(19) SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 953852 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS**
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE PUBLIC

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 953852

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
C08G 63/91
C08G 63/08
C08G 18/42

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **16.02.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **15.08.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **15.08.1995**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **16.02.1993 PCT/US1993/001382**

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **E.I. Du Pont de Nemours and Company,** 1007 Market Street, Wilmington, DE 19898, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Spinu, Maria,** USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Vuorottelevia (ABA)n polylaktidilohkokopolymeerejä
Alternerande (ABA)n -polylactidblockkopolymerer

Vuorottelevia $(ABA)_n$-polylaktidilohkokopolymeerejä

Keksinnön tausta

1. Keksinnön ala

Keksintö koskee biohajoavia monilohkokopolymeerejä. Tarkemmin keksintö koskee monilohkokopolymeerejä, joihin sisältyy peräkkäisjärjestyneitä lohkoja polylaktidista ja/tai polyglykolidista, jotka ovat syntyneet laktidi- ja/tai polyglykolidirenkaan avautumispolymeroinnilla joko oligomeeriseen dioli- tai diamiinijäännökseen mitä seuraa ketjun pidentyminen difunktionaalisella yhdisteellä.

2. Läheisen tekniikan kuvaus

Laktonirenkaan avautumispolymeroituminen ja sen initiointi aktiivisilla vety-yhdisteillä difunktionaalisten polymeerien tuottamiseksi on selostettu teoksessa K.J. Ivin ja T. Saegusa, Ring Opening Polymerization, vol. 1, kappale 7 (1984), s. 461 - 521.

Sellaisten lohkokopolymeerien valmistus, joissa ainakin yksi lohko on polylaktoni, on saavutettu samanaikaisella tai perättäispolymeroinnilla. Esimerkiksi D.W. Grijpma, G.J. Zondervan ja A.J. Pennings, Polymer Bul., vol. 25 (1991), s. 327 - 333 valmistivat satunnaislohkokopolymeerejä *e*-kaprolaktonista ja laktidista samanaikaisella polymeroinnilla. Kyseisten kahden monomeerin erilainen reaktiivisuussuhde johtaa satunnaisen lohkojakauman omaavaan lohkokopolymeeriin. A. Hamitou, R. Jerome ja P. Teyssie, J. Polym. Sci.: Pol. Chem. Ed., vol. 15(1977), s. 1035 - 1401 käyttivät bimetallisia *u*-oksoalkoksideja *e*-kaprolaktonin ja -propiolaktonin AB-kopolymeerien valmistuksessa peräkkäisellä monomeerilisäyksellä. X.D. Feng, C.X. Song ja W.Y. Chen, J. Polym. Sci.: Pol. letters Ed., vol. 21 (1983), s. 593 - 600 kertovat *e*-kaprolaktonin ja laktidin AB-lohkokopolymeerien valmistuksesta samaa menetelmää käyttäen.

ABA-kopolymeerien valmistus elävää polymerointia käyttäen on vaikeampaa ja vaatii kasvavan AB-välituotteen modifiointia. C.X. Song ja X.D.Feng, Macromolecules, vol 17 (1984) s. 2764 - 2767 valmistivat ABA-kolmilohkokopolymeerejä *e*-kaprolaktoni-laktidi-*e*-kaprolaktonista muuntamalla PCL-PLA-OAl PCL-PLA-$(OCH_2CH_2)_{2-4}$-OAl-tyypiksi, joka voi uudelleen initioida kaprolaktonin polymeroitumisen kolmatta lohkoa varten.

Julkinen AU-patenttihakemus 50 602/90 esittää poly(esteri-silikoni)lohkokopolymeerejä, joissa hydroksyyliterminoitu poly(organosiloksaani)oligomeeri ja laktidi- ja glykolidiyksiköistä koostuva hydroksyyliterminoitu polyesteri ovat satunnaisesti kytkeytyneet di-isosyanaattiyhdisteen välityksellä, mikä johtaa polyesterilohkojen ja poly(organosiloksaani)lohkojen satunnaiseen järjestykseen kopolymeeriketjussa.

DE-hakemusjulkaisu 391 157 Al esittää lohkokopolymeerejä, joissa toisentyyppinen lohko muodostuu alifaattisesta polykarbonaatista ja toisentyyppinen lohko on polylaktoni tai laktonin ja karbonaatin kopolymeeri.

JP-patenttihakemus 59-27 923 esittää poly(eetteri-esteri)lohkokopolymeerejä. Nämä kopolymeerit valmistetaan samalla tavoin kuin edellä lainatussa julkaistussa AU-patenttihakemuksessa saattamalla hydroksipäätteiset polyeetterit ja hydroksipäätteiset polyesterit reagoimaan bisasyyli-laktoni-kytkentäaineen kanssa satunnaislohkojakauman saamiseksi.

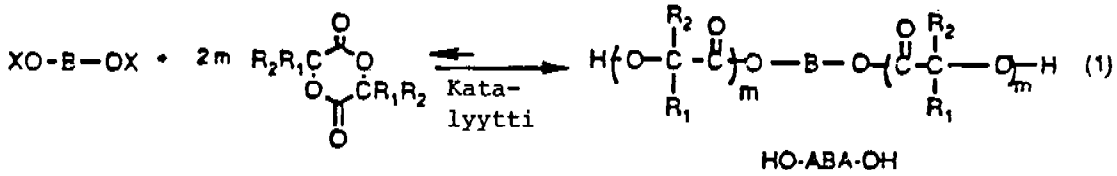
Artikkelin Barbskaya et al. "Role of Hydroxyl-Containing Compounds in Processes of Cationic Polymerization of dl-Laktide" Polymer Science U.S.S.R, vol. 25 no. 1, s. 1788 - 1793 käännöksessä esitetään oktyylialkoholin, glykolihapon ja veden vaikutus dl-laktidin kationisessa polymeroinnissa sulana käyttäen $SnCl \cdot 2H_2O$-katalyyttiä.

