

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 899**

51 Int. Cl.:

C08G 63/42 (2006.01)

C08G 63/64 (2006.01)

C08G 63/82 (2006.01)

C08G 63/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.05.2014 PCT/GB2014/051511**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.11.2014 WO14184578**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2014 E 14725529 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 2997071**

54 Título: **Método y sistema catalizador para la preparación de polímeros y bloques de copolímeros**

30 Prioridad:

17.05.2013 GB 201308978

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

06.03.2019

73 Titular/es:

**IMPERIAL INNOVATIONS LIMITED (100.0%)
52 Princes Gate South Kensington
London, Greater London SW7 2PG, GB**

72 Inventor/es:

**WILLIAMS, CHARLOTTE KATHERINE;
ROMAIN, CHARLES y
KEMBER, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 702 899 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

Método y sistema catalizador para la preparación de polímeros y bloques de copolímeros

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a métodos para producir copolímeros de bloques, ya sea mediante la adición secuencial de monómeros, o utilizando un método de "un solo recipiente". En particular, la química del sitio activo del catalizador permite la polimerización selectiva de monómeros particulares y el control de la secuencia de bloques en la producción de copolímeros de bloques que comprenden bloques de policarbonato y bloques de poliéster, utilizando un solo sistema catalítico. Es posible cambiar entre la formación de un poliéster y un policarbonato controlando el extremo de la cadena de polímero en crecimiento y seleccionando la identidad y la cantidad de los monómeros utilizados. Los métodos descritos permiten la preparación de copolímeros de dibloques, así como secuencias de bloques más complejas, que incluyen copolímeros de bloques de tipo ABA y ABC. La invención también se refiere a nuevos métodos para producir poliésteres mediante la formación de anillos de lactidas y/o lactonas y mediante la copolimerización de anhídridos y epóxidos.

Antecedentes

Los copolímeros de bloque son polímeros que tienen dos o más unidades poliméricas distintas, o "bloques". Tales polímeros son útiles en una variedad de aplicaciones diferentes, y se prefiere particularmente poder producir copolímeros de bloques que tengan bloques de poliéster y policarbonato.

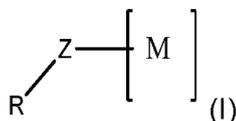
Los copolímeros de bloque pueden producirse de una variedad de formas diferentes. Por ejemplo, los bloques individuales pueden prepararse por separado y luego unirse. Alternativamente, se puede agregar un primer bloque, que comprende una porción iniciadora (también conocida como "macroiniciador") a una mezcla de uno o más monómeros, y el segundo bloque se hace crecer desde el final del bloque preformado. Sin embargo, tales métodos requieren la formación y purificación de los primeros bloques antes de la formación de un segundo bloque, y generalmente implican el uso de diferentes sistemas catalíticos para producir cada bloque. Por lo tanto, estos métodos pueden ser costosos y difíciles de usar.

El documento US 4.565.845 describe un proceso para producir poliéster y copolímeros de bloque del mismo. El documento US 4.665.134 describe un proceso para producir copolímeros de bloques. El documento US 2012/0172566 describe catalizadores de complejos de cianuro metálico, métodos para su preparación y aplicaciones de los mismos.

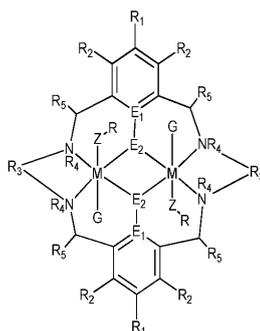
Los inventores han encontrado sorprendentemente que es posible producir copolímeros de bloque que comprenden dos o más bloques, usando un solo sistema catalítico, ya sea mediante la posterior adición de monómero, o por un método de "un solo recipiente" en el que todos los monómeros están presentes en la mezcla de reacción al comienzo de la reacción.

Resumen de la invención

En un primer aspecto, la presente invención proporciona un método para preparar un copolímero de bloques, utilizando un solo sistema catalítico, en el que el sistema catalítico único comprende un catalizador de fórmula (I):



en donde el catalizador de fórmula (I) es un catalizador que tiene la siguiente estructura:



en donde

5 R_1 y R_2 son independientemente hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, una amina, un grupo éter, un grupo silil éter, un grupo tioéter, un grupo sulfóxido, un grupo sulfinato, o un grupo acetiluro o un alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalicíclico opcionalmente sustituidos;

10 R_3 es alquileo, alquenileno, alquinileno, heteroalquileo, heteroalquenileno, heteroalquinileno, arileno, heteroarileno o cicloalquileo opcionalmente sustituido, en donde alquileo, alquenileno, alquinileno, heteroalquileo, heteroalquenileno y el heteroalquinileno puede estar opcionalmente interrumpido por arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalicíclico;

R_4 es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos;

15 R_5 es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos;

E_1 es C, E_2 es O, S o NH o E_1 es N y E_2 es O;

20 Z está ausente o se selecciona de -E-, -E-X(E)-, o -E-X(E)E-;

X es C o S;

25 Cada E se selecciona independientemente de O, S o NR^Z , en donde R^Z es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilarilo o alquilheteroarilo opcionalmente sustituidos;

R es hidrógeno, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilarilo, alquilheteroarilo, sililo o un polímero opcionalmente sustituidos; y cuando Z está ausente, R puede seleccionarse adicionalmente de haluro, fosfinato, azida o nitro;

30 cada G está independientemente ausente o es un ligando donante neutro o aniónico que es una base de Lewis;

35 M es Zn(II), Cr(II), Co(II), Mn(II), Mg(II), Fe(II), Ti(II), Cr(III)-Z-R, Co(III)-Z-R, Mn(III)-Z-R, Fe(III)-Z-R, Ca(II), Ge(II), Al(III)-Z-R, Ti(III)-Z-R, V(III)-Z-R, Ge(IV)-(-Z-R)₂ o Ti(IV)-(-Z-R)₂;

el método comprende los pasos de:

40 a) formar un primer bloque polimerizando un primer monómero o combinación de monómeros seleccionados de los grupos (i) a (iii):

- Grupo (i): una lactida y/o una lactona,
- Grupo (ii): un epóxido y un anhídrido, o
- Grupo (iii): un epóxido y dióxido de carbono,

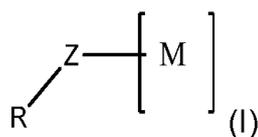
45 b) contactando opcionalmente el catalizador de fórmula (I) con un compuesto [Y] que es capaz de convertir el grupo -Z-R, en el que Z está ausente o un grupo seleccionado de -E-X(E)- o -E-X(E)E-, a un grupo -Z-R en el que Z es -E-;

50 c) formar un segundo bloque mediante la polimerización de un segundo monómero o combinación de monómeros seleccionados de un grupo diferente (i) a (iii) al seleccionado para el primer monómero o combinación de monómeros:

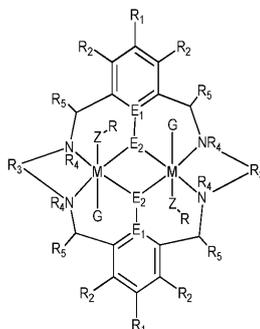
- Grupo (i): una lactida y/o un lactona,
- Grupo (ii): un epóxido y un anhídrido, o
- 55 Grupo (iii): un epóxido y dióxido de carbono,

60 en donde cuando el primer monómero o combinación de monómeros es del Grupo (i), Z es -E-; y en donde cuando el primer monómero o combinación de monómeros es del Grupo (ii) o el Grupo (iii), y el segundo monómero o combinación de monómeros es del Grupo (i), el paso b) se realiza después del paso a).

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un método para producir un copolímero de bloque, teniendo dicho copolímero de bloque un primer y un segundo bloque, usando un solo sistema catalítico, en el que el sistema catalítico único comprende un catalizador de fórmula (I):



en donde el catalizador de fórmula (I) es un catalizador que tiene la siguiente estructura:



5

en donde

10 R_1 y R_2 son independientemente hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, una amina, un grupo éter, un grupo silil éter, un grupo tioéter, un grupo sulfóxido, un grupo sulfinato, o un grupo acetiluro o un alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalicíclico opcionalmente sustituidos;

15 R_3 es alquileno, alquenileno, alquinileno, heteroalquileno, heteroalquenileno, heteroalquinileno, arileno, heteroarileno o cicloalquileno opcionalmente sustituido, en donde alquileno, alquenileno, alquinileno, heteroalquileno, heteroalquenileno y el heteroalquinileno puede estar opcionalmente interrumpido por arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalicíclico;

20 R_4 es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos;

R_5 es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos;

25 E_1 es C, E_2 es O, S o NH o E_1 es N y E_2 es O;

Z está ausente o se selecciona de -E-, -E-X(E)-, o -E-X(E)E-;

X es C o S;

30 Cada E se selecciona independientemente de O, S o NRZ, en donde RZ es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilarilo o alquilheteroarilo opcionalmente sustituidos;

35 R es hidrógeno, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilarilo, alquilheteroarilo, sililo o un polímero opcionalmente sustituidos; y cuando Z está ausente, R puede seleccionarse adicionalmente de haluro, fosfinato, azida o nitro;

cada G está independientemente ausente o es un ligando donante neutro o aniónico que es una base de Lewis;

40 M es Zn (II), Cr (II), Co (II), Mn (II), Mg (II), Fe (II), Ti (II), Cr (III)-Z-R, Co (III)-Z-R, Mn (III)-Z-R, Fe (III)-Z-R, Ca (II), Ge (II), Al (III)-Z-R, Ti (III)-Z-R, V (III)-Z-R, Ge (IV)-(-Z-R)₂ o Ti(IV)-(-Z-R)₂;

el método comprende los pasos de:

45 a) proporcionar una mezcla que comprende:

I. un epóxido;

II. un primer monómero o combinación de monómeros seleccionados de un grupo (i) a (iii):

50 Monómero (i): una lactida y/o una lactona,
Monómero (ii): un anhídrido, o

Monómero (iii): dióxido de carbono, y

III. un segundo monómero o combinación de monómeros seleccionados de un grupo diferente (i) a (iii) a aquel seleccionado para el primer monómero o combinación de monómeros:

Monómero (i): una lactida y/o una lactona,

Monómero (ii): un anhídrido, o

monómero (iii): dióxido de carbono; y

b) poner en contacto la mezcla con el sistema catalítico único;

en donde la velocidad de inserción del primer monómero o combinación de monómeros en el enlace entre el complejo metálico [M] y el ligando -Z-R es más rápida que la velocidad de inserción del segundo monómero o combinación de monómeros en el enlace entre el complejo metálico [M] y el ligando -Z-R;

en donde cuando el primer monómero o combinación de monómeros es del Grupo (i), o bien -Z-R es -E-R, o la mezcla comprende un compuesto [Y]; y

en donde cuando el segundo monómero o combinación de monómeros es del Grupo (i), la mezcla comprende un compuesto [Y].

En un aspecto adicional de la invención, se proporciona un polímero que puede obtenerse a partir del método de acuerdo con el primer o segundo aspecto de la invención.

Definiciones

Para los fines de la presente invención, un grupo alifático es una porción hidrocarburo que puede ser de cadena lineal o ramificada y puede estar completamente saturado, o contener una o más unidades de insaturación, pero que no es aromático. El término "insaturado" significa una porción que tiene uno o más enlaces dobles y/o triples. El término "alifático" pretende por lo tanto abarcar grupos alquilo, alqueno y alquino, y combinaciones de los mismos. Un grupo alifático es preferiblemente un grupo alifático C₁₋₂₀, que es un grupo alifático con 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 átomos de carbono. Preferiblemente, un grupo alifático es un alifático C₁₋₁₅, más preferiblemente un alifático C₁₋₁₂, más preferiblemente un alifático C₁₋₁₀, incluso más preferiblemente un alifático C₁₋₈, tal como un grupo alifático C₁₋₆.

El grupo alquilo es preferiblemente un "grupo alquilo C₁₋₂₀", que es un grupo alquilo que es una cadena lineal o ramificada con 1 a 20 carbonos. Por lo tanto, el grupo alquilo tiene 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 átomos de carbono. Preferiblemente, un grupo alquilo es un alquilo C₁₋₁₅, preferiblemente un alquilo C₁₋₁₂, más preferiblemente un alquilo C₁₋₁₀, incluso más preferiblemente un alquilo C₁₋₈, aún más preferiblemente un grupo alquilo C₁₋₆. En ciertas realizaciones, un grupo alquilo es un "grupo alquilo C₁₋₆", que es un grupo alquilo que es una cadena lineal o ramificada con 1 a 6 carbonos. Por lo tanto, el grupo alquilo tiene 1, 2, 3, 4, 5 o 6 átomos de carbono. Específicamente, los ejemplos de "grupo alquilo C₁₋₂₀" incluyen grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo iso-propilo, grupo n-butilo, grupo iso-butilo, grupo sec-butilo, grupo terc-butilo, grupo n-pentilo, grupo n-hexilo, grupo n-heptilo, grupo n-octilo, grupo n-nonilo, grupo n-decilo, grupo n-undecilo, grupo n-dodecilo, grupo n-tridecilo, grupo n-tetradecilo, grupo n-pentadecilo, grupo n-hexadecilo, grupo n-heptadecilo, grupo n-octadecilo, grupo n-nonadecilo, grupo n-eicosilo, grupo 1,1-dimetilpropilo, grupo 1,2-dimetilpropilo, grupo 2,2-dimetilpropilo, grupo 1-etilpropilo, grupo n-hexilo, grupo 1-etil-2-metilpropilo, grupo 1,1,2-trimetilpropilo, grupo 1-etilbutilo, grupo 1-metilbutilo, grupo 2-metilbutilo, grupo 1,1-dimetilbutilo, grupo 1,2-dimetilbutilo, grupo 2,2-dimetilbutilo, grupo 1,3-dimetilbutilo, grupo 2,3-dimetilbutilo, grupo 2-etilbutilo, grupo 2-metilpentilo, grupo 3-metilpentilo y similares. Los grupos alqueno y alquino son preferiblemente "alqueno C₂₋₂₀" y "alquino C₂₋₂₀" respectivamente, es decir, un grupo alqueno o alquino que es una cadena lineal o cadena ramificada con 2 a 20 carbonos. El grupo alqueno o alquino por lo tanto tiene 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 átomos de carbono. Preferiblemente, un grupo alqueno o un grupo alquino es "alqueno C₂₋₁₅" y "alquino C₂₋₁₅", más preferiblemente "alqueno C₂₋₁₂" y "alquino C₂₋₁₂", incluso más preferiblemente "alqueno C₂₋₁₀" y "alquino C₂₋₁₀", incluso más preferiblemente "alqueno C₂₋₈" y "alquino C₂₋₈", lo más preferiblemente grupos de "alqueno C₂₋₆" y "alquino C₂₋₆" respectivamente.

Un grupo heteroalifático es un grupo alifático como se describe anteriormente, que adicionalmente contiene uno o más heteroátomos. Por lo tanto, los grupos heteroalifáticos contienen preferiblemente de 2 a 21 átomos, preferiblemente de 2 a 16 átomos, más preferiblemente de 2 a 13 átomos, más preferiblemente de 2 a 11 átomos, más preferiblemente de 2 a 9 átomos, incluso más preferiblemente de 2 a 7 átomos, en donde al menos un átomo es un átomo de carbono. Los heteroátomos particularmente preferidos se seleccionan de O, S, N, P y Si. Cuando los grupos heteroalifáticos tienen dos o más heteroátomos, los heteroátomos pueden ser iguales o diferentes.

Un grupo alicíclico es un sistema de anillo monocíclico o policíclico alifático cíclico saturado o parcialmente insaturado (incluyendo fusionado, puente y espiro fusionado) que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, que es un grupo alicíclico con 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 átomos de carbono. Preferiblemente,

un grupo alicíclico tiene de 3 a 15, más preferiblemente de 3 a 12, incluso más preferiblemente de 3 a 10, incluso más preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono. El término "alicíclico" abarca grupos cicloalquilo, cicloalquenilo y cicloalquinilo. Se apreciará que el grupo alicíclico puede comprender un anillo alicíclico que lleva uno o más sustituyentes alquilo con o sin enlace, tales como -CH₂-ciclohexilo.

Los grupos cicloalquilo, cicloalquenilo y cicloalquinilo tienen de 3 a 20 átomos de carbono. Los grupos cicloalquilo, cicloalquenilo y cicloalquinilo tienen, por lo tanto, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 átomos de carbono. Los grupos cicloalquilo, cicloalquenilo y cicloalquinilo tienen preferiblemente de 3 a 15, más preferiblemente de 3 a 12, incluso más preferiblemente de 3 a 10, incluso aún más preferiblemente de 3 a 8 átomos de carbono. Cuando un grupo alicíclico tiene de 3 a 8 átomos de carbono, esto significa que el grupo alicíclico tiene 3, 4, 5, 6, 7 u 8 átomos de carbono. Específicamente, los ejemplos del grupo cicloalquilo C₃₋₂₀ incluyen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, adamantilo y ciclooctilo.

Un grupo heteroalicíclico es un grupo alicíclico como se definió anteriormente que tiene, además de átomos de carbono, uno o más heteroátomos en el anillo, que se seleccionan preferiblemente de O, S, N, P y Si. Los grupos heteroalicíclicos contienen preferiblemente de uno a cuatro heteroátomos, que pueden ser iguales o diferentes. Los grupos heterocíclicos contienen preferiblemente de 4 a 20 átomos, más preferiblemente de 4 a 14 átomos, incluso más preferiblemente de 4 a 12 átomos.

Un grupo arilo es un sistema de anillo monocíclico o policíclico que tiene de 5 a 20 átomos de carbono. Un grupo arilo es preferiblemente un "grupo arilo C₆₋₁₂" y es un grupo arilo constituido por 6, 7, 8, 9, 10, 11 o 12 átomos de carbono e incluye grupos de anillo condensado tales como grupo de anillo monocíclico o grupo de anillo bicíclico. y similares. Específicamente, los ejemplos de "grupo arilo C₆₋₁₀" incluyen grupo fenilo, grupo bifenilo, grupo indenilo, grupo naftilo o grupo azuleno y similares. Cabe señalar que los anillos condensados, tales como indano y tetrahidro naftaleno, también se incluyen en el grupo arilo.

Un grupo heteroarilo es un grupo arilo que tiene, además de átomos de carbono, de uno a cuatro heteroátomos en el anillo que se seleccionan preferiblemente de O, S, N, P y Si. Un grupo heteroarilo tiene preferiblemente de 5 a 20, más preferiblemente de 5 a 14 átomos en el anillo. Específicamente, los ejemplos de un grupo heteroarilo incluyen piridina, imidazol, N-metilimidazol y 4-dimetilaminopiridina.

Los ejemplos de grupos alicíclicos, heteroalicíclicos, arilo y heteroarilo incluyen, pero no se limitan a, ciclohexilo, fenilo, acridina, benzimidazol, benzofurano, benzotiofeno, benzoxazol, benzotiazol, carbazol, cinolina, dioxina, dioxano, dioxolano, ditiano, ditiagina, ditiazol, ditiolano, furano, imidazol, imidazolina, imidazolidina, indol, indolina, indolizina, indazol, isoindol, isoquinolina, isoxazol, isotiazol, morfolina, naftiridina, oxazol, oxadiazol, oxatiazol, oxatiazolidina, oxazina, oxadiazina, fenazina, fenotiazina, fenoxazina, ftalazina, piperazina, piperidina, pteridina, purina, pirano, pirazina, pirazol, pirazolina, pirazolidina, piridazina, piridina, pirimidina, pirrol, pirrolidona, pirrolina, quinolina, quinoxalina, quinazolina, quinolizina, tetrahydrofurano, tetrazina, tetrazol, tiofeno, tiadiazina, tiadiazol, tiatriazol, tiazina, tiazol, tiomorfolina, tianaftaleno, tiopirano, triazina, triazol y tritiano.

El término "haluro" o "halógeno" se usa de manera intercambiable y, como se usa en este documento, significa un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo, un átomo de yodo y similares, preferiblemente un átomo de flúor, un átomo de bromo o un átomo de cloro, y más preferiblemente un átomo de flúor o un átomo de bromo.

Un grupo haloalquilo es preferiblemente un "grupo haloalquilo C₁₋₂₀", más preferiblemente un "grupo haloalquilo C₁₋₁₅", más preferiblemente un "grupo haloalquilo C₁₋₁₂", más preferiblemente un "grupo haloalquilo C₁₋₁₀", incluso más preferiblemente un "grupo haloalquilo C₁₋₈", aún más preferiblemente un grupo "haloalquilo C₁₋₆ grupo" y es un alquilo C₁₋₂₀, un alquilo C₁₋₁₅, un alquilo C₁₋₁₂, un alquilo C₁₋₁₀, un alquilo C₁₋₈, o un grupo alquilo C₁₋₆, respectivamente, como se describe anteriormente sustituido con al menos un átomo de halógeno, preferiblemente 1, 2 o 3 átomos de halógeno. Específicamente, los ejemplos de "grupo haloalquilo C₁₋₂₀" incluyen grupo fluorometilo, grupo difluorometilo, grupo trifluorometilo, grupo fluoroetilo, grupo difluoroetilo, grupo trifluoroetilo, grupo clorometilo, grupo bromometilo, grupo yodometilo y similares.

Un grupo alcoxi es preferiblemente un "grupo alcoxi C₁₋₂₀", más preferiblemente un "grupo alcoxi C₁₋₁₅", más preferiblemente un "grupo alcoxi C₁₋₁₂", más preferiblemente un "grupo alcoxi C₁₋₁₀", incluso más preferiblemente un "grupo alcoxi C₁₋₈", aún más preferiblemente un "grupo alcoxi C₁₋₆" y es un grupo oxi que está unido al grupo alquilo C₁₋₂₀ previamente definido, alquilo C₁₋₁₅, alquilo C₁₋₁₂, alquilo C₁₋₁₀, alquilo C₁₋₈ o un grupo alquilo C₁₋₆ respectivamente. Específicamente, los ejemplos de "grupo alcoxi C₁₋₂₀" incluyen grupo metoxi, grupo etoxi, grupo n-propoxi, grupo iso-propoxi, grupo n-butoxi, grupo iso-butoxi, grupo sec-butoxi, grupo terc-butoxi, grupo n-pentiloxi, grupo iso-pentiloxi, grupo sec-pentiloxi, grupo n-hexiloxi, grupo iso-hexiloxi, grupo n-hexiloxi, grupo n-heptiloxi, grupo n-octiloxi, grupo n-noniloxi, grupo n-deciloxi, grupo n-undeciloxi, grupo n-dodeciloxi, grupo n-trideciloxi, grupo n-tetradeciloxi, grupo n-pentadeciloxi, grupo n-hexadeciloxi, grupo n-heptadeciloxi, grupo n-octadeciloxi, grupo n-nonadeciloxi, grupo n-icosiloxi, grupo 1,1-dimetilpropoxi, grupo 1,2-dimetilpropoxi, grupo 2,2-dimetilpropoxi, grupo 2-metilbutoxi, grupo 1-etil-2-metilpropoxi, grupo 1,1,2-trimetilpropoxi, grupo 1,1-dimetilbutoxi, grupo 1,2-dimetilbutoxi, grupo 2,2-dimetilbutoxi, grupo 2,3-dimetilbutoxi, grupo 1,3-dimetilbutoxi, grupo 2-etilbutoxi, grupo 2-metilpentiloxi, grupo 3-metilpentiloxi y similares.

- 5 Un grupo tioalquilo es preferiblemente un "grupo tioalquilo C₁₋₂₀", más preferiblemente un "grupo tioalquilo C₁₋₁₅", más preferiblemente un "grupo tioalquilo C₁₋₁₂", más preferiblemente un "grupo tioalquilo C₁₋₁₀", incluso más preferiblemente un "grupo tioalquilo C₁₋₈", aún más preferiblemente un "grupo tioalquilo C₁₋₆" y es un grupo tio (-S-) que está unido al grupo alquilo C₁₋₂₀ previamente definido, alquilo C₁₋₁₅, alquilo C₁₋₁₂, alquilo C₁₋₁₀, alquilo C₁₋₈ o grupo alquilo C₁₋₆ respectivamente.
- 10 Un grupo alquilarilo puede comprender cualquiera de los grupos alquilo o arilo discutidos anteriormente. Preferiblemente, el grupo alquilarilo es un "grupo arilo-C₆₋₁₂-alquilo-C₁₋₂₀", más preferiblemente un "grupo arilo-C₆₋₁₂-alquilo-C₁₋₁₆", incluso más preferiblemente un "grupo arilo-C₆₋₁₂-arilo-C₁₋₆" y es un grupo arilo como se define anteriormente unido en cualquier posición a un grupo alquilo como se define anteriormente. El punto de unión del grupo alquilarilo a una molécula puede ser a través de la porción alquilo y, por lo tanto, preferiblemente, el grupo alquilarilo es -CH₂-Ph o -CH₂CH₂-Ph. Un grupo alquilarilo también puede denominarse "aralquilo".
- 15 Un grupo alquilheteroarilo puede comprender cualquiera de los grupos alquilo o heteroarilo descritos anteriormente. Preferiblemente, el grupo alquilheteroarilo es un "grupo heteroarilo alquilo C₁₋₂₀", más preferiblemente un "grupo heteroarilo alquilo C₁₋₁₆", incluso más preferiblemente un "grupo heteroarilo alquilo C₁₋₆" y es un grupo heteroarilo como se define anteriormente unido en cualquier posición a un grupo alquilo como se define anteriormente. El punto de unión del grupo alquilheteroarilo a una molécula puede ser a través de la porción alquilo. Un grupo alquilheteroarilo también puede denominarse "heteroaralquilo".
- 20 Un grupo éter es preferiblemente un grupo OR₆ en el que R₆ puede ser un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo como se definió anteriormente. En ciertas realizaciones, R₆ puede ser un alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferiblemente, R₆ es un grupo alquilo seleccionado de metilo, etilo o propilo. Un grupo tioéter es preferiblemente un grupo SR₆ en el que R₆ es como se define anteriormente.
- 25 Un grupo sililo es preferiblemente un grupo -Si (R₇)₃, en el que cada R₇ puede ser independientemente un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo como se definió anteriormente. En ciertas realizaciones, cada R₇ es independientemente un alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferiblemente, cada R₇ es un grupo alquilo seleccionado de metilo, etilo o propilo.
- 30 Un grupo de éter de sililo es preferiblemente un grupo OSi(R₈)₃ en el que cada R₈ puede ser independientemente un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo como se definió anteriormente. En ciertas realizaciones, cada R₈ puede ser independientemente un alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferiblemente, cada R₈ es un grupo alquilo seleccionado de metilo, etilo o propilo.
- 35 Un grupo nitrilo es un grupo CN.
- Un grupo azida es un grupo -N₃.
- 40 Un grupo imina es un grupo -CRNR, preferiblemente un grupo -CHNR₉ en donde R₉ es un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo como se definió anteriormente. En ciertas realizaciones, R₉ es alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferiblemente, R₉ es un grupo alquilo seleccionado de metilo, etilo o propilo.
- 45 Un grupo acetiluro contiene un triple enlace -C≡C-R₁₀, preferiblemente en el que R₁₀ puede ser un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo como se definió anteriormente. Para los fines de la invención, cuando R₁₀ es alquilo, el triple enlace puede estar presente en cualquier posición a lo largo de la cadena de alquilo. En ciertas realizaciones, R₁₀ es alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferiblemente, R₁₀ es metilo, etilo, propilo o fenilo.
- 50 Un grupo amino es preferiblemente -NH₂,-NHR₁₁ o -N(R₁₁)₂ en donde R₁₁ puede ser un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, sililalquilo, arilo o heteroarilo como se definió anteriormente. Se apreciará que cuando el grupo amino es N(R₁₁)₂, cada grupo R₁₁ puede seleccionarse independientemente de un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, sililalquilo, heteroarilo o un grupo arilo como se definió anteriormente. En ciertas realizaciones, cada R₁₁ es independientemente un alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferiblemente, R₁₁ es metilo, etilo, propilo, SiMe₃ o fenilo. Cuando W del agente de transferencia de cadena es amina, la amina es preferiblemente NH₂ o NHR₁₁.
- 55 Un grupo alquilamino puede ser un grupo -NHR₁₁ o -N (R₁₁)₂ como se define anteriormente.
- 60 Un grupo amido es preferiblemente -NR₁₂C(O)- o -C(O)-NR₁₂- en donde R₁₂ puede ser hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo como se definió anteriormente. En ciertas realizaciones, R₁₂ es alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferiblemente, R₁₂ es hidrógeno, metilo, etilo, propilo o fenilo.

