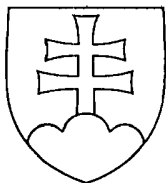


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

968-96

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶ :

C 08G 63/82

(22) Dátum podania: 13.01.95

(31) Číslo prioritnej prihlášky: 08/189 015,
08/341 808

(32) Dátum priority: 28.01.94, 18.11.94

(33) Krajina priority: US, US

(40) Dátum zverejnenia: 04.06.97

(86) Číslo PCT: PCT/US95/00583, 13.01.95

(71) Prihlasovateľ: THE PROCTER & GAMBLE COMPANY, Cincinnati, OH, US;

(72) Pôvodca vynálezu: Schechtman Lee Arnold, Fairfield, OH, US;
Kemper Joseph Jay, Cincinnati, OH, US;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Polymerizácia beta-substituovaných-beta-propiolaktónov iniciovaných alkylzinkovými alkoxidmi**

(57) Anotácia:

Spôsob prípravy polyesteru polymerizáciou aspoň jedného β -substituovaného- β -propiolaktónu v prítomnosti iniciačného množstva alkylzinkového alkoxidu bez prítomnosti alebo v prítomnosti rozpúšťadla počas reakčného času a teploty, dostatočnej na prípravu polyméru. Spôsob prípravy polyesteru polymerizáciou aspoň jedného β -substituovaného- β -propiolaktónu v prítomnosti iniciačného množstva alkylzinkového alkoxidu bez prítomnosti alebo v prítomnosti rozpúšťadla počas reakčného času a teploty, dostatočnej na prípravu polyméru.

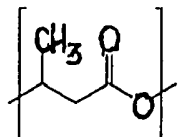
Polymerizácia β -substituovaných- β -propiolaktónov iniciovaná alkylzinkovými alkoxidami

Oblasť techniky

Predkladaný vynález sa zaoberá spôsobom polymerizácie β -laktónov v prítomnosti organokovového iniciátora, a najmä potom spôsobom polymerizácie aspoň jedného β -substituovaného- β -propiolaktónu v prítomnosti alkylzinkového alkoxidu.

Doterajší stav techniky

β -Substituované- β -propiolaktónové polyméry sú pripravované širokou škálou baktérií, ktoré tu slúžia ako zdroj energie a uhlíka. Pravdepodobne najznámejší polyester produkovaný baktériami je poly- β -hydroxybutyrát (PHB) s opakujúcou sa štruktúrnou jednotkou podľa nasledujúceho obecného vzorca:



Poly- β -hydroxybutyrát produkovaný baktériami je veľmi kryštalický, opticky aktívny a úplne izotaktický polyester.

Polymerizácia otvorením kruhu β -substituovaných- β -propiolaktónov iniciovaná organokovovými katalyzátormi je známa. Využitie vodných alkylaluminiových iniciátorov a katalyzátorov je opísané Benvenutom a Lenzom v US 5,023,316 a ďalších (napríklad: Agostini D.E., Lando J.B., Shelton J.R.: J. Polym. Sci. Part A-1, 1971, 9[A], 2775-2587 a 2789-2799; Gross R.A., Zhang Y., Konrad G., Lenz R.W.: Macromolecules 1988, 21, 2657-2668). Polymerizácia β -butyrolaktónu v prítomnosti porfyrínov bola opísaná v práci Aida T., Maekwa S.A., Inoue S.: Macromolecules 1988, 21, 2657-2668. Použitie derivátov odvodených od organostanátov ako iniciátorov polymerizácie bolo opísané v Kemnitzer J.E., McCarthy S.P., Gross R.A.: Macromolecules 1993, 26, 1221-1229 a Hori Y., Suzuki M., Tahanashi N., Doi Y.: Macromolecules 1991, 24, 5732-5733,

LeBorgne A., Spassky N.: Polymer 1989, 30, 2312-2319 opisuje využitie chirálnych alkylzinkových alkoxidových iniciátorov pri polymerizácii racemického β -butyrolaktónu. Kumagi Y., Doi Y.: J. Environ. Polym. Degradn. 1993, 1, 81-87 opisuje využitie vodných zinkových iniciátorov pre polymerizáciu rovnakého monoméru.

Nevýhoda obidvoch uvedených systémov pre polymerizáciu β -substituovaných- β -propiolaktónov na polyestery vychádza zo skutočnosti, že obidva systémy vyžadujú dlhé reakčné časy, vykazujú nízke výťažky polymérov, ktoré sú obmedzené na nižšie molekulové hmotnosti, širokú distribúciu molekulových hmotností, vznik zmesí izotaktických, ataktických a/alebo syndiotaktických polymérov alebo kombinácie uvedených nedostatkov.