US-patenteissa 2 878 236 ja 3 169 945 esitetään laktonipolyestereitä, joissa laktonilähtöaine identifioi-

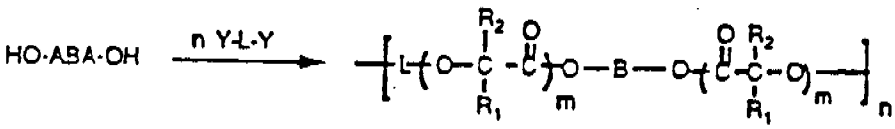
daan ainakin 6-hiiliseksi, jotta vältettäisiin saadun polymeerin taipumus palautua monomeeriksi.

Keksinnön yhteenveto

Keksintö koskee menetelmää täydellisesti vuorottelevien $(ABA)_n$-lohkokopolymeerin valmistamiseksi, joissa A-lohko on biohajoava polylaktidi, polyglykolidi tai substituoitu polyglykolidi. Menetelmä käsittää: ennalta muodostetun B-lohkon hydroksi- tai aminoryhmistä olevien syklisten diestereiden polymeroinnin (katso yhtälö 1 jäljempänä), mitä seuraa ABA-dihydroksilohkojen reaktio difunktionaalisen kytkentäaineen (di-isosyanaattien, diasyylikloridien, dikloorisilaanien) kanssa ABA-rakenteen toistamiseksi kopolymeeriketjussa (katso yhtälö 2):



(1)



(2)

Difunktionaalisen kytkentäaineen Y-L-Y rooli on yksinkertaisesti kasvattaa kopolymeerin molekyylipainoa. Täydellisesti vuorottelevien kopolymeerien fysikaalista, mekaanista ja termistä käyttäytymistä säätelevät: (a) B-lohkon luonne, (b) kopolymeerin kemiallinen koostumus ja (c) A- ja B-lohkojen kiteisyys. Kun syklinen lähtödiesteri on kiraalinen aine, puolikiteisillä A-lohkoilla voi olla sama tehtävä (fysikaalinen silloittaminen) kuin uretaanin kovilla lohkoilla polyuretaanilohkoisissa kopolymeereissä.

Keksintö koskee siis edelleen seuraavan kaavan mukaisia lohkokopolymeerejä $R(A\text{-}B\text{-}A\text{-}L)_xA\text{-}B\text{-}A\text{-}R$, jossa -B- on oligomeerinen diolijäännös tai oligomeerinen diamiinijäännös, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino on 500 - 20 000, -A- on polyhydroksihappolohko, joka käsittää joko

polylaktidin, polyglykolidin tai niiden kopolymeerin, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino on 500 - 40 000, x on 1 - 100 ja -L- on diasyylihalidista, di-isosyanaatista tai vastaavasta johdettu ketjunpidentäjäjäännös, joka sisältää 8 - 20 hiiliatomia, ja -R- on vety, ketjunpidentäjäjäännös tai pään sulkijaryhmä, jolloin saadun lohkokopolymeerin lukukeskimääräinen molekyylipaino on suurempi kuin 10 000.

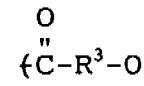
Edullisen suoritusmuodon kuvaus

Keksintö koskee menetelmää $R(A-B-A)_xA-B-A-R$-polymeerien valmistamiseksi, jossa x on 1 - 100 ja -A-t ovat biohajoavia polyhydroksihappolohkoja. -B-tyyppinen lohko voi vaihdella laajasti ja käytännöllisesti katsoen voidaan käyttää mitä tahansa difunktionaalista oligomeeria, jossa on kaksi hydroksyyli- tai primaarista aminopääteryhmää. Keksinnössä pohditaan sellaisten monifunktionaalisten kopolymeerien muodostamista tasaisesti vuorottelevista kemialliselta koostumukseltaan erilaisista kolmilohkoista, jotka voivat kattaa koko ominaisuusalueen kovista (lasimaisista) muoveista pehmeisiin (sitkistettyihin) muoveihin ja elastomeereihin laajasti vaihtelevia sovellutuksia varten.

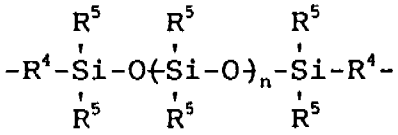
-B-lohko voi vaihdella laajasti. Yleensä -B-lohkojen lukukeskimääräinen molekyylipaino on 5 000 - 20 000 edullisen alueen ollessa 2 000 - 8 000. Lähtöainetta, josta -B-lohko on johdettu, luonnehtii kaava H-B-H, jossa kukin -H- on osa $-NH_2-$ tai -OH-pääteryhmää. -B- voidaan siis johtaa dihydroksiterminoidusta polyeetteristä (ts. telekeelisestä polyeetteristä), jossa toistoyksiköillä on rakenne $\{R^1-O\}$, jossa $-R^1-$ on $\{CH_2\}$, jossa z on 2 - 6 tai niiden seoksesta. -B- voidaan johtaa myös dihydroksipäätteisestä polyesteristä (ts. telekeelisestä polyesteristä), jonka toistoyksiköillä on rakenne:

$$\{O\{CH_2\}_mO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R^2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\}$$

jossa m on 2 - 6 ja $-R^2-$ on kaksiarvoinen alifaattinen, sykloalifaattinen tai aromaattinen ryhmä, jossa on 2 - 20 hiiliatomia. -B- voidaan muodostaa dihydroksiterminoiduista (telekeelisistä) polyestereistä, joiden toistoyksiköillä on rakenne

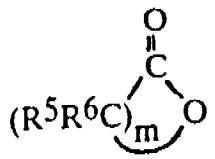


jossa -R3- on kaksiarvoinen alifaattinen, sykloalifaattinen tai aromaattoinen ryhmä, jossa on 6 - 20 hiiliatomia. -B-llä voi olla myös rakenne



