

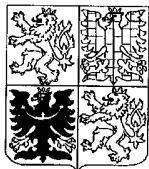
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 3949

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **01.04.1999**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **28.04.1998**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1998/069015**

(33) Země priority: **US**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11.04.2001**
(Věstník č. 4/2001)

(86) PCT číslo: **PCT/US99/07138**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/55759**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 G 63/42

C 08 G 63/668

(71) Přihlašovatel:

THE DOW CHEMICAL COMPANY, Midland, MI,
US;

(72) Původce:

Beckerdite John M., Lake Jackson, TX, US;
Subramanian Ramki, Houston, TX, US;
Kram Shari L., Midland, MI, US;
White Jerry E., Lake Jackson, TX, US;
Mang Michael N., Midland, MI, US;

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS PRAHA a.s., Jivenská 1, Praha 4,
14000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob přípravy hydroxy-funkcionalizovaných
polyesterů**

(57) Anotace:

Způsob přípravy termoplastických hydroxy-funkcionalizovaných polyesterů, který sestává z kontaktování dikarboxylové kyseliny nebo směsi dikarboxylových kyselin s diepoxidem v daném rozpouštědle za přítomnosti koncového -uzavíracího činidla a katalyzátoru za podmínek, které jsou vhodné ke vzniku hydroxy-funkcionalizovaných polyesterů nebo polyetherů.

CZ 2000 - 3949 A3

Způsob přípravy hydroxy-funkcionalizovaných polyesterů

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká způsobu přípravy hydroxy-funkcionalizovaných polyesterů.

Dosavadní stav techniky

Při vyrábění polymerů je žádoucí, aby bylo možné kontrolovat a řídit jejich molekulovou hmotnost. Bohužel však polymery, které jsou produkovány při reakci diepoxidů a dvojsytných kyselin, jako je kyselina adipová, projevují tendenci ke zvyšování relativní molekulové hmotnosti během doby, kdy se dosáhne polymerizačních teplot. To může znamenat problém, neboť může docházet k situacím, kdy jsou po několik hodin vloženy do prázdného reaktoru (aniž by docházelo k reagování) a po tuto dobu se může relativní molekulová hmotnost daného polymeru zvyšovat. Ke vzrůstu relativní molekulové hmotnosti může docházet dokonce i tehdy, když jsou standardní stechiometrické výpočty navrhovány tak, že by nemělo docházet k žádnému růstu relativní molekulové hmotnosti za podmínek, při nichž je polymer vkládán.

Je známo, že lze řídit a kontrolovat relativní molekulovou hmotnost tím, že se do reaktoru při dosažení žádané hodnoty relativní molekulové hmotnosti přidá velký přebytek monofunkční kyseliny. Nevýhodou je zde však to, že tento přebytek kyseliny je zapotřebí později odstranit, nebo je třeba použít takový konstrukční materiál, aby nedocházelo během přípravy k interakcím mezi použitým materiálem a kyselinami, zúčastňujícími se reakce, je tedy nutno uvážit kompatibilitu mezi jednotlivými látkami, přítomnými v reakčním kroku.

U. S. patent č. 5,171,820 popisuje způsob přípravy hydroxy-funkcionalizovaných polyesterů tak, že se podrobí dikarboxylová kyselina a diglycidyl ether reakci v prostředí rozpouštědla, obsahujícího kvarterní ammonium halogenid jako iniciátor. Tento patent uvádí, že monofunkční karboxylová kyselina může být přidána na konci polymerizační reakce. Tento koncový - uzavírací krok zabraňuje růstu relativní molekulové hmotnosti, k čemuž by jinak mohlo docházet při prodlužování fáze zahřívání při komerční výrobě, ale vyžaduje alespoň 10 % hmotnostních monofunkční karboxylové kyseliny k tomu, aby bylo možné kontrolovat velikost relativní molekulové hmotnosti.

Bylo by žádoucí poskytnutí způsobu přípravy hydroxy-funkcionalizovaných polyesterů v daném rozpouštědle, jímž by mohla být kontrolována relativní molekulová hmotnost daného polymeru za použití menší koncentrace uzavíracího činidla, než je používáno v dané oblasti techniky.

