



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) DD 298 247 A5

5(51) C 08 G 63/84
C 08 G 63/08

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 08 G / 344 273 2	(22)	28.09.90	(44)	13.02.92
(31)	414964	(32)	29.09.89	(33)	US

(71)	siehe (73)
(72)	McLain, Stephan J.; Drysdale, Neville E., US
(73)	E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, Wilmington, Delaware 19898, US
(74)	v. Fünér, Ebbinghaus, Finck, Patentanwälte, Postfach 95 01 60, W - 8000 München 95, DE

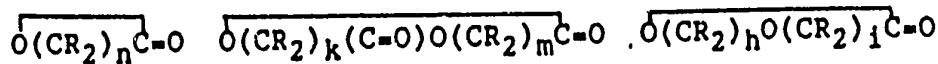
(54) Yttrium- und seltenerdkatalysierte Lactonpolymerisation

(55) Lactonpolymerisation; Ringöffnungspolymerisation; epsilon-Caprolacton; Lactid; Block-Copolymere; Katalysatoren; Yttriumkatalysatoren; Seltenerdkatalysatoren; Polymere, bioabbaubar; Polymere, lebende; Folien; Verpackungsfolien; Medizintechnik; Polyester

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation von Lactonen mittels katalytisch wirkender Yttrium- und Seltenerdverbindungen sowie die lebenden Polymerzusammensetzungen dieser Polymerisationen, neue Polyesterprodukte dieser Polymerisationen und neue Yttrium- und Seltenerdmetallverbindungen, die als Katalysatoren bei der Polymerisation von bioabbaubaren Polymeren einsetzbar sind. Die Polymere können als flexible Folien für die Verpackung und auf medizinischem Gebiet verwendet werden.

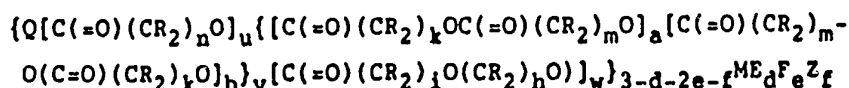
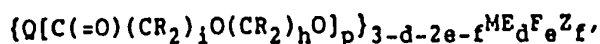
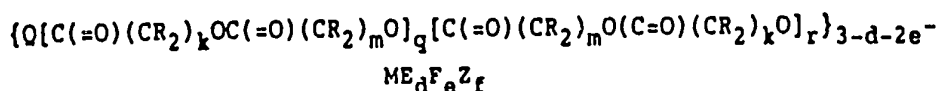
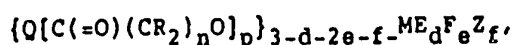
Patentansprüche:

1. Verfahren zur Ringöffnungspolymerisation von Lactonen, **gekennzeichnet durch** in Kontakt bringen von Lactonen oder Lactiden, ausgewählt aus der aus



