctico, poli (D) ácido láctico, poli (D, L) ácido láctico, polisiloxano, polibutileno succinato, politrimetilen carbonato, poliéster, poliéter, poliestireno, poliisopreno, policarbonato, polialquilencarbonato, poli(alcohol vinílico), poliuretano y poliacrilato, y que contiene un número n de grupo(s) NH₂ y OH, en el que n es un número entero mayor o igual que 2, y la reacción se realiza con o sin disolvente a una temperatura de al menos 110 °C, y usando un catalizador organometálico o usando catalizador de fórmula general (III).

En particular, la presente invención proporciona un procedimiento para la fabricación de un oligómero de ácido láctico que consiste en la etapa de poner en contacto la lactida con al menos un compuesto que es un agente de transferencia, en presencia de un catalizador en el que la relación molar de la lactida con respecto al (compuesto.n) es igual o por debajo de 70, en el que el compuesto.n se refiere a los moles del compuesto multiplicado por el número total (n) de grupo(s) OH y/o NH₂ en el compuesto, en el que la reacción se realiza a una temperatura de 110 °C a 190 °C sin disolvente, en el que el compuesto es un polímero seleccionado de entre el grupo que comprende poliéster, policarbonato, polipropileno, polietileno, poli (L) ácido láctico, poli (D) ácido láctico, poli (D, L) ácido láctico, polibutileno succinato, politrimetilen carbonato, polialquilencarbonato, polisiloxano, poliéter, poliestireno, poliisopreno, poli(alcohol vinílico), poliuretano y poliacrilato, y que contiene un número n de grupo(s) OH y/o NH₂, en el que n es un número entero mayor o igual que 1. El producto puede denominarse un copolímero del monómero de lactida y el polímero.

Además, en el presente documento se desvela un procedimiento para la fabricación de un oligómero de ácido láctico que comprende la etapa de poner en contacto la lactida con al menos un compuesto que es un agente de transferencia, en presencia de un catalizador en el que la relación molar de la lactida con respecto al compuesto.n es igual o inferior a 70, en el que el compuesto.n se refiere al número de moles del compuesto multiplicado por el número total de grupo(s) OH y/o NH₂ en el compuesto, y en el que la reacción se realiza a una temperatura de al menos 70 °C, preferentemente al menos 90 °C, preferentemente al menos 105 °C, en la que

el compuesto tiene la fórmula (I)



en la que X¹ es OH o NH₂, n es un número entero seleccionado de entre 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, o 10 o es de 1 a 10, y R¹ es un grupo seleccionado de entre alquilo C₁-C₂₀; cicloalquilo C₃₋₈; alqueno C₂-C₂₀; alquino C₂-C₂₀; alquencilcarbonilo C₂-C₁₀ alquilo C₁-C₁₀; heterociclilalquilo C₁-C₆; hidroxycarbonilalquilo C₁-C₁₀₀; aril C₆-C₁₀ alquiloalquinoxycarbonilamino C₁-C₆ alquilo C₁-C₁₀; aminoalquilo C₁-C₁₀; haloalquylcarbonilo C₁-C₁₀ alquilo C₁-C₁₀; hidroxialquilo C₁-C₁₀; heterociclilo; aril C₆-C₁₀ alquilo C₁-C₆; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de entre alquilo C₁-C₆, hidroxilo, oxo, o en el que dicho al menos un átomo de carbono en el heterociclilo está opcionalmente sustituido con uno o más grupos oxo, o en el que al menos un átomo de nitrógeno en el heterociclilo está opcionalmente sustituido con un radical libre oxilo.

El término "alquilo" por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un grupo hidrocarburo saturado lineal o ramificado unido mediante enlaces carbono-carbono simples que tiene de 1 a 100 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono. Cuando se usa un subíndice en el presente documento tras un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que el grupo nombrado puede contener.

Por lo tanto, por ejemplo, alquilo C₁₋₁₀₀, significa un grupo alquilo de 1 a 100 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 75 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 50 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 25 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 20 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a 10 átomos de carbono, más preferentemente 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 átomos de carbono.

Por lo tanto, por ejemplo, alquilo C₁₋₂₅, significa un grupo alquilo de 1 a 25 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 15 átomos de carbono, más preferentemente 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25 átomos de carbono.

Por lo tanto, por ejemplo, alquilo C₁₋₂₀, significa un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 15 átomos de carbono, más preferentemente 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 átomos de carbono.

Por lo tanto, por ejemplo, alquilo C₁₋₁₅, significa un grupo alquilo de 1 a 15 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 15 átomos de carbono, más preferentemente 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 átomos de carbono.

Por lo tanto, por ejemplo, alquilo C₁₋₁₀, significa un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 10 átomos de carbono, más preferentemente 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 átomos de carbono.

Por lo tanto, por ejemplo, alquilo C₁₋₈, significa un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 8 átomos de carbono, más preferentemente 3, 4, 5, 6, 7, 8 átomos de carbono.

Por lo tanto, por ejemplo, alquilo C₁₋₆ significa un alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono, más preferentemente 2, 3, 4, 5, 6 átomos de carbono.

Por lo tanto, por ejemplo, alquilo C₁₋₄ significa un alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 4 átomos de carbono, más preferentemente 2, 3 o 4 átomos de carbono.

Los grupos alquilo pueden ser lineales o ramificados, y pueden estar sustituidos tal como se indica en el presente documento.

Alquilo incluye todos los grupos alquilo lineales o ramificados. Alquilo 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.

La expresión "cicloalquilo C₃₋₈", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un alquilo cíclico saturado o parcialmente saturado que contiene de aproximadamente 3 a aproximadamente 8 átomos de carbono. Ejemplos de cicloalquilo monocíclico C₃₋₈ incluyen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, o ciclohexilo.

Siempre que se use el término "sustituido" en la presente descripción, se entiende que indica que uno o más de los átomos de hidrógeno del átomo indicado en la expresión que usa "sustituido" está reemplazado por una selección del grupo indicado, siempre que no se exceda la valencia normal del átomo indicado, y que la sustitución de como resultado un compuesto químicamente estable, es decir, una sustancia que sea suficientemente robusta para sobrevivir al aislamiento hasta un grado útil de pureza de una mezcla de reacción.

El término "alquenilo" por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un grupo hidrocarbilo insaturado, que puede ser lineal o ramificado, que comprende uno o más enlaces dobles carbono-carbono que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, por ejemplo de 2 a 18 átomos de carbono, por ejemplo de 2 a 16 átomos de carbono, por ejemplo de 2 a 15 átomos de carbono, por ejemplo de 2 a 14 átomos de carbono, por ejemplo de 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo de 2 a 10 átomos de carbono, por ejemplo de 2 a 8 átomos de carbono, por ejemplo de 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo de 2 a 4 átomos de carbono. Cuando se usa un subíndice en el presente documento tras un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que el grupo nombrado puede contener.

Por lo tanto, por ejemplo, alquenilo C₂₋₂₀ significa un grupo alquenilo de 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 14 átomos de carbono. Por lo tanto, por ejemplo, alquenilo C₂₋₁₈ significa un grupo alquenilo de 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 12 átomos de carbono. Por lo tanto, por ejemplo, alquenilo C₂₋₁₆ significa un grupo alquenilo de 2 a 16 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono. Por lo tanto, por ejemplo, alquenilo C₂₋₁₅ significa un grupo alquenilo de 2 a 15 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono. Por lo tanto, por ejemplo, alquenilo C₂₋₁₄ significa un grupo alquenilo de 2 a 14 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 10 átomos de carbono. Por lo tanto, por ejemplo, alquenilo C₂₋₁₂ significa un grupo alquenilo de 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 8 átomos de carbono. Por lo tanto, por ejemplo, alquenilo C₂₋₁₀ significa un grupo alquenilo de 2 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono. Por lo tanto, por ejemplo, alquenilo C₂₋₈ significa un grupo alquenilo de 2 a 8 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono. Por lo tanto, por ejemplo, alquenilo C₂₋₆ significa un grupo alquenilo de 2 a 6 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 5 átomos de carbono. Por lo tanto, por ejemplo, alquenilo C₂₋₄ significa un grupo alquenilo de 2 a 4 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 3 átomos de carbono. Ejemplos no limitantes de grupos alquenilo incluyen etenilo, 2-propenilo, 2-butenilo, 3-butenilo, 2-pentenilo y sus isómeros de cadena, 2-hexenilo y sus isómeros de cadena, 2,4-pentadienilo y similares.

El término "alquinilo C₂₋₂₀" por sí mismo o como parte de otro sustituyente, se refiere a un grupo hidrocarbilo insaturado, que puede ser lineal o ramificado, que comprende uno o más triples enlaces carbono-carbono. Cuando se usa un subíndice en el presente documento tras un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que el grupo nombrado puede contener.

Por lo tanto, los grupos alquinilo preferentes comprenden de 2 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, de 2 a 14 átomos de carbono, por ejemplo de 2 a 8. Ejemplos no limitantes de grupos alquinilo incluyen etinilo, 2-propinilo, 2-butinilo, 3-butinilo, 2-pentinilo y sus isómeros de cadena, 2-hexinilo y sus isómeros de cadena y similares.

El término "arilo", como grupo o parte de otro sustituyente, se refiere a un grupo hidrocarbilo aromático poliinsaturado que tiene un solo anillo (es decir, fenilo) o múltiples anillos aromáticos fusionados entre sí (por ejemplo, naftaleno), o unidos covalentemente, que típicamente contienen de 6 a 30 átomos de carbono; en el que al menos un anillo es aromático. Cuando se usa un subíndice en el presente documento tras un átomo de carbono, el subíndice se refiere al número de átomos de carbono que el grupo nombrado puede contener. Por lo tanto, por ejemplo, arilo C₆₋₃₀ significa un grupo arilo de 6 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 20 átomos de carbono. Por lo tanto, por ejemplo, arilo C₆₋₁₂ significa un grupo arilo de 6 a 12 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 10 átomos de carbono. Por lo tanto, por ejemplo, arilo C₆₋₁₀ significa un grupo arilo de 6 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 8 átomos de carbono. Por lo tanto, por ejemplo, arilo C₆₋₈ significa un grupo arilo de 6 a 8 átomos de carbono. Por lo tanto, por ejemplo, arilo C₆₋₇ significa un grupo arilo de 6 a 7 átomos de carbono. Ejemplos no limitantes de un arilo comprenden fenilo, bifenililo, bifenilenilo, o 1 o 2-naftanelilo.

El término "aril C₆₋₁₀ alquilo C₁₋₆", como grupo o como parte de otro sustituyente, significa un alquilo C₁₋₆ tal como se ha definido en el presente documento, en el que un átomo de hidrógeno está reemplazado con un arilo C₆₋₁₀ como se define en el presente documento. Ejemplos de aralquilo incluyen bencilo, fenetilo, dibencilmetilo, metilfenilmetilo, 3-(2-naftil)-butilo, y similares.

El término "hidroxialquilo C₁₋₁₀", por sí mismo o como parte de otro sustituyente, representa un grupo de fórmula -R^e-OH, en la que R^e es alquilo C₁₋₁₀.