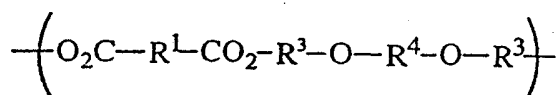
Podstata vynálezu

Podle předloženého vynálezu je poskytován způsob přípravy hydroxy-funkčního polyesteru, který v sobě zahrnuje reagování dikarboxylových kyselin a diepoxidů v rozpouštědle za přítomnosti koncového - uzavíracího činidla a katalyzátoru za podmínek, které jsou dostačující ke vzniku hydroxy-funkcionalizovaných polyetherů a polyesterů. Charakteristickým rysem tohoto vynálezu je přidání koncového - uzavíracího činidla na začátku reakce spolu s jinými výchozími látkami. Toto koncové - uzavírací činidlo lze přidávat k reakci před začátkem, nebo v okamžiku, kdy produkt dosáhne maximální hodnoty relativní molekulové hmotnosti nebo maximální hodnoty průměrné relativní molekulové hmotnosti.

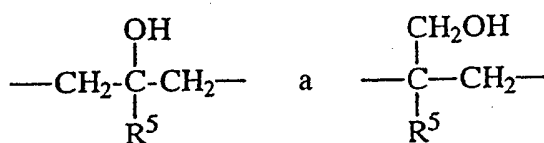
Bylo zjištěno, že při přidání koncového - uzavíracího činidla na začátku reakce se snižuje množství monofunkčních kyselin, požadovaných ke kontrole velikosti relativní molekulové hmotnosti daného polymeru. Také bylo zjištěno, že při přidání uzavíracího činidla na začátku reakce se získá stabilnější produkt (vzhledem k nadbytečnému vzrůstu relativní molekulové hmotnosti, než přidá-li se stejné množství uzavíracího činidla na konci reakce nebo pokud se při polymerizaci použije přebytek monofunkční kyseliny. Tedy pokud se použije pouze malé množství uzavíracího činidla, pak způsob podle tohoto vynálezu eliminuje potřebu regenerovat

nezreagovanou monofunkční kyselinu z polymeračního nebo rozpouštědlového regeneračního systému.

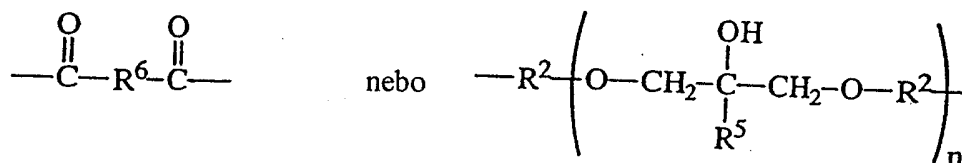
Poly(hydroxy ester ethery) nebo poly(hydroxy estery) připravené způsobem podle tohoto vynálezu mají opakující se jednotky, které jsou reprezentovány následujícím vzorcem:



kde R^1 je dvojsytná organická část, již je primárně uhlovodík; R^3 je:



a R^4 je:



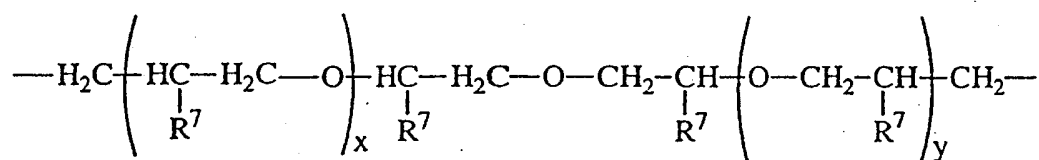
kde R^2 a R^6 jsou nezávisle dvojsytné organické části, které primárně znamenají uhlovodík; R^5 je vodík nebo alkyl a n je číslo od 0 do 100.

Ve výhodných polymerech R^1 , R^2 a R^6 znamenají nezávisle alkylen, cykloalkylen, alkylenarylen, alkylenoxyalkylen, poly(alkylenoxyalkylen), alkylenamidalkylen, poly(alkylenamidalkylen), alkylenthioalkylen, poly(alkylenthioalkylen), alkylensulfonylalkylen, poly(alkylensulfonylalkylen), arylen, dialkylenarylen, diarylenketon, diarylensulfon, diarylen oxid, alkyliden-diarylen, diarylen sulfid, nebo kombinace těchto částí, popřípadě jsou substituované alespoň jednou hydroxylovou skupinou.