Vyššie opísané vodné alkylalumíniové iniciátory sú označované ako "aluminoxanové" katalyzátory alebo iniciátory. Výťažok polyesteru vyrobeného z β -substituovaných- β -propiolaktónov použitím týchto iniciátorov sa pohybuje obvykle v rozsahu 20-60 % hrubého výťažku po 7-14 dňoch produktu s distribúciou molekulovej hmotnosti alebo polydisperzitou (hmotnostne stredná relatívna molekulová hmotnosť (M_w) deleno číselne strednou relatívnou molekulovou hmotnosťou (M_n)) asi 15, viz. Gross R.A., Zhang Y., Konrad G., Lenz R.W.: Macromolecules 1988, 21, 2657-2668. Použitím komplexov porfyrínov s alumíniom (Aida T., Maekawa S.A., Inoue S.: Macromolecules 1988, 21, 1195-1202) ako iniciátorov boli pripravené poly- β -butyrolaktóny z β -butyrolaktónu v skoro kvantitatívnom výťažku a s veľmi malou polydisperzitou (1,08-1,16), ale najvyššia nameraná molekulová hmotnosť polyesteru bola menšia ako 10 000 a reakčná doba sa pohybovala od 5 do 20 dní.

Distanoxanové iniciátory (viz. Hori Y., Suzuki M., Takahashi Y., Yamaguchi A., Nishita T.: Macromolecules 1993, 26, 5533-5534) boli použité na polymerizáciu racemického β -butyrolaktónu, [S]- β -butyrolaktónu, [R]- β -butyrolaktónu na vysokomolekulárny polymér ($M_w > 100\ 000$) v skoro kvantitatívnom výťažku za 4 hodiny pri 100 °C. Polydisperzita takto pripraveného poly- β -butyrolaktónu je obvykle 1,7-2,7.

Syndiotaktický poly- β -butyrolaktón sa pripravuje použitím tributylcínmetoxidu ako iniciátora polymerizácie racemického β -butyrolaktónu (viz. Kemnitzer J.E., McCarthy S.P., Gross R.A.: *Macromolecules* 1993, 26, 1221-1229). Výťažok polyesteru s molekulovou hmotnosťou pod 10 000 a polydisperzitou 1,04-1,12 po 13-18 dňoch je 24-69 %.

Polymerizácia β -substituovaných- β -propiolaktónov použitím vodných dialkylzinkových iniciátorov vyžaduje 5-7 dní (viz. Zhang Y., Gross R.A., Lenz R.W.: *Macromolecules* 1990, 23, 3206-3212 a Tanahashi N., Doi Y.: *Macromolecules* 1991, 24, 5732-5733). Výťažky polymérov sú obvykle 57-84 %, ale s racemickým β -butyrolaktónom dosahujú 100 %. Molekulové hmotnosti týchto polyesterov s polydisperzitou 1,1-1,5 dosahujú 50 000. Povaha iniciátora je však, bohužiaľ nedostatočne definovaná a aktuálny pomer monomér-použitý iniciátor je ťažko kvantifikovateľný.

Použitie dietylzínok-[R]-(-)-3,3-dimetyl-1,2-butándiolu na iniciáciu polymerizácie racemického β -butyrolaktónu bez prítomnosti rozpúšťadla vedie k polyesteru so zvýšenou izotakticitou (viz. LeBorgne A., Spassky N.: *Polymer* 1989, 30, 2312-2319). Reakčné časy sú krátke (2,5-15 hodín) a výťažok obvykle okolo 84 %, molekulová hmotnosť je však nízka, najmä pri polymerizáciach s vysokým výťažkom, kde je nižšia ako 3 000.

Polymerizácia otvorením kruhu iných laktónov ako β -propiolaktónov je taktiež známa: polymerizácia ϵ -kapolaktónov a laktidov je opísaná v práci Barakat I., DuBois Ph., Jerome R., Teyssie Ph.: *Macromolecules* 1991, 24, 6542-6545), a najmä potom použitie izopropoxidu etylzinku na kopolymerizáciu ξ -kapolaktónu a L,L-laktidu (viz. Bero M., Kasperczyk J., Adamus G.: *Makromol. Chem.* 1993, 194, 907-912 a 913-925). Molekulová hmotnosť týchto kopolymérov presahuje 100 000 pri polydisperzitách 1,4 a výťažku 60-89 %. Tieto polymerizácie vyžadujú 2,5-21 dní a teploty v rozsahu od 50 do 100 °C. Taktiež tieto pracovníci zistili, že pri teplotách nad 50 °C sú zinkové iniciátory efektívne ako tranzesterifikačné katalyzátory.

Použitie chirálnych dioetylzinkových iniciátorov na

polymerizáciu racemického β -butyrolaktónu bolo opísané viz. Borgne A., Spassky N.: Polymer 1989, 30, 2312-2319.

Predchádzajúce pokusy s polymerizáciou β -substituovaných- β -propiolaktónov v prítomnosti rozličných iniciátorov viedli obecné k nižším ako optimálnym výťažkom a dlhším reakčným časom.

Je preto potrebné vypracovať spôsob polymerizácie β -substituovaných- β -propiolaktónov za prítomnosti iniciátora, ktorý bude mať za následok zvýšený výťažok požadovaného polyméru a/alebo lepší reakčný čas.