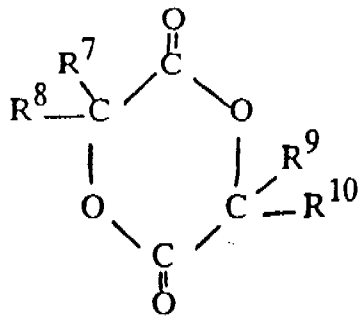
jossa $-R^4$:t ovat 3 - 10-hiilisiä alkyleeniryhmiä, joissa on amino- tai hydroksipäätefunktio, $-R^5$:t on riippumattomasti valittu seuraavista: vety, tyydyttyneet tai tyydyttymättömät alifaattiset radikaalit, jotka sisältävät 1 - 20 hiiliatomia (edullisesti 1 - 6 hiiliatomia) ja n on 15 - 150. Edullisimmin $-R^5$:t ovat C_{1-6}-alkyyli-, -fenyyli-, -vinyyli- tai 3,3,3-trifluoripropyyliradikaaleja.

-A-lohkot muodostetaan renkaanavautumispolymeraatiolla yksinkertaisista laktoneista, joilla on yleiskaava:



jossa R^5 ja R^6 ovat samoja tai erilaisia ja niitä ovat vety, 1 - 10-hiiliset alifaattiset ryhmät tai 6 - 12-hiiliset aromaattiset ryhmät ja m on 2 - 10.

Keksinnössä käyttökelpoisilla diesterilaktoneilla on yleiskaava:



jossa $-R^7$, $-R^8$, $-R^9$ ja $-R^{10}$ ovat samoja tai erilaisia ja niitä ovat vety, 1 - 10-hiilinen alifaattinen ryhmä tai 6 - 12-hiilinen aromaattinen ryhmä.

Keksinnön edulliselta kannalta -A-lohkot ovat polylaktideja, joissa 98 - 100 % polylaktidin muodostukseen käytetystä laktidista on joko D-laktidia tai L-laktidia, jotta -A-lohkolle saataisiin merkittävä kiteisyysaste. Yksittäisten -A-lohkojen lukukeskimääräinen molekyylipaino on yleensä 500 - 40 000 edullisen alueen ollessa 2 000 - 20 000. Siten yleensä 99 - 5 paino-% polymeeristä (ottamatta huomioon ketjunpidentäjä- ja pään sulkuosuuksia) on -A-lohkoja ja 1 - 95 paino-% -B-lohkoja edullisen alueen ollessa 99 - 50 paino-% -A-lohkoja ja 1 - 50 paino-% -B-lohkoja. Polymeeri valmistetaan polymeroimalla L-laktidi tai D-laktidi ennalta muodostettuun -B-lohkoon, jolloin muodostuu periaatteessa H-A-B-A-H-kopolymeerilohko. Tulee huomata, että tämä välituote vastaa kirjaimellisesti "HO-ABA-OH"-reaktanttia edellisessä yhtälössä (2) sen suhteen, että -A-polyhydroksihappolohkoon sisältyy laktidin hapan ryhmä sitoutuneena kasvavaan polymeeriin jättäen siten terminaalisen hapen käytettäväksi myöhempää ketjun kasvua, ketjun pidentymistä ja/tai ketjun päättämistä varten. -A-lohkot muodostetaan laktonin ROP:lla (ring opening polymerization, renkaan avautumispolymerointi) käyttäen ionisia tai ei-ionisia katalyyttejä, kuten esitetään teoksessa "Ring Opening Polymerization", vol. 1, s. 461 - 521, K. J. Ivin ja T. Saegusa (1984). Katalyyttejä ovat koordinaatiokatalyytit, kuten tina-2-etyyliheksanoaatti (tina-oktoaat-

ti), tai harvinaiset yttrium- tai lantanidisarjan maametallipohjaiset katalyytit (koordinaatiokatalyytit), kuten esitetään US-patentissa 5 028 667. Polymerointi tapahtuu yleensä -100 - 200 °C:ssa edullisen alueen ollessa 10 - 180 °C. Polymerointi voi tapahtua liuoksessa tai sulatteessa ilman liuotinta. Keksinnön mukaiset lopulliset ketjupidennetyt polymeerit sulavat yleensä alueella 80 - 170 °C.

H-A-B-A-H-kolmilohkot (yhtälön 2 HO-A-B-A-OH) saatetaan reagoimaan ketjun pidentäjän kanssa kaavan R(A-B-A-L)$_x$A-B-A-R mukaisen polymeerin muodostamiseksi, jossa L on ketjunpidennysaineen jäännös ja -R-päätteet ovat vetyradikaaleja (muodostaen -OH-pääteryhmän), ketjun pidennysaineen jäännöksiä tai valinnaisesti pään sulkijaryhmä, kuten asyyliradikaali, -C(O)R', jossa R' on 1 - 10-hiilinen alkyyliryhmä tai 6 - 12-hiilinen aryyliryhmä (muodostaen esteripääteryhmän) tai vastaava pään sulkijaryhmä, kuten alalla yleisesti tunnetaan. Sopivia ketjun pidennysaineita ovat di-isosyanaatit ja diasyylikloridit, jotka sisältävät 8 - 20 hiiliatomia. H-A-B-A-H:n (ts. HO-ABA-OH) moolisuhteen ketjun pidentäjään tulisi olla noin 1:1. Ketjunpidennysreaktio voidaan tehdä bulkissa tai liuoksessa. Sopivat lämpötilat ketjunpidennysreaktiota varten ovat 25 - 180 °C edullisen alueen ollessa 100 - 150 °C. Sopivien liuottimien laktidipolymerointi- ja ketjunpidennysreaktioihin tulisi olla orgaanisia nesteitä, jotka pystyvät liuottamaan ainakin 1 paino-%:n ja edullisesti yli 10 paino-% ketjunpidennyspolymeeriä 25 °C:ssa. Tuotepolymeerin lukukeskimääräinen molekyylipaino on yleensä suurempi kuin 10 000 edullisen alueen ollessa 30 000 - 250 000.