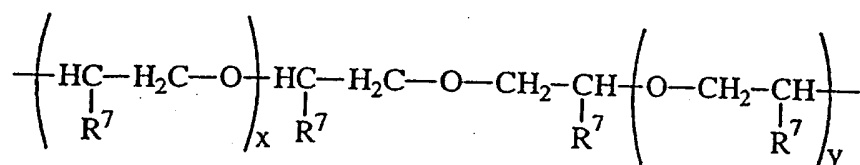
U výhodnějších polymerů R^1 znamená methylen, ethylen, propylen, butylen, pentametylen, hexametylen, heptametylen, oktametylen, nonametylen,

cyklohexylen, popřípadě jsou substituované alespoň jednou hydroxylovou skupinou; a R^2 a R^6 nezávisle znamenají methylen, ethylen, propylen, butylen, pentamethylen, hexamethylen, heptamethylen, oktamethylen, nonamethylen, dekamethylen, dodekamethylen, 1,4-cyklohexylen, 1,3-cyklohexylen nebo 1,2-cyklohexylen, popřípadě jsou substituované alespoň jednou hydroxylovou skupinou.

Nejvýhodněji jsou R^1 a R^6 reprezentovány obecným vzorcem:



a R^2 je reprezentován obecným vzorcem:



kde R^7 znamená nezávisle vodík nebo methyl a x a y jsou nezávisle čísla od 0 do 100.

U nejvýhodnějších polymerů R^1 a R^6 nezávisle znamenají *m*-fenylen, *p*-fenylen nebo 2,6-naftalen; R^2 je nezávisle *m*-fenylen, *p*-fenylen, naftalen, difenyl-isopropyliden, sulfonyldifenylen, karbonyldifenylen, oxydifenylen nebo 9,9-fluorendifenylen; R^5 je vodík; R^7 je nezávisle vodík nebo methyl.

Obecně v sobe způsob podle tohoto vynálezu zahrnuje reagování dikarboxylových kyselin a diepoxidů v daném rozpouštědle za přítomnosti koncového - uzavíracího činidla a katalyzátoru za podmínek, dostačujících k tomu, aby došlo ke vzniku hydroxy-funkcionalizovaných polyetherů nebo polyesterů. Uvedené koncové - uzavírací činidlo je přidáváno na začátku reakce spolu s ostatními výchozími látkami.

Mezi dikarboxylové kyseliny, které mohou být prakticky použity podle tohoto vynálezu, patří například kyselina jantarová, kyselina adipová, kyselina korková, kyselina sebaková, kyselina 1,10-dekandikarboxylová, kyselina 1,12-dodekandikarboxylová, kyselina 1,4-cyklohexandikarboxylová, kyselina vinná, kyselina tereftalová a kyselina isoftalová.

Mezi diepoxidy, které mohou být prakticky použity podle tohoto vynálezu, patří například diglycidyl ethery nebo dihydridové fenoly, a to takové, jako jsou posány

v U. S. patentech č. 5,246,751; 5,115,075; 5,089,588; 4,480,082 a 4,438,254 nebo diglycidyl estery dikarboxylových kyselin, a to takové, jako jsou posány v U. S. patentu č. 5,171,820. Mezi jiné vhodné diepoxidy patří například ty, které jsou založeny na α,ω -diglycidyloxy-isopropyliden-bisfenolových epoxydových pryskyřicích (komerčně známých jako D.E.R. TM 300 a 600 série epoxydových pryskyřic), založené na α,ω -diglycidyloxy-tetrabromisopropyliden-bisfenolových epoxydových pryskyřicích, jako je Quatex TM 6410, přičemž obojí je produkt The Dow Chemical Company. Výhodnými diepoxidy jsou takové epoxydové pryskyřice, které mají epoxydovou ekvivalentní hmotnost od 100 do 4000. Nejvýhodnějšími diepoxidy jsou diglycidylethery bisfenolu A; 4,4'-sulfonyldifenol; 4,4'-oxydifenol; 4,4'-dihydroxybenzofenon; resorcinol; hydrochinon; 9,9'-bis-(4-hydroxyfenyl)fluoren; 4,4'-dihydroxybifenyl nebo 4,4'-dihydroxy- α -methylstilben a diglycidyl estery dříve uvedených dikarboxylových kyselin.