Un grupo éster es preferiblemente $-\text{OC}(\text{O})\text{R}_{13}$ - o $-\text{C}(\text{O})\text{OR}_{13}$ - en donde R_{13} puede ser hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo como se definió anteriormente. En ciertas realizaciones, R_{13} es alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferiblemente, R_{13} es hidrógeno, metilo, etilo, propilo o fenilo.

5 Un sulfóxido es preferiblemente $-\text{SOR}_{14}$, un grupo sulfonato es preferiblemente $-\text{OS}(\text{O})_2\text{R}_{14}$, un grupo sulfinato es preferiblemente $-\text{S}(\text{O})\text{O}-\text{R}_{14}$, en donde R_{14} puede ser hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o un grupo heteroarilo como se definió anteriormente. En ciertas realizaciones, R_{14} es alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferiblemente, R_{14} es hidrógeno, metilo, etilo, propilo o fenilo.

10 Un grupo carboxilato es preferiblemente $\text{OC}(\text{O})\text{R}_{15}$, en donde R_{15} puede ser hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo como se definió anteriormente. En ciertas realizaciones, R_{15} es alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferiblemente, R_{15} es hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo (por ejemplo, n-butilo, isobutilo o terc-butilo), fenilo, pentafluorofenilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, trifluorometilo o adamantilo.

20 Una acetamida es preferiblemente $\text{MeC}(\text{O})\text{N}(\text{R}_{16})_2$ en donde R_{16} puede ser hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo como se definió anteriormente. En ciertas realizaciones, R_{16} es alifático, alicíclico o arilo no sustituido. Preferiblemente, R_{16} es hidrógeno, metilo, etilo, propilo o fenilo.

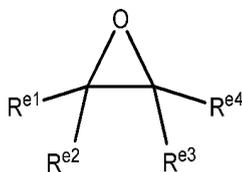
25 Un grupo fosfinato es preferiblemente un grupo $-\text{OP}(\text{O})(\text{R}_{17})_2$ en el que cada R_{17} se selecciona independientemente de hidrógeno, o un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo como se definió anteriormente. En ciertas realizaciones, R_{17} es alifático, alicíclico o arilo, que están opcionalmente sustituidos con alifático, alicíclico, arilo o alcoxi C_{1-6} . Preferiblemente, R_{17} es arilo opcionalmente sustituido o alquilo C_{1-20} , más preferiblemente fenilo opcionalmente sustituido con alcoxi C_{1-6} (preferiblemente metoxi) o alquilo C_{1-20} no sustituido (tal como hexilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, estearilo).

30 Se apreciará que cuando cualquiera de los grupos anteriores esté presente en una base G de Lewis, pueden estar presentes uno o más grupos R^G adicionales, según sea apropiado, para completar la valencia. Por ejemplo, en el contexto de un éter, puede estar presente un grupo R^G adicional para dar R^GOR_6 , en donde R^G es hidrógeno, un grupo alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido como se definió anteriormente. Preferiblemente, R^G es hidrógeno o alifático, alicíclico o arilo.

35 Cualquiera de los grupos alifáticos, heteroalifáticos, alicíclicos, heteroalícíclicos, arilo, heteroarilo, haloalquilo, alcoxi, tioalquilo, alquilarilo, éter, éster, sulfóxido, sulfonato, sulfinato, sulfonato, carbonato, silil éter, imina, acetiluro, amino, alquilamino, fosfinato, fosfato o grupos amido siempre que se mencionen en las definiciones anteriores, pueden estar opcionalmente sustituidos por halógeno, hidroxilo, nitro, carbonato, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, alquilamino, imina, nitrilo, acetiluro, u opcionalmente sustituido con grupos alifáticos, heteroalifáticos, ciclocíclicos, heteroalícíclicos, alicíclicos, heteroalícíclicos, arilo o grupo heteroarilo (por ejemplo, halógeno, hidroxilo, nitro, carbonato, alcoxi, amino, alquilamino, imina, nitrilo o acetiluro opcionalmente sustituido).

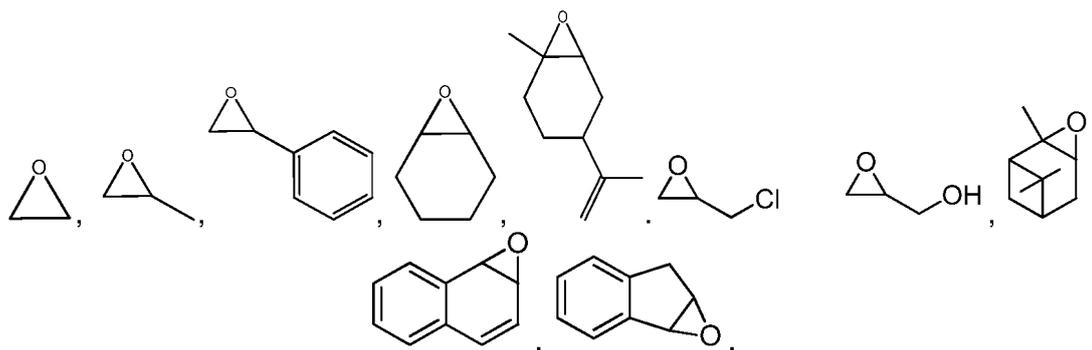
40 Para los fines de todos los aspectos de la presente invención, los sustratos de epóxido, anhídrido, lactida y lactona no están limitados.

45 El término epóxido, por lo tanto, se refiere a cualquier compuesto que comprende una porción de epóxido. En realizaciones preferidas, los epóxidos que son útiles en la presente invención tienen la siguiente fórmula:

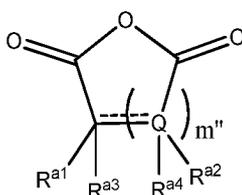


50 en la que cada R^{e1} , R^{e2} , R^{e3} y R^{e4} se seleccionan independientemente entre hidrógeno, halógeno, hidroxilo, nitro, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, alquilamino, imina, nitrilo, acetiluro, carboxilato o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, alquilarilo o alquilheteroarilo opcionalmente sustituidos, o una especie polimérica (por ejemplo, polibis(fenol)A); o dos o más de R^{e1} , R^{e2} , R^{e3} y R^{e4} se pueden tomar juntos para formar un sistema de anillo opcionalmente sustituido de 3 a 12 miembros saturado, parcialmente saturado o insaturado, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos.

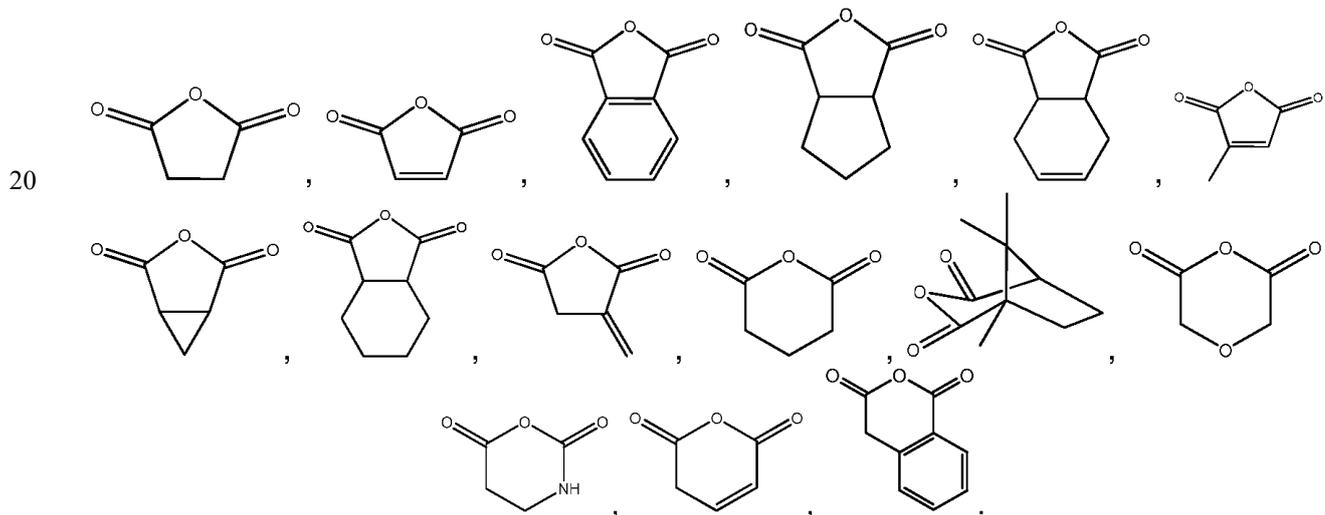
60 Los ejemplos preferidos de epóxidos para los fines de la presente invención incluyen óxido de propileno, óxido de ciclohexeno, óxidos de ciclohexeno sustituidos (tales como óxido de limoneno, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ o 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$), óxidos de alquilenos (tales como óxido de etileno y óxidos de etileno sustituidos), oxiranos sustituidos (tales como epoclorhidrina, 1,2-epoxibutano, éteres de glicidilo), óxido de estireno u óxidos de estireno sustituidos. Por ejemplo, los epóxidos, pueden tener las siguientes estructuras:



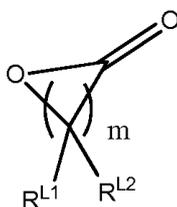
5 El término anhídrido se refiere a cualquier compuesto que comprende una porción anhídrido en un sistema de anillo (es decir, un anhídrido cíclico). En realizaciones preferidas, los anhídridos que son útiles en la presente invención tienen la siguiente fórmula:



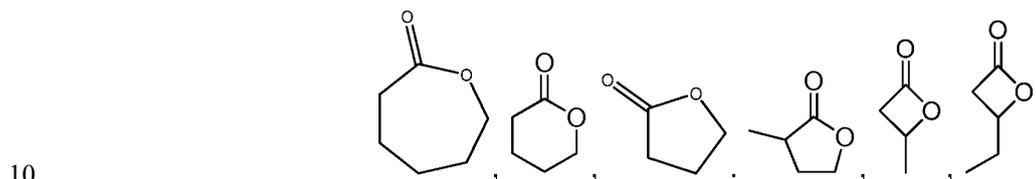
10 en la que m'' es 1, 2, 3, 4, 5 o 6 (preferiblemente 1 o 2), cada R^{a1} , R^{a2} , R^{a3} y R^{a4} es seleccionado independientemente entre hidrógeno, halógeno, hidroxilo, nitro, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, alquilamino, imina, nitrilo, acetiluro, carboxilato o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo, heteroarilo, alquilarilo o alquilheteroarilo opcionalmente sustituido o especies poliméricas (por ejemplo, polibis(fenol)A); o dos o más de R^{e1} , R^{e2} , R^{e3} y R^{e4} se pueden tomar juntos para formar un sistema de anillo saturado, parcialmente saturado o insaturado de 3 a 12 miembros, opcionalmente sustituido, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos, o se pueden
 15 tomar juntos para formar un doble enlace. Cada Q es independientemente C, O, N o S, preferiblemente C, en donde R^{a3} y R^{a4} están presentes o ausentes, y ----- pueden ser = o -, de acuerdo con la valencia de Q. Se apreciará que cuando Q es C, y ----- es =, R^{a3} y R^{a4} (o dos R^{a4} en los átomos de carbono adyacentes) están ausentes. Los anhídridos preferibles se exponen a continuación.



25 El término lactona se refiere a cualquier compuesto cíclico que comprende una porción α -C(O)O en el anillo. En realizaciones preferidas, las lactonas que son útiles en la presente invención tienen la siguiente fórmula:



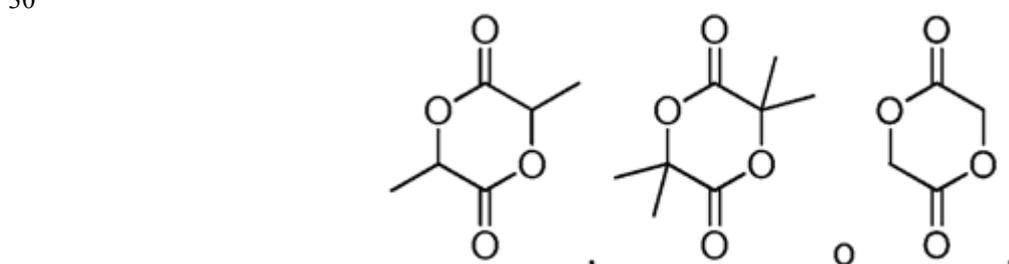
5 en la que m es 1 a 20 (por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20), preferiblemente 2, 4 o 5; y R^{L1} y R^{L2} se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno, hidroxilo, nitro, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, alquilamino, imina, nitrilo, acetiluro, carboxilato o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo, heteroarilo, alquilarilo, o alquilheteroarilo opcionalmente sustituido. Dos o más de R^{L1} y R^{L2} se pueden tomar juntos para formar un sistema de anillo saturado, parcialmente saturado o insaturado de 3 a 12 miembros, opcionalmente sustituido, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos. Cuando m es 2 o más, el R^{L1} y R^{L2} en cada átomo de carbono pueden ser iguales o diferentes. Preferiblemente, R^{L1} y R^{L2} se seleccionan de hidrógeno o alquilo. Preferiblemente, la lactona tiene la siguiente estructura:



El término lactida es un compuesto cíclico que contiene dos grupos éster. En realizaciones preferidas, las lactidas que son útiles en la presente invención tienen la siguiente fórmula:



20 en la que m' es 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10, (preferiblemente 1 o 2, más preferiblemente 1) y R^{L3} y R^{L4} se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno, hidroxilo, nitro, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, alquilamino, imina, nitrilo, acetiluro, carboxilato o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo, heteroalifático, heteroalíclico, arilo, alquilarilo o alquilheteroarilo opcionalmente sustituido. Dos o más de R^{L3} y R^{L4} se pueden tomar juntos para formar un sistema de anillo saturado, parcialmente saturado o insaturado de 3 a 12 miembros, opcionalmente sustituido, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos. Cuando m' es 2 o más, el R^{L3} y R^{L4} en cada átomo de carbono puede ser igual o diferente o uno o más R^{L3} y R^{L4} en átomos de carbono adyacentes pueden estar ausentes, formando así un doble o triple enlace. Se apreciará que aunque el compuesto tiene dos porciones representadas por $(-CR^{L3}R^{L4})_{m'}$, ambos restos serán idénticos. En realizaciones particularmente preferidas, m' es 1, R^{L4} es H, y R^{L3} es H, hidroxilo o un alquilo C_{1-6} , preferiblemente metilo. La estereoquímica de la porción representada por $(-CR^{L3}R^{L4})_{m'}$ puede ser la misma (por ejemplo, RR-lactida o SS-lactida), o diferente (por ejemplo, meso-lactida). La lactida puede ser una mezcla racémica, o puede ser un isómero ópticamente puro. Preferiblemente, la lactida tiene la siguiente fórmula:

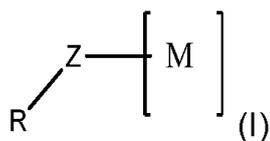


35 El término "lactona y/o lactida" usado en este documento abarca una lactona, una lactida y una combinación de una lactona y una lactida. Preferiblemente, el término "lactona y/o lactida" significa una lactona o una lactida.

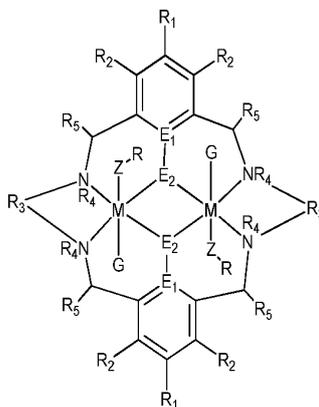
Los sustituyentes opcionales preferidos de los grupos R^{e1} , R^{e2} , R^{e3} , R^{e4} , R^{a1} , R^{a2} , R^{a3} , R^{a4} , R^{L1} , R^{L2} , R^{L3} y R^{L4} incluyen halógeno, nitro, hidroxilo, alifático no sustituido, heteroalifático no sustituido, arilo no sustituido, heteroarilo no sustituido, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, alquilamino, imina, nitrilo, acetiluro y carboxilato.

40 Descripción detallada

En un primer aspecto, la presente invención proporciona un método para preparar un copolímero de bloques, utilizando un solo sistema catalítico, en el que el sistema catalítico único comprende un catalizador de fórmula (I):



en donde el catalizador de fórmula (I) es un catalizador que tiene la siguiente estructura:



5

En donde

10 R_1 y R_2 son independientemente hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, una amina, un grupo éter, un grupo silil éter, un grupo tioéter, un grupo sulfóxido, un grupo sulfinato, o un grupo acetiluro o un alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalicíclico opcionalmente sustituidos;

15 R_3 es alquileo, alquenileno, alquinileno, heteroalquileo, heteroalquenileno, heteroalquinileno, arileno, heteroarileno o cicloalquileo opcionalmente sustituidos, en donde alquileo, alquenileno, alquinileno, heteroalquileo, heteroalquenileno y el heteroalquinileno puede estar opcionalmente interrumpido por arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalicíclico;

20 R_4 es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos;

25 R_5 es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos;

E_1 es C, E_2 es O, S o NH o E_1 es N y E_2 es O;

Z está ausente o se selecciona de -E-, -E-X(E)-, o -E-X(E)E-;

X es C o S;

30 Cada E se selecciona independientemente de O, S o NR^Z , en donde R^Z es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilarilo o alquilheteroarilo opcionalmente sustituidos;

35 R es hidrógeno, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalicíclico, arilo, heteroarilo, alquilarilo, alquilheteroarilo, sililo o un polímero opcionalmente sustituidos; y cuando Z está ausente, R puede seleccionarse adicionalmente de haluro, fosfinato, azida o nitro;

cada G está independientemente ausente o es un ligando donante neutro o aniónico que es una base de Lewis;

40 M es Zn (II), Cr (II), Co (II), Mn (II), Mg (II), Fe (II), Ti (II), Cr (III)-Z-R, Co (III)-Z-R, Mn (III)-Z-R, Fe (III)-Z-R, Ca (II), Ge (II), Al (III)-Z-R, Ti (III)-Z-R, V (III)-Z-R, Ge (IV)-(-Z-R)₂ o Ti(IV)-(-Z-R)₂;

el método comprende los pasos de:

45 d) formar un primer bloque polimerizando un primer monómero o combinación de monómeros seleccionados de los grupos (i) a (iii):

- Grupo (i): una lactida y/o una lactona,
- Grupo (ii): un epóxido y un anhídrido, o

Grupo (iii): un epóxido y dióxido de carbono,

e) contactando opcionalmente el catalizador de fórmula (I) con un compuesto [Y] que es capaz de convertir el grupo -Z-R, en donde Z está ausente o un grupo seleccionado de -E-X(E)- o -EX(E)E-, a un grupo -Z-R en donde Z es -E-;

f) formar un segundo bloque mediante la polimerización de un segundo monómero o combinación de monómeros seleccionados de un grupo diferente (i) a (iii) al seleccionado para el primer monómero o combinación de monómeros:

Grupo (i): una lactida y/o un lactona,
 Grupo (ii): un epóxido y un anhídrido, o
 Grupo (iii): un epóxido y dióxido de carbono,

en donde cuando el primer monómero o combinación de monómeros es del Grupo (i), Z es -E-; y

en donde cuando el primer monómero o combinación de monómeros es del Grupo (ii) o el Grupo (iii), y el segundo monómero o combinación de monómeros es del Grupo (i), el paso b) se realiza después del paso a).

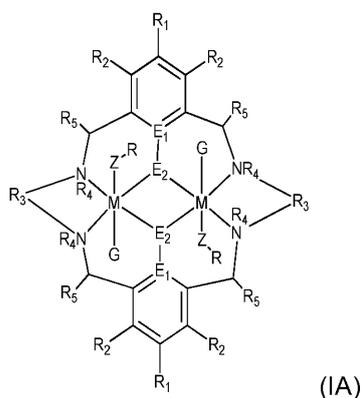
La invención se refiere a catalizadores que comprenden complejos metálicos que comprenden dos o más átomos de metal complejados con uno o más ligandos multidentados que se describen en el documento WO2012/037282.

Los catalizadores que comprenden ligandos de β -diiminato (BDI) voluminosos, por ejemplo (BDI)-ZnO_iPr, se describen en Coates et al, J.A.C.S., (2001), 123, 3229-3238. Un ejemplo adicional de dicho catalizador incluye el sistema catalítico de sal de Co(III)X/onio, como se describe en Lu et al, J.A.C.S., (2012), 134, 17739 - 17745.

Los catalizadores que comprenden dos átomos metálicos complejados con un sistema de ligando multidentado se describen en los documentos WO2009/130470 y WO2013/034750.

Otros ejemplos de sistemas catalíticos conocidos incluyen (BDI)Zn-OAc como se describe en R.C. Jeske, A.M. DiCiccio, G.W. Coates, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 11330-11331, (salen)Cr-Cl como se describe en D.J. Darensbourg, R. R. Poland, C. Escobedo, Macromolecules 2012, 45, 2242-2248, (salen)M-Cl, donde M es Cr, Al, Co o Mn, como se describe en C. Robert, F. De Montigny, C.M. Thomas, Nature Comm. 2011, 2, 586, (salen)-Co-O₂CPH como se describe en M. DiCiccio, G.W. Coates, J. Am. Soc. 2011, 133, 10724-10727, (Tp-porf)Al-Cl como se describe en T. Aida, S. Inoue, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 1358-1364 y T. Aida, K. Sanuki, S. Inoue, Macromolecules 1985, 18, 1049; (sal*) MCl donde M es Al, Cr o Co como se describe en E. Hosseini Nejad, C.G.W. Van Melis, T.J. Vermeer, C.E. Koning, R. Duchateau, Macromolecules, 2012, 45, 1770-1776, (Ph-salen)Cr-Cl como se describe en E. Hosseini Nejad, A. Paoniasari, C.E. Koning, R. Duchateau, Polym. Chem, 2012, 3, 1308.

En realizaciones preferidas del primer aspecto, el catalizador de fórmula (I) es preferiblemente un complejo de fórmula (IA):



en donde

R₁ y R₂ son independientemente hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, y amina, un grupo éter, un grupo silil éter, un grupo tioéter, un grupo sulfóxido, un grupo sulfonato o un grupo acetiluro o un alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalíclico opcionalmente sustituidos;

R₃ es alquileno, alquenileno, alquinileno, heteroalquileno, heteroalquenileno, heteroalquinileno, arileno, heteroarileno o cicloalquileno opcionalmente sustituidos, en donde alquileno, alquenileno, alquinileno,

heteroalquileo, heteroalqueno y heteroalquino pueden ser interrumpidos opcionalmente por arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalíclico;

R_4 es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos;

R_5 es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos;

E_1 es C, E_2 es O, S o NH o E_1 es N y E_2 es O;

Z está ausente, o se selecciona de -E-, -E-X(E)-, o -E-X(E)E-;

X es C o S;

E es -O-, -S-, o NR^Z , en donde es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo, heteroarilo, alquilarilo o alquilheteroarilo opcionalmente sustituidos;

R es hidrógeno, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo, heteroarilo, alquilarilo, alquilheteroarilo, sililo opcionalmente sustituidos o un polímero; y cuando Z está ausente, R puede seleccionarse adicionalmente de haluro, fosfinato, azida y nitro;

cada G está independientemente ausente o es un ligando donante neutro o aniónico que es una base de Lewis; y

M es Zn(II), Cr(II), Co(II), Mn(II), Mg(II), Fe(II), Ti(II), Cr(III)-Z-R, Co(III)-Z-R, Mn(III)-Z-R, Fe(III)-Z-R, Ca(II), Ge(II), Al(III)-Z-R, Ti(III)-Z-R, V(III)-Z-R, Ge(IV)-(-ZR)₂ o Ti(IV)-(-ZR)₂. R_1 y R_2 son independientemente hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, una amina, un grupo éter, un grupo silil éter, un grupo tioéter, un grupo sulfóxido, un grupo sulfinato o un grupo acetiluro u opcionalmente alquilo sustituido, alqueno, alquino, haloalquilo, arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalíclico. R_1 y R_2 pueden ser iguales o diferentes. R_1 y R_2 se seleccionan preferiblemente de manera independiente de hidrógeno, tBu, Me, CF₃, fenilo, F, Cl, Br, I, NMe₂, NEt₂, NO₂, OMe, OSiEt₃, CNMe, CN o CPh, más preferiblemente hidrógeno, OMe, Me, NO₂, halógeno o tBu (por ejemplo, hidrógeno o tBu). En ciertas realizaciones, R_2 es hidrógeno y R_1 es uno cualquiera de los grupos definidos anteriormente, preferiblemente NO₂, halógeno, tBu, OMe o Me, más preferiblemente tBu, OMe o Me.

R_3 es un grupo alquilo, alqueno, alquino, heteroalquilo, heteroalqueno o heteroalquino disustituido que puede estar opcionalmente interrumpido por un grupo arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalíclico, o puede ser un grupo arilo o cicloalquilo disustituido que actúa como un grupo puente entre dos centros de nitrógeno en el catalizador de fórmula (IA). Por lo tanto, cuando R_3 es un grupo alqueno, tal como dimetilpropileno, el grupo R_3 tiene la estructura -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-. Las definiciones de los grupos alquilo, arilo, cicloalquilo, etc. expuestas anteriormente, por lo tanto también se refieren respectivamente a los grupos alqueno, arileno, cicloalqueno, etc. establecidos para R_3 . En ciertas realizaciones, R_3 es alqueno, alqueno, alquino, alquino, heteroalqueno, heteroalqueno, heteroalqueno, arileno, heteroarileno o cicloalqueno opcionalmente sustituidos; en donde alqueno, alqueno, alquino, heteroalqueno, heteroalqueno y heteroalqueno pueden estar opcionalmente interrumpidos por arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalíclico. En realizaciones particularmente preferidas, R_3 es un grupo propileno que está opcionalmente sustituido con grupos alifáticos (preferiblemente alquilo C₁₋₆) o grupos arilo. Preferiblemente, R_3 es etileno, 2,2-dimetilpropileno, propileno, butileno, fenileno, ciclohexileno o bifenileno, más preferiblemente 2,2-dimetilpropileno. Cuando R_3 es ciclohexileno, puede ser la forma racémica, RR o SS.