Podstata vynálezu

Predkladaný vynález sa zaoberá spôsobom polymerizácie β -laktónov v prítomnosti organokovového iniciátora, a najmä potom spôsobom polymerizácie aspoň jedného β -substituovaného- β -propiolaktónu v prítomnosti alkylzinkového alkoxidu.

Zhrnutie obsahu vynálezu

Predkladaný vynález sa zaoberá spôsobom prípravy polyesteru, ktorý zahŕňa polymerizáciu aspoň jedného β -substituovaného- β -propiolaktónu v prítomnosti iniciačného množstva alkylzinokalkoxidu bez prítomnosti alebo v prítomnosti rozpúšťadla s reakčným časom a teplotou dostatočných pre prípravu požadovaného polyesteru.

Realizácia vynálezu

Označenie "alkyl" znamená nasýtený uhľovodíkový lineárny alebo rozvetvený nesubstituovaný alebo mono- až polysubstituovaný reťazec.

Označenie "aryl" znamená mono- až polysubstituovaný alebo nesubstituovaný, výhodne nesubstituovaný aromatický zvyšok. Výhodné aryle sú fenyl a naftyl, výhodnejší je fenyl.

Označenie "aralkyl" znamená alkylom substituovaný aryl (napríklad benzyl).

Označenie "alkaryl" znamená aryl substituovaný alkylom

(napríklad 4-metylfenyl).

Označenie "alkenyl" znamená uhľovodíkový reťazec, ktorý obsahuje aspoň jednu dvojitú väzbu v lineárnom alebo rozvetvenom, nesubstituovanom alebo mono- až polysubstituovanom reťazci.

Označenie "cykloalkyl" znamená cyklický alkyl (napríklad cyklohexyl).

Označenie "zahrňujúci" znamená, že ďalšie kroky a ďalšie ingrediencie, ktoré neovplyvňujú konečný výsledok, môžu byť pridané. Tento termín doprevádza termín "pozostávajúci z " a pozostávajúci výhradne z".

Označenie "iniciátor" znamená agens používané pre štart polymerizácie monomérov.

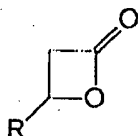
Označenie "iniciačné množstvo" znamená množstvo iniciátoru dostatočné k zahájeniu chemickej reakcie smerujúcej k polymerizácii. Vo výhodnom usporiadaní je iniciačné množstvo iniciátoru podľa predkladaného vynálezu pre prebehnutie polymerizácie od 0,005 molárnych % do 1 molárneho %, výhodnejšie od 0,01 molárneho % do 0,5 molárneho %.

Tu použité označenie "bez prítomnosti rozpúšťadla" sa vzťahuje k polymerizáciám realizovaným v neprítomnosti rozpúšťadla.

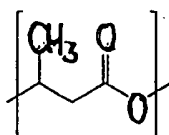
Predkladaný vynález vychádza z potreby nájsť vylepšený spôsob prípravy polymérov z β -substituovaného- β -propiolaktónu a zamerá sa na spôsob prípravy polyesterov vzniknutých polymerizáciou aspoň jedného β -substituovaného- β -propiolaktónu v prítomnosti alkylzinkového alkoxidu bez alebo v prítomnosti rozpúšťadla s reakčným časom a pri teplote dostatočných pre vznik polyesteru.

β -Propiolaktón je substituovaný v β -polohe akýmkoľvek obvyklým neinterferujúcim substituentom. Vhodné substituenty zahrňujú organické zvyšky, haloatómy, nitroskupinu atď.. Vhodné organické zvyšky zahrňujú nasýtené alebo nenasýtené uhľovodíkové zvyšky, vhodné substituenty takýchto substituovaných uhľovodíkových zvyškov zahrňujú haloatómy, nitroskupiny, kyslík alebo síru obsahujúce zvyšky ako je éterový zvyšok alebo esterová skupina (-COOR) kde R je alkyl. Vhodné uhľovodíkové zvyšky zahrňujú alkyl, alkenyl, aryl,

aralkyl, alkylaryl a cykloalkyl. Výhodné sú substituenty zahrňujúce až 19 uhlíkových atómov a najmä potom uhlovodíkové substituenty. β -Substituované- β -propiolaktóny sú reprezentované nasledujúcim obecným vzorcom:



kde R je neinterferujúci substituent. β -Substituované- β -propiolaktónové polyestery pripravené podľa predkladaného vynálezu zahrňujú opakujúcu sa jednotku podľa nasledujúceho obecného vzorca:



kde R je neinterferujúci substituent.

Polyestery pripravené týmto opísaným spôsobom sú využiteľné ako biodegradabilné a obecné termoplastické materiály, napríklad ako biokompatibilné materiály pre medicínske aplikácie a pre systémy pre transport a kontrolované uvoľňovanie farmaceutických preparátov v tele. Takéto biodegradabilné materiály pripravené podľa predkladaného vynálezu majú výhodne konfiguráciu [R].