- bestehenden Gruppe, worin n gleich 4 oder 5 ist, h, i, k und m sind unabhängig voneinander eins oder zwei; jedes R ist unabhängig ausgewählt unter H oder Hydrocarbyl mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen oder substituiertem Hydrocarbyl mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen; mit einem Katalysator aus Yttrium- oder Seltenerdmetallverbindungen und/oder Gemischen davon unter Polymerisationsbedingungen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das R des Lactons Wasserstoff oder Methyl ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das R des Lactons Methyl ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator ein Gemisch von dreiwertigem Yttrium und/oder einem oder mehreren dreiwertigen Seltenerdmetallen enthält.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator eine Yttriumverbindung ist.
6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator eine Lanthanverbindung ist.
7. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das R des Lactons Wasserstoff bedeutet.
8. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator die Struktur MZ_3 aufweist, worin M das dreiwertige Yttrium oder ein Seltenerdmetall darstellt und Z unabhängig ausgewählt ist unter $-\text{OCR}^1_3$, $-\text{NR}^1_2$ und $-\text{CR}^1_3$, worin jedes R^1 unter Wasserstoff, Hydrocarbyl oder substituiertem Hydrocarbyl ausgewählt wird, mit der Maßgabe, daß Z derart ausgewählt ist, daß wenigstens eine der an M gebundenen Gruppen kein hoch koordinierter Ligand ist und der weiteren Maßgabe, daß, wenn Z die Bedeutung CR^1_3 hat, ein oder zwei der R^1 -Rest kovalente Bindungen zu Kohlenstoff aufweisen können.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß Z biologisch aktiv ist.
10. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß Z weniger als 50 Kohlenstoffatome aufweist.
11. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß Z aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus 2-Ethoxyethoxy, Isopropoxy, 2-Phenylthioethoxy, 2-N,N-Dimethylaminoethoxy, 1-Methoxycarbonylethoxy, Trimethylsilylmethyl, N,N-bis-(Trimethylsilyl)amino, 4-Hydroxymethylbenzyloxy und dem Alkoxid von Vitamin D₃ ausgewählt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Lacton ausgewählt wird unter einem oder mehreren der Gruppe epsilon-Caprolacton, delta-Valerolacton, Lactid (3,6-Dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion), Glycolid (1,4-Dioxan-2,5-dion), 1,5-Dioxepan-2-on und 1,4-Dioxan-2-on.
13. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Lacton ausgewählt wird unter einem oder mehreren der Gruppe epsilon-Caprolacton, delta-Valerolacton, Lactid (3,6-Dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion), Glycolid (1,4-Dioxan-2,5-dion), 1,5-Dioxepan-2-on und 1,4-Dioxan-2-on.
14. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator im Reaktionsmedium löslich ist.
15. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verfahren in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt wird.
16. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung von Blockpolymerem, **dadurch gekennzeichnet**, daß man nacheinander zwei oder mehrere Lactonmonomere in den Polymerisationsprozeß einführt.
17. Verfahren nach Anspruch 1 zur Herstellung statistischer Copolymere, **dadurch gekennzeichnet**, daß man gleichzeitig zwei oder mehrere Lactonmonomere in den Polymerisationsprozeß einführt.
18. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das R des Lactons Wasserstoff oder Methyl bedeutet.
19. Verfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß R des Lactons Methyl bedeutet.
20. Verfahren nach Anspruch 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß das R des Lactons Wasserstoff darstellt.
21. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß M ausgewählt ist unter einem oder mehreren der Gruppe Yttrium, Lanthan, Samarium, Dysprosium und Erbium.

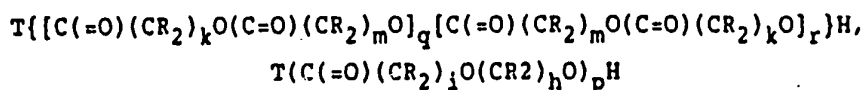
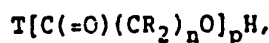
22. Verfahren nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet**, daß M Yttrium oder Lanthan ist.
23. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß M ein Gemisch von zwei oder mehreren der Gruppe Yttrium und Seltenerdmetalle ist.
24. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß es in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt wird.
25. Verfahren nach Anspruch 24, **dadurch gekennzeichnet**, daß M ausgewählt ist unter einem oder mehreren der Gruppe Yttrium, Lanthan, Samarium, Dysprosium und Erbium.
26. Verfahren nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Lactan ausgewählt ist unter einem oder mehreren der Gruppe epsilon-Caprolacton, delta-Vaprolacton, Lactid (3,6-Dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion) und Glycolid (1,4-Dioxan-2,5-dion).
27. Verfahren nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polymerisationstemperatur -80 bis 200°C beträgt.
28. Verfahren nach Anspruch 27, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polymerisationstemperatur 0 bis 110°C beträgt.
29. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator eine oder mehrere der folgenden Verbindungen darstellt: Lanthan-triisopropoxid, Yttrium-triisopropoxid, Erbium-triisopropoxid, Yttrium-tris(2-N,N-dimethylaminoethoxid), Yttrium-tris(2-ethoxyethoxid), Yttrium-bis(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dionat)isopropoxid, $Y(CH_2SiMe_3)_3 \cdot (THF)_2$, Samarium-triisopropoxid, Yttrium(0-Vitamin D₃)₃, Samarium-tris(2-N,N-dimethylaminoethoxid), Dysprosium-tris(2-N,N-dimethylaminoethoxid), Yttrium-tris(2-phenylthioethoxid), Yttrium-tris(1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilylamid), Yttrium-tris(4-hydroxymethylbenzyloxid) und Yttrium-tris(1-methoxy-carbonylethoxid).
30. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Katalysator ausgewählt wird unter $Ba_2Y(OCH_2CH_2OCH_2CH_3)_7$ und $Ba_2Y[OCH_2CH_2N(CH_3)_2]_7$.
31. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polymerisation chargenweise durchgeführt wird.
32. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polymerisation als kontinuierliches Verfahren durchgeführt wird.
33. Verfahren nach Anspruch 32, **dadurch gekennzeichnet**, daß es in einem kontinuierlichen Röhrenreaktor durchgeführt wird.
34. Verfahren nach Anspruch 32, **dadurch gekennzeichnet**, daß es in einem oder mehreren kontinuierlich gerührten Tankreaktoren durchgeführt wird.
35. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als halbkontinuierliches Verfahren durchgeführt wird.
36. Lebende Polymere der Struktur