R_4 es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos. Preferiblemente, R_4 se selecciona independientemente de hidrógeno, o alquilo, alqueno, alquino, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituidos. Las opciones ejemplares para R_4 incluyen H, Me, Et, Bn, iPr, tBu o Ph. Más preferiblemente, R_4 es hidrógeno.

R_5 es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos. Preferiblemente, R_5 se selecciona independientemente de hidrógeno, o alifático o arilo opcionalmente sustituido. Más preferiblemente, R_5 se selecciona de hidrógeno, alquilo o arilo. Los grupos R_5 ejemplares incluyen hidrógeno, metilo, trifluorometilo, etilo y fenilo (preferiblemente hidrógeno, trifluorometilo y metilo). En realizaciones particularmente preferidas, todos los casos de R_5 son hidrógeno.

En ciertas realizaciones, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 están cada uno independientemente opcionalmente sustituidos con halógeno, hidroxilo, nitro, carbonato, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, alquilamino, imina, nitrilo, acetiluro o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo o heteroarilo no sustituidos. Preferiblemente, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y

R₅ están cada uno independientemente opcionalmente sustituidos con halógeno, hidroxilo, nitro, carbonato, alcoxi, ariloxi, imina, nitrilo, acetiluro, alifático no sustituido, alicíclico no sustituido y arilo no sustituido.

En ciertas realizaciones, E₁ es C, E₂ es O, S o NH, y preferiblemente E₂ es O. En otras realizaciones, E₁ es N y E₂ es O. En realizaciones particularmente preferidas, E₁ es C y E₂ es O.

G está presente o ausente. Cuando G no está ausente, es un grupo que puede donar un solo par de electrones (es decir, una base de Lewis). En ciertas realizaciones, G es una base de Lewis que contiene nitrógeno. Cada G puede ser independientemente neutral o cargado negativamente. Si G está cargado negativamente, entonces se requerirán uno o más contraiones positivos para equilibrar el cambio del complejo. Los contraiones positivos adecuados incluyen iones metálicos del grupo 1 (Na⁺, K⁺, etc.), iones metálicos del grupo 2 (Mg²⁺, Ca²⁺, etc.), iones imidazolío, grupos heteroarílicos, heteroalíclicos o heteroalifáticos opcionalmente sustituidos cargados positivamente, (es decir, N(R¹²)₄⁺), iones iminio (es decir, (R¹²)₂C=N(R¹²)₂⁺, como los iones bis(trifenilfosfina)iminio) o iones fosfonio (P(R¹²)₄⁺), en donde cada R¹² se selecciona independientemente de hidrógeno o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo o heteroarilo opcionalmente sustituido. Los contraiones ejemplares incluyen [HB]⁺ en donde B se selecciona de trietilamina, 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno y 7-metil-1,5,7-triazabicyclo [4.4.0] dec-5-eno

G preferiblemente se selecciona independientemente de un grupo heteroalifático opcionalmente sustituido, un grupo heteroalíclico opcionalmente sustituido, un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido, un haluro, hidróxido, hidruro, un carboxilato, un éter, un tioéter, carbeno, una fosfina, un óxido de fosfina, una amina, una acetamida, acetonitrilo, un éster, un sulfóxido, un sulfonato y agua. Más preferiblemente, G se selecciona independientemente de agua, un alcohol, un heteroarilo sustituido o no sustituido (imidazol, metilimidazol, piridina, 4-dimetilaminopiridina, pirrol, pirazol, etc.), un éter (éter dimetílico, éter dietílico, éter cíclico, etc.), un tioéter, carbeno, una fosfina, un óxido de fosfina, un heteroalíclico sustituido o no sustituido (morfolina, piperidina, tetrahydrofurano, tetrahydrotiofeno, etc.), una amina, una alquilamina (trimetilamina, trietilamina, etc.), acetonitrilo, un éster (acetato de etilo, etc.), una acetamida (dimetilacetamida, etc.), un sulfóxido (dimetilsulfóxido, etc.), un carboxilato, un hidróxido, un hidruro, un haluro, un nitrato, un sulfonato, etc. En algunas realizaciones, uno o ambos casos de G se selecciona independientemente entre heteroarilo opcionalmente sustituido, heteroalifático opcionalmente sustituido, heteroalíclico opcionalmente sustituido, haluro, hidróxido, hidruro, un éter, un tioéter, carbeno, una fosfina, un óxido de fosfina, una amina, una alquilamina, acetonitrilo, un éster, una acetamida, un sulfóxido, un carboxilato, un nitrato o un sulfonato. En ciertas realizaciones, G puede ser un haluro; hidróxido; hidruro; agua; un grupo heteroarilo, heteroalíclico o carboxilato que está opcionalmente sustituido con alquilo, alqueno, alquino, alcoxi, halógeno, hidroxilo, nitro o nitrilo. En realizaciones preferidas, G se selecciona independientemente de haluro; agua; un heteroarilo opcionalmente sustituido con alquilo (por ejemplo, metilo, etilo, etc.), alqueno, alquino, alcoxi (preferiblemente metoxi), halógeno, hidroxilo, nitro o nitrilo. En algunas realizaciones, una o ambas instancias de G están cargadas negativamente (por ejemplo, haluro). En realizaciones adicionales, uno o ambos casos de G son un heteroarilo opcionalmente sustituido. Los grupos G ejemplares incluyen cloruro, bromuro, piridina, metilimidazol (por ejemplo, N-metilimidazol) y dimetilaminopiridina (por ejemplo, 4-metilaminopiridina).

Preferentemente, G está ausente.

Se apreciará que cuando un grupo G está presente, el grupo G puede estar asociado con un solo centro metálico M como se muestra en la fórmula (IA), o el grupo G puede estar asociado con ambos centros metálicos y formar un puente entre los dos centros metálicos.

Preferentemente M es Zn(II), Cr(III), Cr(II), Co(III), Co(II), Mn(III), Mn(II), Mg(II), Fe(II), Fe(III), Ca(II), Ge(II), Ti(II), Al(III), Ti(III), V(III), Ge(IV) o Ti(IV), más preferentemente Zn(II), Cr(III), Co(II), Mn(II), Mg(II), Fe(II) o Fe(III), y lo más preferentemente Zn(II) o Mg(II). Se apreciará que cuando M es Cr(III), Co(III), Mn(III) o Fe(III), el catalizador de fórmula (IA) contendrá un grupo adicional -Z-R coordinado al centro metálico, en donde -R-R es como se define aquí. También se apreciará que cuando M es Ge(IV) o Ti(IV), el catalizador de fórmula (IA) contendrá dos grupos -Z-R adicionales coordinados al centro metálico, en donde -Z-R es como se definió anteriormente. En ciertas realizaciones, cuando M es Ge(IV) o Ti(IV), ambos G pueden estar ausentes.

El experto también apreciará que cada M puede ser el mismo (por ejemplo, ambos M puede ser Mg, Zn, Fe o Co) o que cada M puede ser diferente y puede estar presente en cualquier combinación (por ejemplo, Fe y Zn, Co y Zn, Mg y Fe, Co y Fe, Mg y Co, Cr y Mg, Cr y Zn, Mn y Mg, Mn y Zn, Mn y Fe, Cr y Fe, Cr y Co, Al y Mg, Al y Zn etc). Cuando M es el mismo metal, se apreciará que cada M puede estar en el mismo estado de oxidación (por ejemplo, ambos M pueden ser Co (II), Fe (II) o Fe (III)), o en un estado de oxidación diferente (por ejemplo, una M puede ser Co (II) y la otra M puede ser Co (III), una M puede ser Fe (II) y la otra M puede ser Fe (III), o una M puede ser Cr (II) y la otra M puede ser Cr (III)). -Z- está ausente o se selecciona entre -E-, -E-X (E)- o -E-X (E)-E-.

X es C o S, preferiblemente C.

E es O, S o NR^Z.

Cuando Z es -E-X(E)-, -E-X(E)- es preferiblemente -O-(CO)-, -NR^Z-C(O)-, -OC(=NR^Z)-, -O-C(S)-, -O-S(O)-, -NR^Z-S(O)- o -O-S(=NR^Z)-.

5 Cuando Z es -E-X(E)-E-, -E-X(E)-E- es preferiblemente -O-(CO)-O-, -NR^Z-C(O)-O-, -NR^Z-C(O)-NR^Z-, -O-C(=NR^Z)-O-, -O-C(=NR^Z)-NR^Z-, -O-C(S)-O-, -O-C(O)-NR^Z-, -O-S(O)-O-, -NR^Z-S(O)-O-, -OS(O)-NR^Z-.
 10

Preferiblemente, cada aparición de E es O.

En ciertas realizaciones, cada E es O y X es C.

Cada NR^Z es independientemente H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, alquilarilo o alquilheteroarilo opcionalmente sustituidos. Preferiblemente, NR^Z es hidrógeno o alquilo C₁₋₆.

15 R es hidrógeno, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, alquilarilo, alquilheteroarilo o sililo opcionalmente sustituidos. Preferiblemente, R es un alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, alquilarilo, cicloalquilo, cicloalquenilo, cicloalquinilo, heteroarilo, cicloheteroalquilo, alquilheteroarilo o sililo opcionalmente sustituidos. Más preferiblemente, R es alquilo C₁₋₁₂, cicloalquilo o arilo (por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, terc-butilo, fenilo, ciclohexilo, etc.).

20 Cuando -Z- está ausente, además de los grupos anteriores, R también puede ser un haluro, fosfinato, azida o nitrato.

Preferiblemente, R puede estar sustituido con halógeno, hidroxilo, nitro, arilo no sustituido, alquilo no sustituido, alquenilo no sustituido, alcoxi no sustituido y ariloxi no sustituido. Por ejemplo, R puede ser un grupo alquilo sustituido con halógeno, por ejemplo, R puede ser CF₃.

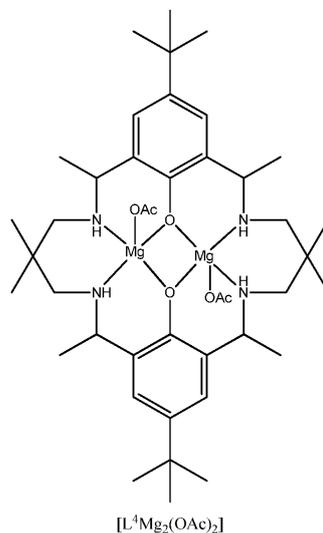
25 También se apreciará que R puede ser una cadena de polímero. Por ejemplo, R puede ser un policarbonato o un poliéster.

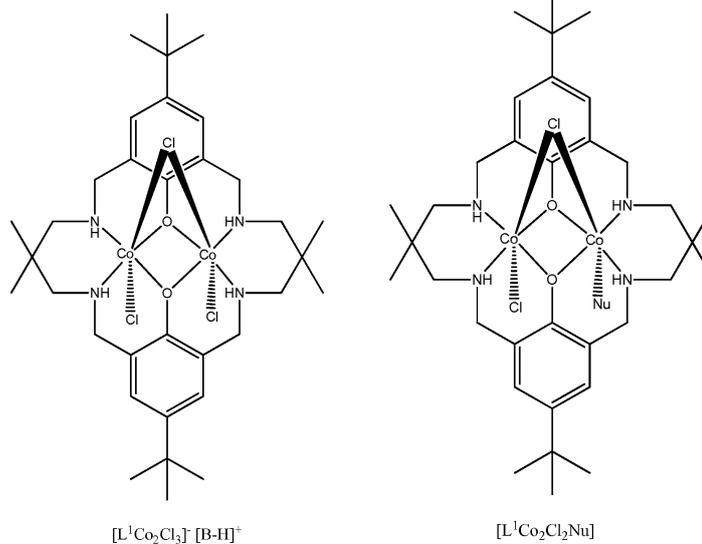
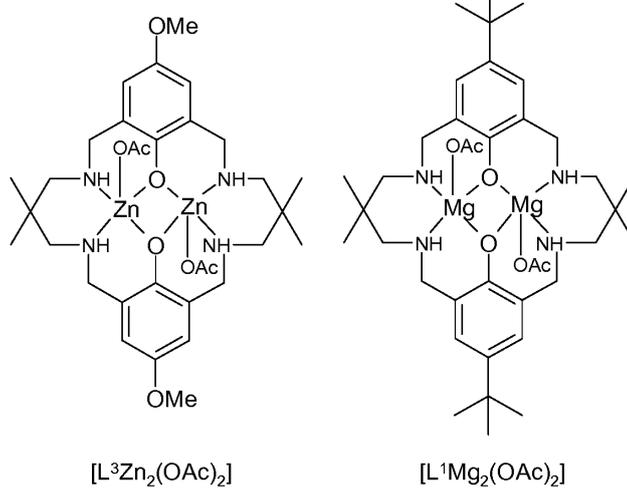
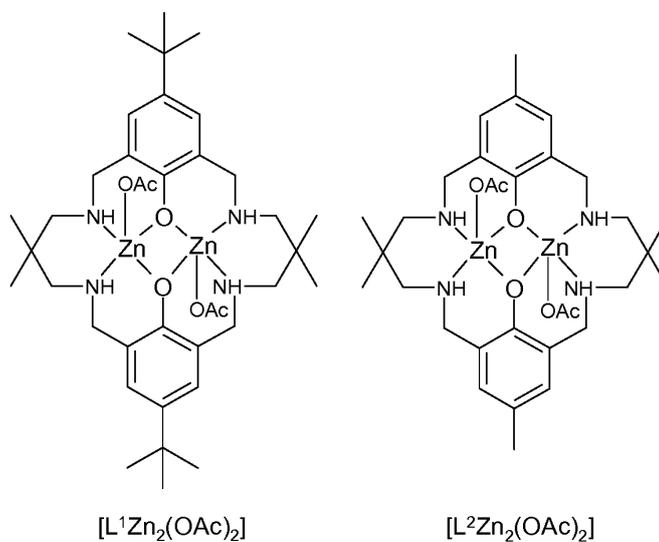
30 El catalizador de fórmula (IA) tiene dos o más apariciones de -Z-R, dependiendo del estado de oxidación del metal M. Cada -Z-R puede ser igual o diferente.

La persona experta también entenderá que la porción en el grupo -R que está unida al grupo -Z- no será un heteroátomo (por ejemplo, O, S o N) o un grupo C=E', donde E' es un heteroátomo (por ejemplo, O, S o N).

35 En realizaciones particularmente preferidas, R₁ y R₂ son independientemente hidrógeno, o alquilo, alquenilo, halógeno, hidroxilo, nitro, alcoxi, arilo, heteroarilo, alquilarilo y alquilheteroarilo opcionalmente sustituidos; R₃ es alquileno o arileno opcionalmente sustituido; R₄ es hidrógeno, o alquilo o heteroarilo opcionalmente sustituido; R₅ es hidrógeno o alquilo opcionalmente sustituido; E₁ es C y E₂ es O; M es Mg, Zn, Fe o Co; Z está ausente o se selecciona entre -O-R, O-C(O)-R o -OC(O)-O-R; R es alquilo, alquenilo, cicloalquilo, arilo, heteroarilo, alquilarilo o alquilheteroarilo opcionalmente sustituidos; o cuando Z está ausente, R es fosfinato o haluro; G está ausente, o se selecciona de heteroarilo o haluro opcionalmente sustituido. Se apreciará que cuando G es un halógeno, debe estar presente un contraión. Preferiblemente, el contraión es [HB]⁺, en donde B se selecciona preferiblemente de NET₃, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) y 7-metil-1,5,7-triazabicyclo [4.4.0]dec-5-eno (MTBD).

45 Los ejemplos de catalizadores de fórmula (IA) son los siguientes:





5 [B-H]⁺ representa cualquier contraion, por ejemplo
 B puede ser Net3, 1-8-diabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU),
 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD), etc.

Nu = N-metilimidazol
 = piridina
 = dimetilaminopiridina

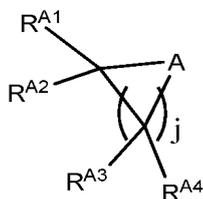
10 $[L^1Mg_2Cl_2]$ (metilimidazol)],
 $[L^1Mg_2Cl_2]$ (dimetilaminopiridina)],
 $[L^1Mg_2Br_2]$ (dimetilaminopiridina)]

- 5 [L¹Zn₂(F₃CCOO)₂],
 [L¹Zn₂(OOCC(CH₃)₃)₂],
 [L¹Zn₂(OC₆H₅)₂],
 [L¹Fe₂Cl₄],
 [L¹Co₂(OAc)₃],
 [L¹Zn₂(carbonato de adamantilo)₂]
 [L¹Zn₂(pentafluorobenzoato)₂]
 [L¹Zn₂(difenilfosfinato)₂],
 [L¹Zn₂(bis(4-metoxi)fenilfosfinato)₂],
 10 [L¹Zn₂(hexanoato)₂],
 [L¹Zn₂(octanoato)₂],
 [L¹Zn₂(dodecanoato)₂],
 [L¹Mg₂(F₃CCOO)₂],
 [L¹Mg₂Br₂],
 15 [L¹Zn₂(C₆F₅)₂],
 [L¹Zn₂(C₆H₅)₂] y
 [L¹Zn₂(OiPr)₂].

20 El compuesto [Y] que se puede usar en el primer aspecto de la presente invención debe ser capaz de convertir el grupo -Z-R, en el que Z está ausente o un grupo seleccionado de -EC(E)- o -EC(E) E-, a un grupo -Z-R en el que Z es -E-. En otras palabras, el compuesto [Y] debe ser capaz de insertarse en el enlace entre el átomo metálico en el complejo metálico [M] y el grupo -Z-R para cambiar el ligando unido al átomo de metal de -R, -E-C(E)-R o E-C(E)-E-R a -E-R.

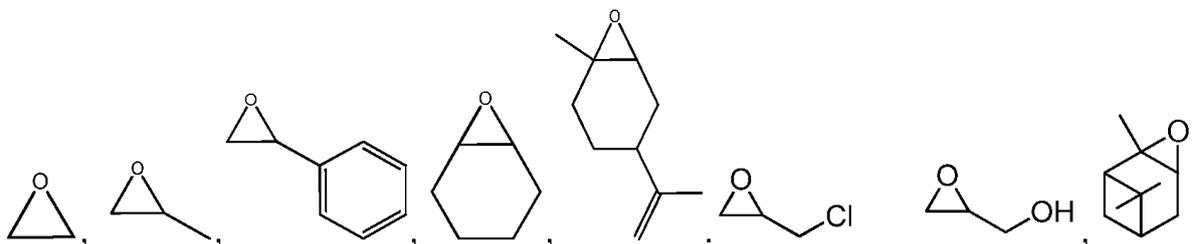
25 El compuesto [Y] puede ser un compuesto que tiene un anillo saturado de tres, cuatro o cinco miembros y al menos un heteroátomo seleccionado de O, S o N. En realizaciones preferidas, el compuesto [Y] puede ser un epóxido, una aziridina, un episulfuro, un oxetano, un tietano, una azetidina, un furano saturado, un tiofeno saturado o una pirrolidina.

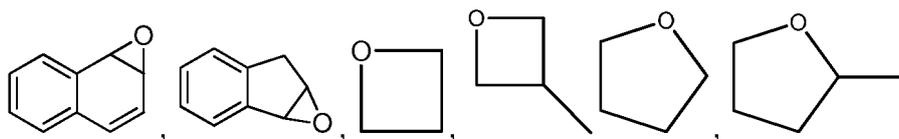
30 En ciertas realizaciones, el compuesto [Y] tiene la siguiente fórmula:



en la que

- 35 A es O, S o N; (preferiblemente A es O)
 j es 1, 2 o 3;
- 40 R^A es hidrógeno, halógeno, hidroxilo, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, alquilarilo o alquilheteroarilo; Cada R^{A1}, R^{A2}, R^{A3} y R^{A4} se seleccionan independientemente de hidrógeno, halógeno, hidroxilo, nitro, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, alquilamino, imina, nitrilo, acetiluro, carboxilato o alifáticos, heteroalifáticos, alicíclicos, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, alquilarilo o alquilheteroarilo opcionalmente sustituidos; o dos o más de R^{A1}, R^{A2}, R^{A3} y R^{A4} pueden tomarse juntos para formar un sistema de anillo opcionalmente sustituido de 3 a 12 miembros saturado, parcialmente saturado o insaturado, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos. Por ejemplo, cada R^{A1}, R^{A2}, R^{A3} y R^{A4} pueden ser H; R^{A1}, R^{A2} y R^{A3} pueden ser H y uno o más R^{A4} pueden ser arilo o alifático, preferiblemente fenilo o alquilo; R^{A1} y R^{A4} pueden ser H, y R^{A2} y R^{A3} pueden tomarse juntos para formar un anillo de carbono de seis a 10 miembros (saturado, insaturado o parcialmente saturado). Por ejemplo, el compuesto [Y] puede ser:
- 50

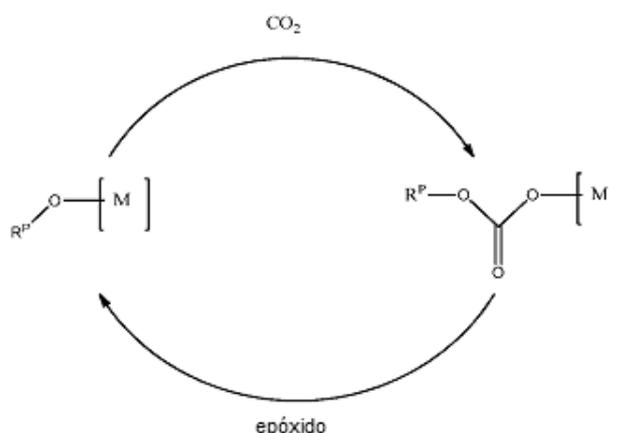




Los sustituyentes opcionales preferidos de los grupos R^{A1} , R^{A2} , R^{A3} y R^{A4} incluyen halógeno, nitro, hidroxilo, alifático no sustituido, heteroalifático no sustituido, arilo no sustituido, heteroarilo no sustituido, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, alquilamino, imina, nitrilo, acetiluro y carboxilato.

En realizaciones preferidas, el compuesto [Y] es un epóxido. Cuando el compuesto [Y] es un epóxido, se apreciará que puede ser el mismo, o diferente, al monómero de epóxido a polimerizar. En realizaciones altamente preferidas, el compuesto [Y] es un epóxido que es el mismo que el epóxido a polimerizar por el método del primer aspecto.

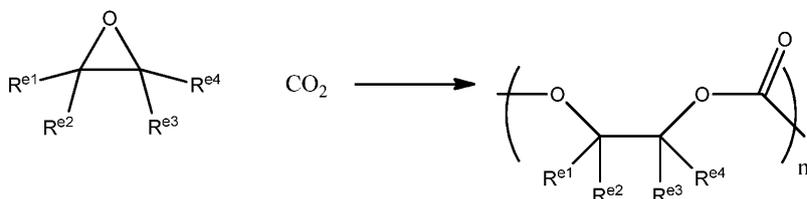
La polimerización de un epóxido y dióxido de carbono se ha realizado en presencia de diversos catalizadores de fórmula (I), por ejemplo, los catalizadores descritos en los documentos WO2009/130470 y WO 2013/034750. La reacción entre los monómeros, el dióxido de carbono y el epóxido, en el átomo de metal M se realiza por la siguiente ruta en la que el dióxido de carbono se inserta en el enlace entre el átomo de metal y el ligando lábil -E-R (representado a continuación por -O-R) para formar un grupo carbonato unido al átomo metálico, seguido de la inserción de un epóxido entre el grupo carbonato y el átomo metálico, para regenerar el grupo -O-R:



Esquema 1: Copolimerización de un epóxido y dióxido de carbono

El experto en la materia entenderá que la R^P representa la cadena polimérica en crecimiento y, por lo tanto, aumentará de tamaño después de cada adición de CO_2 /monómero de epóxido.

Los policarbonatos producidos por la reacción entre un epóxido y dióxido de carbono en presencia de un catalizador de fórmula (I) se pueden representar de la siguiente manera:



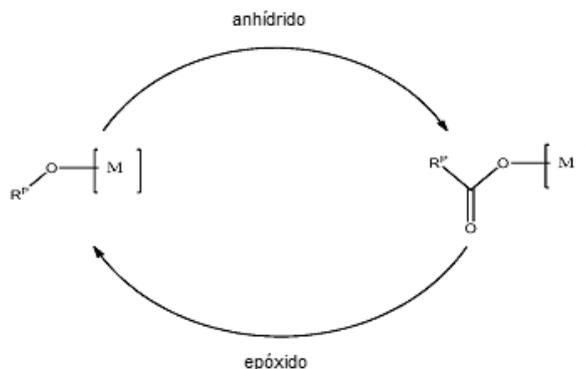
donde n_1 es de 1 a 1.000.000, por ejemplo de 10 a 100.000, como 100 a 10.000, p.ej 10 a 1.000.

Se entenderá que la porción unida al átomo de metal M será -E-R o -E-X(E)-R (es decir, E es O y R es R^P). Como la copolimerización de dióxido de carbono y un epóxido se lleva a cabo generalmente utilizando un gran exceso de dióxido de carbono (debido al bajo costo y la disponibilidad de este reactivo, y para garantizar el consumo total del monómero de epóxido), la porción unida al complejo metálico [M] será predominantemente -OC(O)-OR una vez que la reacción haya terminado.

Se ha encontrado sorprendentemente que los catalizadores descritos en los documentos WO 2009/130470 y WO 2013/034750 también son capaces de polimerizar un epóxido y un anhídrido.

La reacción entre el anhídrido y los monómeros de epóxido en el complejo metálico [M] procede por la siguiente ruta en la que el anhídrido se inserta en el enlace entre el átomo del metal y el ligando lábil -E-R (representado a

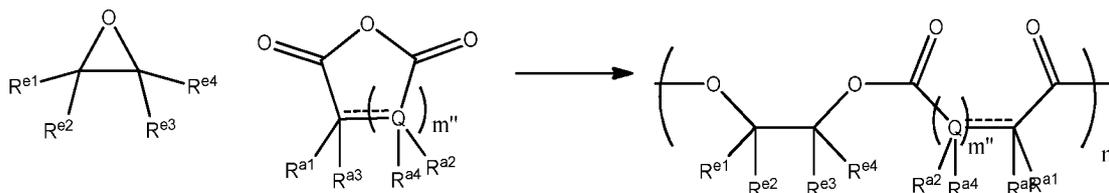
continuación por -O-R^P) para formar un grupo éster unido al átomo metálico, seguido de la inserción de un epóxido entre el grupo éster y el átomo metálico, para regenerar el grupo -O-R^P:



5 Esquema 2: Copolimerización de un epóxido y monómeros de anhídrido

R^P representa la cadena polimérica en crecimiento y, por lo tanto, aumenta de tamaño tras la adición de cada monómero de epóxido/anhídrido.