Keksinnön mukaiset polymeerit ovat biohajoavia ja sitkistetyille muoveille löytyy käyttöä muovaushartseina yleistarkoituksiin. Elastomeeriset tuotteet ovat käyttökelpoisia tyypillisissä elastomeerisissä sovellutuksissa kuten kuminauhoina, tiivisteinä jne.

Esimerkki 1

90/10-paino-%:isen polylaktidi/poly(buteeni-eteeni-adipaatin) synteesi

Kuivalaatikossa punnittiin 22,5 g (156,2 mmol) L-laktidia ja 2,5 g (0,735 mmol) hydroksyylipäätteistä poly(buteeni-eteeniadipaattia), PBEA, jonka M_n oli 3 400 g/mol, uunikuivattuun 100 ml pyöröpohjakolviin, jossa oli yläpuolinen sekoittaja, lisäyssuppilo ja typen sisäänvirtaus. Reaktiopullo siirrettiin sitten kuomuun, pantiin kuivaan typpikaasukehään ja kuumennettiin öljyhauteessa 120 °C:seen. Homogeenisen sulan annettiin reagoida tunnin ajan 120 °C:ssa ilman katalyyttiä polymeraation initioimiseksi PBEA-oligomeerin hydroksyylipääteryhmissä. Tunnin kuluttua lisättiin 0,8 ml tina-2-etyyliheksanoaattiliuosta, SnOkt, (0,1 M tolueenissa) (monomeeri/katalyyttimoolisuhde = 2 000/1) ja reaktion annettiin edetä vielä 2 tuntia 120 °C:ssa. Reaktioviskositeetti laski huomattavasti ensimmäisen katalyyttilisäyksen jälkeen ja 5 - 10 ml juuri tislattua tolueenia lisättiin (ruiskulla) sekoituksen helpottamiseksi. Kirkas viskoosi A-B-A-kopolymeeriliuos muodostui kahden tunnin kuluttua. 5 ml tolueenia ja 0,11 ml (0,772 mmol, 5 %:n ylimäärä) tolueenidi-isosyanaattia, TDI, ruiskutettiin lisäyssuppiloon ja TDI-liuos lisättiin reaktioseokseen tipoittain 30 minuutin kuluessa. TDI-lisäyksen aikana reaktioviskositeetti nousi huomattavasti ja tolueenia täytyi lisätä enemmän reaktioseoksen pitämiseksi homogeenisena. Reaktion loppukonsentraatio oli noin 60 % kiintoainetta. TDI-lisäyksen lopussa reaktioseos jäähdytettiin huoneenlämpötilaan, polymeeri liuotettiin 200 ml:aan CH_2Cl_2:ta, saostettiin heksaanista ja kuivattiin vakuumiuunissa huoneenlämpötilassa ainakin 24 tuntia.

Polymeeriominaisuudet:

Painokeskimääräinen molekyylipaino (M_w) = 98 200 määritettynä geelipermeaatiokromatografialla polystyreenistandardia käyttäen (GPC, PS STD); sulamislämpötila (T_m) =

166 °C määritettynä differentiaalipyyhkäisykalometrialla (DSC); lasiutumislämpötila (T_g) = 43 °C kalorimetrialla (DSC); vetolujuus (TS) = 8 100 psi; moduuli alussa (taivutuselastisuus) = 188 000 psi; murtovenymä = 6 %.

Esimerkki 2

75/25-paino-%:isenpolylaktidi/poly(buteeni-eteeni-adipaatin) synteesi

Kuivalaatikossa punnittiin 18,0 g (125 mmol) L-laktidia ja 6,0 g (1,76 mmol) hydroksyylipäätteistä PBEA:a, jonka M_n oli 3 400 g/mol, uunikuivattuun 100 ml pyöröpohjakolviin, jossa oli yläpuolinen sekoittaja, lisäyssuppilo ja typen sisäänvirtaus. Reaktiopullo siirrettiin sitten kuomuun, pantiin kuivaan typpikaasukehään ja kuumennettiin öljyhauteessa 120 °C:seen. Homogeenisen sulan annettiin reagoida tunnin ajan 120 °C:ssa ilman katalyyttiä polymeraation initioimiseksi PBEA-oligomeerin hydroksyylipääteryhmissä. Tunnin kuluttua lisättiin 0,65 ml SnOkt-liuosta (0,1 M tolueenissa) (m/kat-moolisuhde = 2 000/1) ja reaktion annettiin edetä vielä 2 tuntia 120 °C:ssa. Reaktioviskositeetti laski huomattavasti ensimmäisen katalyyttilisäyksen jälkeen ja 5 - 10 ml juuri tislattua tolueenia lisättiin (ruiskulla) sekoituksen helpottamiseksi. Kirkas viskoosi A-B-A-kopolymeeriliuos muodostui kahden tunnin kuluttua. 5 ml tolueenia ja 0,26 ml (1,848 mmol, 5 %:n ylimäärä) TDI:a ruiskutettiin lisäyssuppiloon ja TDI-liuos lisättiin reaktioseokseen tipoittain 30 minuutin kuluessa. TDI-lisäyksen aikana reaktioviskositeetti nousi huomattavasti ja tolueenia täytyi lisätä enemmän reaktioseoksen pitämiseksi homogeenisena. Reaktion loppukonsentraatio oli noin 60 % kiintoainetta. TDI-lisäyksen lopussa reaktioseos jäähdytettiin huoneenlämpötilaan, polymeeri liuotettiin 200 ml:aan CH_2Cl_2:ta, saostettiin heksaanista ja kuivattiin vakuumiuunissa huoneenlämpötilassa ainakin 24 tuntia.

