

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246624 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **434869**

(22) Data zgłoszenia: **2020.07.31**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.02.07 BUP 06/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.02.17 WUP 07/2025**

(51) MKP:

C08G 63/08 (2006.01)

C08G 63/85 (2006.01)

C08G 69/44 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA RZESZOWSKA IM. IGNACEGO
ŁUKASIEWICZA, Rzeszów, PL
PODKARPACKIE CENTRUM INNOWACJI
SPÓŁKA Z OGRANICZONĄ
ODPOWIEDZIALNOŚCIĄ, Rzeszów, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**MAŁGORZATA WALCZAK, Rzeszów, PL
BEATA MOSSETY-LESZCZAK, Rzeszów, PL
ALEKSANDRA ZIOŁO, Poręby Furmańskie, PL
MAREK FURMAN, Rzeszów, PL
MACIEJ KISIEL, Rzeszów, PL
JAROMIR LECHOWICZ, Rzeszów, PL
BEATA SMUSZ, Rzeszów, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Piotr Okarmus, Rzeszów, PL

(54) Tytuł:

Polikaprolakton oraz sposób otrzymywania polikaprolaktonu

PL 246624 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest rozgałęziony polikaprolakton oraz sposób jego otrzymywania.

Znany jest liniowy poli(ϵ -kaprolakton) – PCL, który jest semikrystalicznym alifatycznym poliestrem o szerokim spektrum potencjalnych zastosowań. PCL znany jest od połowy lat siedemdziesiątych XX wieku, jednak dopiero na początku XXI wieku nastąpił dynamiczny rozwój badań prowadzonych nad tym polimerem, co zostało przedstawione w publikacjach: Woodruff M.A., Hutmacher D. Werner pt.: „The return of a forgotten polymer – Polycaprolactone in the 21 century”, *Progress in Polymer Science*, 35(10), 2010, 1217–1256 oraz Labet M., Thielemans W. pt.: „Synthesis of polycaprolactone: a review”, *Chem. Soc. Rev.* 38(12), 2009, 3484–3504.

Wzrost zainteresowania pracami nad PCL, z uwagi zwłaszcza na jego biodegradowalność, ma związek ze wzrostem świadomości społecznej dotyczącej zanieczyszczenia środowiska odpadami z syntetycznych tworzyw sztucznych. Dzięki swoim właściwościom może być on stosowany jako biomateriał do dostarczania leków, jako element rusztowań do naprawy tkanek, a także może być wykorzystywany w przemyśle opakowań i produktów jednorazowego użytku. PCL łatwo ulega biodegradacji przez drobnoustroje i enzymy.

Czysty PCL, bez dodatków, nie jest wytrzymały mechanicznie, ale dobrze miesza się z wieloma innymi polimerami i materiałami, co sprawia, że można poprawiać jego właściwości. Fizyczne zmieszanie PCL z innymi materiałami, takimi jak zwłaszcza skrobia, celuloza lub nanoceluloza, jest metodą addytywną poprawy właściwości PCL. W publikacji Averous L. pt.: „Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review”, *J. Macromol. Sci. Polym. Rev. C*, 44(3), 2004, 231–274 został przedstawiony sposób otrzymywania bio- i nanokompozytów w celu poprawy właściwości mechanicznych bez utraty biokompatybilności i biodegradowalności. Nie jest to jednak najlepszy sposób poprawy właściwości PCL, ponieważ często nie udaje się uzyskać wystarczająco dobrej jednorodności materiału, co z kolei wpływa na właściwości.

Innym, znanym sposobem poprawy wytrzymałości mechanicznej poli(ϵ -kaprolaktonu) jest połączenie go z innymi materiałami za pomocą reakcji chemicznej. Znane są badania, w których przedstawione są syntezy kopolimerów polikaprolaktonu na przykład z polimerami gwiazdzistymi, co zostało przedstawione w publikacjach Mou L., Chen N.C. i inni pt.: „Copolymer of star poly(epsilon-caprolactone) and polyglycidols as potential carriers for hydrophobic drugs”, *Polym. Adv. Technol.* 23 (4), 2012, 748–755 oraz Pandini S. i inni pt.: „Two-way reversible shape memory behaviour of crosslinked poly(epsilon-caprolactone)”, *Polymer* 53 (9), 2012, 1915–1924.

Kolejnym znanym sposobem poprawy właściwości poli(ϵ -kaprolaktonu) jest wprowadzenie do niego rozgałęzionej makrocząsteczki. Z publikacji Cai T., Li M. i inni pt.: „Hyperbranched polycaprolactone-click-poly(N-vinylcaprolactam) amphiphilic copolymers and their applications as temperature-responsive membranes”, *J. Mater. Chem. B*, 2 (7), 2014, 814–825 oraz Nguyen N.T., Thurecht K.J., pt.: „Facile one-spot synthesis of highly branched polycaprolactone”, *Polym. Chem.*, 5 (8), 2014, 2997–3008 znane jest łączenie PCL z polimerami hiperrozgałęzionymi. Polimery o wysokim stopniu rozgałęzienia charakteryzują się lepszą rozpuszczalnością i mniejszą lepkością niż ich liniowe analogi. Dzięki ich wykorzystaniu zmienia się nie tylko wytrzymałość mechaniczna, ale i temperatura topnienia oraz stopień krystalizacji. Znany, wieloramienny PCL w kształcie gwiazdy został zsyntetyzowany przez szczepienie ϵ -kaprolaktonu na różnych polimerach hiperrozgałęzionych, takich jak polietylenoimina, poliestrach, jak również poli(uretano estrach), jak to przedstawiono w publikacji Bao Y. i współpracownicy pt.: „Water-soluble hyperbranched poly(ester urethane)s based on D, L-alanine: isocyanate-free synthesis, post-functionalization and applications”, *Green Chem.* 14 (8), 2012, 2243–2250. Tego typu polimery znajdują zastosowanie w szczególności jako utwardzacze epoksydowe, plastyfikatory, zwłaszcza do PVC, oraz przeznaczone są one do różnych zastosowań medycznych.