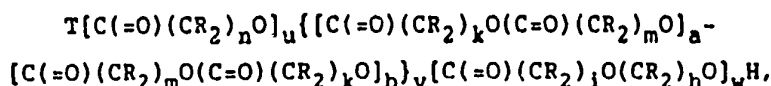
worin n gleich 4 oder 5 ist; h, i, k und m sind unabhängig voneinander eins oder zwei; p ist drei oder mehr; q und r sind unabhängig voneinander null oder eine ganze Zahl; e ist null oder eins; d ist null, eins oder zwei; E ist ein einwertiger hochkoordinierender Ligand; F ist ein hochkoordinierender zweiwertiger Ligand; Z hat die obige Bedeutung; mit der Maßgabe, daß q + r drei oder mehr ist; d + 2e ist zwei oder weniger; d + 2e + f ist drei; a und b sind unabhängig voneinander null oder eine ganze Zahl mit der Maßgabe, daß a + b eins oder mehr ist; jedes R ist unabhängig ausgewählt unter Wasserstoff oder Hydrocarbyl, das bis zu 12 Kohlenstoffatome enthält, oder substituiertem Hydrocarbyl, das bis zu 12 Kohlenstoffatome enthält; M ist

ausgewählt unter Yttrium und den Seltenerdmetallen; Q ist $-\text{OCR}^1_3$, worin jedes R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist unter Wasserstoff, Hydrocarbyl und substituiertem Hydrocarbyl; und u, v und w sind unabhängig voneinander null oder ganze Zahlen mit der Maßgabe, daß wenigstens zwei von u, v und w nicht null sind.

37. Lebende Polymere nach Anspruch 36, **dadurch gekennzeichnet**, daß R Wasserstoff oder Methyl ist.
38. Lebende Polymere nach Anspruch 37, **dadurch gekennzeichnet**, daß R Methyl ist.
39. Lebende Polymere nach Anspruch 37, **dadurch gekennzeichnet**, daß R Wasserstoff ist.
40. Lebende Polymere nach Anspruch 36, **dadurch gekennzeichnet**, daß M ausgewählt ist unter Yttrium, Lanthan, Samarium, Dysprosium und Erbium.
41. Lebende Polymere nach Anspruch 40, **dadurch gekennzeichnet**, daß R Methyl oder Wasserstoff ist.
42. Lebende Polymere nach Anspruch 41, **dadurch gekennzeichnet**, daß R Methyl ist.
43. Lebende Polymere nach Anspruch 41, **dadurch gekennzeichnet**, daß R Wasserstoff ist.
44. Lebende Polymere nach Anspruch 36, **dadurch gekennzeichnet**, daß wenigstens einer der R^1 -Reste substituiertes Hydrocarbyl darstellt.
45. Lebende Polymere nach Anspruch 41, **dadurch gekennzeichnet**, daß wenigstens einer der R^1 -Reste substituiertes Hydrocarbyl darstellt.
46. Lebende Polymere nach Anspruch 37, **dadurch gekennzeichnet**, daß wenigstens einer der R^1 -Reste substituiertes Hydrocarbyl darstellt.
47. Polymere der Formel