10 Los poliésteres producidos por la reacción entre un epóxido y un anhídrido en presencia de un catalizador de fórmula (I) se pueden representar de la siguiente manera:

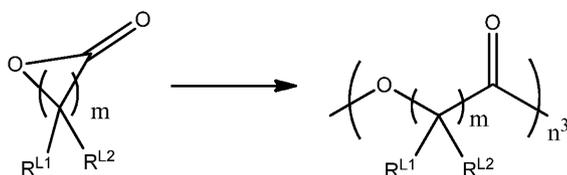


15 En la que n₂ es de 1 a 1.000.000, por ejemplo de 10 a 100.000, como de 100 a 10.000, p.ej 10 a 1.000.

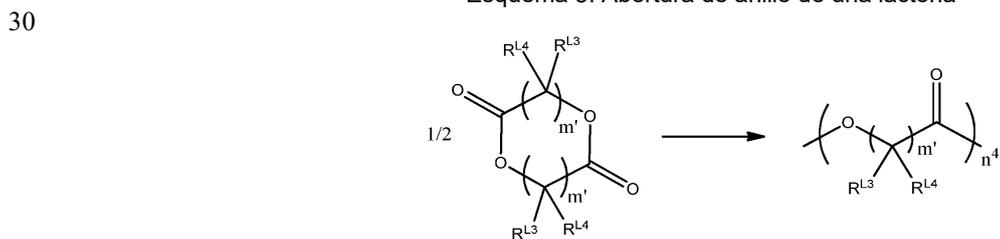
Los inventores han encontrado que, en la copolimerización de un epóxido y un anhídrido, la porción unida al complejo metálico [M] será -O-C(O)-R u -O-R. Cuando la reacción termina, la porción unida al complejo metálico dependerá de cuál de los monómeros está en exceso.

20 La presente invención proporciona además el uso de catalizadores de fórmula (IA) para iniciar la apertura del anillo de monómeros de lactida y/o monómeros de lactona. Cuando se usa de esta manera, se requiere que el ligando lábil sea -Z-R, -O-R, S-R o -NR^Z-R.

25 La apertura del anillo de una lactida y una lactona en presencia de un sistema catalítico que tiene un catalizador de fórmula (I) se puede representar de la siguiente manera:



Esquema 3: Abertura de anillo de una lactona



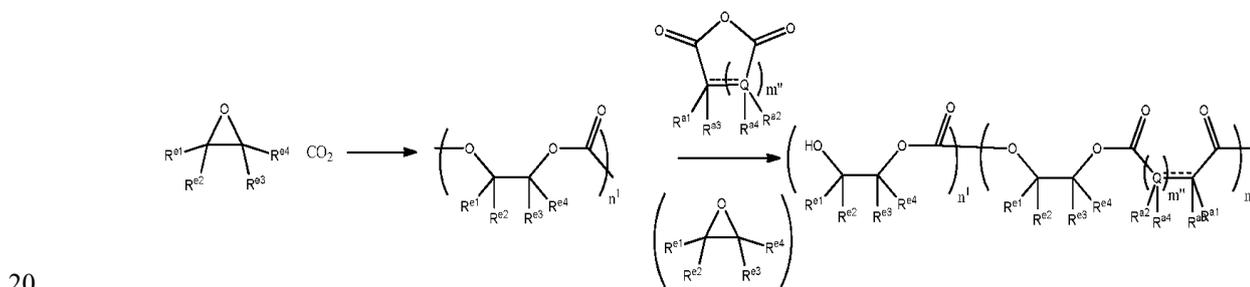
Esquema 4: Abertura de anillo de una lactida

En los esquemas anteriores, n_3 y n_4 se seleccionan independientemente de 1 a 10.000, por ejemplo, 1 a 5000, tal como 10 a 1000.

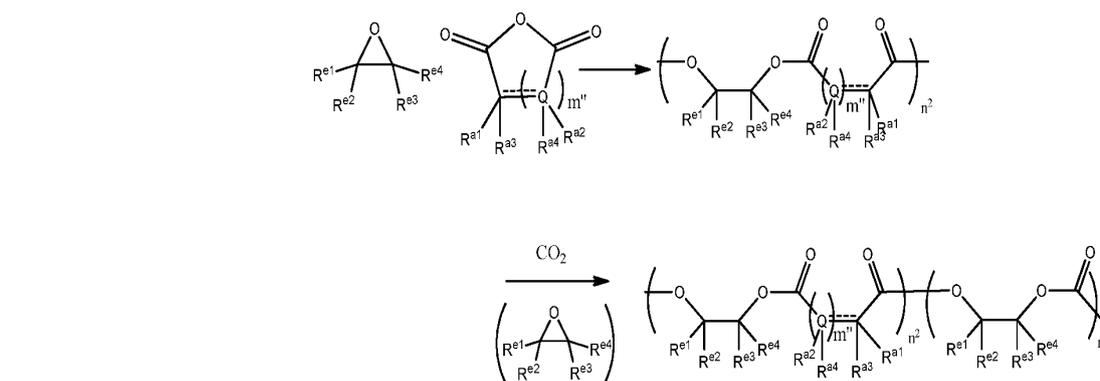
5 Los métodos de la invención descritos en el presente documento pueden usarse, por lo tanto, para abrir una lactida y/o una lactona para producir dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros, etc. (es decir, cuando n_3 o $n_4 = 2, 3, 4, 5$) o polímeros (es decir, cuando n_3 o $n_4 = 1$ a 10.000).

10 Los complejos de fórmula (I), en particular los compuestos de fórmula (IA), conservan sus centros activos después de que la polimerización inicial ha finalizado. En otras palabras, el complejo metálico [M] al final de la cadena del polímero es una especie catalítica "inactiva" una vez que una o más de las especies de monómeros iniciales se han agotado. Esto significa que la propagación puede reanudarse tras la introducción de monómeros adicionales.

15 En una realización particular del primer aspecto de la invención, se proporciona un método para producir un copolímero de bloque de policarbonato-poliéster, el método que comprende inicialmente polimerizar dióxido de carbono y un epóxido en presencia de un único sistema catalítico que tiene un catalizador de fórmula (I) para formar un bloque de policarbonato y, agregando anhídrido a la mezcla de reacción (y opcionalmente más epóxido, que puede ser igual o diferente al epóxido usado para producir el primer bloque). Esta reacción se puede representar de la siguiente manera:



25 En una realización alternativa, se proporciona un método para producir un copolímero de bloque de poliéster-policarbonato, comprendiendo el método polimerizar inicialmente un epóxido y un epóxido de anhídrido en presencia de un único sistema catalítico que tiene un catalizador de fórmula (I) para formar un bloque de poliéster, y posteriormente agregar dióxido de carbono a la mezcla de reacción (y opcionalmente más epóxido, que puede ser el mismo o diferente al epóxido usado para producir el primer bloque). Esta reacción se puede representar de la siguiente manera:



En las dos reacciones anteriores, se apreciará que será necesario añadir más epóxido a la mezcla de reacción para producir el segundo bloque si todo el epóxido se ha consumido en la producción del primer bloque.

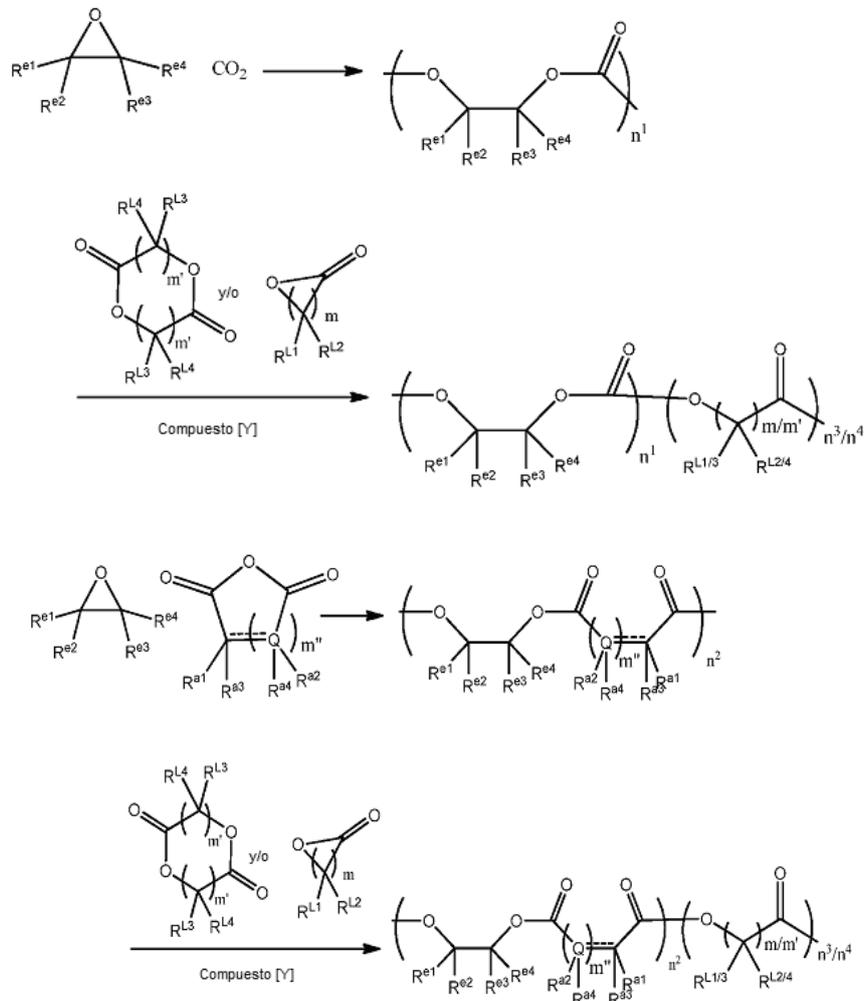
35 Como se discutió anteriormente, la porción unida al complejo metálico [M] después de la copolimerización de un anhídrido o dióxido de carbono con un epóxido tendrá lugar un grupo éster (-OC(O)-R) o un grupo carbonato (-OC(O)-OR), respectivamente, si la reacción se lleva a cabo con un exceso de dióxido de carbono/anhídrido.

40 Los inventores han reconocido que, para usar lactidas y/o lactonas en el método del primer aspecto, es necesario adaptar específicamente el grupo unido al complejo metálico [M] para que pueda empezar la polimerización por apertura de anillo.

Los inventores han descubierto que es posible "convertir" la porción unida al complejo metálico [M] añadiendo un compuesto [Y] al sistema catalítico único que comprende un catalizador de fórmula (I). El compuesto [Y] es capaz de convertir el grupo -Z-R, en donde Z está ausente o un grupo seleccionado de -E-X(E)- o -E-X(E)E- (por ejemplo, -O-

C (O)-R o -OC(O)-OR), a un grupo -E-R (por ejemplo, -O-R). El compuesto [Y] se inserta entre el complejo metálico [M] y el grupo -R, -E-X(E)-R o -E-X(E)-E-R, asegurando así que la porción unida al complejo metálico [M] es -E-R.

5 En una realización alternativa del primer aspecto, se proporciona un método para producir un copolímero de bloques poliéster-poliéster, o de policarbonato-poliéster, el método que comprende inicialmente polymerizar un epóxido y un anhídrido, o un epóxido y dióxido de carbono, utilizando un único sistema catalítico que tiene un catalizador de fórmula (I) para formar un primer bloque de poliéster o un bloque de policarbonato, respectivamente, convirtiendo la porción unida al complejo metálico [M] al final de la cadena de polímero de un grupo éster (-OC(O)-) o un grupo carbonato (-OC(O)-O-), a un grupo -E- (por ejemplo, un grupo alcoxi y un grupo tioalquilo o un grupo amina primaria o secundaria) usando un compuesto [Y], y luego agregar una lactida y/o una lactona. Estas reacciones pueden representarse de la siguiente manera:



15 La persona experta apreciará que el compuesto [Y] se puede agregar después de que se haya preparado el primer bloque. Alternativamente, se apreciará que si todo el epóxido no se consume en la formación del primer bloque, el monómero de epóxido restante se insertará en el enlace entre el complejo [M] y el grupo éster -OC(O)-R o el grupo carbonato -OC(O)-OR, funcionando así como el compuesto [Y]. Por lo tanto, el compuesto [Y] puede estar presente en la mezcla de reacción inicial, por ejemplo, en forma de un exceso de epóxido.

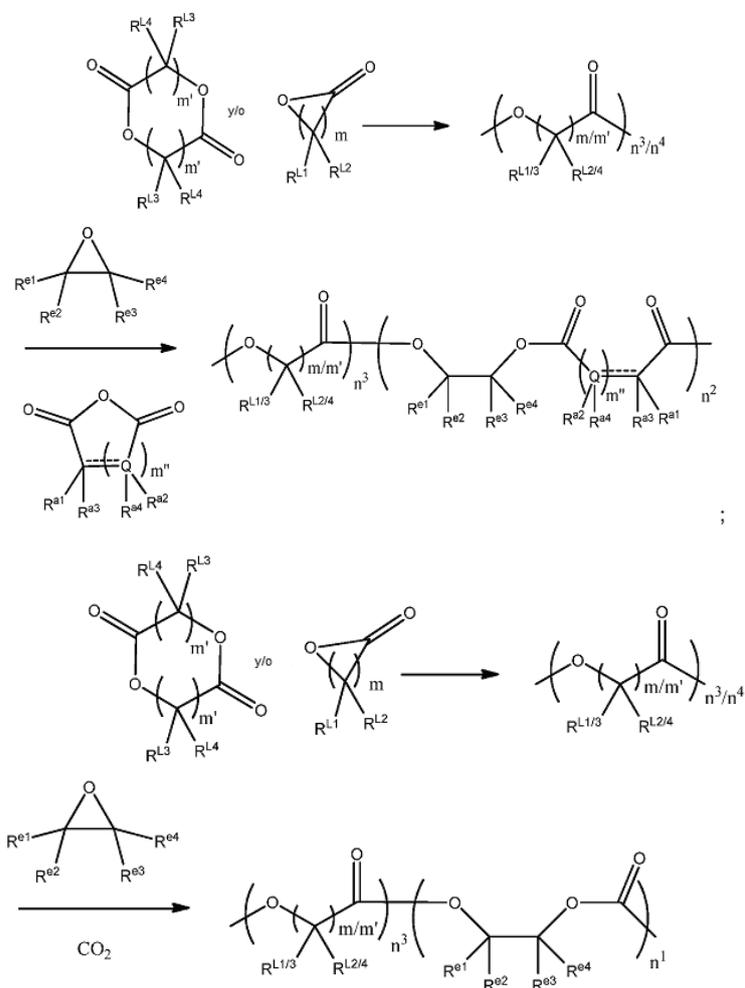
La lactida y/o la lactona se pueden agregar al mismo tiempo, o después, de añadir el compuesto [Y] al sistema catalítico único.

25 En una realización alternativa del primer aspecto, se proporciona un método para producir un copolímero de bloque de poliéster-poliéster o poliéster-policarbonato, el método comprende la apertura del anillo de una lactida y/o una lactona, y posteriormente agregar un epóxido y dióxido de carbono o un epóxido y un anhídrido. Se apreciará que si el primer bloque se prepara mediante la apertura del anillo de una lactida y/o una lactona, el sistema catalítico debe contener un catalizador de fórmula (I), donde el ligando lábil -Z-R es -E-R.

30

Es posible que el monómero de epóxido usado para producir el segundo bloque se pueda agregar al sistema catalítico único al mismo tiempo que el anhídrido/dióxido de carbono, o puede estar presente en el sistema catalítico único antes de la producción del primer bloque.

5 Esta reacción puede representarse como sigue:



10 Se apreciará que cuando el primer bloque se prepara abriendo un anillo de una lactida y/o una lactona, se puede usar un compuesto [Y] para transformar catalizadores de fórmula (I) donde -Z-R no es -E-R en catalizadores en los que -Z-R es -E-R.

15 Alternativamente, los catalizadores de fórmula (I) donde -Z-R es -R (es decir, en donde E está ausente) pueden transformarse en catalizadores de fórmula (I) donde -Z-R es -E-R poniendo en contacto el catalizador de fórmula (I) con el compuesto que contiene un alcohol, un tiol o una amina primaria o secundaria. Por ejemplo, el compuesto puede ser un grupo alifático, heteroalifático, arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalícíclico que está sustituido con uno o más (por ejemplo, dos o más) grupos -OH, -SH o -NHR². Por ejemplo, el compuesto puede ser alcohol isopropílico, 1,2-ciclohexanodiol, 1,2-etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, alcohol bencílico, etanol, metanol, n-propanol, una hexosa, una pentosa, poli(etilenglicol), etc. Por lo tanto, es posible producir el catalizador deseado para el paso a) del primer aspecto in situ.

20 En ciertas realizaciones, el método del primer aspecto comprende además el paso de formar un tercer bloque polimerizando un tercer monómero o combinación de monómeros seleccionados de los grupos:

- 25
- Grupo (i): una lactida y/o una lactona;
 - Grupo (ii): un epóxido y un anhídrido; y
 - Grupo (iii): un epóxido y dióxido de carbono.

30 Si el Grupo (i) se agrega al sistema catalítico único, el método también puede comprender la etapa de poner en contacto el sistema catalítico individual con un compuesto [Y]. Esto se puede hacer antes, o al mismo tiempo, de poner en contacto el sistema catalítico único con el tercer monómero o combinación de monómeros.

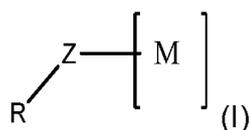
En ciertas realizaciones, el tercer monómero o combinación de monómeros es diferente del grupo de monómeros usado para producir el primer y segundo bloques. En otras realizaciones, el tercer monómero o combinación de monómeros se selecciona del mismo grupo de monómeros o combinación de monómeros usados para producir el primer bloque.

5 El copolímero de tribloque producido puede ser un copolímero de bloque ABC, es decir, cada uno de los bloques es diferente. Alternativamente, el copolímero de tribloque puede ser un copolímero de bloque ABA, es decir, cuando el primer y el tercer bloque son iguales.

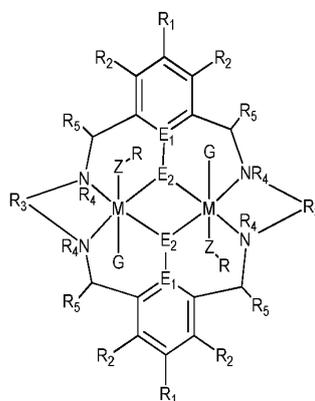
10 La persona experta también apreciará que el método de acuerdo con el primer aspecto también se puede usar para producir copolímeros de bloques que tienen cuatro, cinco, seis, siete, etc. bloques, y que el orden y la identidad de los bloques se puede adaptar en consecuencia. Por ejemplo, el método del primer aspecto puede usarse para producir copolímeros de bloque que tienen bloques alternos, tales como ABABA, o ABCABC. Alternativamente, cada uno de los bloques puede ser diferente.

15 Se apreciará que para cada una de las diversas realizaciones descritas para el primer aspecto, el sistema catalítico único puede comprender cualquier compuesto de acuerdo con la fórmula (I), y preferiblemente comprende un compuesto de fórmula (IA).

20 En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un método para producir un copolímero de bloque, teniendo dicho copolímero de bloque un primer y segundo bloque, usando un solo sistema catalítico, en el que el sistema catalítico único comprende un catalizador de fórmula (I):



25 en donde el catalizador de fórmula (I) es un catalizador que tiene la siguiente estructura:



30 en donde

35 R_1 y R_2 son independientemente hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, una amina, un grupo éter, un grupo silil éter, un grupo tioéter, un grupo sulfóxido, un grupo sulfinato o un grupo acetiluro o un grupo alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, arilo, heteroarilo, alicíclico, o heteroalíclico opcionalmente sustituidos;

40 R_3 es alquileo, alquenileno, alquinileno, heteroalquileo, heteroalquenileno, heteroalquinileno, arileno, heteroarileno o cicloalquileo opcionalmente sustituidos, en el que alquileo, alquenileno, heteroalquileo, heteroalquenileno y heteroalquinileno puede estar opcionalmente interrumpido por arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalíclico;

45 R_4 es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos;

R_5 es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos;

E_1 es C, E_2 es O, S o NH o E_1 es N y E_2 es O;

Z está ausente o se selecciona de -E-, -E-X(E)-, o -E-X(E)E-;

X es C o S;

5 Cada E se selecciona independientemente de O, S o NR^Z , en donde R^Z es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, alquilarilo o alquilheteroarilo opcionalmente sustituidos;

10 R es hidrógeno, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, alquilarilo, alquilheteroarilo, sililo o un polímero opcionalmente sustituidos; y cuando Z está ausente, R puede seleccionarse adicionalmente de haluro, fosfinato, azida o nitro;

cada G está independientemente ausente o es un ligando donante neutro o aniónico que es una base de Lewis;

15 M es Zn(II), Cr(II), Co(II), Mn(II), Mg(II), Fe(II), Ti(II), Cr(III)-Z-R, Co(III)-Z-R, Mn(III)-Z-R, Fe(III)-Z-R, Ca(II), Ge(II), Al(III)-Z-R, Ti(III)-Z-R, V(III)-Z-R, Ge(IV)-(-ZR)₂ o Ti(IV)-(-ZR)₂;

el método comprende los pasos de:

20 c) proporcionar una mezcla que comprende:

I. un epóxido;

25 II. un primer monómero o combinación de monómeros seleccionados de un grupo (i) a (iii):

Monómero (i): una lactida y/o una lactona,

Monómero (ii): un anhídrido, o

Monómero (iii): dióxido de carbono, y

30 III. un segundo monómero o combinación de monómeros seleccionados de un grupo diferente (i) a (iii) a aquel seleccionado para el primer monómero o combinación de monómeros:

Monómero (i): una lactida y/o una lactona,

Monómero (ii): un anhídrido, o

35 monómero (iii): dióxido de carbono; y

d) poner en contacto la mezcla con el sistema catalítico único;

40 en donde la velocidad de inserción del primer monómero o combinación de monómeros en el enlace entre el complejo metálico [M] y el ligando -Z-R es más rápida que la velocidad de inserción del segundo monómero o combinación de monómeros en el enlace entre el complejo metálico [M] y el ligando -Z-R.

45 Cuando el primer monómero o combinación de monómeros es del Grupo (i), o bien -Z-R es -E-R, o la mezcla comprende un compuesto [Y].

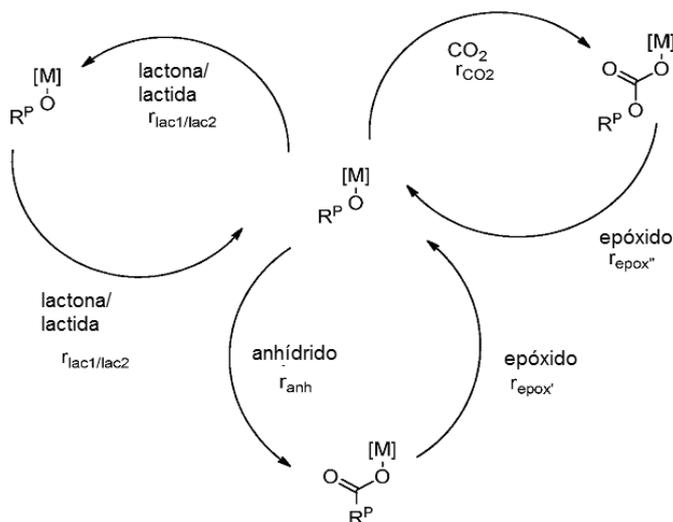
50 Cuando el segundo monómero o combinación de monómeros es del Grupo (i), la mezcla comprende un compuesto [Y].

55 Por "un recipiente", se entiende que los copolímeros de bloques se forman in situ, en presencia del único sistema catalítico, sin ninguna adición secuencial de monómero. En otras palabras, todos los monómeros se agregan a la mezcla de reacción, con el sistema catalítico único que comprende un catalizador de fórmula (I), al comienzo de la reacción. La reacción luego formará selectivamente copolímeros de bloques del conjunto de monómeros disponibles, con exquisita selectividad.

El sistema catalítico puede comprender un catalizador de fórmula (IA) como se define en el primer aspecto. El compuesto [Y] es como se define en el primer aspecto.

60 Los inventores han descubierto que la naturaleza del bloque de polímero formado dependerá de la porción al final de la cadena polimérica en crecimiento unida al complejo metálico [M], así como las tasas relativas (r) a las que cada uno de los monómeros se insertan en el enlace entre el complejo metálico y el ligando -Z-R. r depende de la constante de velocidad del monómero y la concentración de cada uno de los componentes en la mezcla de reacción. Las velocidades relativas de inserción de los monómeros pueden determinarse exponiendo uno o más de los monómeros a un catalizador de fórmula (I) y controlando la velocidad a la que se consumen los monómeros, o la velocidad a la que se produce el polímero. Esto se puede hacer, por ejemplo, utilizando técnicas espectroscópicas o analíticas cuantitativas que son bien conocidas en la técnica, como la espectroscopia de IR de reflectancia total atenuada (ATRIR), RMN, espectroscopía de absorción óptica, IR o titulación.

Por ejemplo, cuando -Z-R es un grupo que es capaz de polimerizar una lactida y/o una lactona, un epóxido y dióxido de carbono, y un epóxido y un anhídrido (es decir, -E-R, en particular, -O-R) las diferentes tasas de inserción se puede representar de la siguiente manera:



se apreciará que R^P representa la cadena polimérica en crecimiento, y su estructura dependerá de la identidad de los monómeros que se polimerizan. Se entenderá que las tasas relativas de inserción afectarán el orden en que se producen los bloques.

En ciertos casos, r_{anh} puede ser más rápido que r_{CO_2} . Alternativamente, el r_{CO_2} puede ser más rápido que el r_{anh} . En ciertos casos, $r_{lac1/lac2}$ es más lento que r_{anh} y r_{CO_2} , y más rápido que $r_{epox'}$ y r_{epox^*} . Sin embargo, $r_{lac1/lac2}$ puede ser más rápido que r_{anh} , r_{CO_2} , $r_{epox'}$ y r_{epox^*} . Para los catalizadores de la presente invención, $r_{epox'}$ será igual o similar a r_{epox^*} , y ambos serán más lentos que $r_{lac1/lac2}$, r_{anh} y r_{CO_2} .

En ciertas realizaciones, por ejemplo, cuando el catalizador de fórmula (I) es un catalizador de fórmula (IA) como se define en el primer aspecto de la invención, $r_{anh} > r_{CO_2} > r_{lac1/lac2} > r_{epox'} \sim r_{epox^*}$.

En tales realizaciones del segundo aspecto, el primer monómero o combinación de monómeros es un anhídrido, y el segundo monómero o combinación de monómeros es dióxido de carbono. En este caso, el sistema catalítico único formará inicialmente selectivamente un bloque de poliéster (un primer bloque) polimerizando el epóxido y el anhídrido. Una vez que se ha consumido el anhídrido, el complejo metálico [M] al final de las cadenas de poliéster puede polimerizar el dióxido de carbono con cualquier epóxido restante para formar un bloque de policarbonato (un segundo bloque). Para que se formen un bloque de poliéster y un bloque de policarbonato, es preferible que la mezcla de reacción inicial comprenda un número mayor de equivalentes molares de epóxido que el número de equivalentes molares de anhídrido. En realizaciones preferidas, el número de equivalentes molares de epóxido es 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 veces mayor que el número de equivalentes molares de anhídrido.

En una alternativa de dicha realización, el primer monómero o combinación de monómeros es un anhídrido, y el segundo monómero o combinación de monómeros es una lactida y/o una lactona, en cuyo caso, el sistema catalítico formará inicialmente de forma selectiva un bloque de poliéster (un primer bloque) polimerizando el epóxido y el anhídrido. La polimerización de apertura del anillo procederá a formar un segundo bloque una vez que se haya consumido el monómero anhídrido, y la porción unida al complejo metálico [M] se haya convertido de un éster (-OC(O)-R) a un grupo -E-R (preferiblemente -OR), usando un compuesto [Y]. El segundo bloque también será un poliéster, que es diferente al primer bloque de poliéster. Para que se forme el poliéster de dibloque anterior, es preferible que el número de equivalentes molares de epóxido, más el número de equivalentes molares del compuesto [Y] sea mayor que el número de equivalentes molares de anhídrido. El compuesto [Y] es preferiblemente un epóxido (que es preferiblemente el mismo que el monómero de epóxido usado en la formación del primer bloque).