Silnie rozgałęzione polimery cechują się możliwością otrzymywania znaczenie wyższych mas cząsteczkowych, a także zwiększoną wytrzymałością mechaniczną w porównaniu z polimerami liniowymi. Synteza hiperrozgałęzionego poli(ϵ -kaprolaktonu) została przedstawiona w publikacji Nguyen N.T., Thurecht K.J., Howdlea S.M., Irvine D.J., pt.: „Facile one-spot synthesis of highly branched polycaprolactone”, *Polym. Chem.*, 5, 2014, 2997–3008. W tym znanym sposobie stosowana jest kopolimerizacja ϵ -kaprolaktonu i dilaktonu w obecności alkoholu benzyłowego i 2-etyloheksanianu cyny (II).

W publikacji Wang T., Li M., Gao H., Wua Y. pt.: „Nanoparticle carriers based on copolymers of poly(ϵ -caprolactone) and hyperbranched polymers for drug delivery”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 353, 2014, 107–115 zostały przedstawione badania dotyczące nanocząstek zbudowanych z kopolimerów poli(ϵ -kaprolaktonu) i hiperrozgałęzionych polimerów wykorzystywanych jako nośników

leków. Natomiast z publikacji Tomuta A. i współpracownicy pt.: „New Epoxy-Anhydride Thermosets Modified with Multiarm Stars with Hyperbranched Polyester Cores and Poly(ϵ -caprolactone) Arms”, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 53, 2014, 645–654 znane jest ich zastosowanie, jako środków sieciujących dla żywic epoksydowych, w postaci wieloramiennych polimerów z hiperrozgałęzionego poliestru stanowiącego rdzeń oraz ramion poli(ϵ -kaprolaktonu). Te znane syntezy przebiegają metodą kationowej polimeryzacji z otwarciem pierścienia ϵ -kaprolaktonu z udziałem hiperrozgałęzionego aromatycznego lub alifatyczno-aromatycznego poliestru. Syntezy te prowadzi się przez 24 godziny w temperaturze 150°C w obecności katalizatora, którym jest 2-etyloheksanian cyny(II).

Syntezę hiperrozgałęzionych poliestrów szczepionych poli(ϵ -kaprolaktonem) przedstawiono również z publikacji Huskic M., Pulko I. pt.: „The synthesis and characterization of multiarm star-shaped graft copolymers of polycaprolactone and hyperbranched polyester”, *European Polymer Journal*, 70, 2015, 384–391. Ta znana synteza polega na zastosowaniu alifatycznego hiperrozgałęzionego poliestru otrzymanego z kwasu 2,2-bis(metylo)propionowego posiadającego 64 grupy hydroksylowe – BH40. Szczepienie PCL na BH40 przeprowadzane jest bez dodatku katalizatora i bez wcześniejszego osuszania monomeru, zaś rolę katalizatora w tej reakcji odgrywa kwas p-toluenosulfonowy, który używany jest do syntezy hiperrozgałęzionego polimeru, i który jest obecny w tym polimerze. Ta znana synteza prowadzona jest w atmosferze azotu w temperaturze 145°C, zaś reakcje przeprowadzono w czasie 5, 10 i 24 godziny.

Sposób otrzymywania hiperrozgałęzionego poliamidu znany jest z publikacji Ryczek A., Walczak M., Galina H. pt.: „Hyperbranched polyamides of 3,5-diaminobenzoic acid”, *Polimery*, 59 (9), 2014, 677–681. W tym znanym sposobie do okrągłodennej kolby trójszyjnej wyposażonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono kwas 3,5-diaminobenzoowy, rozpuszczalnik, którym jest N,N-dimetyloformamid albo N,N-dimetyloacetamid albo N-metylopirolidon oraz katalizator reakcji – 4-toluenosulfonian 4-(N,N-dimetyloamino)pirydyniowy. Synteza prowadzona była w atmosferze argonu. Po rozpuszczeniu składników mających postać krystaliczną, do mieszaniny reakcyjnej wprowadzano N,N'-diizopropylkarbodiimid albo N,N'-dicykloheksylkarbodiimid. Reakcja prowadzona była w temperaturze pokojowej przez 24 godziny przy ciągłym mieszaniu. Podczas prowadzenia reakcji, w postaci krystalicznej wytrącały się produkty uboczne: N,N'-diizopropylomocznik albo N,N'-dicykloheksylomocznik, które po zakończeniu reakcji zostały odfiltrowywane z mieszaniny reakcyjnej poprzez filtr chromatograficzny. Przefiltrowany roztwór wlewany był następnie, przy intensywnym mieszaniu, do wytrącalnika. Mieszanina utrzymywana była w temperaturze od 0°C do 5°C przez 24 godziny, a następnie wytrącony osad hiperrozgałęzionego poliamidu został odsączony, przemyty rozpuszczalnikiem i wysuszony w temperaturze 40°C do uzyskania stałej masy.

Z opisu zgłoszeniowego wynalazku CN107814919A znany jest sposób otrzymywania alifatycznych hiperrozgałęzionych poliestrów. Ten znany sposób prowadzony jest w łagodnych warunkach temperaturowych, ale wymaga on zastosowania toksycznych odczynników, takich jak chlorek acetylu, akrylany lub bezwodniki kwasowe. Otrzymane tym znanym sposobem polimery mają liczbowo średnią masę cząsteczkową mieszczącą się w zakresie od 6800 do 27250 g/mol, a ich rozkład masy cząsteczkowej wynosi od 2,7 do 3,3.