Spôsob podľa predkladaného vynálezu zahrňuje polymerizáciu aspoň jedného β -substituovaného- β -propiolaktónu v prítomnosti iniciačného množstva jednoduchého alkylzinkového alkoxidu bez alebo v prítomnosti vhodného rozpúšťadla pre β -substituovaný- β -propiolaktón(y) a pre iniciátor s časom a pri teplote dostatočných na prípravu polyesteru.

Alkylzinkalkoxidové iniciátory využiteľné podľa predkladaného vynálezu sú známe a majú obecnú štruktúru:



kde R^1 a R^2 sú nezávisle alkyl s počtom uhlíkových atómov od 1 do 10.

Vo výhodnom usporiadaní podľa predkladaného vynálezu je iniciátor nechirálny alkylzinkový alkoxid, výhodnejšie izopropoxid etylzinku, izopropoxid metylzinku, etoxid etylzinku alebo metoxid etylzinku, ešte výhodnejší izopropoxid etylzinku.

Pri uskutočnení polymerizácie v rozpúšťadle, ktoré je vhodné pre iniciátor a β -substituovaný- β -propiolaktón(y), je výhodné rozpúšťadlo arylový uhľovodík obsahujúci od 6 do 15 uhlíkových atómov alebo alkylový uhľovodík obsahujúci od 6 do 18 uhlíkových atómov, výhodnejšie toluén alebo xylén.

Spôsob podobný tomu, ktorý je opísaný v niekoľkých prácach (napr. LeBorgne A., Spassky N.: Polymer 1989, 30, 2312-2319; Barakat I., DuBois Ph., Jerome R., Teyssie Ph.: Macromolecules 1991, 24, 6542-6545; Herold R.J., Aggarwal S.L., Neff V.: Canadian J. Chem. 1963, 41, 1368-1380), je iniciátor, alkylzinkový alkoxid pripravovaný pomalým pridávaním alkoholu do roztoku dialkylzinku v alifatickom uhľovodíkovom rozpúšťadle ako je hexán alebo v aromatickom uhľovodíku ako je toluén. Roztok iniciátoru môže byť použitý priamo alebo môže byť iniciátor izolovaný z roztoku ako tuhá látka.

Všetky iniciátory podľa predkladaného vynálezu boli pripravované v sklenených nádobách vysušených v plameni a prepláchnutých argónom a udržiavané pod stálym pretlakom argónu. Transféry roztokov iniciátorov boli robené pod atmosférou argónu kanylou alebo injekčnou striekačkou. Transrey iniciátorov v tuhom stave boli realizované pod atmosférou argónu v uzavretom zariadení oddelenom od atmosféry okolia (drybox). Alkohol na prípravu iniciátoru bol obvykle sušený destiláciou z kovového sodíka a potom destilovaný pod atmosférou argónu. Dietylzinok používaný na prípravu iniciátoru sa získava ako roztok v uhľovodíku (hexán alebo toluén) a tento roztok sa ďalej používa.

Pokiaľ sa neuvádza inakšie, je v každom z nasledujúcich príkladov použitá základná procedúra na prípravu polyméru. Ampule na prípravu polyméru sú uzavreté septom, vysušené v plameni a prepláchnuté argónom. Všetky pridávané reaktanty boli do ampuli pridávané striekačkou pod atmosférou argónu. Všetky β -substituované- β -propiolaktónové monoméry boli pred použitím sušené niekoľkonásobnou destiláciou z hydridu

vápenatého. Enantiomericky čistý [S]- β -propiolaktón bol syntetizovaný spôsobom podľa Seebacha (viz Muller J.-M., Seebach D.: Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1993, 32, 477-502; Breitschuh R., Seebach D.: Chimia 1990, 44, 216-218; Zuger M., Seebach D.: Helv. Chim. 1982, 49, 495-503; Griesbeck A., Seebach D.: Helv. Chim. 1982, 70, 1320-1325). [R]- β -butyrolaktón sa dá získať podľa niekoľkých publikovaných spôsobov (viz. Pommier A., Pons J.-M.: Synthesis 1993, (5), 441-459; Otha T., Miyake T., Takaya H.: J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1992, 1725-26). Monoméry sa čistia za vákuu frakčnou destiláciou a destiláciou na rotačnom páse (rotačná vákuová kolona) pred destiláciou z hydridu vápenatého. Požadovaný monomér bol prenesený do ampule. Pri použití rozpúšťadla je rozpúšťadlo pridané do ampule a potom je pridaný roztok iniciátoru. Polymerizačná reakcia homopolymérov a kopolymérov v ampulách je realizovaná v rozsahu 20 až 100 °C a reakčnom čase od 3 hodín do 10 dní, výhodne od 3 hodín do 4 dní. Surové produkty sú čisté, bezfarebné viskózne kvapaliny alebo biele tuhé látky v závislosti od toho, či boli použité racemické či enantiomérne obohatené monoméry. Ampule sú otvorené po uplynutí reakčného času a produkty polymerizácie bez prítomnosti rozpúšťadla sú rozpustené v chloroforme a regenerované z roztoku precipitáciou zmesou éter-hexán 3:1. Polymér je sušený vo vákuu.