Mezi koncová - uzavírací činidla, která mohou být prakticky použita podle tohoto vynálezu, patří monofunkční nukleofily schopné reagování s epoxidovou skupinou a patří mezi ně například monofunkční karboxylové kyseliny, monohydridové fenoly, sekundární aminy a thioly. Výhodnými koncovými - uzavíracími činidly jsou monofunkční karboxylové kyseliny. Mezi výhodnější koncová - uzavírací činidla patří kyselina benzoová, kyselina octová a kyselina propionová, přičemž nejvýhodnější je kyselina propionová.

Způsob podle tohoto vynálezu vyžaduje pouze zlomek množství koncových - uzavíracích činidel používaných při již popsaných známých způsobech. Obecně vyžaduje způsob podle tohoto vynálezu pouze od 0,25 do 3,0 % molárních koncového - uzavíracího činidla (vztaženo na diglycidyl ether nebo diglycidyl ester) v polymerizační směsi pro účinnou kontrolu růstu relativní molekulové hmotnosti, k níž by jinak mohlo docházet při prodloužené době fáze zahřívání při komerční výrobě polymerů.

Obecně vyžaduje reakce dikarboxylové kyseliny a diepoxidu katalyzátor nebo jakoukoliv jinou látku, která je schopna katalyzovat danou reakci. Ačkoliv lze použít jakoukoliv látku schopnou katalyzovat danou reakci, jsou výhodnými katalyzátory oniové katalyzátory. Mezi výhodné oniové katalyzátory patří například fosfoniové katalyzátory nebo katalyzátory z amonných solí. Mezi výhodnější oniové katalyzátory patří tetrabutylammonium bromid, ethyltrifenylfosfonium jodid, tetrafenylfosfonium bromid a tetrakis(n-butyl)ammonium bromid a korespondující chlorid, jodid, bromid, acetát, formiát, fosfát, borát, trifluoracetát, oxalát a bikarbonát s tetrakis-(n-butyl)ammonium bromidem jsou nejvýhodnější.

teplotu buď při atmosférickém, subatmosférickém nebo superatmosférickém tlaku, a nepůsobí interferenčně vzhledem k dané reakci, tedy nepůsobí rušivě na reakci části karboxylové kyseliny s epoxidovou částí. Mezi takováto vhodná rozpouštědla, jež mohou být použita, patří například cyklopentanon, cyklohexanon, cykloheptanon, cyklooktanon, cyklohexylpyrrolidinon; a ethery nebo hydroxy ethery jako je dioxan, bis(2-methoxyethyl)ether, tri(2-methoxyethyl)ether, diethylen glykol ethyl ether, diethylen glykol methyl ether, dipropylen glykol methyl ether, dipropylen glykoldimethyl ether, propylen glykol fenyl ether, propylen glykol methyl ether acetát, propylen glykol methyl ether a tripropylen glykol methyl ether; toluen, mesitylen, xylen, benzen, dipropylen glykol monomethyl ether acetát, halogenovaná rozpouštědla jako je dichlorbenzen; propylen uhličitan, naftalen, difenyl ether, butyrolakton, dimethylacetamid, dimethylformamid, estery jako je ethyl acetát nebo butyl acetát a jejich směsi. Mezi výhodná rozpouštědla patří bis(2-methoxyethyl)ether, dioxan a propylen glykol methyl ether acetat.