W opisie zgłoszeniowym wynalazku CN103242519A znany jest sposób otrzymywania polimeru amfifilowego, w którym wykorzystywany jest hiperrozgałęziony alifatyczny poliestr jako inicjator, ϵ -kaprolakton jak surowiec główny i oktanian cynawy – 2-etyloheksanian cyny(II) jako katalizator do syntezy szczepionego polikaprolaktonu o wieloramiennej strukturze. Ten znany produkt wykorzystywany jest do enkapsulacji β -cyklodekstryny, umożliwiając otrzymanie polimeru amfifilowego.

Z opisu zgłoszeniowego wynalazku CN107353414A znany jest natomiast sposób otrzymywania hiperrozgałęzionego polikaprolaktonu z wykorzystaniem monomerów winylowych. W tym znanym sposobie zmieniając stosunek monomerów zmienia się jednocześnie stopień rozgałęzienia hiperrozgałęzionego polikaprolaktonu, przy czym wzrost stopnia rozgałęzienia wpływa na zmniejszenie stopnia krystaliczności polimeru. Jednocześnie rozgałęziona struktura oraz zmniejszenie stopnia krystaliczności wpływa na szybką jego degradację.

Znane dotychczas reakcje otrzymywania rozgałęzionego polikaprolaktonu polegają na dołączaniu hiperrozgałęzionych cząstek polimerów do liniowego polikaprolaktonu. Nie jest natomiast znany sposób otrzymywania polikaprolaktonu rozgałęzionego bezpośrednio z ϵ -kaprolaktonu. Również znany dotychczas polikaprolakton charakteryzuje się niską wytrzymałością mechaniczną, zwłaszcza wytrzymałością na zerwanie.

Celem wynalazku jest uzyskanie nowym, prostym sposobem nowego, biodegradowalnego polikaprolaktonu o lepszych właściwościach wytrzymałościowych.

Polikaprolakton rozgałęziony, według wynalazku charakteryzuje się tym, że jest on o wzorze 1, w którym m , n , o , p są liczbami całkowitymi, z przedziału od 0 do 245, przy czym $m+n+o+p$ wynosi co najwyżej 245, a ponadto wytworzony jest w reakcji polimeryzacji ϵ -kaprolaktonu przy udziale hiperrozgałęzionego poliamidu jako inicjatora reakcji oraz w obecności katalizatora będącego organicznym związkiem cyny(II).

Korzystnie hiperrozgałęziony poliamid wytworzony jest z kwasu 3,5-diaminobenzoowego albo z pochodnych kwasu 3,5-diaminobenzoowego, korzystnie z oligomerów kwasu 3,5-diaminobenzoowego, przy czym hiperrozgałęziony poliamid ma liczbowo średnią masę cząsteczkową od 1300 g/mol do 2100 g/mol, a ponadto hiperrozgałęziony poliamid ma wagowo średnią masę cząsteczkową od 1500 g/mol do 4300 g/mol.

Dalsze korzyści uzyskiwane są, jeżeli liczbowo średnia masa cząsteczkowa polikaprolaktonu jest od 21360 g/mol do 29290 g/mol, zaś jego wagowo średnia masa cząsteczkowa jest od 37310 g/mol do 65780 g/mol, przy czym jego dyspersyjność jest od 1,57 do 2,87, zaś jego średnica cząstek jest od 10,3 do 14,0 nm, a jego stopień krystaliczności jest od 73,0 do 79,4%.

Sposób otrzymywania polikaprolaktonu według wynalazku charakteryzuje się tym, że prowadzi się reakcję polimeryzacji ϵ -kaprolaktonu, podczas której stosuje się hiperrozgałęziony poliamid jako inicjator oraz organiczny związek cyny(II) jako katalizator reakcji, przy czym ϵ -kaprolakton oraz od 0,01 do 1% mas. hiperrozgałęzionego poliamidu wprowadza się do reaktora i mieszaninę ogrzewa się, a zawartość reaktora miesza się i utrzymuje się ją w atmosferze gazu obojętnego, a następnie dodaje się organiczny związek cyny(II) i reakcję prowadzi się do czasu jej zakończenia, po czym uzyskany polikaprolakton o wzorze 1, w którym m , n , o , p są liczbami całkowitymi, z przedziału od 0 do 245, przy czym $m+n+o+p$ wynosi co najwyżej 245, rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym i kolejno wytrąca się go wytrącalnikiem, a następnie odfiltrowywuje się go i dalej suszy się go.

Korzystnie mieszaninę ϵ -kaprolaktonu i hiperrozgałęzionego poliamidu ogrzewa się do temperatury co najmniej 100°C, korzystnie do temperatury 130°C, zaś jako gaz obojętny stosuje się argon albo azot, przy czym organiczny związek cyny(II) dodaje się w ilości takiej, aby zawartość cyny(II) w mieszaninie mieściła się w przedziale od 0,01 do 0,1% mas., korzystnie aby zawartość cyny(II) w mieszaninie wynosiła 0,06% mas.

Dalsze korzyści uzyskiwane są, jeżeli jako związek cyny(II) stosuje się 2-etyloheksanian cyny(II), a jako inicjator stosuje się hiperrozgałęziony poliamid wytworzony z kwasu 3,5-diaminobenzoowego albo hiperrozgałęziony poliamid wytworzony z pochodnych kwasu 3,5-diaminobenzoowego, korzystnie wytworzony z oligomerów kwasu 3,5-diaminobenzoowego, przy czym korzystnie jako inicjator stosuje się hiperrozgałęziony poliamid o liczbowo średniej masie cząsteczkowej od 1300 g/mol do 2100 g/mol, a ponadto jako inicjator stosuje się hiperrozgałęziony poliamid o wagowo średniej masie cząsteczkowej od 1500 g/mol do 4300 g/mol.

Kolejne korzyści uzyskiwane są, jeżeli mieszanie zawartości reaktora prowadzi się początkowo z prędkością 200 obrotów/minutę, a po zwiększaniu jej lepkości z prędkością 50 obrotów/minutę, przy czym reakcję prowadzi się do uzyskania lepkości mieszaniny uniemożliwiającej jej mieszanie, korzystnie reakcję prowadzi się w czasie od 90 do 270 minut.