El término "alcoxi" o "alquiloxi", como se usa en el presente documento se refiere a un grupo que tiene la fórmula -OR^d en la que R^d es alquilo. Por ejemplo, el término "alcoxi C₁₋₂₀" o "alquiloxi C₁₋₂₀", se refiere a un grupo que tiene la fórmula -OR^d en la que R^d es alquilo C₁₋₂₀. Por ejemplo, el "alcoxi C₁₋₆" o "alquiloxi C₁₋₆", se refiere a un grupo que tiene la fórmula -OR^d en la que R^d es alquilo C₁₋₆. Ejemplos no limitantes de alcoxi adecuados incluyen metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi, sec-butoxi, *terc*-butoxi, pentiloxi y hexiloxi.

Los términos "heterociclilo" o "heterociclo", como se usan en el presente documento por sí mismos o como parte de otro sustituyente, se refieren a grupos cíclicos no aromáticos, totalmente saturados o parcialmente insaturados (por ejemplo, monocíclicos de 3 a 13 miembros, bicíclicos de 7 a 17 miembros, o sistemas de anillos tricíclicos de 10 a 20 miembros, o que contienen un total de 3 a 10 átomos de anillo) que tienen al menos un heteroátomo en al menos un anillo que contiene un átomo de carbono. Cada anillo del grupo heterocíclico que contiene un heteroátomo puede tener 1, 2, 3 o 4 heteroátomos seleccionados de entre átomos de nitrógeno, átomos de oxígeno y/o átomos de azufre, en el que los heteroátomos de nitrógeno y azufre pueden ser oxidados opcionalmente y los heteroátomos de nitrógeno pueden estar cuaternizados opcionalmente. El grupo heterocíclico puede estar unido a cualquier heteroátomo o átomo de carbono del anillo o sistema de anillos, cuando la valencia lo permita. Los anillos de heterociclos de múltiples anillos pueden fusionarse, puentearse y/o unirse a través de uno o más átomos de tipo espiro. Un heterocíclico opcionalmente sustituido se refiere a un heterocíclico que tiene opcionalmente uno o más sustituyentes (por ejemplo, 1 a 4 sustituyentes, o por ejemplo 1, 2, 3 o 4), seleccionados de entre los definidos anteriormente para arilo sustituido.

Los grupos heterocíclicos ejemplares incluyen piperidinilo, azetidino, imidazolinilo, imidazolidinilo, isoxazolinilo, oxazolidinilo, isoxazolidinilo, tiazolidinilo, isotiazolidinilo, piperidilo, succinimidilo, 3H-indolilo, isoindolilo, cromenilo, isocromanilo, xantenilo, 2H-pirrolilo, 1-pirrolinilo, 2-pirrolinilo, 3-pirrolinilo, pirrolidinilo, 4H-quinolizino, 4aH-carbazolilo, 2-oxopiperazinilo, piperazinilo, homopiperazinilo, 2-pirazolinilo, 3-pirazolinilo, piranilo, dihidro-2H-piranilo, 4H-piranilo, 3,4-dihidro-2H-piranilo, ftalazinilo, oxetanilo, tietanilo, 3-dioxolanilo, 1,4-dioxanilo, 2,5-dioximidazolidinilo, 2,2,4-piperidonilo, 2-oxopiperidinilo, 2-oxopirrolodinilo, 2-oxoazepinilo, indolinilo, tetrahidropiranilo, tetrahidrofuranilo, tetrahidrotienilo, tetrahidroquinolinilo, tetrahidroisoquinolinilo, tiomorfolinilo, tiomorfolinil sulfóxido, tiomorfolinil sulfona, 1,3-dioxolanilo, 1,4-oxatiano, 1,4-ditianilo, 1,3,5-trioxanilo, 6H-1,2,5-tiadiazinilo, 2H-1,5,2-ditiazinilo, 2H-oxocinilo, 1H-pirrolizino, tetrahidro 1,1-dioxotienilo, N-formilpiperazinilo y morfolinilo.

El término "oxo" como se usa en el presente documento se refiere al grupo =O.

El término "halo", como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo halógeno, por ejemplo, flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br) o yodo (I).

El término "alquilcarboniloxi" por sí mismo o como parte de otro sustituyente se refiere a un -O-C(=O)R^e en el que R^e es como se ha definido anteriormente para alquilo.

El término "alquenilcarboniloxi" por sí mismo o como parte de otro sustituyente se refiere a un -O-C(=O)R^f en el que R^f es como se ha definido anteriormente para alquenilo.

El término "alcoxycarbonilo" por sí mismo o como parte de otro sustituyente se refiere a un grupo carboxi unido a un alquilo, es decir, para formar -C(=O)OR^e, en el que R^e es como se ha definido anteriormente para alquilo.

El término "hidroxilcarbonilo" por sí mismo o como parte de otro sustituyente se refiere a un grupo hidroxilo unido a un grupo carbonilo, es decir, para formar HO-(C=O)-.

El término "ariloxi" por sí mismo o como parte de otro sustituyente se refiere a un grupo que tiene la fórmula -OR^a en la que R^a es arilo como se ha definido en el presente documento. Por ejemplo, ariloxi C₆₋₃₀ se refiere a un grupo que tiene la fórmula -OR^a en la que R^a es arilo C₆₋₃₀ como se ha definido en el presente documento. Por ejemplo, ariloxi C₆₋₁₂ se refiere a un grupo que tiene la fórmula -OR^a en la que R^a es arilo C₆₋₁₂ como se ha definido en el presente documento. Ejemplos no limitantes de un arilo C₆₋₁₂ adecuado incluyen fenoxi, 2-naftoxi y 1-naftoxi.

En una realización de la descripción, el compuesto tiene la fórmula (I) y R¹ es un grupo seleccionado de entre alquilo C_{1-C15}; cicloalquilo C₃₋₈; alquenilo C_{2-C15}; alquino C_{2-C15}; alquenilcarboniloxi C_{2-C8}; alquilo C_{1-C8}; heterociclilalquilo C_{1-C4}; hidroxycarbonilalquilo C_{1-C50}; aril C_{6-C8}; alquiloalquilcarbonilamino C_{1-C4}; alquilo C_{1-C8}; aminoalquilo C_{1-C8}; haloalquilcarboniloxi C_{1-C8}; alquilo C_{1-C8}; hidroxialquilo C_{1-C8}; heterociclilo; aril C_{6-C8}; alquilo C_{1-C4}; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de entre alquilo C_{1-C6}, hidroxilo, oxo, o en el que dicho al menos un átomo de carbono en el heterociclilo está opcionalmente sustituido con uno o más grupos oxo, o en el que al menos un átomo de nitrógeno en el heterociclilo está

opcionalmente sustituido con un radical libre oxilo;

o el compuesto es un polímero seleccionado de entre el grupo que comprende poliolefina, poliéster, policarbonato, polipropileno, polietileno, poli (L) ácido láctico, poli (D) ácido láctico, poli (D, L) ácido láctico, polibutileno succinato, policaprolactona, politrimetilen carbonato, polialquilencarbonato, polisiloxano, poliéter, poliestireno, poliisopreno, poliamina, poliamida, poli(alcohol vinílico), poliuretano, poliacrilato y poliaminoácido, y que contiene n grupo(s) OH y/o NH₂, en el que n es un número entero mayor o igual que 1.

En una realización de la descripción, el compuesto tiene la fórmula (I) y R¹ es un grupo seleccionado de entre alquilo C₁-C₁₀; cicloalquilo C₃₋₈; alqueno C₂-C₁₀; alquino C₂-C₁₀; alquénilcarboniloxi C₂-C₄ alquilo C₁-C₆; heterociclilalquilo C₁-C₄; hidroxycarbonilalquilo C₁-C₂₅; aril C₆-C₇ alquilo xicarbonilamino C₁-C₃ alquilo C₁-C₆; aminoalquilo C₁-C₆; haloalquilcarboniloxi C₁-C₆alquilo C₁-C₆; hidroxialquilo C₁-C₆; heterociclilo; aril C₆-C₈ alquilo C₁-C₂; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de entre alquilo C₁-C₄, hidroxilo, oxo, o en el que dicho al menos un átomo de carbono en el heterociclilo está opcionalmente sustituido con uno o más grupos oxo, o en el que al menos un átomo de nitrógeno en el heterociclilo está opcionalmente sustituido con un radical libre oxilo,

o el compuesto es un polímero seleccionado de entre el grupo que comprende poliolefina, poliéster, policarbonato, polipropileno, polietileno, poli (L) ácido láctico, poli (D) ácido láctico, poli (D, L) ácido láctico, polibutileno succinato, policaprolactona, politrimetilen carbonato, polialquilencarbonato, polisiloxano, poliéter, poliestireno, poliisopreno, poliamina, poliamida, poli(alcohol vinílico), poliuretano, poliacrilato y poliaminoácido, y que contiene n grupo(s) OH y/o NH₂, en el que n es un número entero mayor o igual que 1.

El procedimiento emplea la oligomerización de apertura de anillo de la lactida en presencia de un agente de transferencia que es el compuesto de fórmula (I). La oligomerización se realiza en presencia de un catalizador, que es preferentemente un catalizador metálico. La oligomerización se puede realizar usando una técnica de polimerización en masa (en masa) o con disolvente. La oligomerización se puede realizar en un reactor de olla.

La oligomerización se puede realizar a una temperatura de 70 °C-190 °C. Preferentemente, la reacción se realiza a una temperatura de más de 105 °C, 106 °C, 107 °C, 108 °C, 109 °C o 110 °C. La temperatura es preferentemente la de la propia reacción. De acuerdo con una realización, la oligomerización se puede realizar a una temperatura de al menos 110 °C cuando el catalizador tiene la fórmula general III. De acuerdo con una realización, la oligomerización se puede realizar a una temperatura de al menos 140 °C cuando el catalizador tiene la fórmula general M(Y¹, Y², ...Y^p)_q. De acuerdo con una realización, sin disolvente, la oligomerización se puede realizar a una temperatura de 110 °C-190 °C en masa. De acuerdo con una realización, con disolvente, la oligomerización se puede realizar a una temperatura de 90 °C-120 °C. De acuerdo con una realización, sin disolvente, la oligomerización se puede realizar a una temperatura de 140 °C-190 °C en masa cuando el catalizador tiene la fórmula general M(Y¹, Y², ...Y^p)_q. De acuerdo con una realización, con disolvente, la oligomerización se puede realizar a una temperatura de 90 °C-120 °C cuando el catalizador tiene la fórmula general M(Y¹, Y², ...Y^p)_q. De acuerdo con una realización, sin disolvente, la oligomerización se puede realizar a una temperatura de 110 °C-190 °C en masa cuando el catalizador tiene la fórmula general (III). De acuerdo con una realización, con disolvente, la oligomerización se puede realizar a una temperatura de 90-120 °C cuando el catalizador tiene la fórmula general (III).