Polymeeriominaisuudet:

M_w = 161 000 (GPC, PS STD); T_m = 151 °C (DSC); T_g = 25 °C (DSC); TS = 8 300 psi; moduuli alussa = 34 000 psi; murtovenymä = 630 %.

Esimerkki 3

50/50-paino-%:isenpolylaktidi/poly(buteeni-eteeni-adipaatin) synteesi

Kuivalaatikossa punnittiin 12,0 g (83,3 mmol) L-laktidia ja 12,0 g (3,53 mmol) hydroksyylipäätteistä PBEA:a, jonka M_n oli 3 400 g/mol, uunikuivattuun 100 ml pyöröpohjakolviin, jossa oli yläpuolinen sekoittaja, lisäyssuppilo ja typen sisäänvirtaus. Reaktiopullo siirrettiin sitten kuomuun, pantiin kuivaan typpikaasukehään ja kuumennettiin öljyhauteessa 120 °C:seen. Homogeenisen sulan annettiin reagoida tunnin ajan 120 °C:ssa ilman katalyyttiä polymeraation initioimiseksi PBEA-oligomeerin hydroksyylipääteryhmissä. Tunnin kuluttua reaktiolämpötila nostettiin 150 °C:seen, lisättiin 0,4 ml SnOkt-liuosta (0,1 M tolueenissa) (m/kat-moolisuhde = 2 000/1) ja reaktion annettiin edetä vielä 2 tuntia 120 °C:ssa. Muodostui viskoosi homogeeninen sula pian katalyyttilisäyksen jälkeen ja viskositeetti nousi reaktioajan myötä. 5 ml tolueenia ja 0,53 ml (3,706 mmol, 5 %:n ylimäärä) TDI:a ruiskutettiin lisäyssuppiloon ja TDI-liuos lisättiin reaktioseokseen tipoittain 30 minuutin kuluessa. TDI-lisäyksen aikana reaktioviskositeetti nousi huomattavasti, mutta reaktioseos pysyi kirkkaana koko lisäyksen ajan. TDI-lisäyksen lopussa reaktioseos jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja liuotettiin 200 ml:aan CH_2Cl_2:ta. Polymeeri eristettiin saostamalla heksaanista ja kuivattiin vakuumiuunissa huoneenlämpötilassa ainakin 24 tuntia.

Polymeeriominaisuudet:

M_w = 146 000 (GPC, PS STD); T_m = 98 °C (DSC); T_{g1} (PBEA) = 30 °C (DSC); T_{g2} (PLA) = 52 °C (DSC); TS = 7 400 psi; moduuli alussa = 4 400 psi; murtovenymä = 1 100 %.

Esimerkki 4

80/20-paino-%:isen polylaktidi/polytetrametyleenioksidin synteesi

Kuivalaatikossa punnittiin 20,0 g (138,9 mmol) L-laktidia ja 5,0 g (1,724 mmol) hydroksyylipäätteistä polytetrametyleenioksidia (PTMO), jonka M_n oli 2 900 g/mol, uunikuivattuun 100 ml pyörökolviin, jossa oli yläpuolinen sekoittaja, lisäyssuppilo ja typpisisäänvirtaus. Reaktiopullo siirrettiin sitten kuomun alle, pantiin kuivaan typpikaasukehään ja kuumennettiin öljyhauteessa 120 °C:seen käyttäen ohjelmoitavaa kuumaa levyä. Homogeenisen seoksen annettiin reagoida tunnin ajan 120 °C:ssa ilman katalyyttiä polymeraation initioimiseksi PTMO-oligomeerin hydroksyylipääteryhmissä. Tunnin kuluttua reaktiolämpötilaa nostettiin 150 °C:seen, 0,7 ml SnOkt-liuosta (0,1 M tolueenissa) lisättiin (m/kat-moolisuhde = 2 000/1) ja reaktion annettiin edetä vielä 2 tuntia 150 °C:ssa. Viskoosi homogeeninen sula muodostui pian katalyyttilisäyksen jälkeen ja viskositeetti kasvoi reaktioajan myötä. 5 ml tolueenia ja 0,26 ml (1,810 mmol, 5 %:n ylimäärä) TDI:a ruiskutettiin lisäyssuppiloon ja TDI-liuos lisättiin tipoittain reaktioseokseen 30 minuutin kuluessa. TDI-lisäyksen aikana reaktioviskositeetti nousi huomattavasti ja pieni määrä juuri tislattua tolueenia lisättiin reaktion pitämiseksi sekoitettuna. TDI-lisäyksen lopussa reaktioseos jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja liuotettiin 200 ml:aan CH_2Cl_2:ta. Polymeeri eristettiin saostamalla heksaanista ja kuivattiin vakuumiuunissa huoneenlämpötilassa ainakin 24 tuntia.

Polymeeriominaisuudet:

M_w = 85 000 (GPC, PS STD); T_m = 152 °C (DSC); T_g = 40 °C (DSC); TS = 7 000 psi; moduuli alussa = 115 000 psi; murtovenymä = 710 %.