Następne korzyści uzyskuje się, jeśli jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się tetrahydrofuran, zaś jako wytrącalnik stosuje się eter dietylowy, przy czym otrzymany polikaprolakton odfiltrowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem, a ponadto otrzymany polikaprolakton suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 40°C, korzystnie polikaprolakton pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 40°C suszy się przez 24 godziny.

Nowy polikaprolakton rozgałęziony według wynalazku jest biodegradowalny i otrzymywany jest za pomocą prostego, bezciśnieniowego sposobu z łatwo dostępnych surowców, które nie wymagają wcześniejszego ich oczyszczania. Nowy sposób otrzymywania polikaprolaktonu charakteryzuje się krótkim czasem syntezy, względnie niską temperaturą reakcji, a otrzymany produkt cechuje się rozgałęzioną strukturą przy jednoczesnym zachowanym wysokim stopniu krystaliczności. Nowy polikaprolakton charakteryzuje się dużymi wartościami średnich mas cząsteczkowych oraz lepszymi właściwościami wytrzymałościowymi niż znany liniowy polikaprolakton. Wykazuje on również dobrą mieszalność z dużą gamą innych materiałów oraz biodegradowalność. Należy on do grupy materiałów termoplastycznych, z łatwością kształtowanych, zwłaszcza metodami wtrysku, wytłaczania lub wytłaczania z rozdmuchem. Rozgałęziony polikaprolakton, będący przedmiotem wynalazku, może być wykorzystany w przemyśle opakowań i produktów jednorazowego użytku oraz w rolnictwie do produkcji biodegradowalnych folii i włóknin oraz systemów kontrolowanego uwalniania pestycydów i herbicydów. Może on być również

wykorzystywany do otrzymywania włókien oraz może być stosowany jako plastifikator zwiększający elastyczność tworzyw sztucznych, jako kompatybilizator w mieszaninach oraz jako modyfikator adhezji. Ten nowy polikaprolakton może być łączony ze skrobią, polilaktydem lub poliuretanami, w których to mieszaninach może on stanowić składnik poliolowy, zwiększający ich biodegradowalność. Nowy polikaprolakton według wynalazku może zostać wykorzystany w medycynie, jako budulec implantów, powłok w kapsułkach leków z kontrolowanym, stopniowym uwalnianiem leku w organizmie, jako budulec nici chirurgicznych oraz jako składnik żywic do wypełniania kanałów zębowych w stomatologii. Nowy sposób otrzymywania polikaprolaktonu umożliwia uzyskanie polikaprolaktonu rozgałęzionego podczas jednej, prostej reakcji chemicznej. Zastosowanie tego nowego sposobu umożliwia eliminację konieczności szczepienia liniowego polikaprolaktonu na rozgałęzionym polimerze w celu uzyskania polikaprolaktonu rozgałęzionego, a tym samym umożliwia jego uzyskanie bezpośrednio podczas reakcji polimeryzacji ϵ -kaprolaktonu, obniżając koszty jego wytworzenia.

Przedmiot wynalazku został przedstawiony w przykładzie wykonania na rysunku, na którym wzór 1 przedstawia wzór strukturalny polikaprolaktonu.

Polikaprolakton, według wynalazku, w pierwszym przykładzie wykonania, pokazany na wzorze 1, na którym m, n, o, p są liczbami całkowitymi, które mogą przyjmować wartości z przedziału od 0 do 245, przy czym suma $m+n+o+p$ wynosi 245, otrzymany jest z ϵ -kaprolaktonu w wyniku jego polimeryzacji, w obecności katalizatora zawierającego związki cyny(II), przebiegającej z otwarciem pierścienia ϵ -kaprolaktonu, przy udziale inicjatora reakcji – hiperrozgałęzionego poliamidu, otrzymanego z oligomerów kwasu 3,5-diaminobenzoowego. Hiperrozgałęziony poliamid ma liczbowo średnią masę cząsteczkową 1300 g/mol oraz wagowo średnią masę cząsteczkową 1500 g/mol. Liczbowo średnia masa cząsteczkowa polikaprolaktonu wynosi 21360 g/mol, wagowo średnia masa cząsteczkowa wynosi 37130 g/mol, dyspersyjność wynosi 1,74, stopień krystaliczności 79,4%, zaś średnica hydrodynamiczna cząstek wynosi 10,3 nm.

Polikaprolakton, według wynalazku, w drugim przykładzie wykonania, pokazany na wzorze 1, na którym m, n, o, p są liczbami całkowitymi, które mogą przyjmować wartości z przedziału od 0 do 245, otrzymany jest z ϵ -kaprolaktonu w wyniku jego polimeryzacji, w obecności katalizatora – 2-etyloheksanianu cyny(II), przy udziale inicjatora reakcji – hiperrozgałęzionego poliamidu, otrzymanego z kwasu 3,5-diaminobenzoowego. Hiperrozgałęziony poliamid ma liczbowo średnią masę cząsteczkową 2100 g/mol oraz wagowo średnią masę cząsteczkową 4300 g/mol. Liczbowo średnia masa cząsteczkowa polikaprolaktonu wynosi 26880 g/mol, wagowo średnia masa cząsteczkowa wynosi 47850 g/mol, dyspersyjność wynosi 1,78, stopień krystaliczności 77,6%, zaś średnica hydrodynamiczna cząstek wynosi 13,8 nm.