En una realización de la descripción, R¹ es un grupo seleccionado de entre alquilo C₁-C₂₀; cicloalquilo C₃₋₈; alqueno C₂-C₂₀; alquino C₂-C₂₀; alquénilcarboniloxi C₂-C₁₀ alquilo C₁-C₁₀; heterociclilalquilo C₁-C₆; hidroxilcarbonilalquilo C₁-C₁₀₀; aril C₆-C₁₀ alquilo xicarbonilaminoalquilo C₁-C₁₀; aminoalquilo C₁-C₁₀; haloalquilcarboniloxi C₁-C₁₀ alquilo C₁-C₁₀; hidroxialquilo C₁-C₁₀; heterociclilo; aril C₆-C₁₀ alquilo C₁-C₆; estando cada grupo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de entre alquilo C₁-C₆, hidroxilo, oxo, o en el que dicho al menos un átomo de carbono en el heterociclilo está opcionalmente sustituido con uno o más grupos oxo, o en el que al menos un átomo de nitrógeno en el heterociclilo está opcionalmente sustituido con un radical libre oxilo y la reacción se realiza sin disolvente. La temperatura de la reacción puede ser de 140-190 °C en condiciones de masa; el catalizador preferentemente tiene una fórmula general M(Y¹, Y², ...Y^p)_q. La temperatura de la reacción puede ser de 110-190 °C en condiciones de masa; el catalizador preferentemente tiene la fórmula general (III).

En una realización, el compuesto es un polímero seleccionado de entre el grupo que comprende poliéster, policarbonato, polipropileno, polietileno, poli (L) ácido láctico, poli (D) ácido láctico, poli (D, L) ácido láctico, polibutileno succinato, politrimetilen carbonato, polialquilencarbonato, polisiloxano, poliéter, poliestireno, poliisopreno, poli(alcohol vinílico), poliuretano y poliacrilato, y que contiene n grupo(s) OH y/o NH₂, en el que n es un número entero mayor o igual que 1, y la reacción se puede realizar con o sin disolvente. La temperatura de la reacción puede ser de 90-120 °C cuando se usa disolvente; preferentemente el catalizador tiene la fórmula general M(Y¹, Y², ...Y^p)_q. La temperatura de la reacción puede ser de 90-120 °C cuando se usa disolvente; preferentemente el catalizador tiene la fórmula general (III).

La temperatura de la reacción puede ser de al menos 140 °C, preferentemente de 140-190 °C cuando no se usa disolvente; el catalizador preferentemente tiene la fórmula general $M(Y^1, Y^2, \dots, Y^p)_q$. La temperatura de la reacción puede ser de al menos 90 °C, preferentemente de 90-120 °C cuando se usa disolvente; el catalizador preferentemente tiene la fórmula general (III).

- 5 La relación molar de la lactida con respecto al compuesto.n, puede ser igual o por debajo de 70, por ejemplo, de 7 a 60, por ejemplo, de 7 a 40, es decir, la lactida está en exceso. Compuesto.n se refiere al número de moles del compuesto multiplicado por el número total (n) de grupo(s) OH y/o NH₂ en el compuesto. La letra n se refiere al número total de grupos OH y/o NH₂ presentes en el compuesto. De manera más específica, n es el número de grupos OH cuando el compuesto contiene grupos OH pero no grupos NH₂, o n es el número de grupos NH₂ cuando el compuesto contiene grupos NH₂ pero no grupos OH, o n es el número de grupos OH y grupos NH₂ combinados cuando el compuesto contiene una mezcla de ambos grupos OH y grupos NH₂. Los grupos OH y NH₂ son parte del compuesto por unión covalente.

Los disolventes adecuados incluyen tolueno, xileno, THF, alcano C₄-C₂₀ opcionalmente ramificado (heptano, hexano, isobutano), acetato de etilo, DMF o mezclas de los mismos.

- 15 Como resultado, la presente invención puede proporcionar un procedimiento simplificado (por ejemplo, de una sola etapa), que reduce los costos de fabricación. El disolvente es opcional. La oligomerización puede transcurrir a presión normal. Se pueden considerar tanto procedimientos discontinuos como continuos (flujo pistón). Ventajosamente se puede obtener una alta conversión en un tiempo de reacción corto. El compuesto también se puede usar para introducir funcionalidades adicionales en los oligómeros de ácido láctico. Los productos pueden estar bien definidos. Se pudo observar una polidispersidad estrecha en términos de peso molecular final. Se observó baja cantidad de subproductos. Es un procedimiento versátil, que da acceso a una amplia gama de productos en la misma unidad de producción. La misma unidad de producción para PLA de peso molecular muy alto se puede usar fácilmente para fabricar oligómeros.

- 25 La definición de la relación molar conduce a una cadena de ácido láctico formada mediante la reacción de 70 o menos lactidas; por lo tanto, el límite superior del peso molecular del oligómero se determina por esta relación. Típicamente, un oligómero de ácido láctico preparado de acuerdo con el procedimiento tendrá un (peso molecular promedio en número (Mn) menos el peso molecular del compuesto)/n de hasta 10 100 g/mol,
$$\frac{Mn(\text{oligómero de ácido láctico}) - Mw(\text{compuesto})}{n} \leq 10100 \text{ g/mol}$$
, en la que Mn (oligómero de ácido láctico) se mide por cromatografía de exclusión por tamaño, y en la que n es el número de grupos OH y NH₂ presentes en el compuesto. Típicamente entre 900 and 8 900 g/mol. Se apreciará que compuesto del cálculo es la sustancia incorporada en el oligómero de ácido láctico.

Un factor que gobierna el peso molecular promedio en número es la relación de la lactida con respecto al compuesto. El uso de un agente de enfriamiento que detiene la oligomerización también se puede usar para controlar el peso molecular promedio en número.

- 35 El peso molecular promedio en número se puede determinar usando cualquier técnica, por ejemplo, usando cromatografía de exclusión por tamaño (CET). Típicamente, las curvas de elución se calibran con patrones de poliestireno.

- De acuerdo con una técnica, la CET se realiza usando un aparato VISCOTEK GPC max, usando tetrahidrofurano (THF) como disolvente a 25 °C, usando una columna PLgel 5 µm MIXED-C 200 x 75 mm (Aligent), a un caudal de 1 ml/min con un volumen de muestra de 150 µl, un detector de índice de refracción y análisis con el software Waters Empower. Las curvas de elución se calibran con patrones de poliestireno. La lactida adecuada para usar en la reacción puede ser un racemato, o un isómero tal como L,L-lactida, D,D-lactida y D,L-lactida. Se usa preferentemente L,L-lactida. La lactida puede ser producida por cualquier procedimiento conocido. Un procedimiento adecuado para preparar L,L-lactida se describe, por ejemplo, en el documento WO 2004/041889 que se incorpora por referencia en el presente documento.

- De acuerdo con la descripción, R¹ puede ser alquilo C₁-C₂₀. Por ejemplo, R¹ es alquilo C₁-C₁₈, por ejemplo, R¹ es alquilo C₁-C₁₄, por ejemplo, R¹ es alquilo C₁-C₁₂, por ejemplo, R¹ es alquilo C₁-C₁₀, por ejemplo, R¹ es alquilo C₁-C₃ o alquilo C₅-C₂₀. R¹ puede seleccionarse de entre etilo, propilo, prop-2-ilo u octilo. Cuando R¹ es octilo, n es preferentemente 1. Cuando R¹ es propilo, n es preferentemente 1 o 3. De acuerdo con la descripción, R¹ puede ser hidroxilo C₁-C₃ o hidroxilalquilo C₅-C₁₀, y n es 2. Cuando R¹ es etilo, n es preferentemente 2. X¹ es preferentemente hidroxilo.

De acuerdo con la descripción, R¹ puede ser cicloalquilo C₃₋₈, por ejemplo, R¹ puede ser cicloalquilo C₃₋₈, por ejemplo, R¹ puede ser cicloalquilo C₃₋₆, por ejemplo, R¹ puede ser cicloalquilo C₃₋₅. R¹ puede seleccionarse de entre ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, o ciclohexilo.

- 55 De acuerdo con la descripción, R¹ puede ser alqueno C₂-C₂₀, por ejemplo, R¹ puede ser alqueno C₂-C₁₈, por ejemplo, R¹ puede ser alqueno C₂-C₁₆, por ejemplo, R¹ puede ser alqueno C₂-C₁₄, por ejemplo, R¹ puede ser alqueno C₂-C₁₂, por ejemplo, R¹ puede ser alqueno C₂-C₁₀, por ejemplo, R¹ puede ser alqueno C₂-C₈, por

ejemplo, R^1 puede ser alqueno C_2-C_6 , por ejemplo, R^1 puede ser alqueno C_2-C_4 . R^1 puede seleccionarse de entre etenilo, propenilo, buten-1-ilo, buten-2-ilo, u otro alqueno de cadena más larga. De acuerdo con la descripción, R^1 puede ser alquencilcarboniloxi C_2-C_{10} alquilo C_1-C_{10} . Por ejemplo, R^1 puede ser alquencilcarboniloxi C_1-C_6 alquilo C_1-C_6 , por ejemplo, R^1 puede ser alquencilcarboniloxi C_2-C_4 alquilo C_1-C_4 . R^1 puede seleccionarse de entre prop-2-encarboniloxietilo, prop-2-encarboniloxipropilo, prop-2-encarboniloximetilo, etilencarboniloximetilo, etilencarboniloxietilo, etilencarboniloxipropilo. n es preferentemente 1. X^1 es preferentemente hidroxilo. En una realización particular de la descripción, el oligómero así formado se puede usar para la preparación de poliestireno modificado. Esto es particularmente aplicable cuando R^1 es alquencilcarboniloxi C_2-C_{10} alquilo C_1-C_{10} , tal como prop-2-encarboniloxietilo.

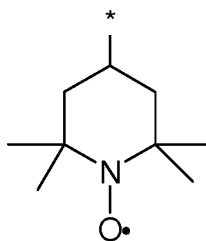
De acuerdo con la descripción, R^1 puede ser heterociclilo, por ejemplo, R^1 puede ser heterociclilo opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de entre alquilo C_1-C_6 , hidroxilo u oxo. El heterociclilo puede ser un sistema de anillo monocíclico de 3, 4, 5, 6, 7, 9 o 10 miembros, que contiene 1, 2 o 3 heteroátomos, cada uno de ellos seleccionado independientemente de entre O u N. De acuerdo con la descripción, R^1 puede ser un epoximetilo, o dioxolona-2-oxo-metilo. n es preferentemente 1. X^1 es preferentemente hidroxilo.

De acuerdo con la descripción, R^1 puede ser hidroxilcarbonilalquilo C_1-C_{100} , por ejemplo, R^1 puede ser hidroxilcarbonilalquilo C_1-C_{50} , R^1 puede ser hidroxilcarbonilalquilo C_1-C_{25} , R^1 puede ser hidroxilcarbonilalquilo C_1-C_{15} , R^1 puede ser hidroxilcarbonilalquilo C_1-C_{10} , R^1 puede ser hidroxilcarbonilalquilo C_1-C_6 , o R^1 puede ser hidroxilcarbonilalquilo C_1-C_4 . n es preferentemente 1. X^1 es preferentemente hidroxilo.

De acuerdo con la descripción, R^1 puede ser aril C_6-C_{10} alquilo C_1-C_{10} , por ejemplo, R^1 puede ser aril C_6-C_{10} alquilo C_1-C_{10} , por ejemplo, R^1 puede ser aril C_6-C_8 alquilo C_1-C_6 , por ejemplo, R^1 puede ser aril C_6-C_7 alquilo C_1-C_4 , por ejemplo, R^1 puede ser fenilmetoxicarbonilaminopropilo. n es preferentemente 1. X^1 es preferentemente hidroxilo.