V závislosti od zdroja monoméru a jeho molekulovej hmotnosti je možné pomocou ďalších postupov monoméry purifikovať. Napríklad racemický β -butyrolaktón môže byť purifikovaný podľa tohto postupu. Racemický β -butyrolaktón je destilovaný niekoľkokrát z hydridu vápenatého za zníženého tlaku, pričom posledná destilácia je vedená na kolonu neutrálnej alumíny (aktivita I), sušenej pred destiláciou za vákuu v plameni. Priamo pred polymerizáciou, v závislosti od toho, či má polymerizácia byť prevedená v roztoku alebo nie, sa monomér alebo jeho roztok nechá prejsť cez kolonu alumíny pod suchým argónom priamo do polymerizačnej nádoby.

Enantiomérne obohatené monoméry (tj. [R]- β -butyrolaktón alebo [S]- β -butyrolaktón) môžu byť purifikované podľa tohto postupu. Monomér je destilovaný z hydridu vápenatého,

chromatografovaný na neutrálnej alumíne (aktivita I) za použitia pentánu ako eluentu. Frakcie sú analyzované plynovou chromatografiou, stredné frakcie sú zmiešané a destilované z hydridu vápenatého na aluminu, uchovávané nad alumínou a do reakčnej nádoby prenesené cez alumínu, ako to bolo opísané pre racemické monoméry viz. vyššie.

Pre určité vzorky sú známe molekulové hmotnosti a teploty topenia (T_m). Teploty topenia sú stanovené pomocou diferenčnej skénovacej kalorimetrie (DSC). Stanovenie molekulových hmotností bolo uskutočňované gélovou permeačnou chromatografiou a molekulové hmotnosti sú udávané ako číselne stredná molekulová hmotnosť (M_n) a hmotnostne stredná relatívna molekulová hmotnosť (M_w). Polydisperzity alebo podiel M_w a M_n sú taktéž uvedené. ^1H a ^{13}C -NMR spektrá rôznych produktov boli získané ako dôkaz štruktúr z hľadiska stereoregularity a takticity pripravených polymérov. V prípade kopolymérov sú ^1H -NMR spektrá použité na stanovenie zloženia kopolyméru. Výťažky produktov sú uvedené v tabuľkách, ktoré nasledujú za Príkladami.

Všetky molekulové hmotnosti uvedené v nasledujúcich tabuľkách sú získané z GPC za použitia troch Phenoge alebo Ultrastyrigel lineárnych $5\ \mu\text{m}$ kolón (jedna $50 \times 7,8\ \text{mm}$ a dve $300 \times 7,8\ \text{mm}$) zapojených do série. Bol použitý refraktometrický detektor. Vzorky boli pripravené ako 0,2 % roztok v chloroforme, ktorý bol použitý aj ako mobilná fáza ($1,00\ \text{ml/min}$). Kalibrácia bola urobená s nerozvetveným polystyrénovým štandardom a údaje boli analyzované programom Waters Expert Ease. NMR spektrá boli merané na spektrometroch General Electric QE-300 alebo Bruker AC-300 (300 MHz pre ^1H -NMR spektrá) v deuteriochloroforme. Chemické posuny sú uvedené v ppm za použitia TMS ako interného štandardu. ^{13}C -NMR spektrá boli merané pri 75,4 MHz. Všetky ^1H a ^{13}C -NMR spektrá boli merané pri teplotách od 25 do 23 °C v deuteriochloroforme s tetrametylsilanom ako interným štandardom.

Teploty topenia (T_m) polymérnych vzoriek sú merané na systéme Mettler T3000 a údaje sú spracované programom Mettler GraphWare TA72. Vzorky sú zahrievané teplotným gradientom $10\ \text{°C/min}$. Teplota topenia (T_m) je uvedená ako maximálna

teplota a teplota skelného prechodu (T_g) je uvedená ako stredný bod prechodu.

Spôsob podľa predkladaného vynálezu môže byť uskutočnený za použitia monomér(ov) samotného β -substituovaného- β -propiolaktónu za vzniku homopolyméru alebo zmesi rôznych β -substituovaných- β -propiolaktónov za vzniku kopolyméru. Molárny pomer zinku k monomérom v iniciačnom reakčnom roztoku sa pohybuje od 0,00005 do 0,05, výhodne od 0,0005 do 0,1. Výťažok obvykle vzrastá s vyšším obsahom iniciátoru v reakčnej zmesi. Iniciálne koncentrácie monoméru vo zmesi sa môže veľmi líšiť. Vhodná je zmes približne stejného objemu rozpúšťadla a monoméru, ale prídavok solventu, okrem toho, ktorý je eventuálne pridaný spolu s iniciátorom, nie je nutný.