Esimerkki 5

60/40-paino-%:isen polylaktidi/polytetrametyleenioksidin synteesi

Kuivalaatikossa punnittiin 15,0 g (104,2 mmol) L-laktidia ja 10,0 g (3,448 mmol) hydroksyylipäätteistä PTMO:a, jonka M_n oli 2 900 g/mol, uunikuivattuun 100 ml pyörökolviin, jossa oli yläpuolinen sekoittaja, lisäyssuppilo ja typpisisäänvirtaus. Reaktioseos siirrettiin sitten kuomun alle, pantiin kuivaan typpikaasukehään ja kuumennettiin öljyhauteessa 120 °C:seen. Homogeenisen seoksen annettiin reagoida tunnin ajan 120 °C:ssa ilman katalyyttiä polymeraation initioimiseksi PTMO-oligomeerin hydroksyylipääteryhmissä. Tunnin kuluttua reaktiolämpötilaa nostettiin 150 °C:seen, 0,5 ml SnOkt-liuosta (0,1 M tolueenissa) lisättiin (m/kat-moolisuhde = 2 000/1) ja reaktion annettiin edetä vielä 2 tuntia 150 °C:ssa. Viskoosi homogeeninen sula muodostui pian katalyyttilisäyksen jälkeen ja viskositeetti kasvoi reaktioajan myötä. 5 ml tolueenia ja 0,51 ml (3,621 mmol, 5 %:n ylimäärä) TDI:a ruiskutettiin lisäyssuppiloon ja TDI-liuos lisättiin tipoittain reaktioseokseen 30 minuutin kuluessa. TDI-lisäyksen aikana reaktioviskositeetti nousi huomattavasti, mutta pysyi kirkkaana koko lisäyksen ajan. TDI-lisäyksen lopussa reaktioseos jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja liuotettiin 200 ml:aan CH_2Cl_2:ta. Polymeeri eristettiin saostamalla heksaanista ja kuivattiin vakuumiuunissa huoneenlämpötilassa ainakin 24 tuntia.

Polymeeriominaisuudet:

M_w = 111 000 (GPC, PS STD); T_m = 118 °C (DSC); T_{g1} (PTMO) = -21 °C (DSC); T_{g2} (PLA) = 45 °C (DSC); TS = 7 400 psi; moduuli alussa = 4 700 psi; murtovenymä = 870 %.

Esimerkki 6

50/50-paino-%:isen polylaktidi/polyeteenioksidin synteesi

Kuivalaatikossa punnittiin 10,0 g (69,44 mmol) L-laktidia ja 10,0 g (1,25 mmol) hydroksyylipäätteistä polyeteenioksidia (PEO), jonka M_n oli 8 000 g/mol, uunikuivattuun 100 ml pyörökolviin, jossa oli yläpuolinen sekoittaja, lisäyssuppilo ja typpisisäänvirtaus. Reaktioseos siirrettiin sitten kuomun alle, pantiin kuivaan typpikaasukehään ja kuumennettiin öljyhauteessa 120 °C:seen käyttäen ohjelmoitavaa kuumaa levyä. Homogeenisen sulan annettiin reagoida tunnin ajan 120 °C:ssa ilman katalyyttiä polymeraation initioimiseksi PEO-oligomeerin hydroksyylipääteryhmissä. Tunnin kuluttua reaktiolämpötila nostettiin 150 °C:seen, 0,35 ml SnOkt-liuosta (0,1 M tolueenissa) lisättiin (m/kat-moolisuhde = 2 000/1) ja reaktion annettiin edetä vielä 2 tuntia 150 °C:ssa. Viskoosi homogeeninen sula muodostui pian katalyyttilisäyksen jälkeen ja viskositeetti kasvoi reaktioajan myötä. 5 ml tolueenia ja 0,19 ml (1,312 mmol, 5 %:n ylimäärä) TDI:a ruiskutettiin lisäyssuppiloon ja TDI-liuos lisättiin tipoittain reaktioseokseen 30 minuutin kuluessa. TDI-lisäyksen aikana reaktioviskositeetti nousi huomattavasti, mutta pysyi kirkkaana koko lisäyksen ajan. TDI-lisäyksen lopussa reaktioseos jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja liuotettiin 200 ml:aan CH_2Cl_2:ta. Polymeeri eristettiin saostamalla heksaanista ja kuivattiin vakuumiuunissa huoneenlämpötilassa ainakin 24 tuntia.

Polymeeriominaisuudet:

M_w = 111 000 (GPC, PS STD); DSC:ssä mmonta T_m; T_{g1} (PTMO) = -57 °C (DSC); T_{g2} (PLA) = 37 °C (DSC); TS = 1 100 psi; Alkumoduuli = 14 4000 psi; murtovenymä = 611 %.

Esimerkki 7

75/25-paino-%:isen polylaktidi/polyeteenioksidin synteesi

100 ml:n pulloon pantiin 5,0 g (1,47 mmol) polyeteenioksidia, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino oli 3 400, 15,0 g (104,16 mmol) L-laktidia ja 0,26 ml tina-2-etyyliheksanoaatin 0,1 M tolueeniliuosta (monomeeri/katalyytti 2 000/1). Pullo kuumennettiin 150 °C:seen ja pidettiin siinä. 2 tunnin kuluttua 150 °C:ssa pulloon lisättiin tipoittain 0,27 g (1,544 mol) tolueenidi-isosyanaattia 5 ml:ssa tolueenia. 30 minuutin kuluttua pullon lämpötila laskettiin 25 °C:seen ja tuotepolymeeri liuotettiin 200 ml:aan CH_2Cl_2:ta ja otettiin talteen saostamalla heksaanista. Tuotepolymeeri oli sitkeä muovi, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino oli 98 000, A/B paino-%-suhde 75/25, lasiutumislämpötila 20 °C, sulamispiste 148 °C, elastisuusmoduuli alussa 38 000 psi, vetolujuus maksimissa 2 500 psi ja murtovenymä 470 %.

Esimerkki 8

75/25-paino-%:isen laktidi/polykaprolaktonin synteesi

100 ml:n pulloon pantiin 5,0 g (2,5 mmol) polykaprolaktonia, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino oli 2 000, 15,0 g (104,16 mmol) L-laktidia ja 0,26 ml tina-2-etyyliheksanoaatin 0,1 M tolueeniliuosta (monomeeri/katalyytti 2 000/1). Pullo kuumennettiin 150 °C:seen ja pidettiin siinä. 2 tunnin kuluttua 150 °C:ssa pulloon lisättiin 0,46 g tolueenidi-isosyanaattia. 30 minuutin kuluttua pullo jäähdytettiin 25 °C:seen ja tuotepolymeeri liuotettiin 200 ml:aan CH_2Cl_2:ta ja otettiin talteen saostamalla heksaanista. Tuotepolymeeri oli sitkeä muovi, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino oli 98 000, A/B paino-%-suhde 75/25, lasiutumislämpötila 30 °C, sulamispiste 140 °C, elastisuusmoduuli alussa 40 000 psi, vetolujuus maksimissa 5 540 psi ja murtovenymä 685 %.