De acuerdo con una realización de la descripción, el oligómero así formado, cuando R^1 es aril C_6-C_{10} alquilo C_1-C_{10} , se puede tratar adicionalmente para eliminar el grupo aril C_6-C_{10} alquilo C_1-C_{10} , dejando así la parte aminoalquilo C_1-C_{10} del compuesto unido al ácido láctico oligomérico. El tratamiento es preferentemente con una base adecuada como piperidina, opcionalmente en presencia de un disolvente adecuado como en diclorometano.

De acuerdo con la descripción, R^1 puede ser haloalquilcarboniloxi C_1-C_{10} alquilo C_1-C_{10} . Por ejemplo, R^1 puede ser haloalquilcarboniloxi C_1-C_8 alquilo C_1-C_{10} , por ejemplo, R^1 puede ser haloalquilcarboniloxi C_1-C_6 alquilo C_1-C_{10} , por ejemplo, R^1 puede ser haloalquilcarboniloxi C_1-C_4 alquilo C_1-C_{10} , por ejemplo, R^1 puede ser haloalquilcarboniloxi C_1-C_8 alquilo C_1-C_8 , por ejemplo, R^1 puede ser haloalquilcarboniloxi C_1-C_8 alquilo C_1-C_6 , por ejemplo, R^1 puede ser haloalquilcarboniloxi C_1-C_8 alquilo C_1-C_4 , por ejemplo, R^1 puede ser bromuroisoetilcarboniloxietilo. n es preferentemente 1. X^1 es preferentemente hidroxilo. De acuerdo con la descripción, R^1 puede ser un heterociclilo, por ejemplo, R^1 puede ser un sistema de anillo heterociclilo monocíclico de 4 a 6 miembros, que tiene 1, 2 o 3 heteroátomos. El heteroátomo puede ser O u N. De acuerdo con la descripción, R^1 puede ser un anillo de 6 miembros en el que el heteroátomo es N. El heterociclilo puede estar sustituido con uno o más sustituyentes, cada uno de ellos independientemente seleccionado de entre alquilo C_1-C_6 , radical libre oxilo, oxo. R^1 puede ser 2,2,6,6 tetrametilpiperidinil-1-oxilo, preferentemente que tiene la fórmula (II): en la que el asterisco indica el punto de unión de X^1 . X^1 es preferentemente hidroxilo. n es preferentemente 1, el compuesto es 2,2,6,6 tetrametilpiperidinil-1-oxil-4-ol.



(II)

En una realización particular de la descripción, el oligómero así formado cuando R^1 es heterociclilo puede usarse para preparar poliestireno modificado. Esto es particularmente aplicable cuando R^1 es heterociclilo está sustituido por un radical libre oxilo, más particularmente cuando es R^1 es 2,2,6,6 tetrametil piperidina-1-oxilo.

De acuerdo con la descripción, R^1 puede ser aril C_6-C_{10} alquilo C_1-C_6 , por ejemplo, R^1 puede ser aril C_6-C_8 alquilo C_1-C_4 , por ejemplo, R^1 puede ser aril C_6-C_8 alquilo C_1-C_2 , por ejemplo, R^1 puede ser bencilo. X^1 es preferentemente amina (por ejemplo, NH_2). n es preferentemente 1.

De acuerdo con la invención, el compuesto puede ser un polímero, por ejemplo, el compuesto puede ser un poliéster, el compuesto puede ser un policarbonato, el compuesto puede ser polipropileno, el compuesto puede ser polietileno, el compuesto puede ser poli(L) ácido láctico, el compuesto puede ser poli(D) ácido láctico, el compuesto puede ser poli(D,L) ácido láctico, el compuesto puede ser polibutileno succinato, el compuesto puede ser politrimetilen carbonato, el compuesto puede ser polialquilencarbonato, el compuesto puede ser polisiloxano, el compuesto puede ser poliéter, el compuesto puede ser poliestireno, el compuesto puede ser poliisopreno, el compuesto puede ser poli(alcohol vinílico), el compuesto puede ser poliuretano o el compuesto puede ser poliacrilato; en cada caso el polímero contiene n grupo(s) OH y/o NH_2 , en el que n es un número entero mayor o igual que 1.

Cuando el polímero contiene n grupo(s) OH y/o NH_2 , en el que n es un número entero mayor o igual que 1, significa que al menos un grupo(s) OH y/o al menos un grupo(s) NH_2 puede estar presente en el polímero nativo, o que el polímero nativo se modifica con un grupo hidroxilo (OH) o amina (por ejemplo, NH_2) o ambos, por ejemplo, mediante protección terminal en uno o ambos extremos. Se apreciará que n será un número entero n mayor o igual que 2 cuando el polímero contenga al menos un OH y al menos un grupo NH_2 . En un ejemplo, el polímero poli(alcohol vinílico) nativo o el polímero de poliacrilato nativo contiene grupos OH; estos polímeros pueden opcionalmente estar protegidos con OH o NH_2 . De acuerdo con un ejemplo particular, el compuesto puede ser polipropileno protegido con terminal hidroxilo. El polímero protegido con terminal hidroxilo o amina se puede formar a partir de un polímero protegido con un grupo vinilo. Por ejemplo, el compuesto puede formarse a partir de polipropileno protegido con un grupo vinilo.

Cuando se emplea más de un compuesto, se entiende que los compuestos son diferentes. Uno o más compuestos incluyen mezclas de diferentes polímeros (es decir, mezclas de polímeros). Uno o más compuestos incluyen mezclas de diferentes compuestos que tienen la fórmula (I), o mezclas de diferentes polímeros (es decir, mezclas de polímeros). De acuerdo con un aspecto, uno o más compuestos se refieren a una mezcla de uno o más compuestos que tienen la fórmula (I) y uno o más polímeros (es decir, mezclas de polímeros). Puede haber 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 o más compuestos diferentes empleados en el procedimiento.

Cuando más de un compuesto está presente en el procedimiento y cada compuesto tiene un número n diferente, por ejemplo cuando el procedimiento se realiza con una mezcla de polímeros diferentes, las condiciones de reacción se establecen de manera tal que la relación molar de la lactida con respecto al (compuesto. n) es igual o por debajo de 70 para cada compuesto. Esto permite que cada grupo OH o NH_2 de cada compuesto esté presente cuando la lactida está en un exceso molar de cada grupo en un factor de 70 o menos. La **Ec. 1** establece la relación molar de lactida:(compuesto. n) para m_{LA} moles de lactida, m_{Cmp1} moles del compuesto 1, en la que una molécula del compuesto 1 contiene n_{Cmp1} número de grupos OH y/o NH_2 .

$$\frac{m_{LA}}{n_{Cmp1}m_{Cmp1}} \leq 70 \quad [Ec. 1]$$

Cuando hay una mezcla de diferentes compuestos (por ejemplo, una mezcla de polímeros), la **Ec.2** establece la relación molar de lactida:(compuesto. n), para m_{LA} moles de lactida y una mezcla de diferentes compuestos (cmp. 1 a cmp. 5) que contiene m_{Cmp1} moles de compuesto 1, en la que una molécula del compuesto 1 contiene n_{Cmp1} número de grupos OH y/o NH_2 , m_{Cmp2} moles de compuesto 2, en la que una molécula del compuesto 2 contiene n_{Cmp2} número de grupos OH y/o NH_2 , ..., m_{Cmp5} moles del compuesto 5, en la que una molécula del compuesto 5 contiene n_{Cmp5} número de grupos OH y/o NH_2 .

$$\frac{m_{LA}}{[n_{Cmp1}m_{Cmp1}] + [n_{Cmp2}m_{Cmp2}] + \dots + [n_{Cmp5}m_{Cmp5}]} \leq 70 \quad [Ec. 2]$$

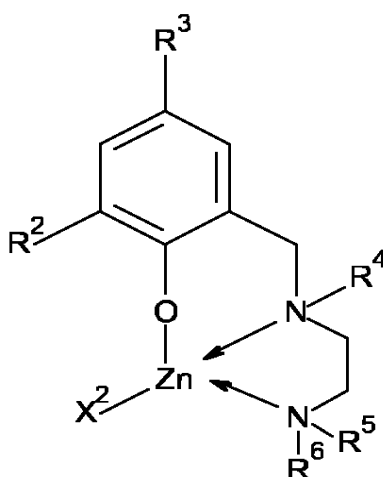
El valor de n es de al menos uno, por ejemplo, un valor en el intervalo de 1-10, 1-20, 1-30 o de 1 a 500. Preferentemente n es 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, o 10. Cuando n es mayor que 1 para un compuesto, la formación de nuevas arquitecturas es posible a través de la oligomerización del presente procedimiento. Cuando $n = 2$, se forman copolímeros de hélice (2 hojas) que tienen un núcleo de ácido no láctico y palas de ácido láctico oligoméricas. Cuando $n = 3$, se forman copolímeros en forma de estrella (3 hojas) que tienen un núcleo de ácido

no láctico y hojas de ácido láctico oligoméricas. En consecuencia, el oligómero se ramifica con una longitud bien definida y grupos finales que se originan a partir del compuesto. Esto es particularmente adecuado cuando el compuesto es un polímero seleccionado de entre el grupo que comprende polipropileno, polietileno, poli (L) ácido láctico, poli (D) ácido láctico, poli (D, L) ácido láctico, polisiloxano, polibutileno succinato, politrimetilen carbonato, poliéster, poliéter, poliestireno, poliisopreno, policarbonato, polialquilencarbonato, poli(alcohol vinílico) y poliuretano, poliacrilato, y que contiene n grupo(s) OH y/o NH₂, en el que n es un número entero mayor o igual que 1.

Los grupos terminales (hidroxilo o amina) de cada cadena oligomérica de ácido láctico que resultan del procedimiento de la invención están disponibles para otras reacciones. En otras palabras, los oligómeros telequéricos se forman mediante el procedimiento de la invención, en particular cuando n>1 (por ejemplo, n = 2); estos pueden actuar como macroiniciadores para la preparación adicional de copolímeros multibloque, que tienen un núcleo de ácido no láctico. Esto es particularmente adecuado cuando el compuesto es un polímero. El polímero contiene preferentemente hidroxilo, o X¹ es preferentemente hidroxilo. En consecuencia, una realización adicional de la invención es el uso de un oligómero preparado de acuerdo con el presente procedimiento para la preparación adicional de copolímeros multibloque. Otros compuestos que dan alguna microestructura específica en ROP de lactida podrían considerarse agentes de ramificación y similares.

El sistema catalítico usado para producir los oligómeros lácticos puede ser cualquier sistema catalítico adecuado. Los catalizadores adecuados de acuerdo con la invención son catalizadores organometálicos. A continuación se presentan ejemplos de catalizadores organometálicos. Los catalizadores adecuados de acuerdo con la invención pueden ser catalizadores de fórmula general M(Y¹, Y²...Y^p)_q, en la que M es un metal seleccionado de entre el grupo que comprende los elementos de las columnas 3 a 12 de la tabla periódica de los elementos, así como los elementos Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Ca, Mg y Bi; mientras que Y¹, Y², ... Y^p son cada uno de ellos sustituyentes seleccionados de entre el grupo que comprende alquilo C₁₋₂₀, arilo C₆₋₃₀, alcoxi C₁₋₂₀, ariloxi C₆₋₃₀, y otros grupos óxidos, carboxilato, y haluro, así como los elementos del grupo 15 y/o 16 de la tabla periódica; p y q son números enteros entre 1 y 6. Como ejemplos de catalizadores adecuados, los inventores pueden mencionar especialmente los catalizadores de Sn, Ti, Zr, Zn, y Bi; preferentemente un alcóxido o un carboxilato y más preferentemente Sn(Oct)₂, Ti(OiPr)₄, Ti(2-etilhexanoato)₄, Ti(2-etilhexilóxido)₄, Zr(OiPr)₄, Bi(neodecanoato)₃ o Zn(lactato)₂.