Reakčné teploty sa výhodne pohybujú od 20 do 80 °C, výhodnejšie od 40 do 60 °C. Ak je potrebná rýchlejšia reakcia, je teplota udržiavaná od 70 do 80 °C, výhodne okolo 75 °C. Reakčný čas sa pre homopolyméry i kopolyméry obvykle pohybuje v rozsahu od 17 do 18 hodín, ale môže byť krátka ako napríklad 3 hodiny alebo naopak dlhý ako napríklad 10 dní a viacej.

V každom z príkladov 1-6 a 10 je ako monomér použitý racemický [R,S]- β -butyrolaktón (BL) a ako iniciátor izopropoxid etylzinku v uvedenom množstve. V príklade 7 a 8 bol použitý [S]- β -butyrolaktón. Príklad 9 je kopolymerizácia [S]- β -butyrolaktónu a [S]- β -pentyl- β -propiolaktónu. V príklade 11 bol použitý [R]- β -butyrolaktón. Príklad 12 je kopolymerizácia [R]- β -butyrolaktónu a [R]- β -pentadecyl- β -propiolaktónu. Reakcia sa uskutočňuje bez prítomnosti rozpúšťadla, okrem malého množstva rozpúšťadla, ktoré bolo pridané spolu s iniciátorom, alebo v rozpúšťadle.

Príklady

Príklad 1

Pyrexová skúmavka (16x150 mm) sušená v peci a v plameni prepláchnutá suchým argónom; uzatvorená septom, bola striekačkou naplnená 9,77 g (114 mmol) racemickým β -butyrolaktónom. Izopropoxid etylzinku v toluéne (205 μ l 1,1 M roztoku, 0,225 mmol) bol pridaný striekačkou. Reakcia

prebiehala pri 50 °C po dobu 40 hodín. Produkt-guma bol po ochladení rozpustený v chloroforme a regenerovaný precipitáciou zo zmesi éter-hexán 3:1 (na objem). Výsledná guma bola izolovaná filtráciou alebo jednoducho dekantáciou kvapaliny po prečistení a sušená vo vákuu za laboratórnej teploty.

Príklad 2

Základný postup uvedený v príklade 1 bol použitý pre reakciu 5,72 g (66,5 mmol) racemického β -butyrolaktónu a izopropoxidu etylzinku v toluéne (180 μ l 1,1 M roztoku, 0,198 mmol). Polymerizácia sa uskutočňovala pri 50 °C po dobu 17 hodín.

Príklad 3

Základný spôsob opísaný v Príklade 1 bol urobený s 10,67 g (124,1 mmol) racemického β -butyrolaktónu a izopropoxidu etylzinku v toluéne (335 μ l 1,1 M roztoku, 0,369 mmol). Polymerizácia prebiehala pri 20 °C po dobu 46 hodín.

Príklad 4

Základný spôsob opísaný v Príklade 1 bol urobený s 7,76 g (90,2 mmol) racemického β -butyrolaktónu a izopropoxidu etylzinku v toluéne (406 μ l 1,1 M roztoku, 0,4479 mmol). Polymerizácia prebiehala pri 50 °C po dobu 17 hodín.

Príklad 5

Základný spôsob opísaný v Príklade 1 bol urobený s 10,25 g (1191 mmol) racemického β -butyrolaktónu a izopropoxidu etylzinku v toluéne (536 μ l 1,1 M roztoku, 0,590 mmol). Polymerizácia prebiehala pri 20 °C po dobu 46 hodín.

Príklad 6

Základný spôsob opísaný v Príklade 1 bol urobený s 4,84 g (56,3 mmol) racemického β -butyrolaktónu a izopropoxidu etylzinku v toluéne (501 μ l 1,1 M roztoku, 0,551 mmol). Polymerizácia prebiehala pri 50 °C po dobu 17 hodín.

Príklad 7

Pyrexová skúmavka (16 x 150 mm) vysušená v sušiarňi, potom

vypálená v plameni, vypláchnutá suchým argónom a vybavená septom bola striekačkou naplnená 2,39 g (27,8 mmol) [S]- β -butyrolaktónu. Izopropoxid etylzinku v toluéne (51 μ l 1,1 M roztoku, 0,056 mmol) sa pridal striekačkou. Reakcia prebiehala pri 50 °C po dobu 21 hodín. Počas tejto doby sa kvapalina vo skúmavke premenila v tuhú bielu hmotu. Tuhá hmota bola rozpustená v CHCl_3 a produkt sa vyzrážal v intenzívne miešanej zmesi éter-hexán (3:1 objemovo). Výsledný tuhý produkt bol izolovaný filtráciou a vysušený vo vákuu pri laboratórnej teplote (2,02 g).

Príklad 8

Základný spôsob opísaný v Príklade 7 bol urobený s 2,09 g (24,3 mmol) [S]- β -butyrolaktónu a izopropoxidu etylzinku v toluéne (109 μ l 1,1 M roztoku, 0,12 mmol). Polymerizácia prebiehala pri 20 °C po dobu 48 hodín.