Esimerkki 9

50/50-paino-%:isen polylaktidi/polykaprolaktonin synteesi

100 ml:n pulloon pantiin 10,0 g (5,0 mmol) polykaprolaktonia, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino oli 2 000, 10,0 g (69,44 mmol) L-laktidia ja 0,35 ml tina-2-etyyliheksanoaatin 0,1 M tolueeniliuosta (monomeeri/katalyytti 2 000/1). Pullo kuumennettiin 150 °C:seen ja pidettiin siinä. 2 tunnin kuluttua 150 °C:ssa pulloon lisättiin 0,91 g (5,25 mmol) tolueenidi-isosyanaattia. 30 minuutin kuluttua pullo jäähdytettiin 25 °C:seen ja tuotepolymeeri liuotettiin 200 ml:aan CH_2Cl_2:ta ja otettiin talteen saostamalla heksaanista. Tuotepolymeeri oli termoplastinen elastomeeri, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino oli 72 500, A/B paino-%-suhde 50/50, lasiutumislämpötila -14 °C, sulamispiste 56 °C/90 °C, elastisuusmoduuli alussa 2 000 psi, vetolujuus maksimissa 440 psi ja murtovenymä 990 %.

Esimerkki 10

50/50-paino-%:isen polylaktidi/polyeteenioksidin synteesi

100 ml:n pulloon pantiin 10,0 g (2,94 mmol) polyeteenioksidia, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino oli 3 400, 10,0 g (69,44 mmol) L-laktidia ja 0,35 ml tina-2-etyyliheksanoaatin 0,1 M tolueeniliuosta (monomeeri/katalyytti = 2 000/1). Pullo kuumennettiin 150 °C:seen ja pidettiin siinä. 2 tunnin kuluttua 150 °C:ssa pulloon lisättiin 0,54 g (3,1 mmol) tolueenidi-isosyanaattia. 30 minuutin kuluttua pullo jäähdytettiin 25 °C:seen ja tuotepolymeeri liuotettiin 200 ml:aan CH_2Cl_2:ta ja otettiin talteen saostamalla heksaanista. Tuotepolymeeri oli termoplastinen elastomeeri, jonka keskimääräinen molekyylipaino oli, A/B paino-%-suhde 50/50, kaksi lasiutumislämpötilaa -36 °C ja 43 °C, sulamispiste 82 °C, elastisuusmoduuli alussa 480 psi ja murtovenymä 410 %.

Kun keksintöä on näin selostettu ja esimerkein esitetty tietyllä tarkkuusasteella, tulee ymmärtää, että seuraavat patenttivaatimukset eivät rajoitu niihin vaan piiri tulee patenttivaatimuksen kunkin elementin ja niiden ekvivalenttien mukaisesta sanamuodosta.

Patenttivaatimukset

1. Kaavan R(A-B-A-L-)-$_x$A-B-A-R mukainen lohkokopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että -B- on oligomeerinen diolijäännös tai oligomeerinen diamiinijäännös, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino on 500 - 2 000, -A- on polyhydroksilohko, joka käsittää joko polylaktidin, polyglykolidin tai niiden kopolymeerin, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino on 500 - 40 000, x on 1 - 100 ja -L- on diasyylijäännös, joka on johdettu aromaattisesta diasyylihalidista tai di-isosyanaatista, joka sisältää 8 - 20 hiiliatomia, ja -R- on vety tai pään sulkijaryhmä, jolloin lohkokopolymeerin lukukeskimääräinen molekyylipaino on suurempi kuin 10 000.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lohkokopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että -B- on dioksipäätteinen oligomeerinen diolijäännös, jonka toistoyksiköt on valittu seuraavista:

(i) rakenne, joka vastaa kaavaa

$$\{R^1\text{-}O\},$$

jossa $-R^1-$ on $\{CH_2\}_z$, jossa z on 2 - 6;

(ii) rakenne, joka vastaa kaavaa

$$\{O\{CH_2\}_mO\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}R^2\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\}$$

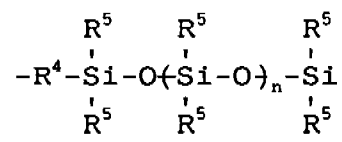
jossa m on 2 - 6 ja $-R^2-$ on kaksiarvoinen alifaattinen, sykloalifaattinen tai aromaattinen ryhmä, jossa on 2 - 20 hiiliatomia;

(iii) rakenne, joka vastaa kaavaa

$$\{\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}R^3\text{-}O\}$$

jossa $-R^3-$ on kaksiarvoinen alifaattinen, sykloalifaattinen tai aromaattinen ryhmä, jossa on 6 - 20 hiiliatomia; ja

(iv) rakenne, joka vastaa kaavaa



jossa $-R^4$:t ovat 3 - 10-hiilisiä alkyleeniryhmiä, joilla on hydroksipäätefunktio, $-R^5$:t ovat riippumattomasti jokin seuraavista: vety, tyydyttynyt tai tyydyttymätön 1 - 20-hiilinen alifaattinen radikaali, 6 - 20-hiilinen aromaattinen radikaali tai 1 - 20-hiilinen perfluorialkyyliradikaali ja n on 15 - 150.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen lohkokopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että -B-jäännöksen lukukeskimääräinen molekyylipaino on 2 000 - 8 000.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen lohkokopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että -A-lohkon lukukeskimääräinen paino on 2 000 - 20 000.

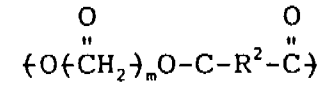
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen lohkokopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että -A- on polylaktidilohko, joka on muodostettu ainakin 98-%:isesti joko L-laktidista tai D-laktidista.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen lohkokopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että -B- muodostuu toistoyksiköistä, joiden rakenne on (R^1-O).