Polikaprolakton, według wynalazku, w trzecim przykładzie wykonania, pokazany na wzorze 1, na którym m, n, o, p są liczbami całkowitymi, które mogą przyjmować wartości z przedziału od 0 do 245, otrzymany jest z ϵ -kaprolaktonu w wyniku jego polimeryzacji, w obecności katalizatora – 2-etyloheksanianu cyny(II), przy udziale inicjatora reakcji – hiperrozgałęzionego poliamidu, otrzymanego z kwasu 3,5-diaminobenzoowego. Liczbowo średnia masa cząsteczkowa polikaprolaktonu wynosi 22940 g/mol, wagowo średnia masa cząsteczkowa wynosi 65780 g/mol, dyspersyjność wynosi 2,87, stopień krystaliczności 77,5%, zaś średnica hydrodynamiczna cząstek wynosi 14,0 nm.

Sposób otrzymywania polikaprolaktonu, według wynalazku, w pierwszym przykładzie realizacji prowadzi się tak, że surowiec główny polimeryzacji – ϵ -kaprolakton oraz jej inicjator – hiperrozgałęziony poliamid o liczbowo średniej masie cząsteczkowej o wartości 1300 g/mol oraz o wagowo średniej masie cząsteczkowej o wartości 1500 g/mol otrzymany z oligomerów kwasu 3,5-diaminobenzoowego, stosowany w ilości 0,033% mas. w stosunku do ϵ -kaprolaktonu wprowadza się do reaktora, którym jest trójszyjna kolba okrągłodenna połączona z chłodnicą zwrotną oraz czujnikiem temperatury. Następnie mieszaninę ogrzewa się do temperatury 130°C za pomocą termostatowej łaźni olejowej, a ponadto układ reakcyjny utrzymuje się w atmosferze argonu i mieszaninę miesza się z prędkością 200 obrotów/minutę za pomocą magnetycznego układu mieszającego. Po ustabilizowaniu się temperatury do mieszaniny dodaje się katalizator, którym jest 2-etyloheksanian cyny(II) w takiej ilości, aby zawartość cyny(II) w mieszaninie wynosiła 0,06% mas., zaś udział molowy katalizatora w stosunku do ϵ -kaprolaktonu wynosił $6,15 \cdot 10^{-4}$. Początkowo kontynuuje się mieszanie z prędkością 200 obrotów/minutę, po czym, po zwiększeniu lepkości mieszaniny, zmniejsza się szybkość mieszania do prędkości 50 obrotów/minutę. Reakcję prowadzi się w czasie 100 minut, do chwili uzyskania przez mieszaninę reakcyjną takich parametrów lepkościowych, w których mieszanie jest uniemożliwione. Po zakończeniu reakcji uzyskany polikaprolakton rozpuszcza się w 50 cm³ tetrahydrofuranu, a następnie wytrąca się go w eterze dietylowym, użytym w ilości 250 cm³ i odfiltruje się go pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskany

polikaprolakton, pokazany na wzorze 1, na którym m, n, o, p są liczbami całkowitymi, które mogą przyjmować wartości z przedziału od 0 do 245, suszy się następnie w temperaturze 40°C pod zmniejszonym ciśnieniem w ciągu 24 godzin.

Liczbowo średnia masa cząsteczkowa otrzymanego rozgałęzionego polikaprolaktonu wynosi 21360 g/mol, wagowo średnia masa cząsteczkowa wynosi 37130 g/mol, zaś jego dyspersyjność wynosi 1,74. Powyższe wartości zostały wyznaczone metodą GPC/SEC, wykorzystując jako rozpuszczalnik tetrahydrofuran o szybkości przepływu 1 ml/min. Pomiary prowadzono w temp. 22°C przy użyciu refraktometru różnicowego Shodex RI-71 oraz następującego układu kolumn chromatograficznych: PSS SDV Guard i PSS SDV 100, 1000 Å, średnica ziaren 5 µm. Układ chromatograficzny został skalibrowany za pomocą wzorców polistyrenowych.

Silnie rozgałęziony polikaprolakton posiada wysoki stopień krystaliczności, wyznaczony metodą DSC z wykorzystaniem entalpii topnienia. W zależności od ilości użytego inicjatora waha się on w przedziale od 73,0 do 79,4%. Otrzymany sposobem według wynalazku w pierwszym przykładzie realizacji polikaprolakton posiada stopień krystaliczności 79,4%. Do badań użyto aparatu Mettler Toledo. Wyniki pochodzą z 1 cyklu grzania w obecności azotu, z szybkością grzania wynoszącą 10°C/min.

Średnica hydrodynamiczna cząstek polikaprolaktonu wyznaczona za pomocą aparatu Zetasizer Nano ZS metodą dynamicznego rozpraszania światła w N,N-dimetyloformamidzie wynosi od 10,3 do 14,0 nm, która to wartość wyznaczona jest względem objętości fazy rozpraszającej, w przypadku polikaprolaktonu otrzymanego według pierwszego przykładu realizacji wynosi 10,3 nm.

Sposób otrzymywania polikaprolaktonu, według wynalazku, w drugim przykładzie realizacji prowadzi się tak, że surowiec główny polimeryzacji ε-kaprolakton oraz jej inicjator – hiperrozgałęziony poliamid, stosowany w ilości 0,067% mas. w stosunku do ε-kaprolaktonu wprowadza się do reaktora, którym jest trójszyjna kolba okrągłodenna połączona z chłodnicą zwrotną oraz czujnikiem temperatury. Następnie mieszaninę ogrzewa się do temperatury 130°C za pomocą termostatowej łaźni olejowej, a ponadto układ reakcyjny utrzymuje się w atmosferze argonu i mieszaninę miesza się z prędkością 200 obrotów/minutę za pomocą magnetycznego układu mieszającego. Po ustabilizowaniu się temperatury do mieszaniny dodaje się katalizator, którym jest 2-etyloheksanian cyny(II) w takiej ilości, aby zawartość cyny(II) w mieszaninie wynosiła 0,06% mas., zaś udział molowy katalizatora w stosunku do ε-kaprolaktonu wynosił $6,15 \cdot 10^{-4}$. Początkowo kontynuuje się mieszanie z prędkością 200 obrotów/minutę, po czym, po zwiększeniu lepkości mieszaniny zmniejsza się szybkość mieszania do prędkości 50 obrotów/minutę. Reakcję prowadzi się w czasie 90 minut, do chwili uzyskania przez mieszaninę reakcyjną takich parametrów lepkościowych, w których mieszanie jest uniemożliwione. Po zakończeniu reakcji uzyskany polikaprolakton rozpuszcza się w 50 cm³ tetrahydrofuranu, a następnie wytrąca się go w eterze dietylowym użytym w ilości 250 cm³ i odfiltrowuje się go pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskany polikaprolakton, pokazany na wzorze 1, na którym m, n, o, p są liczbami całkowitymi, które mogą przyjmować wartości z przedziału od 0 do 245, suszy się następnie w temperaturze 40°C pod zmniejszonym ciśnieniem w ciągu 24 godzin.