Otros catalizadores adecuados pueden ser catalizadores de fórmula general (III):



(III)

en la que

R² y R³ son cada uno independientemente alquilo C₁₋₁₀,

R⁴, R⁵ y R⁶ son cada uno independientemente alquilo C₁₋₁₀, o

R^4 y R^5 se unen covalentemente entre sí y son cada uno un metileno y

R^6 es alquilo C_{1-10} ,

X^2 se selecciona de entre alquilo C_{1-10} , $-OR^7$, o $-N(SiR^8_3)_2$, R^7 es alquilo C_{1-10} , y R^8 es alquilo C_{1-6} .

R^2 y R^3 son cada uno independientemente alquilo C_{1-10} ; preferentemente, R^2 y R^3 son cada uno independientemente alquilo C_{1-6} ; preferentemente, R^2 y R^3 son cada uno independientemente alquilo C_{1-4} ; por ejemplo, R^2 y R^3 pueden seleccionarse cada uno independientemente de entre el grupo que consiste en metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, 2-metil-etilo, *n*-butilo, *i*-butilo y *t*-butilo; preferentemente, R^2 y R^3 pueden seleccionarse cada uno independientemente de entre el grupo que consiste en metilo, etilo, *i*-propilo y *t*-butilo; por ejemplo R^2 y R^3 pueden seleccionarse cada uno independientemente de entre *i*-propilo o *t*-butilo; preferentemente, R^2 y R^3 son *t*-butilo,

R^4 , R^5 y R^6 son cada uno independientemente alquilo C_{1-10} , preferentemente, R^4 , R^5 y R^6 son cada uno independientemente alquilo C_{1-6} , preferentemente R^4 , R^5 y R^6 son cada uno independientemente alquilo C_{1-4} , por ejemplo, R^4 , R^5 y R^6 pueden seleccionarse cada uno independientemente de entre el grupo que consiste en metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, 2-metil-etilo, *n*-butilo, *i*-butilo y *t*-butilo; por ejemplo, R^4 , R^5 y R^6 pueden seleccionarse cada uno independientemente de entre el grupo que consiste en metilo, etilo, *i*-propilo y *t*-butilo; por ejemplo, R^4 , R^5 y R^6 se seleccionan cada uno independientemente de entre metilo o etilo; preferentemente, R^4 , R^5 y R^6 son cada uno independientemente metilo, o R^4 y R^5 se unen covalentemente entre sí y son cada uno un metileno y R^6 es alquilo C_{1-10} ; preferentemente R^6 es alquilo C_{1-6} ; preferentemente, R^6 es alquilo C_{1-4} ; por ejemplo R^6 se puede seleccionar de entre el grupo que consiste en metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, 2-metil-etilo, *n*-butilo, *i*-butilo y *t*-butilo; por ejemplo R^6 se puede seleccionar de entre el grupo que consiste en metilo, etilo, *i*-propilo y *t*-butilo; por ejemplo R^6 se puede seleccionar de entre metilo o etilo; por ejemplo R^6 puede ser metilo;

X^2 se selecciona de entre alquilo C_{1-10} , $-OR^7$, o $-N(SiR^8_3)_2$, R^7 es alquilo C_{1-10} , y R^8 es alquilo C_{1-6} ; preferentemente, X^2 se selecciona de entre alquilo C_{1-6} , $-OR^7$, o $-N(SiR^8_3)_2$, R^7 es alquilo C_{1-6} , y R^8 es alquilo C_{1-4} ; preferentemente, X^2 se selecciona de entre alquilo C_{1-4} , $-OR^7$, o $-N(SiR^8_3)_2$, R^7 es alquilo C_{1-4} , y R^8 es alquilo C_{1-4} ; por ejemplo X^2 se puede seleccionar de entre el grupo que consiste en metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, 2-metil-etilo, *n*-butilo, *i*-butilo y *t*-butilo, u $-OR^7$, o $-N(SiR^8_3)_2$, R^7 se puede seleccionar de entre el grupo que consiste en metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, 2-metil-etilo, *n*-butilo, *i*-butilo y *t*-butilo, y R^8 se puede seleccionar de entre el grupo que consiste en metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, 2-metil-etilo, *n*-butilo, *i*-butilo y *t*-butilo; preferentemente, X^2 se puede seleccionar de entre el grupo que consiste en metilo, etilo, *i*-propilo y *n*-butilo, u $-OR^7$, R^7 se puede seleccionar de entre el grupo que consiste en metilo, etilo, *i*-propilo y *t*-butilo; preferentemente, X^2 se puede seleccionar de $-OR^7$, R^7 se puede seleccionar de entre el grupo que consiste en metilo, etilo, *i*-propilo y *t*-butilo; preferentemente, X^2 puede ser $-OR^7$, y R^7 es etilo.

En una realización, R^2 y R^3 con cada uno independientemente alquilo C_{1-6} . Preferentemente, R^2 y R^3 pueden seleccionarse cada uno independientemente de entre el grupo que consiste en metilo, etilo, *i*-propilo y *t*-butilo; por ejemplo R^2 y R^3 pueden seleccionarse cada uno independientemente de entre *i*-propilo o *t*-butilo; preferentemente, R^2 y R^3 son *t*-butilo.

En una realización, R^4 , R^5 y R^6 con cada uno independientemente alquilo C_{1-6} . Por ejemplo, R^4 , R^5 y R^6 pueden seleccionarse cada uno independientemente de entre el grupo que consiste en metilo, etilo, *i*-propilo y *t*-butilo; preferentemente, R^4 , R^5 y R^6 pueden seleccionarse cada uno independientemente de entre metilo o etilo; más preferentemente, R^4 , R^5 y R^6 pueden ser metilo.

Por ejemplo, el procedimiento se puede realizar con un catalizador de fórmula (III) en la que, R^2 y R^3 son cada uno independientemente alquilo C_{1-6} ; R^4 , R^5 y R^6 son cada uno independientemente alquilo C_{1-6} ; y X^2 se selecciona de entre alquilo C_{1-6} , $-OR^7$, o $-N(SiR^8_3)_2$, R^7 es alquilo C_{1-6} , y R^8 es alquilo C_{1-6} .

Por ejemplo, el procedimiento se puede realizar con un catalizador de fórmula (III) en la que, R^2 y R^3 son cada uno independientemente alquilo C_{1-6} ; R^4 y R^5 se unen covalentemente entre sí y son cada uno un metileno y R^6 es alquilo C_{1-6} ; y X^2 se selecciona de entre alquilo C_{1-6} , $-OR^7$, o $-N(SiR^8_3)_2$, R^7 es alquilo C_{1-6} , y R^8 es alquilo C_{1-6} .

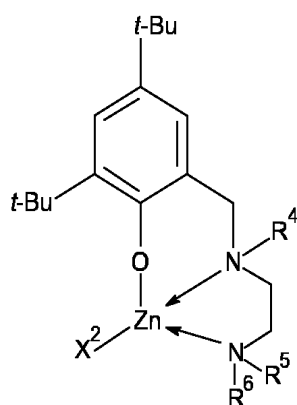
Por ejemplo, la oligomerización de la lactida en oligómeros de ácido láctico puede realizarse con un catalizador de fórmula (III) en la que, R^2 y R^3 son cada uno independientemente alquilo C_{1-4} ; R^4 , R^5 y R^6 son cada uno independientemente alquilo C_{1-4} , X^2 se selecciona de entre alquilo C_{1-4} , $-OR^7$, o $-N(SiR^8_3)_2$, R^7 es alquilo C_{1-4} , y R^8 es alquilo C_{1-4} .

Por ejemplo, la oligomerización de la lactida en oligómeros de ácido láctico puede realizarse con un catalizador de fórmula (III) en la que, R^2 y R^3 son cada uno independientemente alquilo C_{1-4} ; R^4 y R^5 se unen covalentemente entre sí y son cada uno un metileno y R^6 es alquilo C_{1-14} ; y X^2 se selecciona de entre alquilo C_{1-4} , $-OR^7$, o $-N(SiR^8_3)_2$, R^7 es alquilo C_{1-4} , y R^8 es alquilo C_{1-4} .

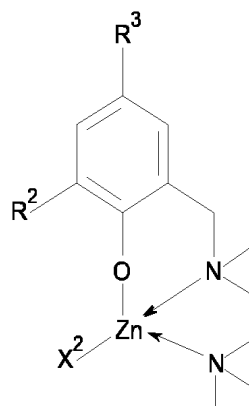
En una realización preferente, R^2 y R^3 son cada uno independientemente alquilo C_{1-4} , preferentemente t-butilo o isopropilo; R^4 , R^5 y R^6 son cada uno independientemente alquilo C_{1-2} , X^2 es $-OR^7$, y R^7 es alquilo C_{1-2} .

En una realización preferente, R^2 y R^3 son cada uno independientemente alquilo C_{1-4} , preferentemente t-butilo o isopropilo; R^4 y R^5 se unen covalentemente entre sí y son cada uno un metileno y R^6 es alquilo C_{1-2} ; X^2 es $-OR^7$, R^7 es alquilo C_{1-2} .

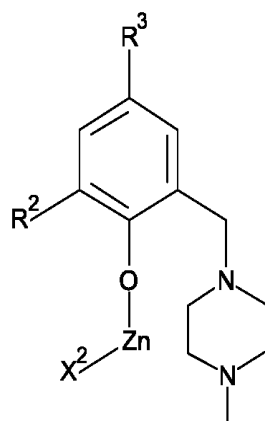
En una realización, el catalizador es de la fórmula (IIIa), (IIIb), (IIIc) o (IIId),



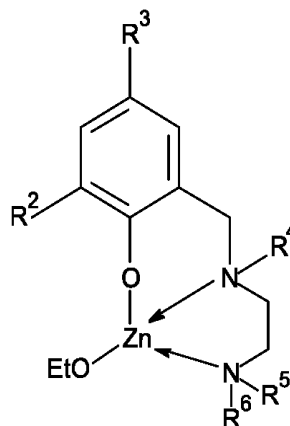
(IIIa)



(IIIb)



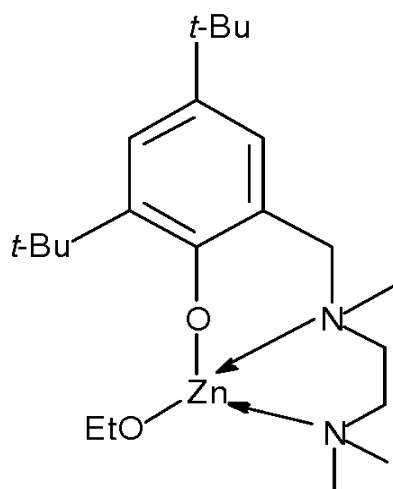
(IIIc)



(IIId)

en la que R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y X^2 tienen el mismo significado que los definidos anteriormente.