Príklad 9

Kopolymér [S]- β -butyrolaktónu a [S]- β -pentyl- β -propiolaktónu bol pripravený spôsobom opísaným pre homopolymér za použitia 2,07 g (24,0 mmol) β -butyrolaktónu a 0,187 g (1,32 mmol) [S]- β -pentyl- β -propiolaktónu s izopropoxidom etylzinku (114 μ l, 1,1 M roztok, 0,13 mmol) pri teplote 20 °C po dobu 93 hodín.

Príklad 10

Homopolymér bol z racemického β -butyrolaktónu pripravený takto. Racemický β -butyrolaktón (12,9 g destilovaný z CaH_2 a uchovávaný pod neutrálnou alumínou) bol zmiešaný s toluénom (79,1 g destilovaným z kovového sodíka) v suchej, septom vybavenej banke. Zmes bola pomocou kanyly prenesená na vypálenou a argónom vypláchnutou kolonu naplnenou alumínou, a potom priamo do reakčnej banky pomocou hrotu ihly striekačky prichytenej na kolone po odobraní prvých niekoľkých mililitrov roztoku eluovaného z kolony. Roztok monoméru (79,5 g roztoku, 11,2 g monoméru, 0,13 mol) bol iniciovaný izopropoxidom etylzinku v toluéne (24 μ l 1,1 M roztoku, 0,026 mmol). Reakcia prebiehala pri teplote 75 °C po dobu 64 hodín. Roztok bol potom zriedený CHCl_3 a produkt získaný a vysušený spôsobom opísaným

v Príklade 1.

Príklad 11

Homopolymér bol z [R]- β -butyrolaktónu pripravený takto. Pyrexová skúmavka (16 x 150 mm) vysušená v sušiarňi, potom vypálená v plameni, vypláchnutá suchým argónom a vybavená septom bola naplnená prietokom cez kolonu alumíny (neutrálna, aktivita I) 5,21 g (60,5 mmol) [R]- β -butyrolaktónu. Izopropoxid etylzinku v toluéne (33 μ l 1,1 M roztoku, 0,036 mmol) bol pridaný striekačkou. Reakcia prebiehala pri 75 °C po dobu 24 hodín. Produkt bol čistený a izolovaný spôsobom opísaným v Príklade 7.

Príklad 12

Kopolymér [R]- β -butyrolaktónu a [R]- β -pentadecyl- β -propiolaktónu bol pripravený spôsobom opísaným pre ataktický homopolymér v Príklade 10 za použitia monomérskej zmesi, ktorou bola vo forme toluénového roztoku cez kolonu alumíny naplnená reakčná banka tak, že reakčná zmes obsahovala 8,72 g (0,101 mol) [R]- β -butyrolaktónu, 1,47 g (0,0052 mol) [R]- β -pentadecyl- β -propiolaktónu a 65,5 g toluénu. Polymerizácia bola iniciovaná izopropoxidom etylzinku (48 μ l, 1,1 M roztok, 0,053 mmol) a reakcia prebiehala pri teplote 75 °C po dobu 42 hodín.

Podmienky polymerizácie a výťažky pre Príklady 1 až 6 a 10 sú uvedené v Tabuľke 1 a pre Príklady 7 až 9 11 až 12 v Tabuľke 2. Molekulové hmotnosti (M_n a M_w) z Príkladov 1 až 6 a 10 sú uvedené v Tabuľke 3 a z Príkladov 6 až 9 11 až 12 v Tabuľke 4. V Tabuľke 3 a 4 je taktiež uvedená maximálna teplota topenia (T_m °C) pre izotaktické polyméry pripravené z [S]- β -substituovaných- β -propiolaktónov a [R]- β -substituovaných- β -propiolaktónov.

Tabuľka 1

Polymerizačné podmienky homopolymerizácie racemického β -butyrolaktónu

Príklad	Teplota/ °C	Reakčná doba/hod	Zn/monom er mol %	Výtťažok/%
1	50	40	0,2	94
2	50	17	0,3	90
3	20	46	0,3	87
4	50	17	0,5	100
5	20	46	0,5	94
6	50	17	1	90
10	75	64	0,02	95

Tabuľka 2

Polymerizačné podmienky homopolymerizácie a kopolymerizácie [S]- β -butyrolaktónu alebo [R]- β -butyrolaktónu

Príklad	Teplota/ °C	Reakčná doba/hod	Zn/monom er mol %	Výtťažok/%
7	50	21	0,2	85
8	20	48	0,5	54
9	20	93	0,5	75
11	75	24	0,06	84
12	75	42	0,05	97

Tabuľka 3

Charakterizácia produktov z Príkladov uvedených v Tabuľke 1

Príklad	Molekulová hmotnosť ^v		
	Mn	Mw	Mw/Mn
1	45 900	49 100	1,07
2	29 800	32 900	1,06
3	31 400	34 800	1,11
4	23 700	25 200	1,1
5	22 200	23 400	1,06
6	12 700	14 300	1,13
10	218 000	345 000	1,58

Tabuľka 4

Charakterizácia produktov z Príkladov uvedených v Tabuľke 2

Príklad	Molekulová hmotnosť ^v			Tm/ °C
	Mn	Mw	Mw/Mn	
7	36 600	49 900	1,36	179
8	3 470	5 240	1,51	160
9	5 150	5 150	1,62	140
11	116 000	226 000	1,94	-
12	146 000	210 000	1,43	145

Kopolymérové zloženie produktu z Príkladu 9 je to isté ako pre vložené monoméry (95:5,β-butyrolaktón:β-pentyl-β-propio-laktón) určené pomocou ¹H NMR. Prehľad oblastí karbonylového uhlíka v ¹³C NMR spektre ukazuje, že ak sa použije racemický monomér, získa sa ataktický polymér, zatiaľčo pri použití monoméru s vysokou enantiomérou čistotou sa získa polymér s veľmi vysokou izotakticitou.