Liczbowo średnia masa cząsteczkowa otrzymanego rozgałęzionego polikaprolaktonu wynosi 26880 g/mol, wagowo średnia masa cząsteczkowa wynosi 47850 g/mol, zaś jego dyspersyjność wynosi 1,78. Powyższe wartości zostały wyznaczone metodą GPC/SEC, wykorzystując jako rozpuszczalnik tetrahydrofuran o szybkości przepływu 1 ml/min. Pomiary prowadzono w temp. 22°C przy użyciu refraktometru różnicowego Shodex RI-71 oraz następującego układu kolumn chromatograficznych: PSS SDV Guard i PSS SDV 100, 1000 Å, średnica ziaren 5 µm. Układ chromatograficzny został skalibrowany za pomocą wzorców polistyrenowych.

Silnie rozgałęziony polikaprolakton posiada wysoki stopień krystaliczności, wyznaczony metodą DSC z wykorzystaniem entalpii topnienia. W zależności od ilości użytego inicjatora waha się on w przedziale od 73,0 do 79,4%. Otrzymany sposobem według wynalazku w drugim przykładzie realizacji polikaprolakton posiada stopień krystaliczności 77,6%. Do badań użyto aparatu Mettler Toledo. Wyniki pochodzą z 1 cyklu grzania w obecności azotu, z szybkością grzania wynoszącą 10°C/min.

Średnica hydrodynamiczna cząstek polikaprolaktonu wyznaczona za pomocą aparatu Zetasizer Nano ZS metodą dynamicznego rozpraszania światła w N,N-dimetyloformamidzie wynosi od 10,3 do 14,0 nm, która to wartość wyznaczona jest względem objętości fazy rozpraszającej, w przypadku polikaprolaktonu otrzymanego według drugiego przykładu realizacji wynosi 13,8 nm.

Sposób otrzymywania polikaprolaktonu, według wynalazku, w trzecim przykładzie realizacji prowadzi się tak, że surowiec główny beztlenowej polimeryzacji ε-kaprolakton oraz jej inicjator – hiperrozgałęziony poliamid, stosowany, w ilości 1% mas. w stosunku do ε-kaprolaktonu, wprowadza się do reaktora, którym jest trójszyjna kolba okrągłodenna połączona z chłodnicą zwrotną oraz czujnikiem

temperatury. Następnie mieszaninę ogrzewa się do temperatury 130°C za pomocą termostatowej łaźni olejowej, a ponadto układ reakcyjny utrzymuje się w atmosferze argonu i mieszaninę miesza się z prędkością 200 obrotów/minutę za pomocą magnetycznego układu mieszającego. Po ustabilizowaniu się temperatury do mieszaniny dodaje się katalizator, którym jest 2-etyloheksanian cyny(II) w takiej ilości, aby zawartość cyny(II) w mieszaninie wynosiła 0,06% mas., zaś udział molowy katalizatora w stosunku do ϵ -kaprolaktonu wynosił $6,15 \cdot 10^{-4}$. Początkowo kontynuuje się mieszanie z prędkością 200 obrotów/minutę, po czym, po zwiększeniu lepkości mieszaniny zmniejsza się szybkość mieszania do prędkości 50 obrotów/minutę. Reakcję prowadzi się w czasie 70 minut, do chwili uzyskania przez mieszaninę reakcyjną takich parametrów lepkościowych, w których mieszanie jest uniemożliwione. Po zakończeniu reakcji uzyskany polikaprolakton rozpuszcza się w 50 cm³ tetrahydrofuranu, a następnie wytrąca się go w eterze dietylowym użytym w ilości 250 cm³ i odfiltrowuje się go pod zmniejszonym ciśnieniem. Uzyskany polikaprolakton, pokazany na wzorze 1, na którym m, n, o, p są liczbami całkowitymi, które mogą przyjmować wartości z przedziału od 0 do 245, suszy się następnie w temperaturze 40°C pod zmniejszonym ciśnieniem w ciągu 24 godzin.

Liczbowo średnia masa cząsteczkowa otrzymanego rozgałęzionego polikaprolaktanu wynosi 22940 g/mol, wagowo średnia masa cząsteczkowa wynosi 65780 g/mol, zaś jego dyspersyjność wynosi 2,87. Powyższe wartości zostały wyznaczone metodą GPC/SEC wykorzystując jako rozpuszczalnik tetrahydrofuran o szybkości przepływu 1 ml/min. Pomiar prowadzono w temp. 22°C przy użyciu refraktometru różnicowego Shodex RI-71 oraz następującego układu kolumn chromatograficznych: PSS SDV Guard i PSS SDV 100, 1000 Å, średnica ziaren 5 µm. Układ chromatograficzny został skaliowany za pomocą wzorców polistyrenowych.