En una realización, dicho catalizador de fórmula (III) es (2,4-di-*tert*-butil-6-(((2-(dimetilamino)etil)(metil)amino)metil)fenoxi)(etoxi)zinc, también denominado "DDTBP-Zn (OEt)" representado por la fórmula (IV).



(IV)

(2,4-di-*tert*-butil-6-(((2-(dimetilamino)etil)(metil)amino)metil)fenoxi)(etoxi)zinc puede prepararse como se describe en Williams y col., (J. Am Chem. Soc., 2003, 125, 11350-59).

- 5 La polimerización de la lactida se realiza en presencia de catalizador. El catalizador se puede usar en cualquier cantidad en la que la lactida esté en exceso con respecto al catalizador. Por ejemplo, la relación molar de la lactida con respecto al catalizador puede ser igual o por debajo de 200 000, 100 000, 80 000, 60 000, 40 000, 20 000, 10 000, 5 000, 3 000, entre 200 y 3 000, entre 200 y 2800 o entre 200 y 2 500.

- 10 Típicamente, el procedimiento de la invención se realiza en un vaso de reacción cerrado bajo una atmósfera de gas inerte (por ejemplo, nitrógeno, helio). Preferentemente, se realiza en condiciones de fusión, en ausencia de disolvente adicional. Preferentemente, el procedimiento se realiza poniendo en contacto la lactida con el catalizador y el compuesto en un reactor preferentemente equipado con un agitador para alta viscosidad o extrusión en un extrusor (o reactor horizontal) con tornillos simples, dobles o múltiples en una atmósfera inerte en presencia de argón o nitrógeno. Sin embargo, también puede tener lugar en condiciones ambientales. La temperatura se regula, por ejemplo, por inmersión del vaso o reactor en un baño de aceite. La reacción puede ser terminada.

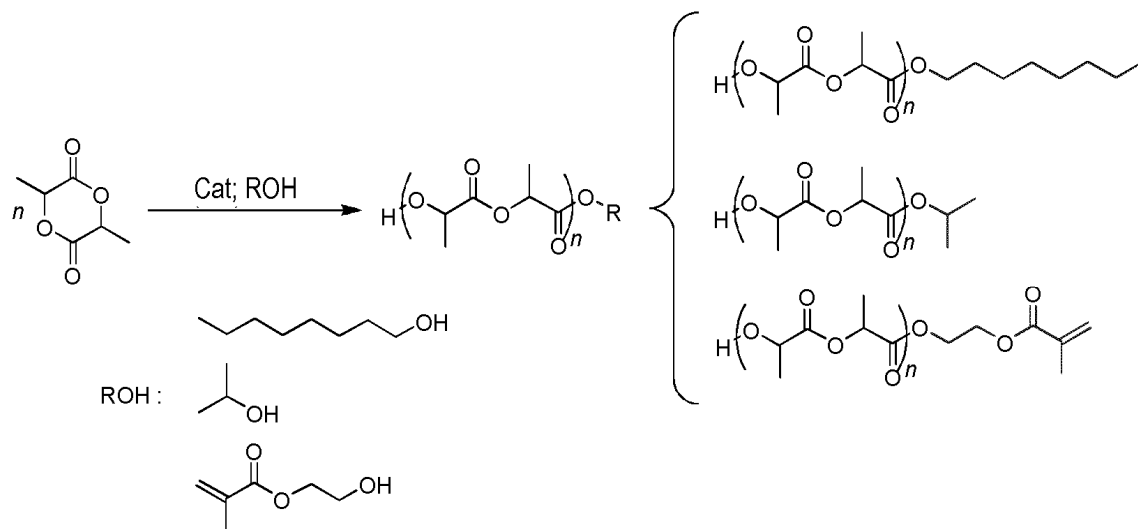
- La reacción de oligomerización puede detenerse opcionalmente usando cualquier técnica de terminación conocida. Típicamente, se enfría con un cloruro de ácido. El cloruro de ácido preferentemente tiene la fórmula Cl-CO-R^9 , en la que R^9 se selecciona de entre el grupo que consiste en: alquilino, aminoalquilo, alquilo, R^1 . Lo más preferentemente, R^9 es pent-1-ilnilo o aminoetil. Como alternativa, la reacción de oligomerización se puede apagar abriendo el vaso de reacción, por lo que el oxígeno atmosférico desactiva el catalizador.

- La invención también se refiere a un oligómero preparado de acuerdo con el procedimiento de la invención. El producto puede tener un (peso molecular promedio en número (M_n) menos el peso molecular del compuesto)/ n igual o menor que 10 100 g/mol, típicamente 900 a 8 900 g/mol. Se apreciará que el compuesto es el compuesto incorporado en el oligómero de ácido láctico. Cuando hay una mezcla de compuestos (por ejemplo, mezcla de polímeros), se obtiene una mezcla de oligómeros. Para cada compuesto de la mezcla de polímeros, el producto resultante tiene un (M_n menos el peso molecular del compuesto)/ n igual o menor que 10 100 g/mol, típicamente 900 a 8 900 g/mol.

Ejemplos

- 30 1. Alcohol como agente de transferencia

- Los ácidos oligoméricos L-lácticos se sintetizaron mediante la polimerización por apertura de anillo de L-Lactida con un catalizador $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ (Cat) en presencia de diversos tipos de alcohol como agentes de transferencia que son compuestos que tienen la fórmula (I). Se usaron tres alcoholes diferentes en experimentos separados, a saber, 1-octanol, isopropanol y HEMA (2-hidroxietil metacrilato). Los productos oligoméricos resultantes de los diversos agentes de transferencia se ilustran en el Esquema 1 a continuación.



Esquema 1: Conversión de lactida en ácido láctico oligomérico usando tres agentes de transferencia alcohólicos diferentes.

La polimerización de apertura de anillo de L-Lactida se realizó en masa. Las reacciones se llevaron a cabo a una temperatura que oscila entre 150 °C y 185 °C. Los productos se analizaron por CET. La CET se realizó usando un instrumento VISCOTEK GPC max, con tetrahidrofurano (THF) como disolvente a 25 °C, usando una columna PLgel 5 µm MIXED-C 200 x 75 mm (Aligent), a un caudal de 1 ml/min con un volumen de muestra de 150 µl, un detector de índice de refracción y análisis con el software Waters Empower.

Las curvas de elución se calibraron con patrones de poliestireno.

En la Tabla 1 siguiente se presentan los resultados de los experimentos.

Tabla 1. Polimerización de L-LA en masa a 150 y 185 °C usando el sistema de catalizador $\text{Sn}(\text{Oct})_2/\text{ROH}$.

Ejemplo	ROH	Relación LA/Sn	Relación LA/ROH	T (°C)	Tiempo (min)	Conv (%)	M_n^{teo} (g/mol)	M_n^{CET} (PS) ^a	M_n^{CET} (PLA) ^a	M_p/M_n^b
1	Octanol	2186	36,4	150	30	93,5	5 035	9 971	5 783	1,26
2	Octanol	2154	35,9	185	30	95,1	5 046	10 276	5960	1,68
3	Octanol	784	7,8	150	30	82,2	1 058	2 530	1465	1,21
4	Octanol	773	7,7	185	30	92,3	1 157	4 208	2 332	1,45
5	Octanol	246	4,1	150	60	67,4	398	1 610	933	1,23
6	Octanol	244	4,06	185	30	71,5	485	2 110	1 223	1,23
7	ⁱ PrOH	2039	33,9	150	30	93,4	4 630	8 853	5 135	1,36
8	ⁱ PrOH	713	7,1	150	30	83,4	916	2 076	1 204	1,23
9	ⁱ PrOH	239	3,9	150	60	62,4	417	1708	992	-
10	HEMA	1 969	32,8	150	30	96,2	5 042	8473	4 914	1,26
11	HEMA	706	7,06	150	30	84,1	985	2236	1 296	1,19
12	HEMA	247	4,1	185	30	69	540	1688	979	-

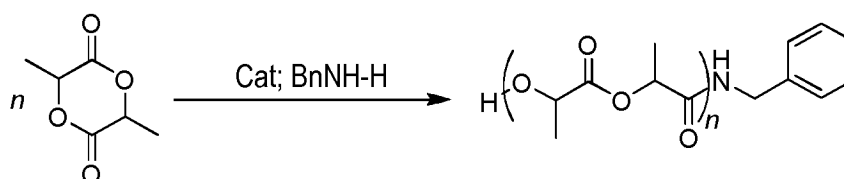
Peso molecular promedio en número de los oligómeros según lo determinado por CET en THF frente a patrones de poliestireno (PS) y corregido con 0,58.

^b Distribuciones de peso molecular calculadas a partir de trazas CET.

La estructura del grupo terminal de las polilactidas se analizó mediante RMN ^1H y ^{13}C , lo que permitió a los investigadores calcular con mayor precisión los pesos moleculares de los polímeros resultantes. Además, la CPG es un buen análisis para determinar los pesos moleculares de PLLA también. La caracterización de los oligómeros de PLA por análisis de RMN ^1H y ^{13}C en CDCl_3 puso de manifiesto, además de las resonancias típicas de la cadena polimérica principal, claramente la presencia de un hidroximetilo y un extremo de cadena éster alcoxi.

2. Amina como agente de transferencia

Los ácidos oligoméricos L-lácticos se sintetizaron mediante la polimerización por apertura de anillo de L-Lactida con un catalizador $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ en presencia de un agente de transferencia de amina, bencilamina. El Esquema de reacción se ilustra en el Esquema 2 siguiente.



Esquema 2: Conversión de lactida en ácido láctico oligomérico usando un agente de transferencia de amina.

La polimerización de apertura de anillo de L-Lactida se realizó en masa durante 30 minutos. Las reacciones se llevaron a cabo a una temperatura que oscila entre 150 °C y 185 °C. Los productos se analizaron por CET. La CET se realizó usando un instrumento VISCOTEK GPC max, con tetrahidrofurano (THF) como disolvente a 25 °C, usando una columna PLgel 5 μm MIXED-C 200 x 75 mm (Aligent), a un caudal de 1 ml/min con un volumen de muestra de 150 μl , un detector de índice de refracción y análisis con el software Waters Empower. Las curvas de elución se calibraron con patrones de poliestireno. En la Tabla 2 siguiente se presentan los resultados de los experimentos.

Tabla 2. Oligomerización de L-lactida en masa a 150 °C y 185 °C usando el sistema de catalizador $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ y el agente de transferencia BnNH_2 .