7. Patenttivaatimuksen 5 mukainen lohkokopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että $-R^1-$ on $-CH_2CH_2-$.

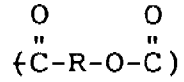
8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että $-R^1-$ on $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$.

9. Patenttivaatimuksen 5 mukainen lohkokopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että -B- muodostuu toistoyksiköistä, joilla on rakenne



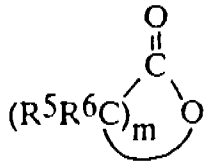
10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen lohkokopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että -B- on poly(buteeni-eteeniadipaatti).

11. Patenttivaatimuksen 5 mukainen lohkokopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että -B- muodostuu toistoyksiköistä, joilla on rakenne

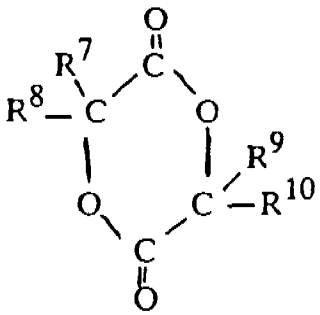


12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen lohkokopolymeeri, t u n n e t t u siitä, että -B- on polykaprolaktoni.

13. Menetelmä lohkokopolymeerin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että saatetaan reagoimaan oligomeerinen dioli tai oligomeerinen diamiini, H-B-H, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino on 500 - 20 000, hydroksikarboksyylihapon laktonin kanssa, jolla on kaava:



jossa R^5 ja R^6 ovat H, 1 - 10-hiilinen alifaattinen ryhmä tai 6 - 12-hiilinen aromaattinen ryhmä ja m on 2 - 10, tai

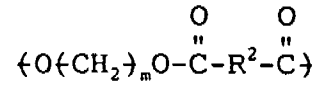


jossa $-R^7$, $-R^8$, $-R^9$ ja $-R^{10}$ ovat samoja tai erilaisia ja niitä ovat 1 - 10-hiilinen alifaattinen ryhmä tai 6 - 12-hiilinen aromaattinen ryhmä, jolloin muodostuu polymeeri H-A-B-A-H, jossa -A-lohkojen lukukeskimääräinen molekyylipaino on 500 - 40 000, H-A-B-A-H saatetaan reagoimaan 8 - 20-hiilisen di-isosyanaatin tai diasyylihalidin kanssa kaavan $R(A\text{-}B\text{-}A\text{-}L)_xA\text{-}B\text{-}A\text{-}R$ mukaisen polymeerin muodostamiseksi, jonka lukukeskimääräinen molekyylipaino on 500 - 20 000, jossa -L- on jäännös di-isosyanaatista tai diasyylihalidista ja -R on vety, jäännös diasyylihalidista tai di-isosyanaatista tai pään sulkija-aineesta.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että -B- on

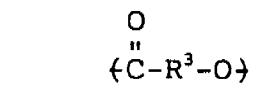
(i) polyesterijäännös, joka muodostuu toistoyksiköistä, joilla on rakenne $(R^1\text{-}O)$, jossa $-R^1-$ on $(CH_2)_z$, jossa z on 2 - 6;

(ii) polyesterijäännös, jonka toistoyksiköillä on rakenne



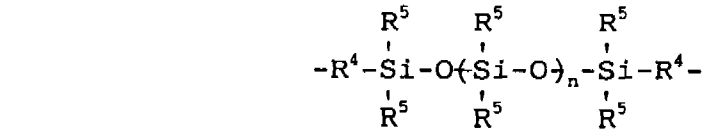
jossa m on 2 - 6 ja $-R^2-$ on kaksiarvoinen alifaattinen, sykloalifaattinen tai aromaattinen ryhmä, jossa on 2 - 20 hiiliatomia;

(iii) polyesterijäännös, jonka toistoyksiköillä on rakenne



jossa $-R^3-$ on kaksiarvoinen alifaattinen, sykloalifaattinen tai aromaattinen ryhmä, jossa on 6 - 20 hiiliatomia; tai

(iv) poly(organo)siloksaanijäännös, jonka toistoyksiköillä on kaava



jossa $-R^4$:t ovat 3 - 10-hiilisiä alkyleeniryhmiä, joilla on hydroksipäätefunktio, $-R^5$:t ovat riippumattomasti jokin seuraavista: vety, tyydyttynyt tai tyydyttymätön 1 - 20-hiilinen alifaattinen radikaali, 6 - 20-hiilinen aromaattinen radikaali tai 1 - 20-hiilinen perfluorialkyyliradikaali ja n on 15 - 150.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että -B-jäännöksen lukukeskimääräinen molekyylipaino on 2 000 - 8 000.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että -A-lohkon lukukeskimääräinen molekyylipaino on 2 000 - 20 000.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että laktoni on laktidi.

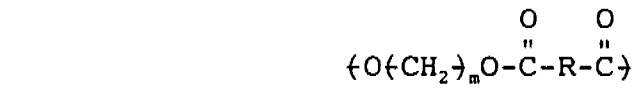
18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että laktidi on ainakin 98-prosenttisesti L-laktidia tai ainakin 98-prosenttisesti D-laktidia.

19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että -B- muodostuu rakenteen (R^1-O) mukaisista toistoyksiköistä.

20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että $-R^1-$ on $-CH_2CH_2-$.

21. Patenttivaatimuksen 19 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että $-R^1-$ on $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$.

22. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että -B- muodostuu toistoyksiköistä, joilla on rakenne



23. Patenttivaatimuksen 22 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että -B- on poly(buteeni-eteeni-adipaatti).

24. Patenttivaatimuksen 18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että -B- muodostuu toistoyksiköistä, joilla on rakenne



25. Patenttivaatimuksen 23 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että -B- on polykaprolaktoni.