Výhodami predkladaného vynálezu je dobrá kontrola molekulovej hmotnosti a vysoké výťažky s relatívne krátkymi reakčnými časmi v porovnaní s predchádzajúcimi citovanými prácami. taktiež je možno kontrolovať takticitu polyesteru pripravovaného s iniciátormi izopropoxidu alkylzinku a to optickou čistotou použitých monomérov.

Všetky tu uvedené publikácie viz. vyššie uvádzame ako odkazy.

Je zrejmé, že príklady a tu opísaná realizácia sú uvedené iba pre ilustráciu a že rozličné modifikácie alebo zmeny v tomto duchu, ktoré by osoby oboznámené s technikou mohli navrhnúť, sú zahrnuté v duchu a rozsahu predkladaného vynálezu a rozsahu pripojených patentových nárokov.

Priemyselná využiteľnosť

Predkladaný vynález sa zaoberá spôsobom polymerizácie β-laktónov v prítomnosti organokovového iniciátoru, a najmä potom spôsobom polymerizácie aspoň jedného β-substituovaného-β-propiolaktónu v prítomnosti alkylzinkového alkoxidu, ktorý sa dá využiť pre priemyselnú výrobu polyesterov.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Spôsob prípravy polyesteru, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, ž e sa polymerizuje najmenej jeden β -substituovaný- β -propiolaktón v prítomnosti iniciačného množstva alkoxidu alkylzinku za reakčnej teploty a po dobu dostatočných pre vznik polyesteru; alkoxid alkylzinku je výhodne nechirálny; β -substituovaný- β -propiolaktón výhodne zahrňuje racemický β -butyrolaktón.

2. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, ž e polymerizácia prebieha v roztoku vhodnom pre nechirálny alkoxid alkylzinku a β -substituovaný- β -propiolaktón; výhodným rozpúšťadlom je alkán alebo arén; výhodnejšie je rozpúšťadlom toluén alebo xylén.

3. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, ž e sa kopolymerizujú dva odlišné β -substituované- β -propiolaktóny za vzniku kopolyesteru; výhodne dva rozdielne β -substituované- β -propiolaktóny zahrňujú [S]- β -butyrolaktón a [S]- β -alkyl- β -propiolaktón, kde [S]- β -alkyl- β -propiolaktón zahrňuje alkylovú skupinu, ktorá má dva alebo viacej uhlíkov.

4. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, ž e sa kopolymerizujú dva odlišné β -substituované- β -propiolaktóny za vzniku kopolyesteru; výhodne dva rozdielne β -substituované- β -propiolaktóny zahrňujú [R]- β -butyrolaktón a [R]- β -alkyl- β -propiolaktón, kde [R]- β -alkyl- β -propiolaktón zahrňuje alkylovú skupinu, ktorá má dva alebo viacej uhlíkov.

5. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, ž e sa kopolymerizujú dva odlišné β -substituované- β -propiolaktóny za vzniku kopolyesteru; výhodne dva rozdielne β -substituované- β -propiolaktóny zahrňujú [R]- β -butyrolaktón a [S]- β -alkyl- β -propiolaktón, kde

[S]- β -alkyl- β -propiolaktón zahrňuje alkylovú skupinu, ktorá má dva alebo viacej uhlíkov.

6. Spôsob podľa nároku 1, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, ž e sa kopolymerizujú dva odlišné β -substituované- β -propiolaktóny za vzniku kopolyesteru; výhodne dva rozdielne β -substituované- β -propiolaktóny zahrňujú [S]- β -butyrolaktón a [R]- β -alkyl- β -propiolaktón, kde [R]- β -alkyl- β -propiolaktón zahrňuje alkylovú skupinu, ktorá má dva alebo viacej uhlíkov.

7. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 6, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, ž e nechirálny alkoxid alkylzinku je izopropoxid etylzinku, izopropoxid metylzinku, etoxid etylzinku alebo metoxid etylzinku; výhodne metoxid etylzinku.

8. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 7, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, ž e reakčná doba predstavuje 3 až 100 hodín.

9. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 8, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, ž e alkoxid alkylzinku je zastúpený v takom množstve, že percentá molov zinku k molom β -substituovaných- β -propiolaktónových monomérov sa pohybujú v rozsahu od 0,005 do 1.

10. Polyester vytvorený spôsobom podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 9.