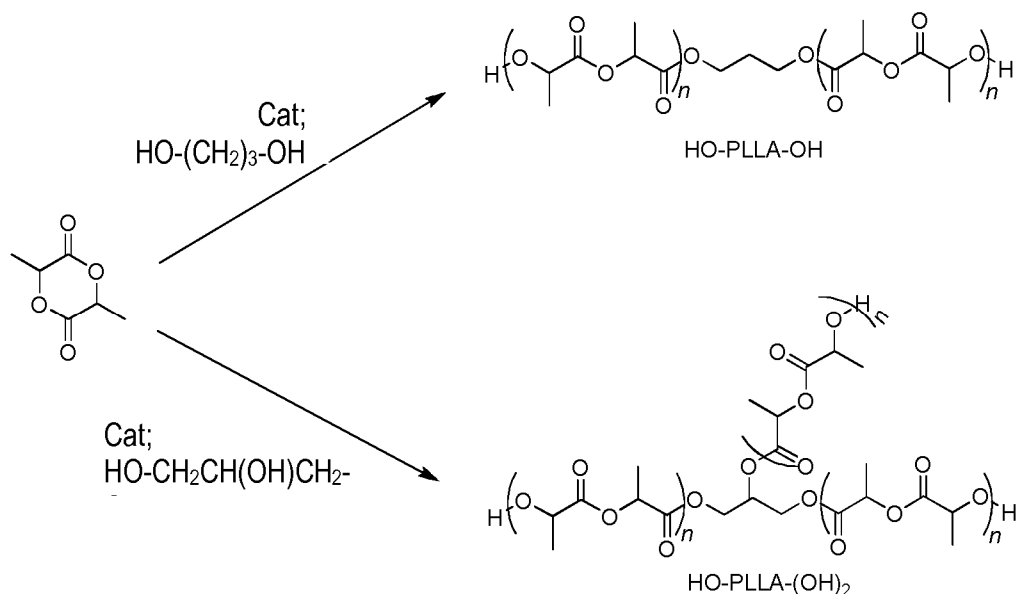
Ejemplo	RNH_2	LA/Sn	LA/ RNH_2	T (°C)	Tiempo (min)	Conv (%)	$M_{n \text{ teo}}$ (g/mol)	$M_{n \text{ CET}}^a$ (PS)	$M_{n \text{ CET}}^a$ (PLA)	M_p/M_n^b
13	BnNH_2	1 879	31,3	150	30	89,9	4161	8 337	4 835	1,17
14	BnNH_2	2 120	35,3	185		92,4	4808	10112	5 865	1,65
15	BnNH_2	763	7,63	150	30	84,4	945	2135	1 238	1,18
16	BnNH_2	781	7,8	185	15	74,5	980	2140	1 240	1,24
17	BnNH_2	244	60	150	60	77,3	581	2 009	1 165	1,21

Peso molecular promedio en número de los oligómeros según lo determinado por CET en THF frente a patrones de poliestireno (PS) y corregido con 0,58.

^b Distribuciones de peso molecular calculadas a partir de trazas CET.

3. Agentes de transferencia diol y triol

Los ácidos oligoméricos L-lácticos se sintetizaron mediante la polimerización por apertura de anillo de L-Lactida con un catalizador $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ en presencia de un agente de transferencia de diol o triol. Esto dio lugar a dihidroxí telequérico lineal HO-PLLA-OH, o polímeros de 3 brazos trihidroxí R-(PLLA-OH)₃ en forma de estrella. Los agentes de transferencia usados fueron diol(1,3-propanodiol) o un triol (glicerol). El Esquema de reacción se ilustra en el Esquema 3 siguiente.



Esquema 3: Conversión de lactida en ácido láctico oligomérico usando un agente de transferencia diol o triol.

La polimerización de apertura de anillo de L-Lactida se realizó en masa durante 30 minutos. Las reacciones se llevaron a cabo a una temperatura que oscila entre 150 °C y 185 °C. Los productos se analizaron por CET. La CET se realizó usando un instrumento VISCOTEK GPC max, con tetrahidrofurano (THF) como disolvente a 25 °C, usando una columna PLgel 5 µm MIXED-C 200 x 75 mm (Aligent), a un caudal de 1 ml/min con un volumen de muestra de 150 µl, un detector de índice de refracción y análisis con el software Waters Empower. Las curvas de elución se calibraron con patrones de poliestireno. En la Tabla 3 siguiente se presentan los resultados de los experimentos.

Tabla 3. Polimerización de L-LA en masa a 150 y 185 °C usando el catalizador Sn(Oct)₂ y un agente de transferencia diol (PPD) o triol (GLY).

Ejemplo	R (OH) _n	LA/Sn	LA/ R (OH) _n ^c	T (°C)	Tiempo (min)	Conv (%)	M _n teo (g/mol)	M _n CET ^a (PS)	M _n CET ^a (PLA)	M _p /M _n ^b
18	PPD	1 945	32,4	150	30	93,3	4 431	7 625	4 422	1,18
19	PPD	751	7,5	185	30	64,1	877	2 290	1 328	1,27
20	GLY	2 013	33,6	150	30	89,8	4 430	8 890	5156	1,24
21	GLY	697	6,96	150	30	95,8	1 054	2 540	1 473	1,17
22	GLY	712	7,12	185	30	92,4	1039	2765	1604	1,34

^a Pesos moleculares promedios en número de los oligómeros según lo determinado por CET en THF frente a patrones de poliestireno (PS) y corregidos con 0,58.

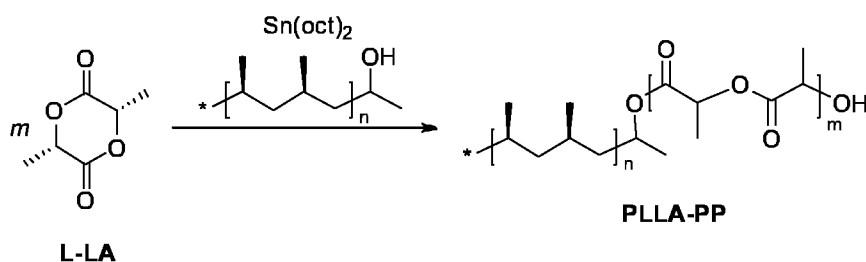
^b Distribuciones de peso molecular calculadas a partir de trazas CET.

^c La relación no se corrige para tener en cuenta un número n de grupos OH.

Los análisis de RMN ¹H y ¹³C de los oligómeros de PLA mostraron, además de las resonancias típicas de la cadena polimérica principal, la presencia de un extremo de cadena polimérico único identificado por las señales características de un grupo terminal hidroxilo. Para el HO-PLA-OH y HO-PLA-(OH)₂ emitidos por el diol y el triol, el resto orgánico central también se identificó de manera inequívoca. Estos polímeros, gracias a su grupo terminal hidroxilo, pueden actuar como macroiniciadores para la preparación de copolímeros multibloque.

4. Polímero funcional como agente de transferencia

Los ácidos oligoméricos L-lácticos se sintetizaron mediante la polimerización por apertura de anillo de L-Lactida con un catalizador $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ en presencia de un macropolímero protegido con terminal hidroxilo. Se usó polipropileno (PP) protegido con terminal hidroxilo como macroiniciadores y agentes de transferencia para preparar, con alta eficiencia, una diversidad de copolímeros dibloque y tribloque. El Esquema de reacción se ilustra en el Esquema 4 siguiente.



Esquema 4: Conversión de lactida en ácido láctico oligomérico usando polipropileno protegido con terminal hidroxilo como agente de transferencia.

La polimerización de apertura de anillo de L-Lactida se realizó con tolueno. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 110 °C. Los productos se analizaron por CET. La CET se realizó usando un instrumento VISCOTEK GPC max, con tetrahidrofurano (THF) como disolvente a 25 °C, usando una columna PLgel 5 μm MIXED-C 200 x 75 mm (Aligent), a un caudal de 1 ml/min con un volumen de muestra de 150 μl , un detector de índice de refracción y análisis con el software Waters Empower. Las curvas de elución se calibraron con patrones de poliestireno. En la Tabla 4 siguiente se presentan los resultados de los experimentos.

Los iniciadores de polipropileno portegidos con terminal hidroxilo (PP-OH) que se usan en los ejemplos siguientes (Tabla 4) se obtienen del propileno. El propileno se polimeriza primero con un catalizador de metaloceno como se describe en la patente US 6.376.418B1. El polímero se somete posteriormente a una reacción de hidrobromación/oxidación en las condiciones descritas por Gray y col.; *Macromolecules* 1998, 31, 3417-3423). Finalmente, las cadenas de polímero terminadas en vinilo se convierten en cadenas terminadas en OH.

Tabla 4. Polimerización de L-LA en el disolvente a 110 °C usando el sistema de catalizador $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ y polipropileno protegido con terminal hidroxilo (PP-OH) como agente de transferencia.

Ejemplo	R (OH) _n	LA/Sn	LA/R (OH) _n ^c	M _n R (OH) _n	T (°C)	disolvent e	Tiempo (min)	Conv (%)	M _n teo	M _n SEC ^a (PLA)	M _p /M _n ^b
23	PP-OH	1000	12,1	960	110	tolueno	300	88	2 493	2130	-
24	PP-OH	1000	26,3	2200	110	tolueno	300	81	5 270	4490	-

^a Pesos moleculares promedios en número de los oligómeros según lo determinado por CET en THF frente a patrones de poliestireno (PS) y corregidos con 0,58.

^b Distribuciones de peso molecular calculadas a partir de trazas CET.

^c La relación no se corrige para tener en cuenta un número n de grupos OH.

La incorporación de grupos alcoholes, multi-oles o aminas se confirmó por RMN ^1H y ^{13}C y CPG. El uso del precursor $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, variando el compuesto a alcohol, amina o multiol, puso de manifiesto la versatilidad de este enfoque, permitiendo la preparación de polímeros HO-PLLAOR con funcionalidad terminal.

Propiedades de PP-PLA

Se sabe que las mezclas de PP y PLA muestran heterogeneidades debido a la incompatibilidad de los polímeros (los polímeros no son miscibles entre sí). El ejemplo 23 de la Tabla 4 se combina con una resina de polipropileno a base de metaloceno (MR 2001, índice de fusión = 25 g/min) y un homopolímero de PLA

preparado por ROP (índice de fusión = 15-30 g/min): relación de mezcla = 40/40/10 (% en peso) PP/PLA/PP-PLA. Se prepara una mezcla de PP/PLA puro (50/50) como comparación. Las mezclas se realizan a 200 °C y 100 rpm en un micro-mezclador Haake.

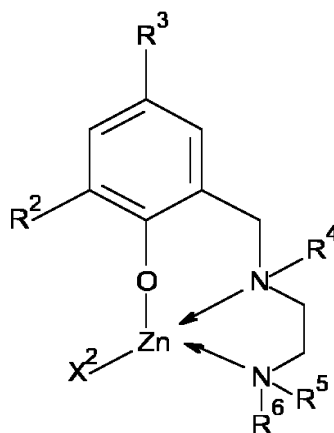
- 5 Las propiedades térmicas (curvas DSC obtenidas con una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 20 °C/min entre 20 °C y 220 °C) de los materiales resultantes se muestran en la Figura 1 (PP/PLA 50/50) y la Figura 2 (PP/PLA/PP-PLA 40/40/10). Muestran una compatibilidad mejorada para la mezcla que contiene PP-PLA con un perfil de fusión diferente en comparación con la mezcla de PP/PLA.

Después de teñir con RuO₄, el material se analizó mediante microscopía electrónica de barrido. Las Figuras 3 y 4 muestran las mezclas PP/PLA 50/50 y PP/PLA/PP-PLA 40/40/10 respectivamente.