Silnie rozgałęziony polikaprolakton posiada wysoki stopień krystaliczności, wyznaczony metodą DSC z wykorzystaniem entalpii topnienia. W zależności od ilości użytego inicjatora waha się on w przedziale od 73,0 do 79,4%. Otrzymany sposobem według wynalazku w trzecim przykładzie realizacji polikaprolakton posiada stopień krystaliczności 77,5%. Do badań użyto aparatu Mettler Toledo. Wyniki pochodzą z 1 cyklu grzania w obecności azotu, z szybkością grzania wynoszącą 10°C/min.

Średnica hydrodynamiczna cząstek polikaprolaktanu wyznaczona za pomocą aparatu Zetasizer Nano ZS metodą dynamicznego rozpraszania światła w N,N-dimetyloformamidzie wynosi od 10,3 do 14,0 nm, która to wartość wyznaczona jest względem objętości fazy rozpraszającej, w przypadku polikaprolaktanu otrzymanego według trzeciego przykładu realizacji wynosi 14,0 nm.

Liczbowo średnie masy cząsteczkowe polikaprolaktanu będącego przedmiotem wynalazku wynoszą od 21360 g/mol do 29290 g/mol, zaś wagowo średnie masy cząsteczkowe wynoszą od 37130 g/mol do 65780 g/mol. Jego dyspersyjność waha się natomiast w przedziale od 1,57 do 2,87. Silnie rozgałęziony polikaprolakton posiada wysoki stopień krystaliczności, wyznaczony metodą DSC z wykorzystaniem entalpii topnienia. W zależności od ilości użytego inicjatora waha się on w przedziale od 73,0 do 79,4%. Średnica hydrodynamiczna cząstek wyznaczona za pomocą aparatu Zetasizer Nano ZS metodą dynamicznego rozpraszania światła w N,N-dimetyloformamidzie wynosi od 10,3 do 14,0 nm, która to wartość wyznaczona jest względem objętości fazy rozpraszającej.

Dzięki zastosowaniu hiperrozgałęzionego poliamidu jako inicjatora otrzymany polikaprolakton ma liczbowo średnią masę cząsteczkową większą o około 20% w porównaniu z polikaprolaktonem liniowym bez dodatku hiperrozgałęzionego poliamidu.

Zostały również przeprowadzone badania wytrzymałości na rozciąganie, na podstawie których stwierdzono, że polikaprolakton według wynalazku charakteryzuje się znacznie większą wytrzymałością na rozciąganie, niż otrzymany w analogicznych warunkach liniowy polikaprolakton. Wytrzymałość na rozciąganie liniowego polikaprolaktanu wynosi 13,8 MPa, podczas gdy dla wybranego silnie rozgałęzionego polikaprolaktanu parametr ten osiąga wartość 19,65 MPa. Wydłużenie przy zerwaniu liniowego polikaprolaktanu wynosi 4,35%, zaś dla rozgałęzionego polikaprolaktanu wzrasta aż do 312,5%. Powyższe wyniki zostały otrzymane przy użyciu aparatu Zwick/Roell, gdzie siła wstępna wynosiła 5N, zaś szybkość rozciągania 20 mm/min.