En otra alternativa de dicha realización, el primer monómero o la combinación de monómeros es dióxido de carbono y el segundo monómero o combinación de monómeros es una lactida y/o una lactona. En este caso, el sistema catalítico formará inicialmente selectivamente un bloque de policarbonato (un primer bloque) polimerizando el epóxido y el dióxido de carbono. La polimerización de apertura del anillo puede proceder (formando así el segundo bloque, que es un poliéster) una vez que el monómero de dióxido de carbono se ha consumido (o eliminado, por ejemplo, mediante la aplicación de un vacío), y la porción unida al complejo metálico [M] se ha convertido de un carbonato (-OC(O)OR) a un grupo -E-R (preferiblemente -OR), usando un compuesto [Y]. Preferiblemente, el número de equivalentes molares de epóxido, más el número de equivalentes molares del compuesto [Y] es mayor

que el número de equivalentes molares de dióxido de carbono. El compuesto [Y] es preferiblemente un epóxido (que es preferiblemente el mismo que el monómero de epóxido usado en la formación del primer bloque).

5 En una realización alternativa adicional, el primer monómero o combinación de monómeros es dióxido de carbono y el segundo monómero o combinación de monómeros es un anhídrido, en cuyo caso, el sistema catalítico único formará inicialmente de forma selectiva un primer bloque de policarbonato, antes de formar el bloque de poliéster (el segundo bloque). La mezcla de reacción inicial comprende preferiblemente un número mayor de equivalentes molares de epóxido que el número de equivalentes molares de dióxido de carbono.

10 En una realización alternativa adicional, el primer monómero o combinación de monómeros es una lactida y/o una lactona y el segundo monómero o combinación de monómeros es dióxido de carbono o un anhídrido. En este caso, el sistema catalítico único formará inicialmente de forma selectiva un primer bloque de poliéster al abrir el anillo de la lactida y/o la lactona. Una vez que se ha consumido la lactida y/o la lactona, el sistema catalítico único puede polimerizar el epóxido y el dióxido de carbono o anhídrido para formar un segundo bloque que es un policarbonato o un poliéster (que es diferente al primer bloque), respectivamente.

15 En una realización adicional del segundo aspecto, la mezcla de reacción comprende un tercer monómero o combinación de monómeros seleccionados de un grupo que es diferente del primer y segundo monómeros o combinación de monómeros:

20 Monómero (i): una lactida y/o una lactona,
 Monómero (ii): un anhídrido, o
 Monómero (iii): dióxido de carbono.

25 Donde la velocidad de inserción del primer y segundo monómeros es como se describió anteriormente, y donde la velocidad de inserción del tercer monómero o combinación de monómeros en el enlace entre el complejo metálico [M] y el ligando -Z-R es más lenta tanto de la velocidad de inserción del primer monómero o combinación de monómeros en el enlace entre el complejo metálico [M] y el ligando -Z-R, como de la velocidad de inserción del segundo monómero o combinación de monómeros en el enlace entre el complejo metálico [M] y el ligando -Z-R.

30 Cuando el tercer monómero o combinación de monómeros es el monómero (i), la mezcla de reacción comprenderá un compuesto [Y].

35 En ciertas realizaciones, cuando el primer monómero o combinación de monómeros es un anhídrido, el segundo monómero o combinación de monómeros es dióxido de carbono y el tercer monómero o combinación de monómeros es una lactida y/o una lactona, el único sistema catalítico inicialmente formará selectivamente un primer bloque (que es un poliéster) del conjunto de monómeros polimerizando el anhídrido y el epóxido. Una vez que se ha consumido el anhídrido, el sistema catalítico puede polimerizar selectivamente el epóxido restante y el dióxido de carbono, formando así un segundo bloque, que es un policarbonato. La apertura del anillo de la lactida y/o la lactona puede proceder a formar un tercer bloque una vez que el monómero de dióxido de carbono se ha consumido (o eliminado, por ejemplo, mediante la aplicación de un vacío), y la porción unida al complejo metálico [M] se ha convertido de un carbonato (-OC(O)OR) a un grupo -E-R (preferiblemente -O-R), usando un compuesto [Y]. Se apreciará que el tercer bloque será un poliéster, que es diferente al primer bloque. El número de equivalentes molares de epóxido, más el número de equivalentes molares del compuesto [Y] es preferiblemente mayor que el número de equivalentes molares de anhídrido, más el número de equivalentes molares de dióxido de carbono. El compuesto [Y] es preferiblemente un epóxido (que es preferiblemente el mismo que el monómero de epóxido usado en la formación del primer y segundo bloques).

50 En una realización alternativa, el primer monómero o combinación de monómeros es dióxido de carbono, el segundo monómero o combinación de monómeros es un anhídrido y el tercer monómero o combinación de monómeros es una lactida y/o una lactona, en cuyo caso el sistema catalítico único inicialmente formará selectivamente un primer bloque (que es un policarbonato) del conjunto de monómeros polimerizando el dióxido de carbono y el epóxido. Una vez que el dióxido de carbono ha sido consumido (o eliminado, por ejemplo, mediante la aplicación de un vacío), el sistema catalítico puede polimerizar selectivamente el epóxido restante y el anhídrido, formando así un segundo bloque, que es un poliéster. La apertura del anillo de la lactida y/o la lactona luego procederá a formar un tercer bloque después de que se haya consumido el monómero anhídrido, y la porción unida al complejo metálico [M] se haya convertido de un carbonato (-OC(O)O-R) a un grupo -E-R (preferiblemente -O-R), usando un compuesto [Y]. Preferiblemente, el número de equivalentes molares de epóxido, más el número de equivalentes molares del compuesto [Y] es preferiblemente mayor que el número de equivalentes molares de anhídrido, más el número de equivalentes molares de dióxido de carbono. El compuesto [Y] es preferiblemente un epóxido (que es preferiblemente el mismo que el monómero de epóxido usado en la formación del primer y segundo bloques).

65 En una realización alternativa adicional, el primer monómero o combinación de monómeros es una lactida y/o una lactona, el segundo monómero o combinación de monómeros es dióxido de carbono y el tercer monómero o combinación de monómeros es un anhídrido, en cuyo caso el sistema catalítico único abrirá inicialmente la lactida y/o la lactona para formar un bloque de poliéster (un primer bloque). Una vez que la lactida y/o la lactona han sido

consumidas, el sistema catalítico único puede polimerizar el epóxido y el dióxido de carbono, formando así un bloque de policarbonato (un segundo bloque). Después de que el dióxido de carbono se haya consumido (o eliminado, por ejemplo, mediante la aplicación de un vacío), el sistema catalítico puede polimerizar selectivamente el epóxido restante y el anhídrido, formando así un tercer bloque, que es un poliéster que es diferente del primer bloque. Preferiblemente, el número de equivalentes molares de epóxido es mayor que el número de equivalentes molares de dióxido de carbono.

En una realización alternativa adicional, el primer monómero o combinación de monómeros es una lactida y/o una lactona, el segundo monómero o combinación de monómeros es un anhídrido y el tercer monómero o combinación de monómeros es dióxido de carbono, en cuyo caso el sistema catalítico único abrirá inicialmente la lactida y/o la lactona para formar un bloque de poliéster (un primer bloque). Una vez que se ha consumido la lactida y/o la lactona, el sistema catalítico único puede polimerizar el epóxido y el anhídrido, formando así un segundo bloque que es un poliéster que es diferente del primer bloque. Una vez que se ha consumido el anhídrido, el sistema catalítico puede polimerizar selectivamente el epóxido restante y el dióxido de carbono, formando así un tercer bloque, que es un policarbonato.

En realizaciones particularmente preferidas:

- el primer monómero o combinación de monómeros es anhídrido y el segundo monómero o combinación de monómeros es dióxido de carbono;
- el primer monómero o combinación de monómeros es un anhídrido y el segundo monómero o combinación de monómeros es una lactida y/o lactona;
- el primer monómero o combinación de monómeros es dióxido de carbono y el segundo monómero o combinación de monómeros es una lactida y/o lactona; y
- el primer monómero o combinación de monómeros es anhídrido, el segundo monómero o combinación de monómeros es dióxido de carbono, y el tercer monómero o combinación de monómeros es una lactida y/o lactona.

En cada una de las realizaciones anteriores del segundo aspecto, el anhídrido es preferiblemente anhídrido ftálico, el epóxido es preferiblemente óxido de ciclohexeno, la lactida y/o lactona es preferiblemente caprolactona y el compuesto [Y] es preferiblemente óxido de ciclohexeno. Además, el sistema catalítico único comprende preferiblemente un catalizador de fórmula (IA), más preferiblemente, $[L^1Zn_2(OAc)_2]$ o $[L^1Zn_2(OiPr)_2]$.

Las realizaciones preferidas del complejo de fórmula (IA) descritas en el primer aspecto se aplican igualmente al segundo aspecto.

Las realizaciones preferidas del compuesto [Y] como se describe en el primer aspecto se aplican igualmente al segundo aspecto.

Los métodos del primer y segundo aspectos se pueden llevar a cabo en presencia de un disolvente. Los ejemplos de disolventes útiles en los aspectos primero y segundo incluyen tolueno, carbonato de dietilo, carbonato de dimetilo, dioxano, diclorobenceno, cloruro de metileno, carbonato de propileno, carbonato de etileno, etc.

En cada uno de los métodos del primer y segundo aspectos, el sistema catalítico puede comprender un agente de transferencia de cadena.

El agente de transferencia de cadena puede ser cualquier agente de transferencia de cadena como se define en el documento WO 2013/034750. Los agentes de transferencia de cadena ejemplares incluyen agua, una amina, un alcohol, un tiol, un fosfinato y un ácido carboxílico.

El agente de transferencia de cadena puede estar presente en una relación molar de al menos 1:1 con respecto al complejo metálico (catalizador de fórmula (I)). Por ejemplo, el agente de transferencia de cadena está presente en una relación molar de al menos 2:1, al menos 4:1, al menos 8:1, al menos 16:1, al menos 32:1 o al menos 64:1 en relación al complejo metálico.

El agente de transferencia de cadena se puede usar para controlar el peso molecular (M_n) de los polímeros producidos por el proceso del primer y segundo aspectos. Preferiblemente, el peso molecular (M_n) de los polímeros es de aproximadamente 1.000 g/mol a aproximadamente 100.000 g/mol. El peso molecular de los polímeros producidos se puede medir por cromatografía de permeación de gel (GPC) utilizando, por ejemplo, una GPC-60 fabricada por Polymer Labs, utilizando THF como eluyente a una velocidad de flujo de 1 ml/min en columnas Mixed B, Fabricado por Polymer Labs. Se pueden usar estándares de poliestireno de peso molecular estrecho para calibrar el instrumento.

El agente de transferencia de cadena también se puede usar para formar polímeros producidos por el proceso del primer y segundo aspectos que se terminan con grupos hidroxilo (es decir, policarbonatos de polioli/poliésteres). Los polímeros terminados en hidroxilo se pueden usar para producir otros productos poliméricos, tales como poliuretano.

En ciertas realizaciones de los aspectos primero y segundo, los monómeros (es decir, el epóxido, anhídrido, lactida y/o lactona) pueden purificarse, por ejemplo, por destilación, como sobre hidruro de calcio, antes de usar los métodos de acuerdo con el primer y segundo aspectos.

5 El método del primer y segundo aspecto de la invención se puede llevar a cabo a una temperatura de aproximadamente 0°C a aproximadamente 200°C, por ejemplo, desde aproximadamente 25°C a aproximadamente 140°C, tal como desde aproximadamente 50 °C a aproximadamente 140 °C, preferiblemente desde aproximadamente 60 °C a aproximadamente 100 °C. La duración del proceso puede ser de hasta 168 horas, preferiblemente de 1 a 24 horas.

10 El método del primer y segundo aspecto de la invención se puede llevar a cabo con una carga catalítica baja, por ejemplo, la carga catalítica para el proceso está preferiblemente en el rango de 1:1.000-100.000 catalizador:monómero, más preferiblemente en la región de 1:1.000-50.000 catalizador:monómero, incluso más preferiblemente en la región de 1:1.000-10.000, y lo más preferiblemente en la región de 1:10.000 catalizador:monómero.

15 Los métodos del primer y segundo aspectos se pueden llevar a cabo en presencia de un gas. Por ejemplo, cuando los métodos de la invención comprenden CO₂ como reactivo, el CO₂ puede estar presente solo o en combinación con otro gas, como el nitrógeno. Los métodos pueden llevarse a cabo a bajas presiones, como 1 atm de gas (por ejemplo, 1 atm de CO₂). Sin embargo, los métodos también se pueden llevar a cabo a presiones superiores a 1 atm, como 40 atm de gas (por ejemplo, 40 atm CO₂).

20 En un quinto aspecto de la invención, se proporciona un polímero obtenible a partir del método de acuerdo con el primer y segundo aspectos.

25 Se apreciará que las diversas características preferidas descritas anteriormente para la fórmula (IA) pueden estar presentes en combinación mutatis mutandis.

30 Breve descripción de las figuras.

Figura 1: análisis ATR-IR de la formación de PCL-PCHC, que muestra las intensidades de pico normalizadas para las absorciones a 694, 1738 y 1750 cm⁻¹ en función del tiempo/minuto.

35 Figura 2: trazas GPC de copolímero de bloque PCHPE-b-PCL y PCHPE. Las curvas a - d corresponden a las entradas 1 - 4 en la Tabla 2, respectivamente.

Figura 3: Espectro de RMN ¹H (CDCl₃, 298 K) del copolímero PCHPE-PCL. La gráfica ilustra la formación de los bloques de PCPE y PCL.

40 Figura 4: M_n y M_w/M_n frente al % en moles de la conversión de ε-CL del homopolímero de PCL catalizado por el sistema [L¹Zn₂(OAc)₂]/CHO a 80 °C.

45 Figura 5: Gráfica de ln{[LA]₀/[LA]_t} frente al tiempo, que muestra una cinética de polimerización con una dependencia de primer orden de la concentración de lactida, iniciada por el sistema [L¹Mg₂OAc₂]/CHO (cat/CHO/LA = 1/10/100, 100 °C).

Figura 6: Espectro de RMN ¹H (CDCl₃, 298 K) del copolímero PCL-PCHC. La gráfica ilustra la formación de los bloques PCHC y PCL.

50 Figura 7: Análisis ATR-IR de la reacción "en un solo recipiente" entre el anhídrido ftálico (PA), el óxido de ciclohexeno (CHO) y el dióxido de carbono.

Figura 8: espectros de RMN ¹H para la reacción de terpolimerización utilizando L¹Zn₂(OAc)₂. Los espectros muestran que la PA se consume completamente antes de que se forme PCHC.

55 Figura 9: Espectro de RMN ¹H (CDCl₃, 298 K) que muestra la formación de PCHC en la presencia de ε-CL, sin formación de PCL (4,00 ppm) o enlaces éter (3,45 ppm).

Figura 10: Análisis ATR-IR de la reacción "en un solo recipiente" entre el anhídrido ftálico (PA), el óxido de ciclohexeno (CHO) y la caprolactona (ε-CL).

60 Figura 11: Espectro de RMN ¹H (CDCl₃, 298 K) que muestra la formación de PCL en presencia de CHO, sin polimerización de CHO (ausencia de un enlace (poli)éter a 3,45 ppm).

65 Figura 12: gráfico de pila SEC que muestra el análisis de la formación PCHC-PCL. El trazado "PCHC" muestra el análisis de una alícuota eliminada después de 4 h, que mostró un 10% de conversión de CHO y formación de

PCHC, con M_n 530 g/mol. En este punto, se eliminó el CO_2 , lo que llevó a ϵ -CL ROP. Después de 2 h, se eliminó una segunda alícuota que mostraba > 99% de conversión de ϵ -CL y formación de PCHC-PCL de M_n 2350 g/mol.

Figura 13: gráfico de cambios en la intensidad de las resonancias IR donde PCHC-PCL está formado por: 1) por ROCOP de CHO/ CO_2 , 2) eliminación de CO_2 y 3) ROP de CL.

Figura 14: traza de SEC que muestra la distribución de peso molecular PCHC y PCL-PCHC-PCL purificada como se describe en la Tabla 14, Entrada 1.

Figura 15: espectro de RMN ^1H que muestra el contenido de carbonato de PCL-PCHC-PCL crudo y PCL-PCHC-PCL purificado.

Figura 16: traza de SEC que muestra la distribución de peso molecular PCHC y PCL-PCHC-PCL en bruto como se describe en la Tabla 14, Entrada 2.

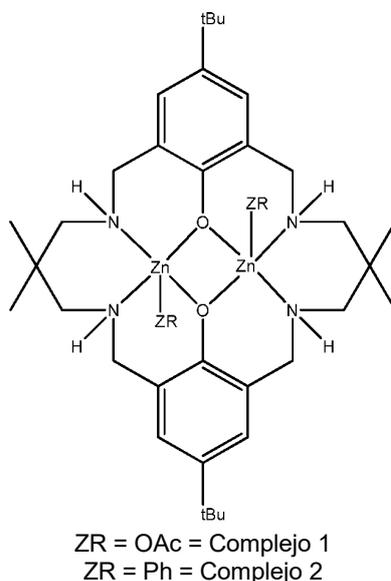
Figura 17: Espectros de masas MALDI TOF de PCL obtenidos en CHO puro en ausencia de etilenglicol.

Figura 18: espectros de masas MALDI TOF de PCL obtenidos en tolueno en presencia de etilenglicol.

20 Ejemplos

Ejemplo 1: polimerización por apertura de anillo de una lactona y copolimerización de un anhídrido y un epóxido

Los estudios previos han demostrado que el complejo 1 es un excelente catalizador para la copolimerización de dióxido de carbono y óxido de ciclohexeno (CHO) para producir poli(carbonato de ciclohexileno) (PCHC), con una alta fidelidad (> 95%) de unidades repetidas de carbonato. El complejo 2 se seleccionó como un precatalizador a partir del cual se podría preparar una gama de diferentes catalizadores por reacción entre los sustituyentes fenilo y los reactivos próticos. Por ejemplo, la reacción entre el complejo 2 e $i\text{PrOH}$ produce el complejo di-zinc di- i -propóxido, in situ, con liberación de benceno.



El complejo 2 es capaz de copolimerizar CHO/ CO_2 , produciendo PCHC con un equivalente de TON y TOF a 1 (~400, 20, respectivamente) y > 99% de enlaces carbonato en el copolímero. La copolimerización también es altamente eficiente, produciendo 98% de polímero, con solo 2% de subproducto de carbonato de ciclohexeno.

El catalizador 2, en combinación con cuatro equivalentes de $i\text{PrOH}$, es un excelente sistema catalizador para la polimerización de apertura de anillo (ROP) de caprolactona (ϵ -CL), que produce poli(caprolactona) (PCL) con una TON alta (460)/TOF (2300 h $^{-1}$), ya que el complejo 2 reacciona con $i\text{PrOH}$ in situ para formar $[\text{L}^1\text{Zn}_2(\text{O}^i\text{Pr})_2]$.

La PCL tiene una M_n de 30.000 g/mol.

En contraste, la ROP de caprolactona no procede en absoluto utilizando el catalizador 1, cuando se usa ϵ -CL solo o en combinación con alcohol isopropílico. Además, la exposición del sistema de iniciación 2/ $i\text{PrOH}$ y ϵ -CL a 1 bar de presión de CO_2 desactiva completamente el catalizador y evita que ocurra cualquier ROP.

Por lo tanto, se puede ver que para los grupos alcóxido ϵ -CL la ROP pueden iniciar la polimerización, mientras que los grupos carbonato y carboxilato no pueden.

- 5 Los complejos 1 y 2 también son catalizadores eficientes para la copolimerización de CHO y anhídrido ftálico (PA), produciendo el poliéster éster poli(ciclohexileno ftálico) (PCHPE), con un alto TON (1000)/TOF (50 h⁻¹) y alta proporción de enlaces de cadena de éster (> 99%).

Tabla 1: Rendimiento de los catalizadores 1 y 2 para la formación de poliéster y policarbonato

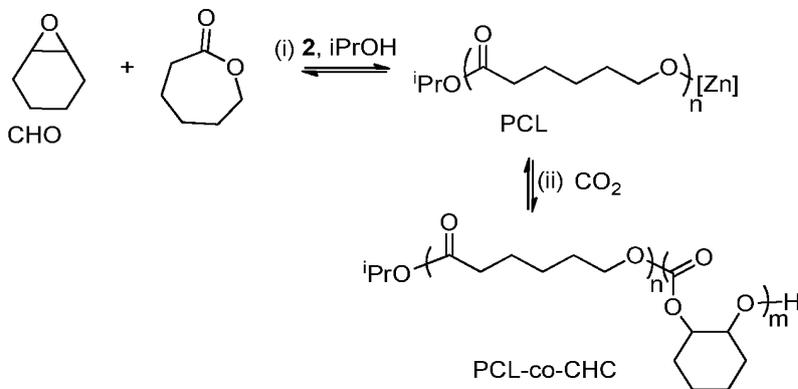
Monómeros	catalizador	Tiempo (h)	TON ^{a)}	TOF ^{b)} (h ⁻¹)	Mn ^{c)} (g.mol ⁻¹)	PDI ^{c)}
CRO/CO ₂ ^{d)}	1	24	439	18	6200	1,19
CRO/CO ₂ ^{d)}	2	20	408	20	5035	1,08
ϵ -CL ^{e)}	1 + iPrOH	24	-	-	-	-
ϵ -CL ^{e)}	2 + iPrOH	0,2	460 (92%)	2300	30.000	1,47

a) número de recambio (TON) = moles de monómero consumido/moles de catalizador agregado, donde los moles de monómero consumido se determina a partir del porcentaje de conversión observado en el espectro de RMN ¹H del polímero en bruto. b) Frecuencia de recambio (TOF) = TON/tiempo (h), c) Determinada por cromatografía de exclusión de tamaño, calibrada contra estándares estrechos de poliestireno Mw (ver ESI). d) Polimerización realizada a 80 °C, 1 bar de presión de CO₂, 0,1% en moles de catalizador en CHO puro. e) Polimerización realizada a 80 °C, 0,2% en moles de catalizador, 0,8% en moles de iPrOH (4 eq.) en ϵ -CL puro. f) Polimerización realizada a 100 °C, 0,1% en moles de catalizador en una mezcla 1:9 de anhídrido ftálico:óxido de ciclohexeno. g) basado en la conversión de PA.

- 10 El PCHPE tiene un M_n de 4000 g/mol y un PDI estrecho (1,33).

Ejemplo 2: Preparación de un copolímero de bloque de poli(carbonato de caprolactona-co-ciclohexileno) por adición de monómero secuencial

- 15 El complejo de reacción 2 (como se expone en el Ejemplo 1), con 4 eq. De iPrOH, da como resultado un catalizador que tiene una especie de propagación de alcóxido de zinc. ϵ -CL disuelto en CHO se expone a este sistema catalítico, lo que resulta en la formación de PCL. Después de 120 minutos, se agrega 1 bar de presión de CO₂ al sistema de polimerización.



- 20 Esquema 5: Síntesis del bloque de poli(carbonato de caprolactona-co-ciclohexileno) PCL-co-PCHC. Reactivos y condiciones: i) 0,1 mol% 2, 0,4 mol % iPrOH en ϵ -CL puro: CHO, 1:9, 80 °C, 2 h. ii) 1 bar de presión de CO₂, 20 h.

- 25 La figura 1 ilustra el análisis ATR-IR de la polimerización. Inicialmente, ϵ -CL se polimeriza; esto puede observarse por la fuerte disminución en la intensidad de las absorciones a 694 y 1750 cm⁻¹ (inserto Fig. 1) debido a ϵ -CL. El consumo completo de ϵ -CL se produce en tan solo 20 minutos. Después de 120 minutos, (> 5 de vida media), se agrega 1 bar de presión de CO₂ al sistema de polimerización. El análisis ATR-IR muestra la formación inmediata de policarbonato, como se observa por el aumento de la intensidad de las señales en 1750 y 1738 cm⁻¹.

- 30 La polimerización se detuvo después de 24 h, el único producto fue poli(carbonato de caprolactona-co-ciclohexileno) PCL-PCHC por GPC. La TON y TOF para la formación del bloque de carbonato son 460 y 23 h⁻¹, respectivamente, y el bloque de carbonato muestra una muy alta confianza de unidades de repetición de carbonato (> 99%).

- 35 El copolímero de bloque tiene un M_n de 5170 g/mol, PDI = 1,27. El análisis de las integrales para los bloques PCHC frente a PCL, en el espectro de RMN ¹H, muestra una composición aproximada de 3:1, PCHC:PCL, que coincide bien con la composición predicha en base a la estequiometría (3,5:1).

Ejemplo 3: Preparación de un copolímero de bloque de poli(carbonato de caprolactona-co-ciclohexileno) por adición de monómero secuencial

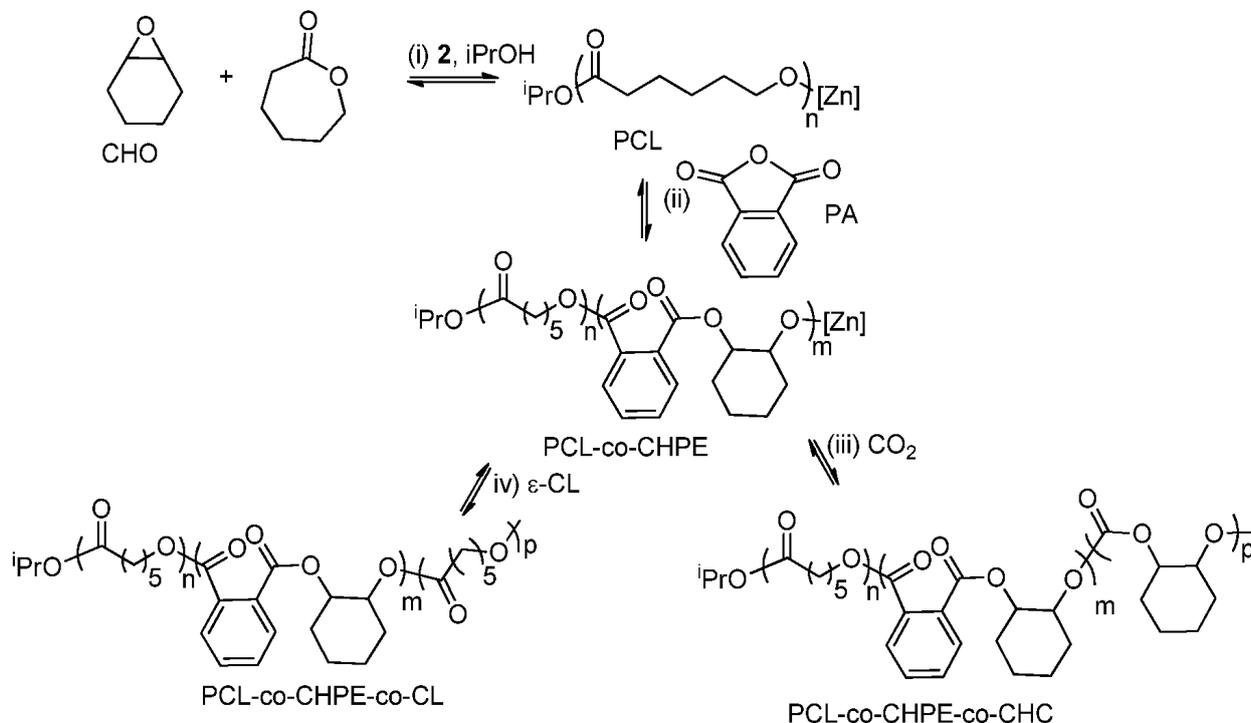
Se añadió óxido de ciclohexeno (2,2 ml, 21,5 mmol), ϵ -caprolactona (277 μ l, 2,5 mmol) y complejo 1 (20 mg, 25,0 μ mol) a un tubo Schlenk. El recipiente se calentó a 353 K, bajo N_2 , durante 1 h, luego se desgasificó y se añadió 1 bar de CO_2 . El recipiente se calentó durante 20 h. Se analizó una muestra del producto crudo mediante espectroscopia de RMN 1H para determinar la conversión y la selectividad. Cualquier monómero sin reaccionar se eliminó, al vacío, para proporcionar el producto como un polvo blanco. $M_n = 4,810$, PDI = 1,28.