V průběhu polymerační syntézy se dané polymery odstraňují z reakční směsi pomocí konvenčních způsobů. Například reakční směs obsahující polymer jako sraženinu, je možné filtrovat, aby se tak odstranil pevný polymer. Pevný monomer může být oplachován vodou, methanolem, a etherem nebo jinými rozpouštědly, v nichž nedochází k rozpouštění polymeru, avšak jsou dobrými rozpouštědly vzhledem k nečistotám. Polymer může být také izolován nalitím reakční směsi do rozpouštědla, v němž nedochází k rozpouštění polymeru a poté posbíráním a shromážděním sraženého produktu. Kromě toho může být také produkovaný polymer izolován z rozpouštědla pomocí destilace za velmi nízkého tlaku (vakuová destilace), odpařování v tenké vrstvě nebo odpařovací extruze.

Tyto prostředky obsahují sloučeninu v souladu s předkládaným vynálezem v množství alespoň 0,01 % hmotnostního, s výhodou 0,05 až 70 % hmotnostních. Tyto prostředky mohou zároveň obsahovat jiné farmaceuticky účinné sloučeniny.

Předkládaný vynález je dále ilustrován příklady provedení, jejichž účelem je však pouze vynález blíže ilustrovat, které však neznamenají jakékoliv omezení obsahu a rozsahu tohoto vynálezu. Pokud není uvedeno jinak, jsou všechny udávané díly a procenta hmotnostní.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Pro danou reakci se použije reakční nádoba o objemu jeden litr, vybavená mechanickým míchadlem (s pneumatickým pohonem), kondenzátorem (se studenou vodou) a přívodem dusíku (pro udržování nastavené úrovně dusíku). Teplota je kontrolována a řízena pomocí topného pláště a Thermal-watch® regulátoru teploty (použije se skleněný teploměr). Reakční látka, D. E. R. 331TM (186,1 g), kyselina adipová (73,07 g), kyselina propionová (0,37 g), tetrabutyl ammonium bromid (TBA Br) (1,66 g) a propylen glykol methyl ether acetát (261 g) se naváží přímo do reakční nádoby. Pevné látky tvoří celkem 50 procent.

Tato reakční směs se míchá a zahřívá na teplotu 120 °C. Každou hodinu (po prvních sedmi hodinách) se odebere část směsi jako vzorek a podrobí se měření GPC a měření viskozity. Výsledky jsou uvedeny dále v Tabulce I.

Reakční směs se zředí pomocí THF na 20 pevných podílů a polymer se vysráží ve vodě. Reakční směs se nalije na vysokorychlostní míchací zařízení obsahující studený hexan, aby se tak vysrážel PHEE polymer. To je zapotřebí provádět několikrát, aby se tak odstranil propylen glykol methyl ether acetát z polymeru. Získaný produkt se potom suší ve vakuové sušárně při teplotě 35 °C po dobu 24 hodin.

Porovnávací příklad A

Opakuje se způsob, uvedený v příkladu 1, vyjma toho, že se kyselina propionová přidá na konci, místo na začátku polymerizace. Výsledky jsou ukázány v Tabulce I.

Tabulka I

Čas (hodiny)	Kyselina propionová je přidána na začátku reakce			Kyselina propionová je přidána na konci reakce		
	M_w^1	M_p^2	M_n^3	M_w^1	M_p^2	M_n^3
0	710	255	429	471	255	322
1	7977	7577	3395	2292	1651	1066
2	22506	21722	7049	9881	9324	3745
3	32114	27522	8513	49392	26001	6609
4	35354	28150	8338	67818	31329	7820
5	36513	28553	8109	74546	30299	7725
6	37192	28553	8645	82245	31681	8372
7	37823	28756	8145	91814	31069	7710

1M_w = hmotnostně průměrná relativní molekulová hmotnost

2M_p = vrcholová relativní molekulová hmotnost

3M_n = číselně střední relativní molekulová hmotnost

Pojmy „hmotnostně průměrná relativní molekulová hmotnost,, a „číselně střední relativní molekulová hmotnost,, jsou velmi dobře známé v dané oblasti techniky a jsou popsány například v „Encyclopedia of Polymer Science and Engineering,, John Wiley and Sons, Druhé vydání, Vol. 10, str. 1-11. Pojem „vrcholová relativní molekulová hmotnost,, znamená hmotnostně průměrnou relativní molekulovou hmotnost daného polymeru na vrcholu reakce.