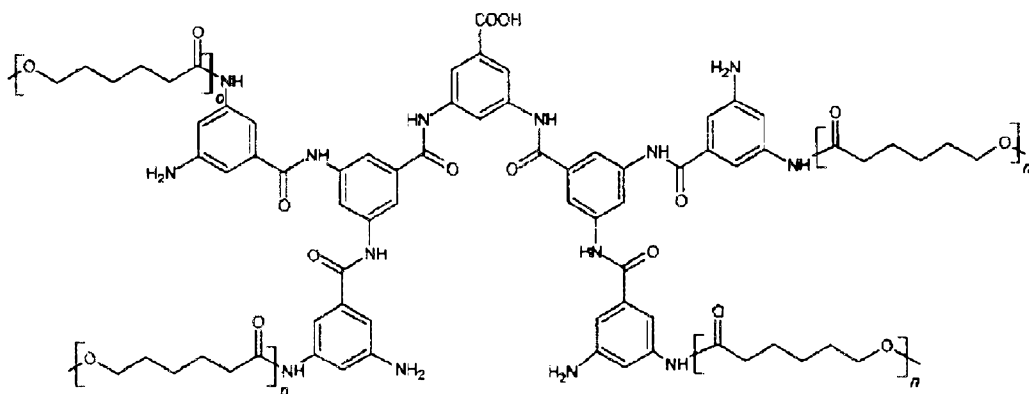
Sposób otrzymywania polikaprolaktanu, według wynalazku, w czwartym przykładzie realizacji taki jak w przykładzie pierwszym, z tym że hiperrozgałęziony poliamid stosuje się o liczbowo średniej masie cząsteczkowej o wartości 2100 g/mol oraz o wagowo średniej masie cząsteczkowej o wartości 130000 g/mol otrzymany z kwasu 3,5-diaminobenzoesowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Polikaprolakton rozgałęziony, **znamienny tym**, że jest on o wzorze 1, w którym m, n, o, p są liczbami całkowitymi z przedziału od 0 do 245, przy czym $m+n+o+p$ wynosi co najwyżej 245, a ponadto wytworzony jest w reakcji polimeryzacji ϵ -kaprolaktonu przy udziale hiperrozgałęzionego poliamidu jako inicjatora reakcji oraz w obecności katalizatora będącego organicznym związkiem cyny(II).
2. Polikaprolakton według zastrz. 1, **znamienny tym**, że hiperrozgałęziony poliamid wytworzony jest z kwasu 3,5-diaminobenzoowego.
3. Polikaprolakton według zastrz. 1, **znamienny tym**, że hiperrozgałęziony poliamid wytworzony jest z pochodnych kwasu 3,5-diaminobenzoowego.
4. Polikaprolakton według zastrz. 3, **znamienny tym**, że hiperrozgałęziony poliamid wytworzony jest z oligomerów kwasu 3,5-diaminobenzoowego.
5. Polikaprolakton według jednego z zastrz. od 1 do 4, **znamienny tym**, że hiperrozgałęziony poliamid ma liczbowo średnią masę cząsteczkową od 1300 g/mol do 2100 g/mol.
6. Polikaprolakton według jednego z zastrz. od 1 do 5, **znamienny tym**, że hiperrozgałęziony poliamid ma wagowo średnią masę cząsteczkową od 1500 g/mol do 4300 g/mol.
7. Polikaprolakton według jednego z zastrz. od 1 do 6, **znamienny tym**, że jego liczbowo średnia masa cząsteczkowa jest od 21360 g/mol do 29290 g/mol.
8. Polikaprolakton według jednego z zastrz. od 1 do 7, **znamienny tym**, że jego wagowo średnia masa cząsteczkowa jest od 37310 g/mol do 65780 g/mol.
9. Polikaprolakton według jednego z zastrz. od 1 do 8, **znamienny tym**, że jego dyspersyjność jest od 1,57 do 2,87.
10. Polikaprolakton według jednego z zastrz. od 1 do 9, **znamienny tym**, że jego średnica cząstek jest od 10,3 do 14,0 nm.
11. Polikaprolakton według jednego z zastrz. od 1 do 10, **znamienny tym**, że jego stopień krystaliczności jest od 73,0 do 79,4%.
12. Sposób otrzymywania polikaprolaktonu określonego w zastrz. 1, **znamienny tym**, że prowadzi się reakcję polimeryzacji ϵ -kaprolaktonu, podczas której stosuje się hiperrozgałęziony poliamid jako inicjator oraz organiczny związek cyny(II) jako katalizator reakcji, przy czym ϵ -kaprolakton oraz od 0,01 do 1% mas. hiperrozgałęzionego poliamidu wprowadza się do reaktora i mieszaninę ogrzewa się, a zawartość reaktora miesza się i utrzymuje się ją w atmosferze gazu obojętnego, a następnie dodaje się organiczny związek cyny(II) i reakcję prowadzi się do czasu jej zakończenia, po czym uzyskany polikaprolakton o wzorze 1, w którym m, n, o, p są liczbami całkowitymi z przedziału od 0 do 245, przy czym $m+n+o+p$ wynosi co najwyżej 245, rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym i kolejno wytrąca się go wytrącalnikiem, a następnie odfiltrowywuje się go i dalej suszy się go.
13. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że mieszaninę ϵ -kaprolaktonu i hiperrozgałęzionego poliamidu ogrzewa się do temperatury co najmniej 100°C.
14. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że mieszaninę ϵ -kaprolaktonu i hiperrozgałęzionego poliamidu ogrzewa się do temperatury 130°C.
15. Sposób według jednego z zastrz. od 12 do 14, **znamienny tym**, że jako gaz obojętny stosuje się argon.
16. Sposób według jednego z zastrz. od 12 do 15, **znamienny tym**, że jako gaz obojętny stosuje się azot.
17. Sposób według jednego z zastrz. od 12 do 16, **znamienny tym**, że organiczny związek cyny(II) dodaje się w ilości takiej, aby zawartość cyny(II) w mieszaninie mieściła się w przedziale od 0,01 do 0,1% mas.
18. Sposób według zastrz. 17, **znamienny tym**, że organiczny związek cyny(II) dodaje się w ilości takiej, aby zawartość cyny(II) w mieszaninie wynosiła 0,06% mas.
19. Sposób według jednego z zastrz. od 12 do 18, **znamienny tym**, że jako związek cyny(II) stosuje się 2-etyloheksanian cyny(II).
20. Sposób według jednego z zastrz. od 12 do 19, **znamienny tym**, że jako inicjator stosuje się hiperrozgałęziony poliamid wytworzony z kwasu 3,5-diaminobenzoowego.
21. Sposób według jednego z zastrz. od 12 do 19, **znamienny tym**, że jako inicjator stosuje się hiperrozgałęziony poliamid wytworzony z pochodnych kwasu 3,5-diaminobenzoowego.

22. Sposób według zastrz. 21, **znamienny tym**, że jako inicjator stosuje się hiperrozgałęziony poliamid wytworzony z oligomerów kwasu 3,5-diaminobenzoowego.
23. Sposób według jednego z zastrz. od 12 do 22, **znamienny tym**, że jako inicjator stosuje się hiperrozgałęziony poliamid o liczbowo średniej masie cząsteczkowej od 1300 g/mol do 2100 g/mol.
24. Sposób według jednego z zastrz. od 12 do 23, **znamienny tym**, że jako inicjator stosuje się hiperrozgałęziony poliamid o wagowo średniej masie cząsteczkowej od 1500 g/mol do 4300 g/mol.
25. Sposób według jednego z zastrz. od 12 do 24, **znamienny tym**, że mieszanie zawartości reaktora prowadzi się początkowo z prędkością 200 obrotów/minutę, a po zwiększaniu jej lepkości z prędkością 50 obrotów/minutę.
26. Sposób według jednego z zastrz. od 12 do 25, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się do uzyskania lepkości mieszaniny uniemożliwiającej jej mieszanie.
27. Sposób według jednego z zastrz. od 12 do 26, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w czasie od 90 do 270 minut.
28. Sposób według jednego z zastrz. od 12 do 27, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się tetrahydrofuran.
29. Sposób według jednego z zastrz. od 12 do 28, **znamienny tym**, że jako wytrącalnik stosuje się eter dietylowy.
30. Sposób według jednego z zastrz. od 12 do 29, **znamienny tym**, że otrzymany polikaprolakton odfiltrowuje się pod zmniejszonym ciśnieniem.
31. Sposób według jednego z zastrz. od 12 do 30, **znamienny tym**, że otrzymany polikaprolakton suszy się pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 40°C.
32. Sposób według zastrz. 31, **znamienny tym**, że polikaprolakton pod zmniejszonym ciśnieniem w temperaturze 40°C suszy się przez 24 godziny.

Rysunek



Wzór 1