- 10 Estos resultados muestran que la adición de PP-PLA a la mezcla de PP/PLA mejora la compatibilidad de los 2 materiales.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la fabricación de un oligómero de ácido láctico que consiste en las etapas: poner en contacto la lactida en presencia de un catalizador con al menos un compuesto, en el que dicho compuesto es un polímero seleccionado de entre el grupo que comprende polipropileno, polietileno, poli (L) ácido láctico, poli (D) ácido láctico, poli (D, L) ácido láctico, polisiloxano, polibutileno succinato, politrimetilen carbonato, poliéster, poliéter, poliestireno, poliisopreno, policarbonato, polialquilencarbonato, poli(alcohol vinílico), poliuretano y poliacrilato, y que contiene un número n de grupo(s) OH y/o NH₂, en el que n es un número entero mayor o igual que 1, y en el que $\frac{\text{Moles de Lactida}}{(\text{Moles del Compuesto} * n)} \leq 70$, y en el que la reacción se realiza a una temperatura de al menos 70 °C.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho procedimiento se realiza sin disolvente.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicho procedimiento se realiza a una temperatura de 110 °C a 190 °C.
4. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que $\frac{Mn(\text{oligómero de ácido láctico}) - Mw(\text{compuesto})}{n} \leq 10100g/mol$, y en la que Mn (oligómero de ácido láctico) se mide por cromatografía de exclusión por tamaño, y en la que n es el número de grupos OH y NH₂ presentes en el compuesto.
5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el catalizador es un catalizador organometálico.
6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho catalizador tiene la fórmula general $M(Y^1, Y^2, \dots, Y^p)_q$, en la que M es un metal seleccionado de entre el grupo que comprende los elementos de las columnas 3 a 12 de la tabla periódica de los elementos, así como los elementos Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Sb, Ca, Mg y Bi; mientras que Y¹, Y², ... Y^p son cada uno de ellos sustituyentes seleccionados de entre el grupo que comprende alquilo C₁₋₂₀, arilo C₆₋₃₀, alcoxi C₁₋₂₀, ariloxi C₆₋₃₀ y otros grupos óxido, carboxilato y haluro, así como los elementos del grupo 15 y/o 16 de la tabla periódica; p y q son números enteros entre 1 y 6.
7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el catalizador tiene una fórmula general (III):



(III)

en la que

- R² y R³ son cada uno independientemente alquilo C₁₋₁₀,
 R⁴, R⁵ y R⁶ son cada uno independientemente alquilo C₁₋₁₀, o
 R⁴ y R⁵ se unen covalentemente entre sí y son cada uno un metileno y
 R⁶ es alquilo C₁₋₁₀,
 X² se selecciona de entre alquilo C₁₋₁₀, -OR⁷, o -N(SiR⁸)₂, R⁷ es alquilo C₁₋₁₀, y R⁸ es alquilo C₁₋₆.

8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que n es al menos 2.
9. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicho compuesto es un polímero seleccionado de entre el grupo que comprende polipropileno, polietileno, poli (L) ácido láctico, poli (D) ácido láctico, poli (D, L) ácido láctico, polisiloxano, polibutileno succinato, politrimetilen carbonato, poliestireno, policarbonato, polialquilencarbonato, poli(alcohol vinílico) y poliuretano, y que contiene un número n de grupo(s) OH y/o NH₂, en el que n es un número entero mayor o igual que 1.
10. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el compuesto es un polímero seleccionado de entre el grupo que comprende polipropileno, polietileno, polisiloxano, polibutileno succinato, politrimetilen carbonato, policarbonato, polialquilencarbonato, poli(alcohol vinílico) y poliuretano, y que contiene un número n de grupo(s) OH, en el que n es un número entero mayor o igual que 1,
o
el compuesto es un polímero seleccionado de entre el grupo que comprende polipropileno, polietileno, polisiloxano, polibutileno succinato, politrimetilen carbonato, poliéster, poliéter, policarbonato, polialquilencarbonato, poli(alcohol vinílico) y poliuretano, y que contiene un número n de grupo(s) NH₂, en el que n es un número entero mayor o igual que 1,
o
el compuesto es un polímero seleccionado de entre el grupo que comprende polipropileno, polietileno, polisiloxano, polibutileno succinato, politrimetilen carbonato, poliéster, poliéter, policarbonato, polialquilencarbonato, poli(alcohol vinílico) y poliuretano, y que contiene un número n de grupo(s) NH₂ y OH, en el que n es un número entero mayor o igual que 2.
11. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, 8 a 10, en el que la reacción se realiza a una temperatura de al menos 140 °C usando el catalizador que es como se ha definido en la reivindicación 6.
12. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, 7 a 10, en el que la reacción se realiza a una temperatura de al menos 110 °C usando el catalizador que es como se ha definido en la reivindicación 7.
13. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el al menos un compuesto es una mezcla de al menos dos de los polímeros.
14. Un oligómero preparado de acuerdo con un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

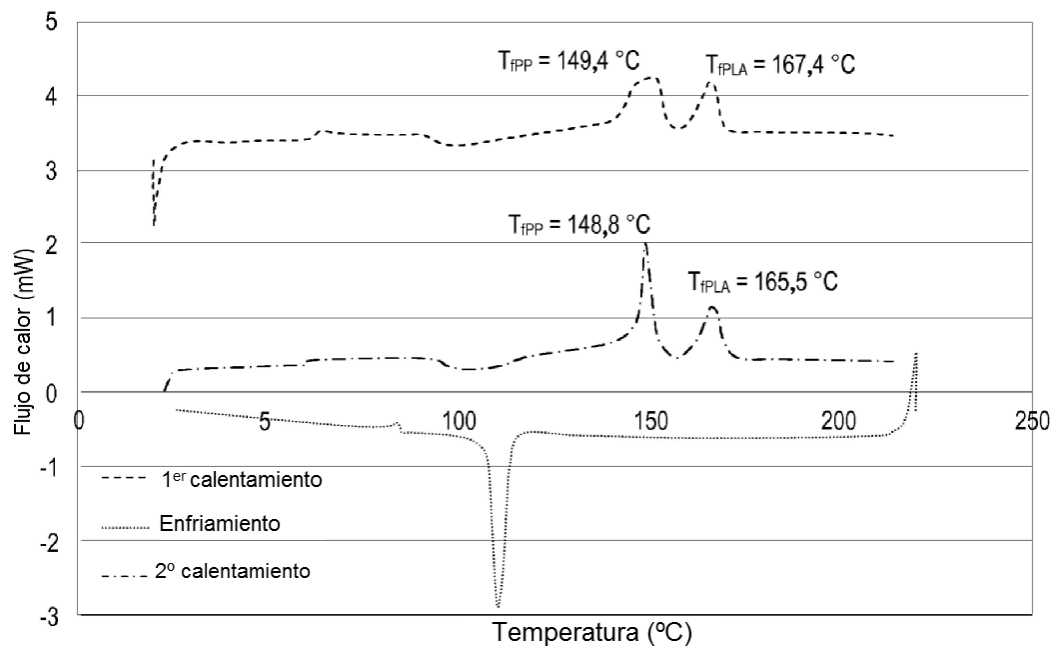


FIG. 1

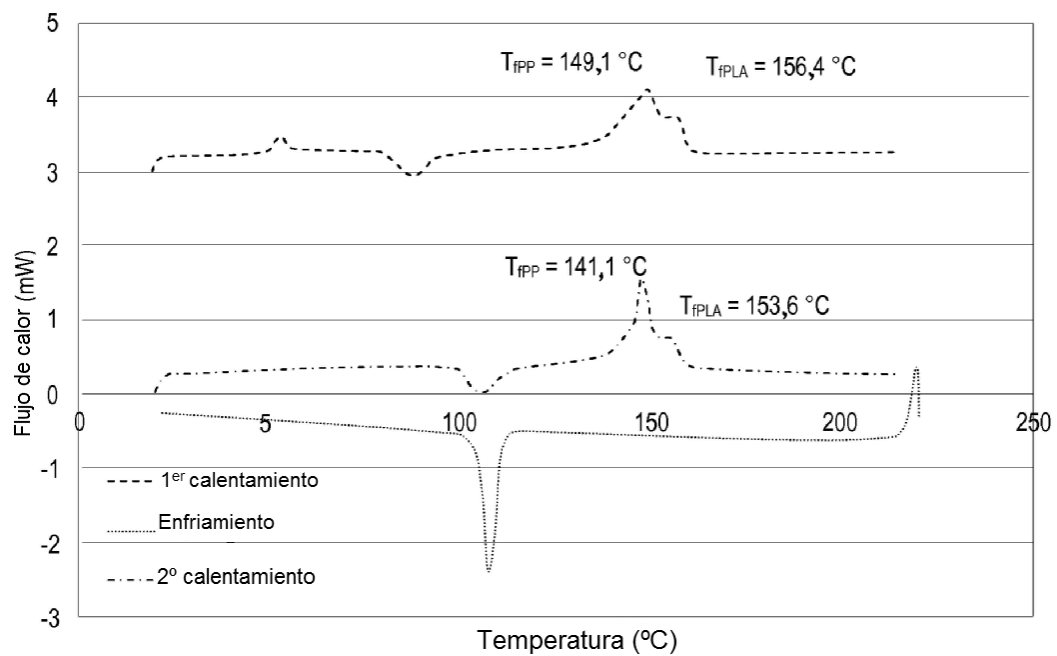


FIG. 2

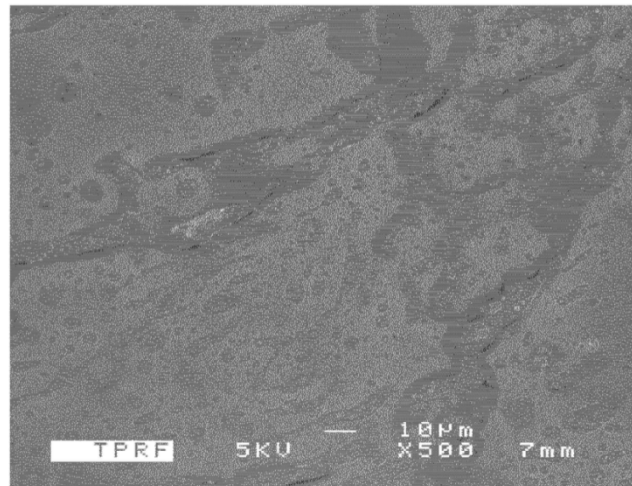


FIG. 3

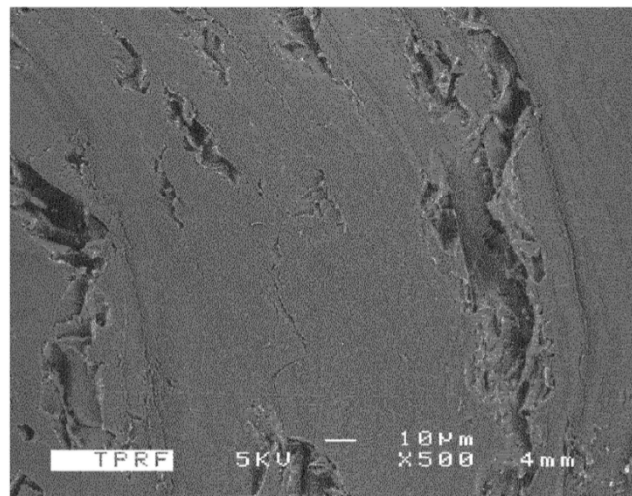


FIG. 4