Data ve výše uvedené tabulce ukazují, že přidavek kyseliny propionové na konci reakce nenapomáhá při kontrole a regulaci relativní molekulové hmotnosti jako přidavek kyseliny propionové na začátku reakce.

Tato data také ukazují, že vrcholová a číselně střední relativní molekulová hmotnost polymeru dosahuje maximální hodnoty po několika hodinách reakce a dále pak zůstává zhruba stejná, zatímco hmotnostně průměrná relativní molekulová hmotnost se stále zvyšuje jako funkce času (stále s časem stoupá) za daných celkových podmínek.

Příklad 2

Opakuje se způsob, uvedený v příkladu 1, vyjma toho, že se použije kyselina benzoová místo kyseliny propionové jako koncové - uzavírací činidlo. Výsledky jsou ukázány v Tabulce II.

Tabulka II

Čas (hodiny)	M_p	M_n	M_f
0	255	306	419
1	5369	2138	5678
2	14868	5897	19037
3	27184	6761	32436
4	27796	6855	34624
5	29062	7289	39705
6	29062	7195	40066
7	28776	7239	41514
8	28896	7026	42130

Polymery, připravené způsobem podle tohoto vynálezu, jsou použitelné pro výrobu různých přepážek u zásobníků, kontejnerů a fólií, a jako odlévací a extruzní formy, zalévací pryskyřice, při zhotovování litých nebo pórovitých výrobků, kontejnerů, zásobníků, fólií, vrstevnatých laminovaných materiálů nebo při tvoření povlaků a povrchových vrstev za použití konvenčních výrobních způsobů, jako je například protlačování, lisování, kompresního lisování, vstřikového lití, vyfukování do formy a podobné výrobní způsoby, které jsou obecně používány pro výrobu takovýchto výrobků. Mezi takové výrobky patří například fólie, pěny, trubky, potrubí, tyče, pytle a krabice.

Průmyslová využitelnost

Polymery, připravené způsobem podle tohoto vynálezu, jsou použitelné pro výrobu různých výrobků, jako jsou například zásobníky, kontejnery, fólie, pěny, pytle, krabice, které jsou použitelné převážně v oblasti obalové techniky. Mají tedy význam především pro lehký a zpracovatelský průmysl.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy termoplastických hydroxy-funkcionalizovaných poly(ester ether) nebo polyesterů, vyznačující se tím, že dochází ke styku dikarboxylové kyseliny nebo směsi dikarboxylových kyselin s diepoxidem za přítomnosti koncového – uzavíracího činidla, katalyzátoru a rozpouštědla za podmínek, vhodných ke vzniku hydroxy-funkcionalizovaných polyesterů.
2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že uvedená dikarboxylová kyselina je kyselina jantarová, kyselina adipová, kyselina korková, kyselina azelainová, kyselina sebaková, kyselina 1,10-dekandikarboxylová, kyselina 1,12-dodekandikarboxylová, kyselina 1,4-cyklohexandikarboxylová, kyselina vinná, kyselina tereftalová, kyselina isoftalová nebo jejich kombinace.
3. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že uvedený diepoxid je diglycidyl ether dihydridového fenolu.
4. Způsob podle nároku 3, vyznačující se tím, že uvedený diepoxid je diglycidyl ether bisfenolu A; 4,4'-sulfonyldifenol; 4,4'-oxydifenol; 4,4'-dihydroxybenzofenon; resorcinol; hydrochinon; 9,9-bis(4-hydroxyfenyl)fluoren; 4,4'-dihydroxybifenyl; 4,4'-dihydroxy- α -methylstilben, nebo jejich kombinace.

5. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že uvedený diepoxid je diglycidyl ester dikarboxylové kyseliny.

6. Způsob podle nároku 5, vyznačující se tím, že uvedený diglycidyl ester je diglycidyl ester kyseliny jantarové, kyseliny adipové, kyseliny korkové, kyseliny azelainové, kyseliny sebakové, kyseliny 1,10-dekandikarboxylové, kyseliny 1,12-dodekandikarboxylové, kyseliny 1,4-cyklohexandikarboxylové, kyseliny vinné, kyseliny tereftalové, kyseliny isoftalové nebo jejich kombinace.

7. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že uvedený diglycidyl ether nebo diglycidyl ester má epoxidovou ekvivalentní hmotnost od 100 do 4000.

8. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že uvedený katalyzátor je oniový katalyzátor.

9. Způsob podle nároku 8, vyznačující se tím, že uvedený oniový katalyzátor je fosfoniová nebo amonná sůl katalyzátoru.

10. Způsob podle nároku 9, vyznačující se tím, že uvedený oniový katalyzátor je ethyltrifenylfosfonium jodid, tetrafenylfosfonium bromid nebo tetrakis(n-butyl)ammonium bromid, chlorid, jodid, acetát, formiát, fosfát, borát, trifluoracetát, oxalát nebo hydrogenuhličitan.

11. Způsob podle nároku 10, vyznačující se tím, že uvedený oniový katalyzátor je tetrakis(n-butyl)ammonium bromid.

12. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že uvedený katalyzátor je přítomen v množství od 0,001 do 10 % molárních, vztaženo na počet molů dikarboxylové kyseliny v reakční směsi.
13. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že uvedené koncové - uzavírací činidlo je monofunkční karboxylová kyselina nebo monohydridový fenol.
14. Způsob podle nároku 13, vyznačující se tím, že uvedené koncové - uzavírací činidlo je monofunkční karboxylová kyselina.
15. Způsob podle nároku 14, vyznačující se tím, že uvedená monofunkční karboxylová kyselina je kyselina propionová, kyselina octová nebo kyselina benzoová.
16. Způsob podle nároku 15, vyznačující se tím, že uvedená monofunkční karboxylová kyselina je kyselina propionová.
17. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že uvedené koncové - uzavírací činidlo je přidáváno na začátku reakce spolu s jinými výchozími látkami.
18. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že uvedené koncové - uzavírací činidlo je přidáváno do reakce před okamžikem, kdy produkt dosáhne maximálního vrcholu nebo dosáhne číselně střední relativní molekulová hmotnost svého maximálního vrcholu.

19. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že uvedené koncové - uzavírací činidlo je přidáváno na do reakce v množství od 0,25 do 3,0 % molárních, vztaženo na diglycidyl ether nebo diglycidyl ester v polymerizační směsi.

20. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že uvedené koncové - uzavírací činidlo je přidáváno do reakce v tom okamžiku, kdy produkt dosáhne maximálního vrcholu nebo dosáhne číselně střední relativní molekulová hmotnost svého maximálního vrcholu.

21. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že rozpouštědlem je ether nebo polyether nebo substituovaný ether nebo polyether, přičemž však substituent v takovéto sloučenině nesmí rušivě ovlivňovat reakci části karboxylové kyseliny s epoxidovou částí.

22. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že rozpouštědlem je ester.

23. Způsob podle nároku 18, vyznačující se tím, že rozpouštědlem je bis(2-methoxyethyl)ether, dioxan, nebo propylen glykol methyl ether acetát.

24. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že v sobě zahrnuje míchání kyseliny karboxylové, koncového - uzavíracího činidla, katalyzátoru, diglycidyl esteru a rozpouštědla při teplotě, vhodné k rozpuštění všech reakčních látek a to po dobu, která je přiměřená k tomu, aby došlo ke vzniku poly(hydroxy ester ether)u nebo poly(hydroxy ester)u.

25. Způsob podle nároku 23, vyznačující se tím, že reakční teplota je od 100 °C do 220 °C a doba reakce je od 4 hodin do 24 hodin.

26. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že v sobě dále zahrnuje izolování poly(hydroxy ester ether)ového nebo poly(hydroxy ester)ového polymeru jeho srážením z rozpouštědla, v němž je uvedený polymer nerozpustný.

27. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že v sobě dále zahrnuje izolování poly(hydroxy ester ether)ového nebo poly(hydroxy ester)ového polymeru odstraňováním rozpouštědla pomocí vakuové destilace, odpařováním z tenké vrstvy, a/nebo odpařovací extruzí a popřípadě peletizací polymeru.

28. Poly(hydroxy ester ether) nebo poly(hydroxy ester) připravený způsobem podle nároku 1.