Ejemplo 4: Producción de copolímeros de dibloques y tribloques

Se puede ver en el Ejemplo 2 que el catalizador 2 puede polimerizar selectivamente ϵ -CL, en presencia de CHO, para producir PCL con un buen control de M_n . La eliminación de una alícuota de la polimerización después de 120 minutos, muestra el consumo completo del monómero ϵ -CL y la formación de PCL de M_n 6950 g/mol (PDI: 1,51).

El extremo de la cadena de polímero de alcóxido de zinc se puede hacer reaccionar adicionalmente con 50 eq. de anhídrido ftálico (vs. 800 equivalentes de CHO) para producir un copoliéster de bloque (PCL-CHPE). La eliminación de una alícuota de la mezcla de reacción después de 400 minutos muestra que se ha producido el consumo completo de PA, produciendo un copoliéster dibloque con M_n 7360 g/mol (PDI: 1,62). El uso de un exceso de CHO garantiza que el extremo de la cadena polimérica en crecimiento sea una especie de alcóxido de zinc (en comparación con un carboxilato de zinc que se formaría si se aplicara un exceso de PA). Esta especie de alcóxido de zinc se hizo reaccionar con 200 equivalentes adicionales de ϵ -CL para producir un copoliéster tribloque de tipo ABA (PCL-PCHPE-PCL). El copolímero tribloque tiene un M_n 12680 g/mol (PDI: 1,70).

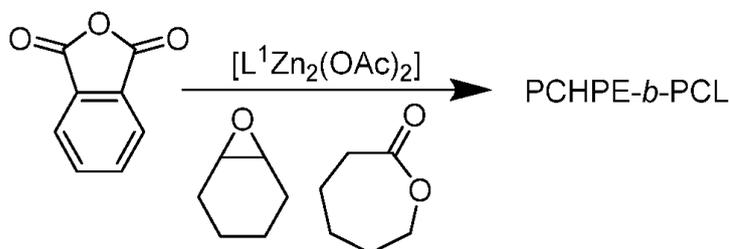
Un carbonato de copoliéster de bloque de tipo ABC se produce haciendo reaccionar ϵ -CL con un sistema catalizador de catalizador 2/iPrOH, en CHO, para producir una PCL terminada en cadena de alcóxido de zinc disuelta en CHO. Este PCL se hace reaccionar con 50 eq. de PA, y las especies de alcóxido de zinc inician la copolimerización de CHO y PA. Debido a que el CHO está presente en exceso y la reacción se realiza para completar el consumo de PA, la cadena polimérica en crecimiento se termina con una especie de alcóxido de zinc. El polímero dibloque se expone luego a 1 bar de presión de dióxido de carbono, y la copolimerización de dióxido de carbono y CHO progresa para formar un PCL-PCHPE-PCHC, un copolímero de tipo ABC.



Esquema 6: ilustra la síntesis de varios copolímeros de bloques, incluidos PCL-co-CHPE, PCL-co-CHPE-co-CL (ABA) y PCL-co-CHPE-co-CHC (ABC). Reactivos y condiciones: (i) 0,1% en moles de catalizador 2 (0,4% en moles de iPrOH) en ϵ -CL puro; CHO, 1:4, 100 °C. (ii) 50 eq. PA, 100 °C. (iii) 1 bar CO_2 , 100 °C, (iv) 200 eq. ϵ -CL, 100 °C.

Ejemplo 5: Producción de di-bloque utilizando el complejo 1

5 El complejo 1 (10,0 mg, $1,25 \times 10^{-2}$ mmol), anhídrido ftálico (37,0 mg, 0,25 mmol) y ϵ -CL (210,0 μ l, 1,88 mmol) se disolvieron en CHO (505,0 μ l, 5,00 mmol) bajo N_2 . Protección en un vial de tornillo cargado con una barra de agitación. La mezcla se calentó luego a 100°C y se dejó reaccionar en atmósfera inerte durante 2 h. La relación molar relativa de [cat. de zinc]/[CHO]/[PA]/[ϵ -CL] fue la descrita en la Tabla 2. Los copolímeros de bloque obtenidos se precipitaron utilizando MeOH frío.



10 Esquema 7: Ruta de síntesis de PCHPE-b-PCL utilizando materia prima de monómero mixto.

Tabla 2: Síntesis de PCHPE-b-PCL a partir de una materia prima de monómero mixta de CHO, PA y ϵ -CL.

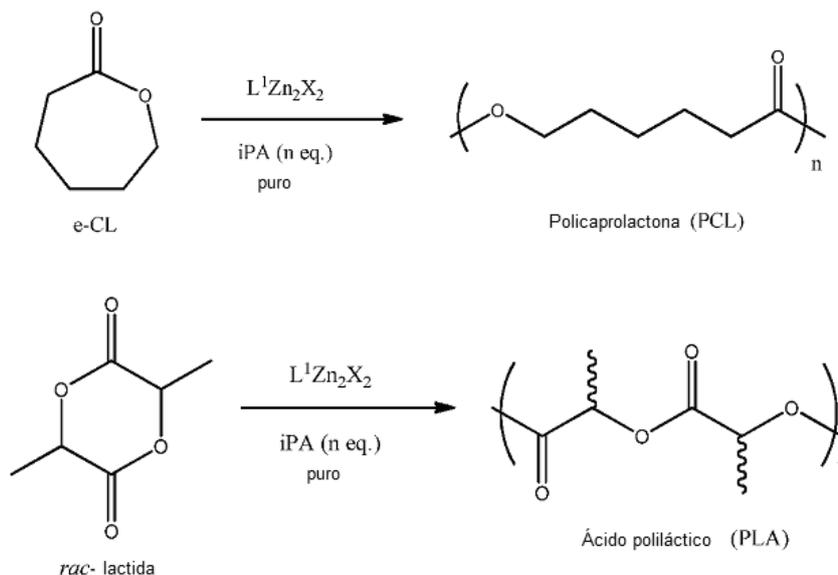
Entrada	[cat.]/[CHO]/[PA]/[ϵ -CL]	TOF de PA (h^{-1})	M_n (kDa)	M_w/M_n
1	1/500/20/100	~ 13	12,2	1,42
2	1/500/20/150	~ 13	15,8	1,43
3	1/500/20/200	~ 13	18,7	1,57
4	1/500/10/150	~ 10	22,5	1,46
5	1/500/40/150	~ 14	28,0	1,52
			3,9	1,03

15 La figura 2 muestra trazas de GPC de los bloques PCHPE-b-PCL y PCHPE. Las curvas a - d corresponden a las entradas 1 - 4 en la Tabla 2, respectivamente.

La figura 3 muestra el espectro de RMN 1H ($CDCl_3$, 298 K) del copolímero PCHPE-PCL. La gráfica ilustra la formación de los bloques de PCHPE y PCL.

20 Ejemplo 6: apertura del anillo de ésteres cíclicos

Las siguientes reacciones demuestran la apertura del anillo de lactidas y lactonas usando los catalizadores de la invención.



25

Tabla 3: Formación de poliéster mediante ROP de ésteres cíclicos.

X	Monómero	cat./PA/M	T (°C)	Tiempo (h)	Conv. ^a (%)	Mn ^b (g.mol ⁻¹)	PDI ^b
OAc	ε-CL	1/4/500	80	2h30	0	-	-
OAc	rac-LA	1/4/500	80	24 h	0	-	-
C ₆ H ₅	ε-CLc	1/4/500	80	<10mn	91,7	29970	1,47
C ₆ H ₅	ε-CL	1/4/500	ta	23he	> 99	41480	1,40
C ₆ H ₅	rac-LAd	1/4/200	80	15he	> 99	12585	1,30
C ₆ H ₅	rac-LA	1/4/200	ta	2h	96,6	11125	1,16
C ₆ H ₅	rac-LA	1/-/200	ta	2h	92,6	28185	1,49

Condiciones de reacción: [M]₀ = 1M, DCM como disolvente; a) Determinado por espectroscopia RMN ¹H; b) Determinado por GPC con estándares de poliestireno; c) puro, ε-CL como disolvente; d) tolueno como disolvente; e) Tiempo no optimizado.

Ejemplo 7: Apertura de anillo de ésteres cíclicos iniciada por el sistema complejo 1/epóxido.

5 Las siguientes reacciones demuestran la apertura del anillo de lactidas y lactonas utilizando los catalizadores de la invención en presencia de epóxido.

i. Polimerización controlada de ε-CL iniciada por el sistema complejo 1/epóxido

10 Se añadieron óxido de ciclohexeno (2,55 ml, 25 mmol), ε-caprolactona (0,831 ml, 7,5 mmol) y L¹Zn₂OAc₂ (10 mg, 0,0125 mmol) a un tubo Schlenk. El recipiente se calentó a 80°C como se describe en la Tabla 4. Los monómeros sin reaccionar se eliminaron al vacío.

Tabla 4: Formación de poliéster a través de ROP de ésteres cíclicos

Tiempo (min)	Conv. ^a (%)	Mn ^b (g.mol ⁻¹)	PDI ^b
20	9,8	6.000	1,23
30	26,5	17.500	1,25
34	33,3	19.100	1,19
38	53,8	35.900	1,28
42	66,5	44.500	1,38
46	86	59.000	1,33
56	93,0	65.600	1,34

15 Condiciones de reacción: monómero mixto como disolvente, 80 °C, L¹Zn₂(OAc)₂ como catalizador, cat/CHO/eCL = 1/2000/600; una conversión de monómero determinada por espectroscopia de RMN ¹H; ^b M_n experimental determinado por GPC en THF, utilizando estándares de poliestireno y factor de corrección de tiempos de 0,54 para PLA para determinar el peso molecular absoluto.

20 La figura 4 muestra M_n y M_w/M_n frente al % en moles de la conversión de ε-CL del homopolímero de PCL catalizado por el sistema [L¹Zn₂(OAc)₂]/CHO a 80 °C.

ii. Variación de la relación catalizador/epóxido para e-CL ROP.

25 Se añadió L¹Zn₂OAc₂ (15 mg, 0,0188 mmol), óxido de ciclohexeno, ε-caprolactona y tolueno a un tubo Schlenk (relación molar cat/CHO/ε-CL como se describe en la Tabla 5). El recipiente se calentó a 80°C como se describe en la Tabla 5. Los monómeros sin reaccionar se eliminaron al vacío.

30 Tabla 5: polimerización de eCL iniciada por sistemas de catalizador/epóxido

Cat.	Cat./CHO/eCL	Temp. (°C)	Conc.	Tiempo (h)	Conv ^a (%)	M _n ^b (g/mol)	PDI ^d
L ¹ Zn ₂ OAc ₂	1/0/100	80	1M	5	0	-	-
L ¹ Zn ₂ OAc ₂	1/5/100	80	1M	5	88	11500	1,41
L ¹ Zn ₂ OAc ₂	1/10/100	80	1M	5	86	10500	1,25
L ¹ Zn ₂ OAc ₂	1/20/100	80	1M	5	88	8300	1,36
L ¹ Zn ₂ OAc ₂	1/50/100	80	1M	5	87	7300	1,31
L ¹ Mg ₂ OAc ₂	1/10/100	80	1M	5	100	8150	1,25
L ¹ Mg ₂ OAc ₂	1/20/100	80	1M	5	100	6300	1,66
L ¹ Mg ₂ OAc ₂	1/50/100	80	1M	5	93	4500	1,41

^a Conversión de monómero determinada por espectroscopia RMN ¹H; M_n experimental determinado por GPC en THF, utilizando estándares de poliestireno y factor de corrección de tiempos 0,56 para eCL para determinar el peso molecular absoluto; ^b Valor de M_n calculado obtenido de la relación [eCL]/[cat.] x conv x 114/2 (Suponiendo que se forman dos cadenas de polímero por catalizador); ^d M_w/M_n; ^e Valor de M_n calculado obtenido de la relación [eCL]/[cat.] x conv x 114

iii. Polimerización de rac-lactida iniciada por sistemas de catalizador/epóxido

Se añadieron $L^1Zn_2OAc_2$ (15 mg, 0,0188 mmol), óxido de ciclohexeno, rac-lactida y tolueno a un tubo Schlenk (relación molar cat/CHO/LA como se describe en la Tabla 6). El recipiente se calentó a 80°C como se describe en la Tabla 6. Los monómeros sin reaccionar se eliminaron a vacío.

Tabla 6: Polimerización de rac-lactida iniciada por sistemas de catalizador/epóxido

Cat.	Cat./CHO/e CL	Temp. (°C)	Conc.	Tiempo (h)	Conv ^a (%)	M _n ^b (g/mol)	PDI ^d
$L^1Zn_2OAc_2$	1/10/100	80	1M	5	31	3700	1,26
$L^1Zn_2OAc_2$	1/10/100	100	1M	5	97	4100	2,07
$L^1Zn_2OAc_2$	1/0/100	100	1M	5	0	-	-
$L^1Zn_2OAc_2$	1/1/100	100	1M	5	3,4	210	1,21
$L^1Zn_2OAc_2$	1/2/100	100	1M	5	25	1150	1,20
$L^1Zn_2OAc_2$	1/5/100	100	1M	5	44	3500	1,25
$L^1Zn_2OAc_2$	1/20/100	100	1M	5	98	6900	1,33
$L^1Mg_2OAc_2$	1/2/100	100	1M	2	6	260	1,00
$L^1Mg_2OAc_2$	1/5/100	100	1M	2	91	2800	1,95
$L^1Mg_2OAc_2$	1/20/100	100	1M	2	98	3100	1,80
$L^1Mg_2OAc_2$	1/50/100	100	1M	2	78	2400	1,29

^a Conversión del monómero determinado por espectroscopía RMN ¹H; ^b M_n experimental determinado por GPC en THF, utilizando estándares de poliestireno y factor de corrección de tiempos de 0,58 para LA para determinar el peso molecular absoluto; ^d M_w/M_n.

La Figura 5 muestra una gráfica de $\ln \{[LA]_0/[LA]_t\}$ frente al tiempo que muestra una cinética de polimerización con una dependencia de primer orden de la concentración de lactida, iniciada por el sistema $L^1Mg_2OAc_2/CHO$ (cat/CHO/LA = 1/10/100, 100 °C).

Ejemplo 8: copolimerización de un epóxido y un anhídrido.

Las siguientes reacciones demuestran la copolimerización de un epóxido y un anhídrido utilizando los catalizadores de la invención.

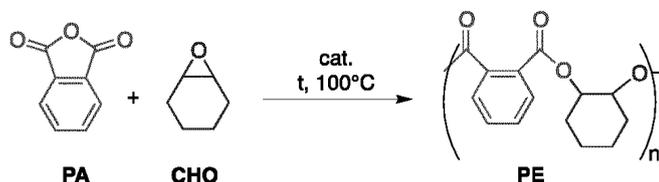


Tabla 7: Síntesis de poliéster mediante copolimerización de CHO/anhídrido.

Catalizador	CHO/anhídrido (eq./eq.)	Disolvente	T (°C)	Tiempo (h)	Conv.(%) ^{a,b}	% poliésteres ^b	M _n ^c (g/mol)	PDI ^c
$L^1Zn_2(OAc)_2$	CHO/MA 100/100	Tolueno [M] ₀ =2,4 M	100	18	92	67	12700, 4330	1,09, 1,03
$L^1Zn_2(OAc)_2$	CHO/PA 100/100	Tolueno [M] ₀ =1,25 M	100	22	27	90	5100, 2000	1,07 1,07
$L^1Zn_2(OAc)_2$	CHO/PA 800/100	puro	100	20 ^d	> 99 ^e	> 99	4000	1,33
$L^1Zn_2(OAc)_2$	CHO/PA 800/100	puro	100	6	52	88		
$L^1Zn_2(OAc)_2$	CHO/PA 100/100	Tolueno [M] ₀ =2,5 M	100	22	19	83	2570	1,20
$L^1Zn_2(OAc)_2$	CHO/PA 800/100	puro	100	1	97 ^e	>99	12670, 5470	

a) Determinado por espectroscopía RMN ¹H; b) Estimado sobre el consumo de CHO; c) Determinado por GPC con estándares de poliestireno; d) Tiempo no optimizado; e) Estimado sobre el consumo de AP.

Tabla 8: Síntesis de poliéster mediante copolimerización de óxido de estireno (SO)/anhídrido.

Catalizador	SO/anhídrido (eq./eq.)	Tiempo (h)	Conv. (%) ^{a,b}	% de polímero ^b	Mn ^c (g/mol)	PDI ^c
L ¹ Zn ₂ (OAc) ₂	SO/MA 200/200	16 ^d	> 95	81	3400	1,90
L ¹ Zn ₂ (OAc) ₂	SO/MA 500/500	6 ^e	> 95	74	2980	1,51
L ¹ Zn ₂ (OAc) ₂	SO/PA 200/200	22 ^d	> 95	77	2340	1,49

Condiciones de reacción: reacción en tolueno, 100 °C, [M]₀ = 2,5M, a) Determinado por espectroscopia de RMN ¹H; b) Estimado sobre el consumo de SO, c) Determinado por GPC con estándares de poliestireno; d) Tiempo no optimizado; e) Monitorizado mediante ATRIR.

Ejemplo 9: Síntesis de polímeros de bloques de poliéster-policarbonato

5 PCL-PCHC

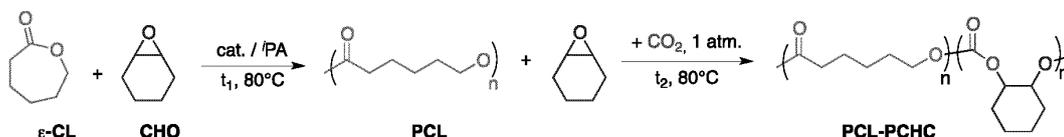


Tabla 9: PCL-PCHC mediante procedimiento de polimerización por etapas.

ε-CL/CHO	Cat (eq.)	Co-cat (eq.)	t ₁ (h)	ε-CL conv. (%) ^a	t ₂ (h)	CHO conv. (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
500/500	2	iPA (4 eq)	0,5	94	20	23,2	115	5,8
100/900	2	iPA (4 eq)	3	94	16	34,4	310	19,4
100/900	2	iPA (4 eq)	2	93	16	66,5	698	37,4
100/900	2	iPA (4 eq)	2	-	20	51,3	461	
100/900	1	-	1	> 99	21	53	477	22,7

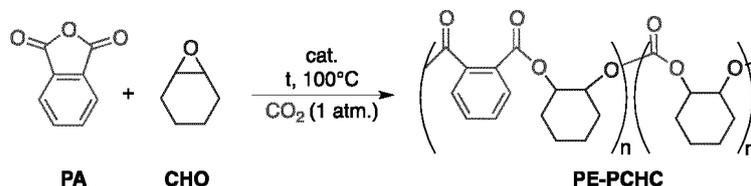
Condiciones de reacción: L¹Zn₂Ph₂ (1 eq.) En presencia de iPA (4 eq.), 80 °C, tiempo deseado, puro (mezcla de monómero como disolvente). a) Determinado por RMN ¹H espectroscopia.

10 Figura 6: Espectro de ¹H RMN (CDCl₃, 298 K) de copolímero PCL-PCHC. La gráfica ilustra la formación de los bloques PCHC y PCL cuando se inicia por cat 1 (Tabla 9, entrada 5).

Tabla 10: Caracterización del polímero de bloque PCL-b-PCHC.

ε-CL/CHO	Mn ^a (g.mol ⁻¹)	PDI ^a	% policarbonato ^b	Mn ^a (g.mol ⁻¹)	PDI ^a	% policarbonato ^b
500/500	20782	1,43	8,6			
100/900	4808	1,65	57	7572	1,16	30,5
100/900	4355	1,34	71			
100/900	5170	1,27	76			
100/900	4810	1,38	74			

15 a) Determinado por GPC con estándares de poliestireno, b) Determinado por espectroscopia RMN ¹H por comparación de señales de PCL y PCHC, respectivamente .PE-PCHC (procedimiento "en un solo recipiente")



20 Tabla 11: Polímeros de bloques de poliéster-policarbonato obtenidos mediante un procedimiento de polimerización en un solo recipiente.

ε-CL/CHO (eq.)	t (h)	CHO conv. (%) ^a	% de polímero	% policarbonato ^a	TON	TOF (h ⁻¹)	Mn ^b	PDI ^b
100/900	21,8	15	81	75	134	6,1	3965	1,33
200/2000	22,2	18	91	96	362	16,5	4290	1,12

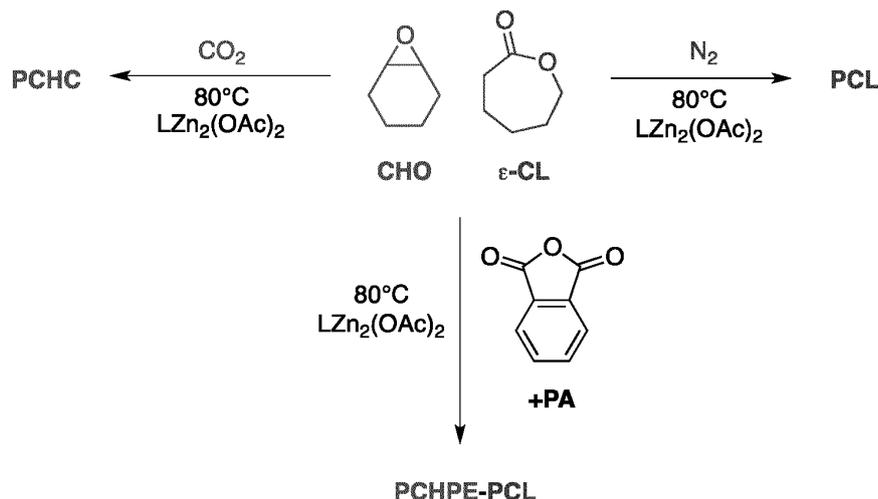
Condiciones de reacción: L¹Zn₂ (OAc)₂ (1 eq.), 1 atm CO₂, 100 °C, tiempo deseado, puro (CHO como disolvente). a) Determinado por espectroscopia de RMN ¹H, b) Determinado por GPC con estándares de poliestireno.

25 La segunda reacción en la Tabla 11 se monitorizó mediante espectroscopia ATR-IR (ver Figura 7). La Figura 7 muestra que el anhídrido se consume a medida que se produce el primer bloque de poliéster. La formación de

poliéster termina y la formación del segundo bloque de policarbonato comienza una vez que se ha consumido todo el monómero de anhídrido.

5 La Figura 8 presenta espectros de RMN ¹H para la reacción de polimerización usando el complejo L¹Zn₂(OAc)₂. Condiciones de reacción: 1:100:800. Cat:PA:CHO, 100 °C bajo 1 bar de CO₂. Los espectros muestran que la PA se consume completamente antes de que se forme PCHC. Por lo tanto, la alícuota después de 4 h muestra un consumo casi completo de PA (mediante espectroscopia de RMN ¹H) y no hay formación de PCHC. Al final de la reacción (24h), una alícuota muestra la formación de PCHC.

10 Ejemplo 9: Preparación de polímeros a partir de monómeros de epóxido, dióxido de carbono, anhídrido y lactona



15 Tabla 12: Copolímeros de bloques de poliéster, policarbonato y y policarbonato-poliéster, obtenidos mediante un procedimiento de polimerización en un solo recipiente

CHO	ε-CL	CO2	PA	T (°C)	t (h)	Conv. (%)	Mn (g/mol)	PDI
900	100	1 atm.	-	80	15h	12.4	1040	1,08
400	200	-	50	100	10h	Completo	8140	2,00
20	200	-	-	80	2h	Completo	21040	1,41

20 Formación de PCHC en presencia de ε-CL: se añadió óxido de ciclohexeno (1,1 ml, 10,75 mmol), ε-caprolactona (138,6 μl, 1,2 mmol) y L¹Zn₂OAc₂ (10 mg, 0,012 mmol) a un tubo Schlenk. El recipiente se desgasificó, luego se agregó CO₂ y se dejó bajo agitación durante 30 minutos a temperatura ambiente. El recipiente se calentó luego a 80°C en atmósfera de CO₂ (1 atmósfera) durante 15 h. Los monómeros sin reaccionar se eliminaron a vacío (Mn = 1040 g/mol, PDI = 1,08).

25 Figura 9: Espectro de RMN ¹H (CDCl₃, 298 K) que muestra la formación de PCHC en presencia de ε-CL, sin formación de PCL (4,00 ppm) o enlaces éter (3,45 ppm) (Tabla 12, Entrada 1).

30 Formación de PCHPE-PCL: se añadió óxido de ciclohexeno (1 ml, 10,0 mmol), ε-caprolactona (554 μl, 5,0 mmol), anhídrido ftálico (185,2 mg, 0,625 mmol) y L¹Zn₂OAc₂ (20 mg, 0,025 mmol) a un tubo de Schlenk. El recipiente se calentó a 100°C bajo agitación durante 10 h (controlado por ATR-IR). Los monómeros sin reaccionar se eliminaron al vacío (Mn = 8140 g/mol, PDI = 2,00).

La figura 10 muestra una traza ATR-IR para la formación de PCHPE-PCL. Esta figura muestra que el anhídrido se consume a medida que se forma el bloque de poliéster. Cuando se consume todo el anhídrido, se produce la apertura del anillo de la lactona.

35 Formación de PCL (en presencia de un 10% en moles de CHO): se añadió óxido de ciclohexeno (25 μl, 0,25 mmol), ε-caprolactona (277 μl, 2,5 mmol) y L¹Zn₂OAc₂ (10 mg, 0,0125 mmol) a un tubo de Schlenk. El recipiente se calentó a 80°C bajo agitación durante 2 h. Los monómeros sin reaccionar se eliminaron al vacío (Mn = 21040 g/mol, PDI = 1.41).

40 La Figura 11 es un espectro de RMN ¹H (CDCl₃, 298 K) que muestra la formación de PCL en presencia de CHO, sin polimerización de CHO (ausencia de enlace (poli)éter a 3,45 ppm).

Ejemplo 10: Preparación de un copolímero de bloque de poli(ciclohexileno carbonato-co-caprolactona) por adición secuencial de monómero

A) Se añadió óxido de ciclohexeno (2,3 ml, 22,5 mmol), ε-caprolactona (277 μl, 2,5 mmol) y 1 (40 mg, 50,0 mmol) a un tubo Schlenk. El recipiente se desgasificó a 298 K, luego se añadió CO₂. El recipiente se dejó bajo una atmósfera de CO₂, a 298 K, durante unos minutos y luego se calentó a 353 K, con agitación de reacción continua, durante 3,5 h. Luego, el CO₂ se eliminó de la reacción a través de 6 ciclos de vacío de nitrógeno, durante un período de 15 minutos. El recipiente se mantuvo a 353 K durante 3 h. Se analizó una muestra del producto crudo mediante espectroscopia de RMN ¹H para determinar la conversión y la selectividad. Cualquier monómero sin reaccionar se eliminó, al vacío, para producir el producto como una cera blanca aceitosa. M_n = 3490 g/mol, PDI = 1,48.

B) Se añadió óxido de ciclohexeno (2,3 ml, 22,5 mmol), ε-caprolactona (277 μl, 2,5 mmol) y 1 (40 mg, 50,0 mmol) a un tubo Schlenk. El recipiente se desgasificó a 298 K, luego se añadió CO₂. El recipiente se dejó bajo una atmósfera de CO₂, a 298 K, durante unos pocos minutos y luego se calentó a 353 K, con agitación de reacción continua, durante 4 h. Luego, el CO₂ se eliminó de la reacción a través de 6 ciclos de vacío de nitrógeno, durante un período de 15 minutos. El recipiente se mantuvo a 353 K durante 2 h. Se analizó una muestra del producto crudo mediante espectroscopia de RMN ¹H para determinar la conversión y la selectividad. Cualquier monómero sin reaccionar se eliminó, a vacío, para producir el producto como una cera blanca aceitosa. M_n = 2349 g/mol, PDI = 1,49.

La figura 12 presenta un gráfico de apilamiento de SEC que muestra el análisis de la formación de PCHC-PCL de acuerdo con las condiciones descritas en el ejemplo 10-B. La traza "PCHC" muestra el análisis de una alícuota retirada después de 4 h, que mostró un 10% de conversión de CHO y formación de PCHC, con M_n 530 g/mol. En este punto, el CO₂ se eliminó lo que lleva a CL ROP. Después de 2 h, se retiró una segunda alícuota con una conversión > 99% de CL y la formación de PCHC-PCL de M_n 2350 g/mol.

La Figura 13 muestra los cambios en la intensidad de las resonancias de IR donde PCHC-PCL está formada por: 1) por ROCOP (copolimerización de apertura de anillo) de CHO/CO₂, 2) eliminación de CO₂ y 3) ROP de CL.

Ejemplo 9: Uso de varios epóxidos como reactivo de cambio para la producción de PCL.

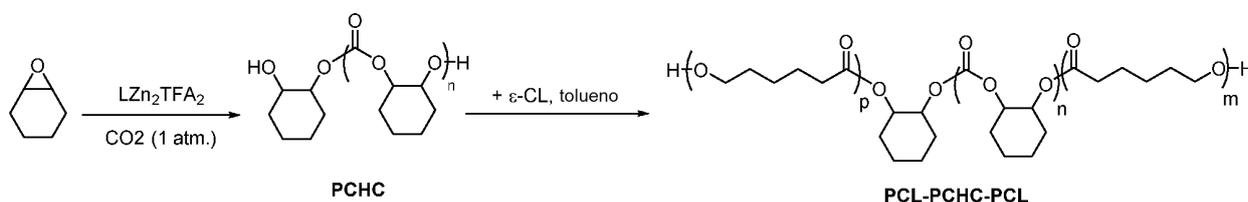
Se añadieron LZn₂(OAc)₂ (1 eq), ε-caprolactona (200 eq) y epóxido (800 eq) a un tubo de schlenk. La mezcla se calentó a 80°C durante 3 horas. Después de 3 horas, se tomó una alícuota de RMN para determinar la conversión y se eliminó el exceso de epóxido al vacío. El polímero se precipitó a partir de THF por metanol.

Tabla 13: Polimerización de apertura de anillo de ε-CL iniciada por un sistema de catalizador/epóxido ^a

Cat/Epóxido/ε-CL	Epóxido	Solvente	Conversión ^a (%)	M _n ^b (g/mol)	PDI ^b
1/800/200	SO	Puro ^c	99	5336	1,28
1/800/200	VCHO	Puro ^c	90	9486	1,4
1/10/100	SO	Tolueno [ε-CL] = 1 M	99	21040	1,6
1/10/100	VCHO	Tolueno [ε-CL] = 1 M	90	13470	1,5

a) Condiciones de reacción: 80 °C, 3 h; b) Determinado por espectroscopia RMN ¹H; c) Determinado por GPC calibrado con estándares de poliestireno; c) Epóxido mixto utilizado como solvente. VCHO = óxido de 4-vinilciclohexeno; SO = óxido de estireno.

Ejemplo 10: Formación de tribloque PCL-PCHC-PCL



Se añadieron L¹Zn₂(TFA)₂ y CHO a un tubo Schlenk. El óxido de ciclohexeno se desgasificó antes de dejarlo agitar a 1 atm de CO₂ a 80 °C durante 16 h. El dióxido de carbono se eliminó y se reemplazó con nitrógeno. Se agregó tolueno para disolver el PCHC, luego se agregó la cantidad deseada de ε-caprolactona. Una vez completado, el disolvente se eliminó al vacío y el polímero precipitó de THF por adición de exceso de metanol.

Tabla 14: Formación de tribloque PCL-PCHC-PCL

Entrada	CHO (eq.)	ϵ -CL (eq.)	[ϵ -CL] ^a	Conversión ^b (%)		Mn (PDI) ^c (g/mol)	
				CHO	ϵ -CL	PCHC	PCL-PCHC- PCL ^d
1	1000	400	5	32	100	7,697 (1,12)	22.165 (1,78) 29,313 (1,53) ^e
2	1000	400	1	36	87	5,644 (1,09)	15.000 (1,28)

Condiciones de reacción: i): L¹Zn₂(TFA)₂, 18 h, 1atm CO₂, 80 °C; ii): adición de tolueno y ϵ -CL, 3 h, N₂ a) Concentración de ϵ -CL en tolueno; b) Determinado por espectroscopía RMN ¹H; c) Determinado por GPC calibrado con estándares de poliestireno, d) Polímero en bruto antes de la purificación, e) después de la purificación THF/metanol. TFA = trifluoroacetato (OCOCF₃).

La figura 14 muestra una traza de SEC que muestra la distribución de peso molecular de PCHC y PCL-PCHC-PCL purificada como se describe en la Tabla 14, Entrada 1.

5 La figura 15 muestra el espectro de RMN ¹H que muestra el contenido de carbonato de PCL-PCHC-PCL bruto y PCL-PCHC-PCL purificado. No hay una diferencia significativa en las intensidades relativas (contenido de carbonato) consistente con la formación de copolímeros de bloque.

10 La figura 16 muestra una traza de SEC que muestra la distribución de peso molecular PCHC y PCL-PCHC-PCL en bruto como se describe en la Tabla 14, Entrada 2.

Ejemplo 11: polimerización de ϵ -CL en presencia de agente de transferencia de cadena (CTA).

15 Polimerización de ϵ -CL con CHO como disolvente en presencia de etilenglicol (EG): se añadieron catalizador, óxido de ciclohexeno (1000 eq), ϵ -caprolactona (200 eq) y etilenglicol (10 eq) a un tubo Schlenk. La mezcla se calentó a 80 °C durante 2 horas y luego, el exceso de óxido de ciclohexeno se eliminó al vacío. El polímero se precipitó a partir de THF por metanol.

20 Polimerización de ϵ -CL con tolueno como disolvente en presencia de etilenglicol (EG): se añadieron catalizador, óxido de ciclohexeno (40 eq), ϵ -caprolactona (400 eq), etilenglicol (30 eq) y tolueno a un tubo Schlenk. La mezcla se calentó a 80°C durante 2 horas. Después de 2 horas, el exceso de óxido de ciclohexeno se eliminó al vacío. El polímero se precipitó a partir de THF por metanol.

25 Tabla 15: Polimerización de ϵ -CL en presencia de CTA.

Entrada	ϵ -CL (eq.)	CHO (eq.)	EG (eq.)	[ϵ -CL] (mol/L) ^a	Conv. ^b (%)	M _{n(exp)} ^c	PDI ^c
P10	100	1000	-	-	100	2779	1,36
P14	200	1000	10	-	100	4272	1,26
P17	400	20	10	5	100	4319	1,30
P24	200	1000	30	-	100	9069	1,35
P29	400	10	30	5	93	2754	1,18

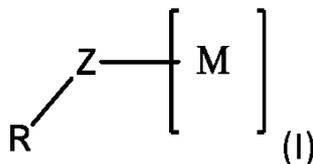
Condiciones de reacción: 80 °C, 2 h; a) concentración de ϵ -CL en tolueno; b) Determinado por espectroscopía RMN ¹H; d) determinado por GPC calibrado con estándares de poliestireno.

La Figura 17 muestra un espectro de masas MALDI TOF de PCL obtenido en CHO puro en ausencia de EG (Tabla 15, P10). Serie de poliol calculada para [(C₆H₁₀O₂)_n+C₆H₁₂O₂+K]⁺ = [(114,07)_n+116,16+39,1]⁺

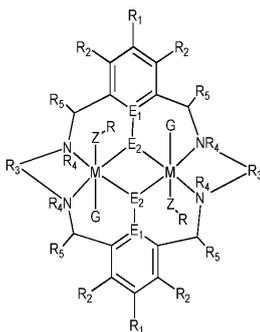
30 La figura 18 muestra un espectro de masas MALDI TOF de PCL obtenido en tolueno en presencia de EG (Tabla 15, P29). Series cuadradas calculadas para [(C₆H₁₀O₂)_n+C₂H₆O₂+K]⁺ = [(114,07)_n+63,04+39,1]⁺; series circulares calculadas para [(C₆H₁₀O₂)_n+C₆H₁₂O₂+K]⁺ = [(114,07)_n+116,16+39,1]⁺.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un copolímero de bloque, utilizando un único sistema catalítico, en el que el único sistema catalítico comprende un catalizador de fórmula (I):



en donde el catalizador de fórmula (I) es un catalizador que tiene la siguiente estructura:



en donde

R₁ y R₂ son independientemente hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, una amina, un grupo éter, un grupo silil éter, un grupo tioéter, un grupo sulfóxido, un grupo sulfinato, o un grupo acetiluro o un alquilo, alquenilo, alquinilo, haloalquilo, arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalíciclico opcionalmente sustituidos;

R₃ es alquileno, alquenileno, alquinileno, heteroalquileno, heteroalquenileno, heteroalquinileno, arileno, heteroarileno o cicloalquileno opcionalmente sustituidos, en donde alquileno, alquenileno, alquinileno, heteroalquileno, heteroalquenileno y el heteroalquinileno puede estar opcionalmente interrumpido por arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalíciclico;

R₄ es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíciclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos;

R₅ es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíciclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos;

E₁ es C, E₂ es O, S o NH o E₁ es N y E₂ es O;

Z está ausente o se selecciona de -E-, -E-X(E)-, o -E-X(E)E-;

X es C o S;

Cada E se selecciona independientemente de O, S o NR^Z, en donde R^Z es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíciclico, arilo, heteroarilo, alquilarilo o alquilheteroarilo opcionalmente sustituidos;

R es hidrógeno, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíciclico, arilo, heteroarilo, alquilarilo, alquilheteroarilo, sililo o un polímero opcionalmente sustituidos; y cuando Z está ausente, R puede seleccionarse adicionalmente de haluro, fosfinato, azida o nitro;

cada G está independientemente ausente o es un ligando donante neutro o aniónico que es una base de Lewis;

M es Zn(II), Cr(II), Co(II), Mn(II), Mg(II), Fe(II), Ti(II), Cr(III)-Z-R, Co(III)-Z-R, Mn(III)-Z-R, Fe(III)-Z-R, Ca(II), Ge(II), Al(III)-Z-R, Ti(III)-Z-R, V(III)-Z-R, Ge(IV)-(-Z-R)₂ o Ti(IV)-(-Z-R)₂;

el método comprende los pasos de:

a) formar un primer bloque polimerizando un primer monómero o combinación de monómeros seleccionados de los grupos (i) a (iii):

Grupo (i): una lactida y/o una lactona,
 Grupo (ii): un epóxido y un anhídrido, o
 Grupo (iii): un epóxido y dióxido de carbono,

5 b) contactando opcionalmente el catalizador de fórmula (I) con un compuesto [Y] que es capaz de convertir el grupo -Z-R, en el que Z está ausente o un grupo seleccionado de -E-X(E)- o -E-X(E)E-, a un grupo -Z-R en el que Z es -E-;

10 c) formar un segundo bloque mediante la polimerización de un segundo monómero o combinación de monómeros seleccionados de un grupo diferente (i) a (iii) al seleccionado para el primer monómero o combinación de monómeros:

15 Grupo (i): una lactida y/o un lactona,
 Grupo (ii): un epóxido y un anhídrido, o
 Grupo (iii): un epóxido y dióxido de carbono,

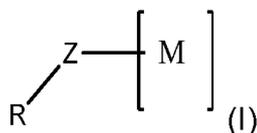
20 en donde cuando el primer monómero o combinación de monómeros es del Grupo (i), Z es -E-; y en donde cuando el primer monómero o combinación de monómeros es del Grupo (ii) o el Grupo (iii), y el segundo monómero o combinación de monómeros es del Grupo (i), el paso b) se realiza después del paso a).

25 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el primer monómero o combinación de monómeros es del Grupo (i), y Z-R es -E-R, el segundo monómero o combinación de monómeros es del Grupo (ii) o el Grupo (iii) y el segundo monómero o la combinación de monómeros se agrega a la reacción después de que se haya realizado el paso a).

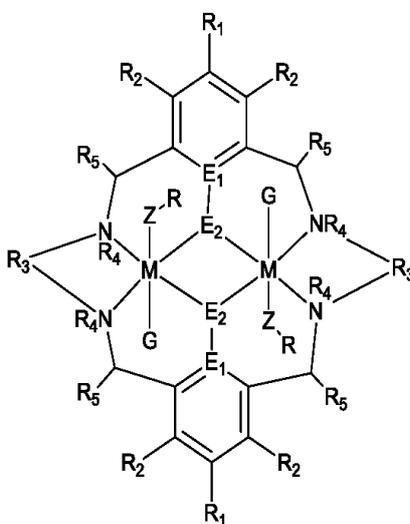
30 3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el primer monómero o combinación de monómeros es del Grupo (ii) o el Grupo (iii), el segundo monómero o combinación de monómeros es del Grupo (i) y el paso b) se realiza después del paso a) y antes del paso c).

35 4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el segundo monómero o combinación de monómeros se añade a la reacción con el primer monómero o combinación de monómeros, o después de que se haya realizado el paso a).

5. Un método para producir un copolímero de bloque, teniendo dicho copolímero de bloque un primer y segundo bloque, utilizando un único sistema catalítico, en el que el único sistema catalítico comprende un catalizador de fórmula (I):



40 en donde el catalizador de fórmula (I) es un catalizador que tiene la siguiente estructura:



en donde

R₁ y R₂ son independientemente hidrógeno, haluro, un grupo nitro, un grupo nitrilo, una imina, una amina, un grupo éter, un grupo silil éter, un grupo tioéter, un grupo sulfóxido, un grupo sulfinato, o un grupo acetiluro o un alquilo, alqueno, alquino, haloalquilo, arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalícíclico opcionalmente sustituidos;

5 R₃ es alqueno, alqueno, alquino, heteroalqueno, heteroalqueno, heteroalquino, arileno, heteroarileno o cicloalqueno opcionalmente sustituido, en donde alqueno, alqueno, alquino, heteroalqueno, heteroalqueno y el heteroalquino puede estar opcionalmente interrumpido por arilo, heteroarilo, alicíclico o heteroalícíclico;

10 R₄ es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos;

R₅ es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, alquilheteroarilo o alquilarilo opcionalmente sustituidos;

15 E₁ es C, E₂ es O, S o NH o E₁ es N y E₂ es O;

Z está ausente o se selecciona de -E-, -E-X(E)-, o -E-X(E)E-;

20 X es C o S;

Cada E se selecciona independientemente de O, S o NR^Z, en donde R^Z es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, alquilarilo o alquilheteroarilo opcionalmente sustituidos;

25 R es hidrógeno, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalícíclico, arilo, heteroarilo, alquilarilo, alquilheteroarilo, sililo o un polímero opcionalmente sustituidos; y cuando Z está ausente, R puede seleccionarse adicionalmente de haluro, fosfinato, azida o nitro;

cada G está independientemente ausente o es un ligando donante neutro o aniónico que es una base de Lewis;

30 M es Zn(II), Cr(II), Co(II), Mn(II), Mg(II), Fe(II), Ti(II), Cr(III)-Z-R, Co(III)-Z-R, Mn(III)-Z-R, Fe(III)-Z-R, Ca(II), Ge(II), Al(III)-Z-R, Ti(III)-Z-R, V(III)-Z-R, Ge(IV)-(-Z-R)₂ o Ti(IV)-(-Z-R)₂;

el método comprende los pasos de:

35 a) proporcionar una mezcla que comprende:

I. un epóxido;

40 II. un primer monómero o combinación de monómeros seleccionados de un grupo (i) a (iii):

Monómero (i): una lactida y/o una lactona,

Monómero (ii): un anhídrido, o

Monómero (iii): dióxido de carbono, y

45 III. un segundo monómero o combinación de monómeros seleccionados de un grupo diferente (i) a (iii) a aquel seleccionado para el primer monómero o combinación de monómeros:

Monómero (i): una lactida y/o una lactona,

50 Monómero (ii): un anhídrido, o

monómero (iii): dióxido de carbono; y

b) poner en contacto la mezcla con el sistema catalítico único;

55 en donde la velocidad de inserción del primer monómero o combinación de monómeros en el enlace entre el complejo metálico [M] y el ligando -Z-R es más rápida que la velocidad de inserción del segundo monómero o combinación de monómeros en el enlace entre el complejo metálico [M] y el ligando -Z-R;

60 en donde cuando el primer monómero o combinación de monómeros es del Grupo (i), o bien -Z-R es -E-R, o la mezcla comprende un compuesto [Y]; y

en donde cuando el segundo monómero o combinación de monómeros es del Grupo (i), la mezcla comprende un compuesto [Y].

6. El método de acuerdo con la reivindicación 5, en donde la mezcla comprende además un tercer monómero o combinación de monómeros, en donde el tercer monómero o combinación de monómeros se selecciona de un grupo que es diferente del primer y segundo monómeros o combinación de monómeros:

- 5 Monómero (i): una lactida y/o una lactona,
 Monómero (ii): un anhídrido, o
 Monómero (iii): dióxido de carbono;

10 en donde la tasa de inserción del primer y segundo monómeros es como se reivindica en la reivindicación 5, y en donde la tasa de inserción del tercer monómero o combinación de monómeros en el enlace entre el complejo metálico [M] y el ligando -Z-R es más lento que la velocidad de inserción del primer y segundo monómero o combinación de monómeros en el enlace entre el complejo metálico [M] y el ligando -Z-R; y

15 en donde cuando el tercer monómero o combinación de monómeros es el monómero (i), la mezcla de reacción comprende un compuesto [Y].

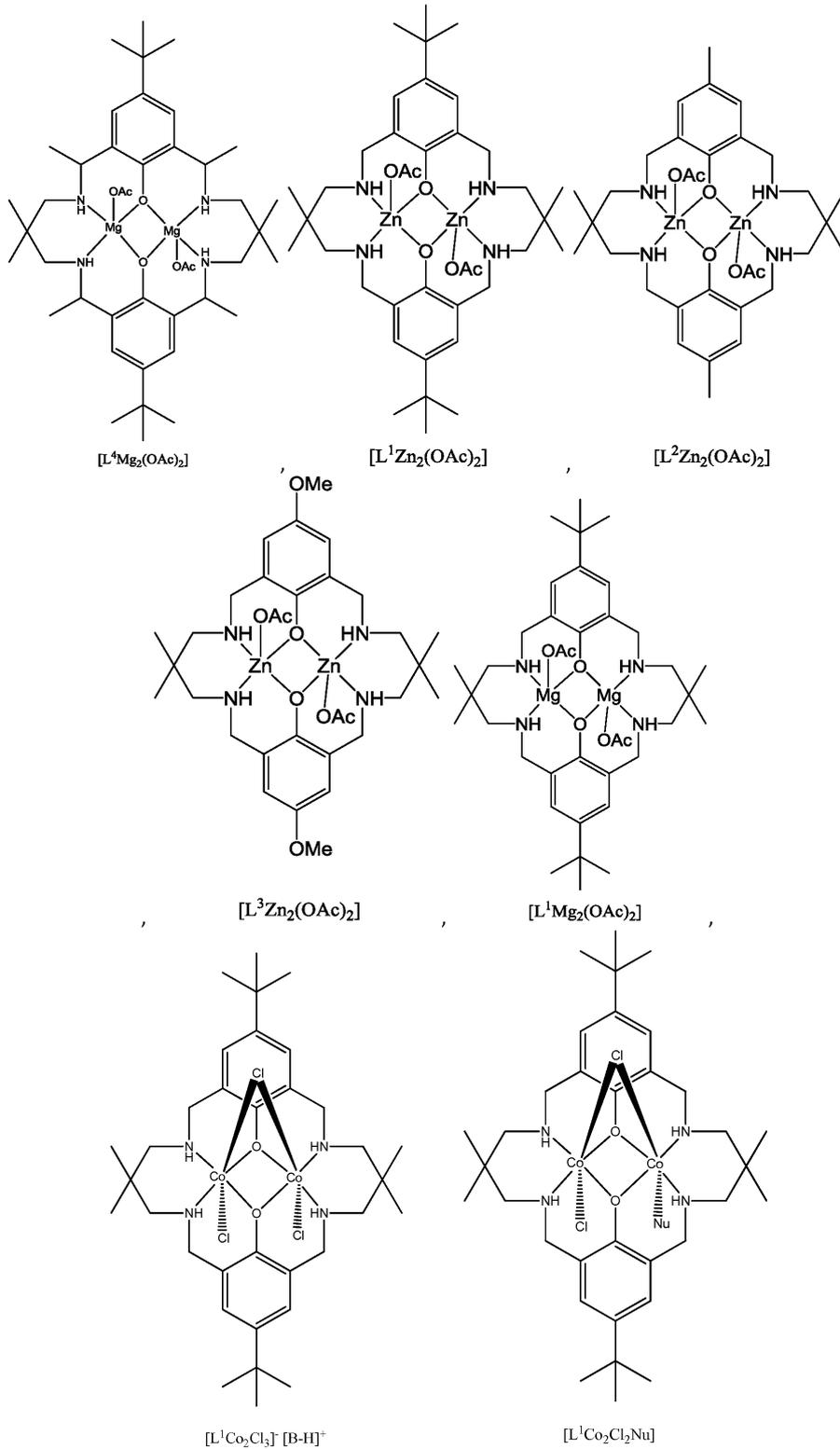
20 7. El método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde el compuesto [Y] es un compuesto que tiene un anillo saturado de tres, cuatro o cinco miembros y al menos un heteroátomo seleccionado de O, S o N, preferiblemente en donde el compuesto [Y] es un epóxido, una aziridina, un episulfuro, un oxetano, un tetano, una azetidina, un furano saturado, un tiofeno saturado, una pirrolidina o un anillo de carbono saturado de cuatro miembros donde dos átomos de carbono adyacentes se reemplazan por -Y-C(Y)-, donde cada Y se selecciona independientemente de O, S o NR^Y, y

25 en donde R^Y es H, o alifático, heteroalifático, alicíclico, heteroalíclico, arilo, heteroarilo, alquilarilo o alquilheteroarilo opcionalmente sustituidos; más preferiblemente en donde el compuesto [Y] es un epóxido.

8. El método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que cada E es O.

30 9. El método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que M es Zn o Mg.

10. El método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el catalizador se selecciona entre:



- 5 [B-H]⁺ representa cualquier contraion, por ejemplo
 B puede ser Net3, 1-8-diabiclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU),
 7-metil-1,5,7-triazabiclo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD), etc.

Nu = N-metilimidazol
 = piridina
 = dimetilaminopiridina

- 10 $[L^1Mg_2Cl_2]$ (metilimidazol),
 $[L^1Mg_2Cl_2]$ (dimetilaminopiridina),
 $[L^1Mg_2Br_2]$ (dimetilaminopiridina)
 $[L^1Zn_2(F_3CCOO)_2]$,
 $[L^1Zn_2(OOCC(CH_3)_3)_2]$,

- $[L^1Zn_2(OC_6H_5)_2]$,
 $[L^1Fe_2Cl_4]$,
 $[L^1Co_2(OAc)_3]$,
 5 $[L^1Zn_2(\text{carbonato de adamantilo})_2]$
 $[L^1Zn_2(\text{pentafluorobenzoato})_2]$
 $[L^1Zn_2(\text{difenilfosfinato})_2]$,
 $[L^1Zn_2(\text{bis(4-metoxi)fenilfosfinato})_2]$,
 $[L^1Zn_2(\text{hexanoato})_2]$,
 10 $[L^1Zn_2(\text{octanoato})_2]$,
 $[L^1Zn_2(\text{dodecanoato})_2]$,
 $[L^1Mg_2(F_3CCOO)_2]$,
 $[L^1Mg_2Br_2]$,
 $[L^1Zn_2(C_6F_5)_2]$,
 15 $[L^1Zn_2(CeH_5)_2]$ y
 $[L^1Zn_2(OiPr)_2]$.

11. El método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el que el sistema catalítico comprende un agente de transferencia de cadena.

- 20 12. Un polímero como se produce por el método de acuerdo con la reivindicación 11.

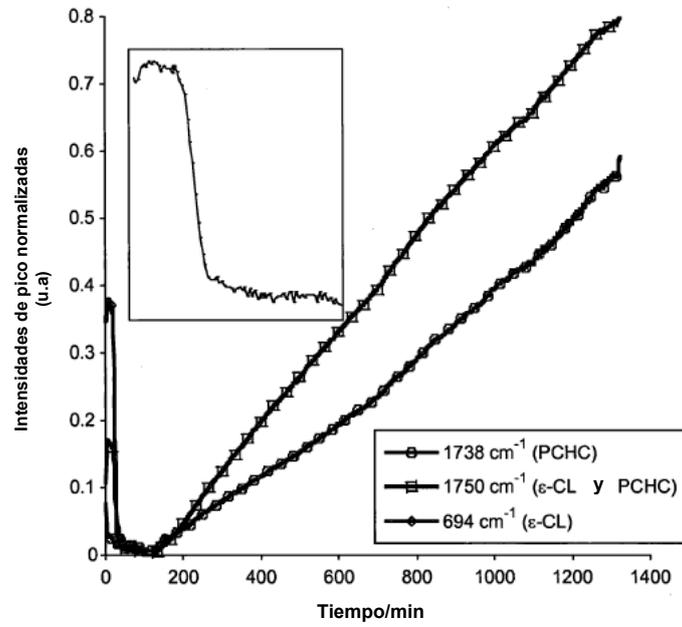


FIG. 1

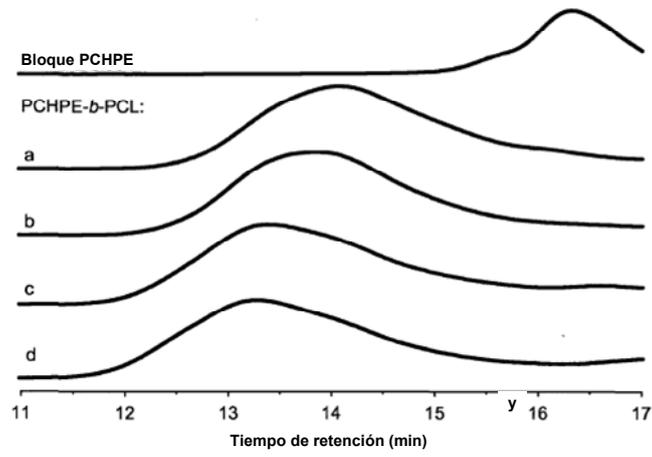


FIG. 2

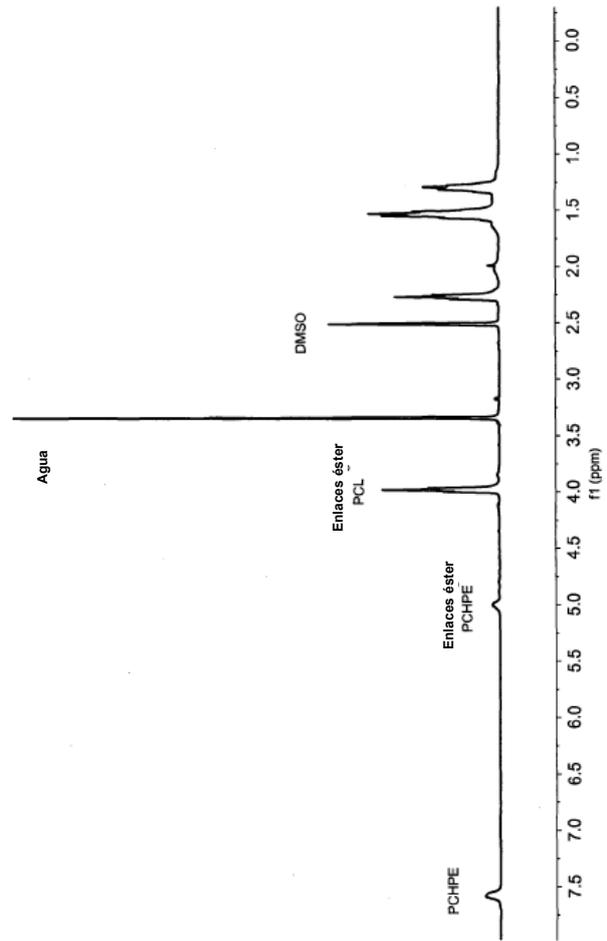


FIG. 3

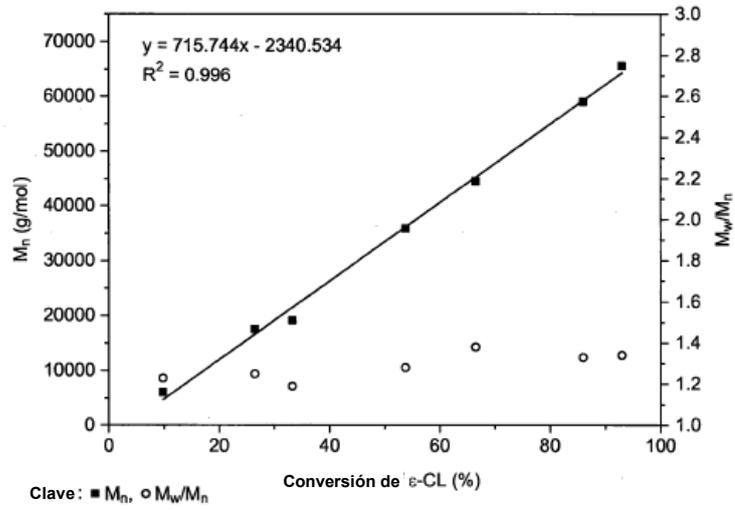


FIG. 4

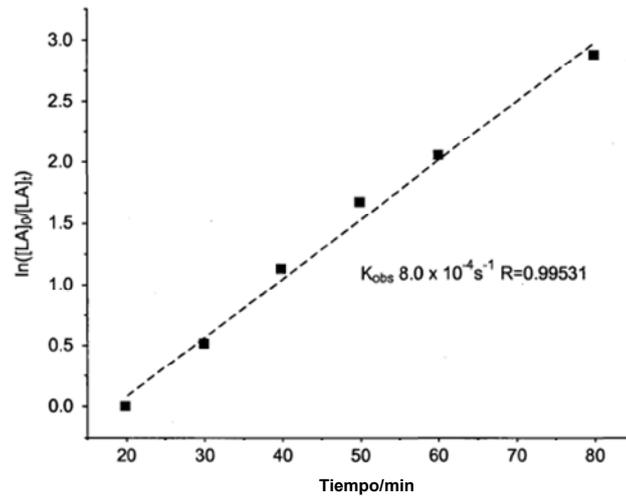


FIG. 5

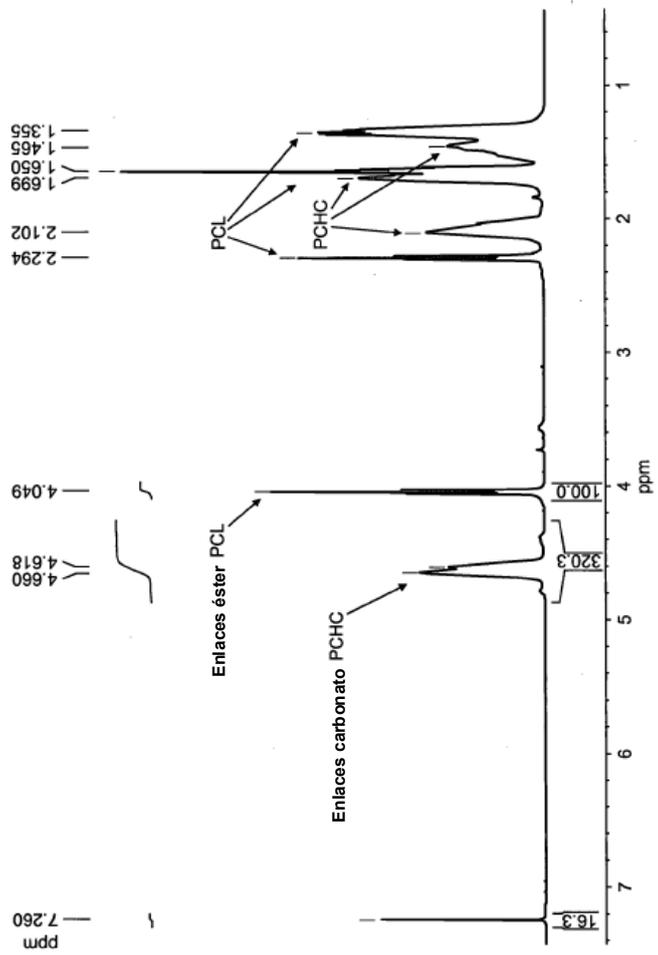


FIG. 6

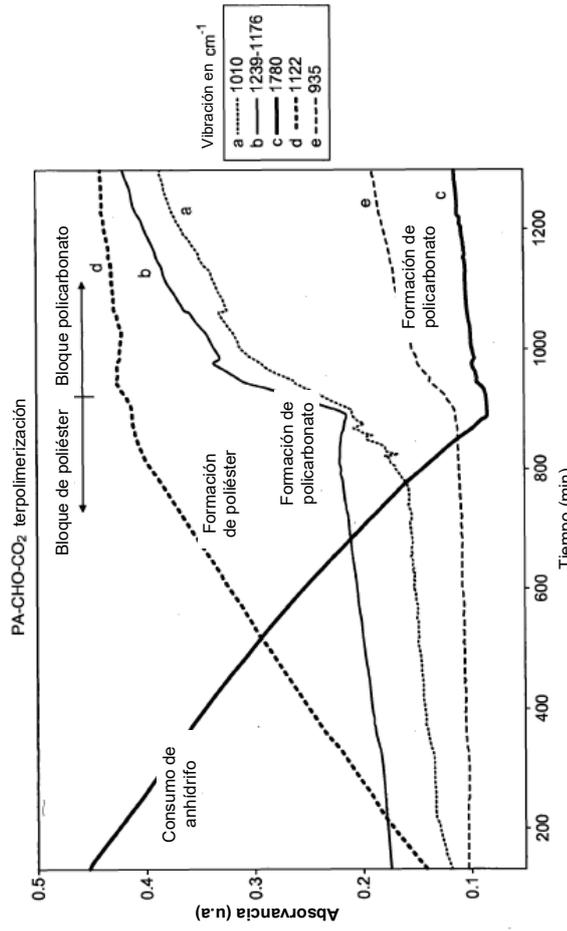


FIG. 7

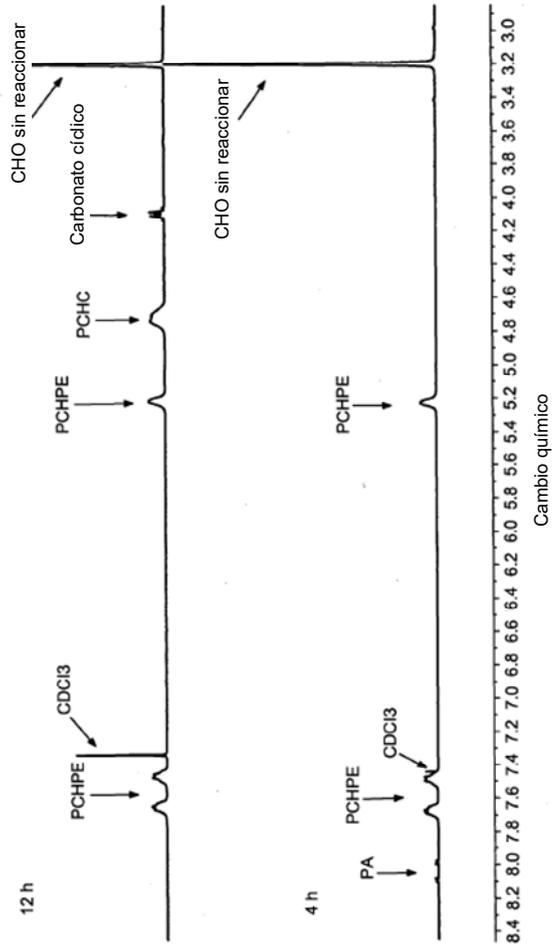


FIG. 8

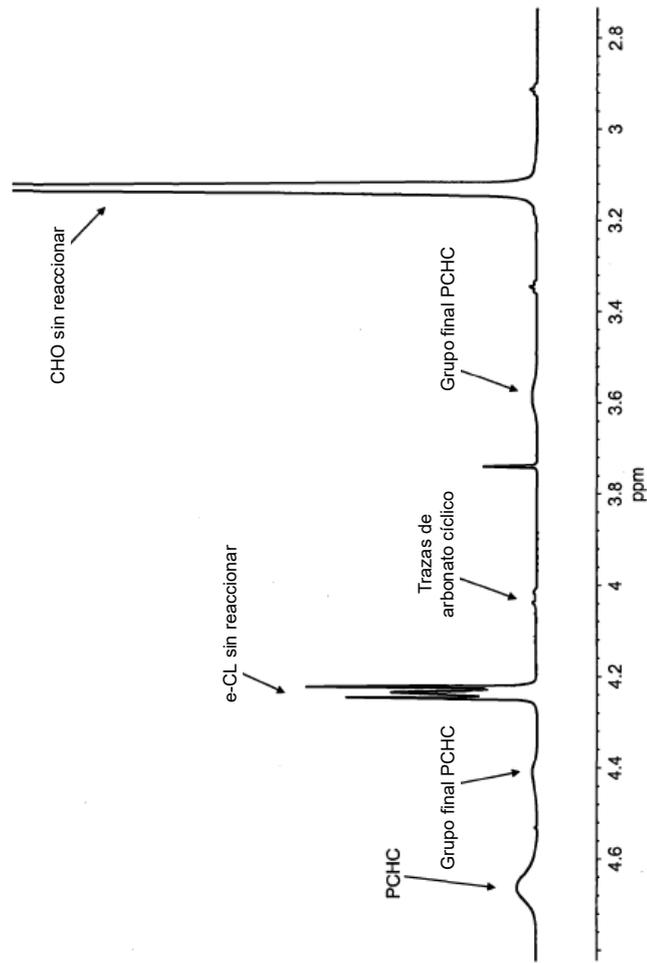


FIG. 9

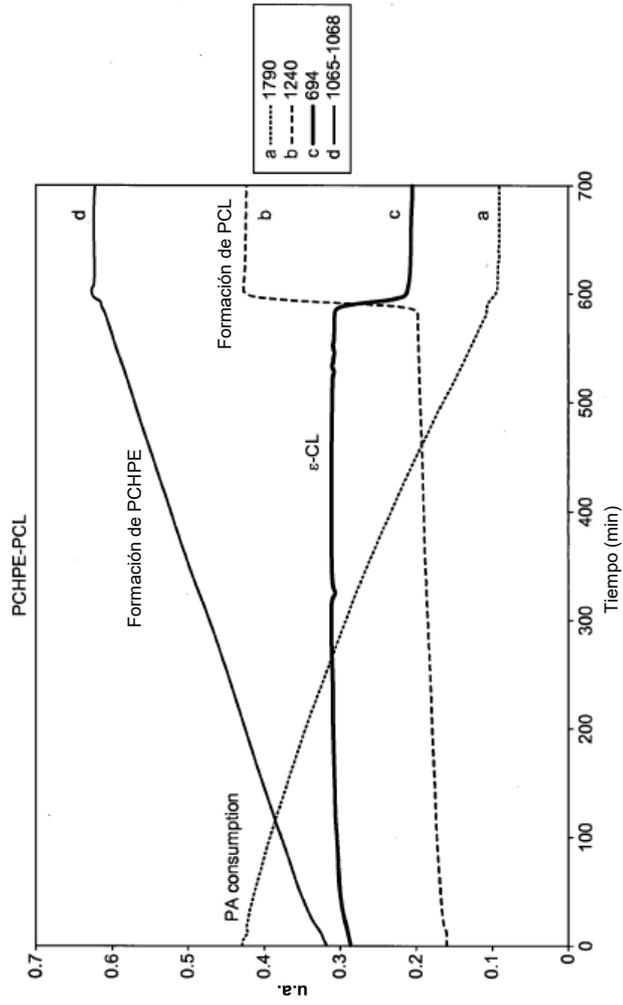


FIG. 10

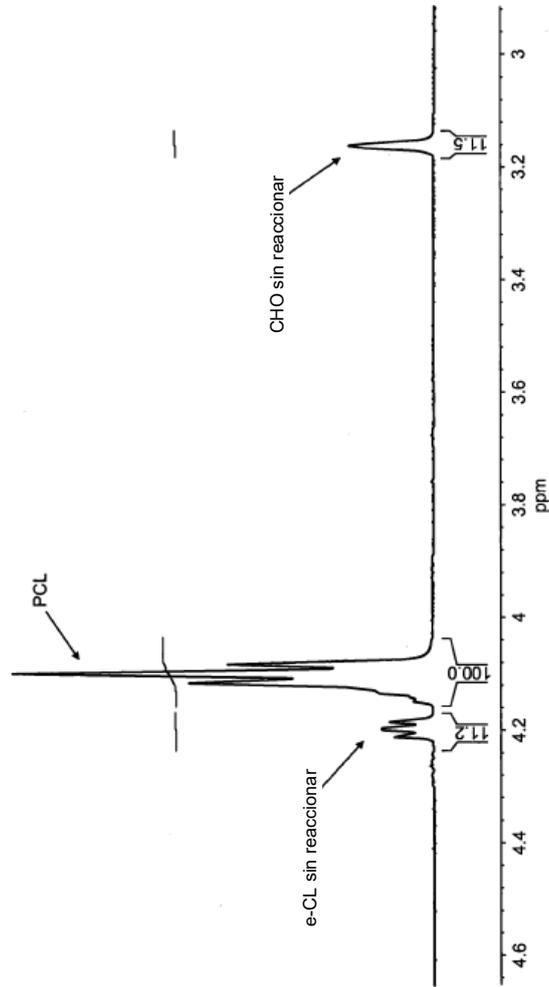


FIG. 11

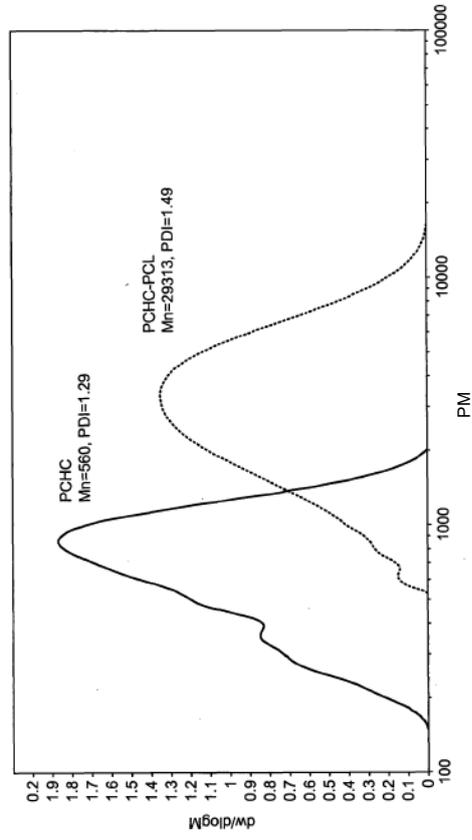


FIG. 12

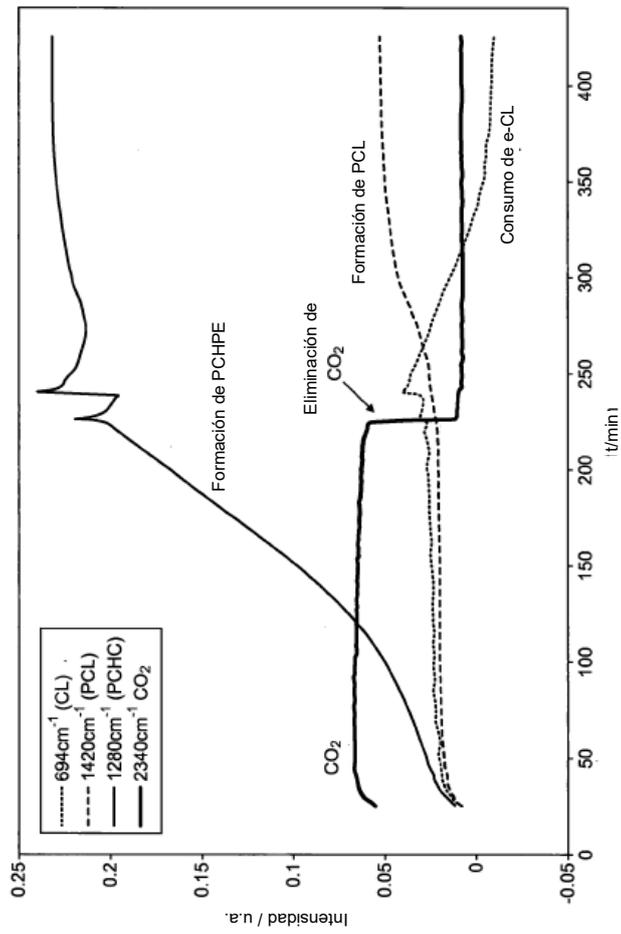


FIG. 13

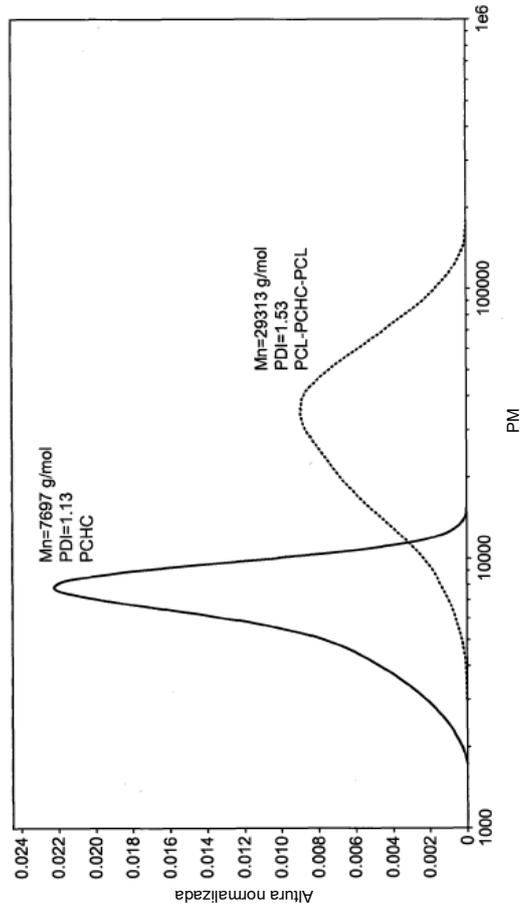


FIG. 14

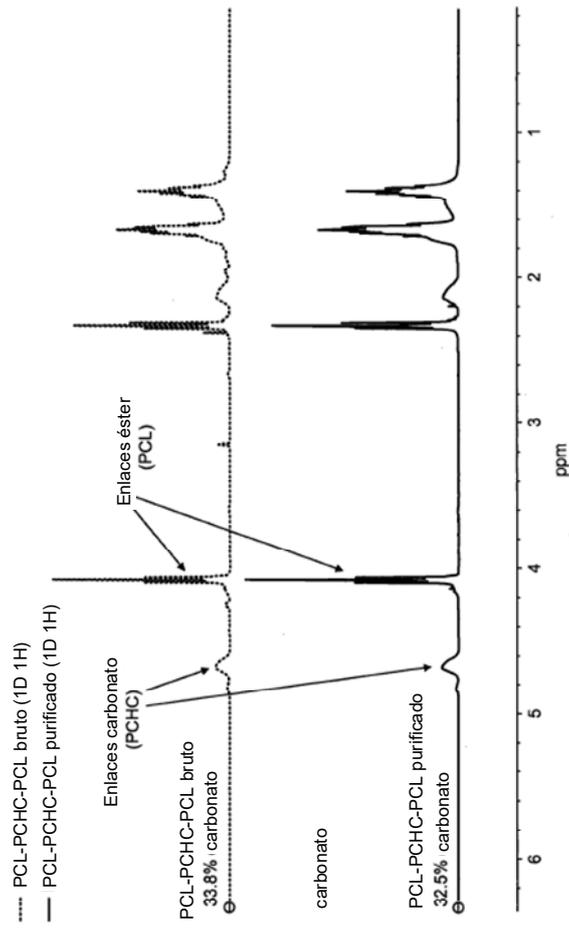


FIG. 15

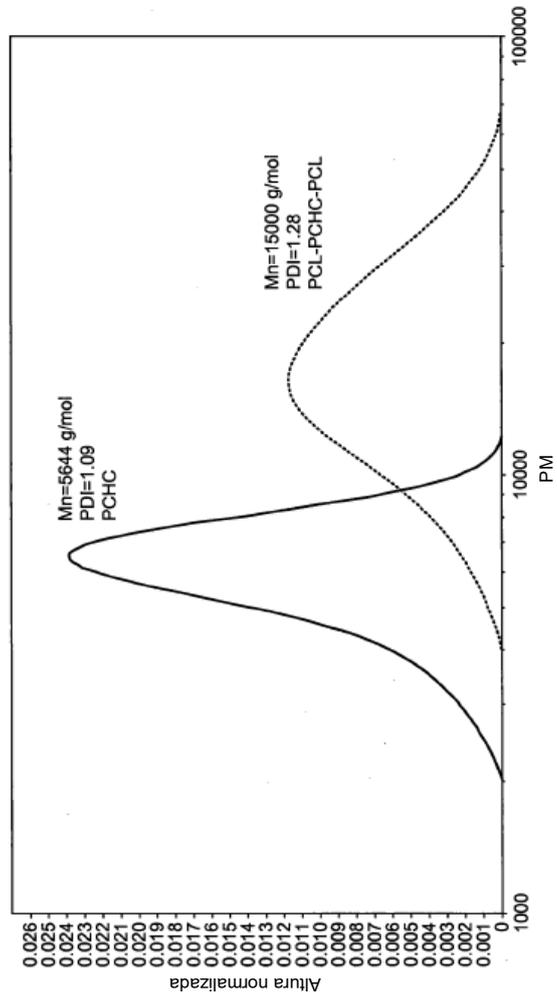


FIG. 16

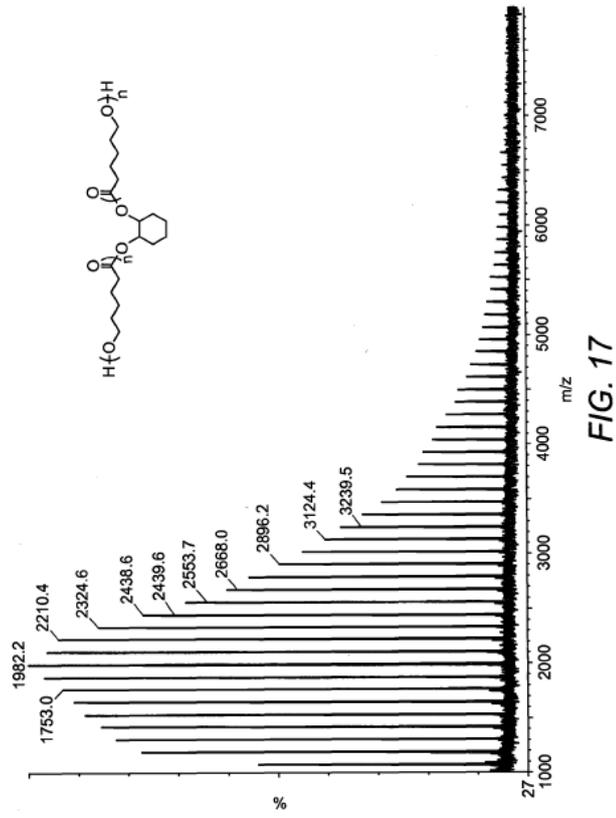


FIG. 17

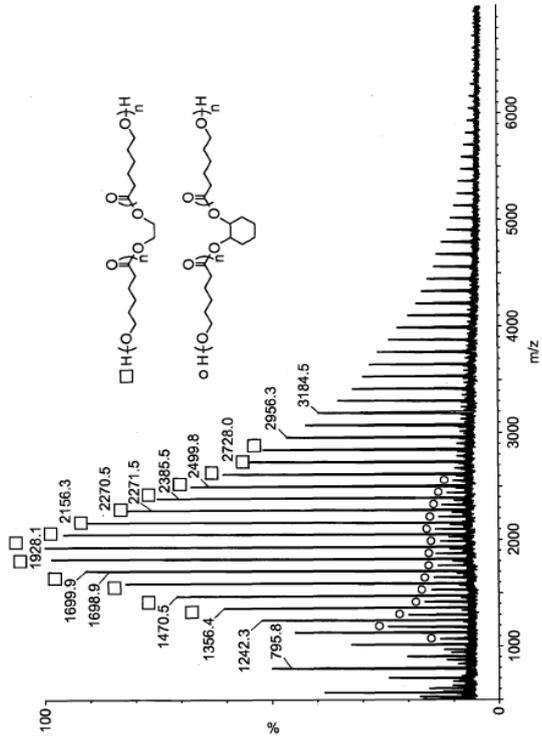


FIG. 18