und



worin n gleich 4 oder 5 ist; h, i, k und m sind unabhängig 1 oder 2; a und b sind unabhängig null oder eine ganze Zahl mit der Maßgabe, daß $a + b$ gleich eins oder mehr ist; u, v und w sind unabhängig null oder eine ganze Zahl mit der Maßgabe, daß wenigstens zwei von u, v und w nicht null sind; q und r sind unabhängig null oder eine ganze Zahl mit der Maßgabe, daß $q + r$ eins oder mehr ist; R ist Wasserstoff, Hydrocarbyl mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen und substituiertes Hydrocarbyl mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen; und T ist $-\text{OCR}^2_3$, wobei jedes R^2 unabhängig Wasserstoff oder substituiertes Hydrocarbyl ist, mit der Maßgabe, daß wenigstens eine der R^2 -Gruppen nicht Wasserstoff ist.

48. Polymere nach Anspruch 47, **dadurch gekennzeichnet**, daß R Wasserstoff oder Methyl ist.
49. Polymere nach Anspruch 48, **dadurch gekennzeichnet**, daß R Wasserstoff ist.
50. Polymere nach Anspruch 48, **dadurch gekennzeichnet**, daß R Methyl ist.
51. Polymere nach Anspruch 47, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polymere ein statistisches oder ein Block-Copolymeres ist.
52. Polymere nach Anspruch 47, **dadurch gekennzeichnet**, daß T die Bedeutung 2-Ethoxyethoxy, 2-Phenylthioethoxy, 2-N,N-Dimethylaminoethoxy, 1-Methoxycarbonylethoxy und -O-Vitamin D₃ hat.
53. Polymere nach Anspruch 47, **dadurch gekennzeichnet**, daß T biologisch aktiv ist.
54. Polymere nach Anspruch 48, **dadurch gekennzeichnet**, daß T biologisch aktiv ist.
55. Polymere nach Anspruch 47, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Polymere biologisch abbaubar ist und T biologisch aktiv ist.
56. Block-Copolymere, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie wenigstens einen Block von Poly(R-Lactid) und wenigstens einen Block von Poly(S-Lactid) enthalten.

57. Polymeres nach Anspruch 56, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine äquivalente Anzahl Blöcke von Poly(R-Lactid) und Poly(S-Lactid) enthalten.
58. Polymeres nach Anspruch 57, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Anzahl von Poly(R-Lactid)- und Poly(S-Lactid)-Blöcken jeweils eins ist.
59. Polymeres nach Anspruch 57, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Blöcke von Poly(R-Lactid) und Poly(S-Lactid) annähernd das gleich Molekulargewicht aufweisen.
60. Polymeres nach Anspruch 56, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Poly(R-Lactid)- und/oder Poly(S-Lactid)-Blöcke bis zu etwa 20 Mol-% anderes Monomeres enthalten.
61. Polymeres nach Anspruch 60, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Poly(R-Lactid)- und/oder Poly(S-Lactid)-Blöcke bis zu etwa 10 Mol-% anderes Monomeres enthalten.
62. Polymeres nach Anspruch 61, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Poly(R-Lactid)- und/oder Poly(S-Lactid)-Blöcke bis zu etwa 5 Mol-% anderes Monomeres enthalten.
63. Verbindung der Formel MZ_3 , **dadurch gekennzeichnet**, daß M Yttrium oder ein Seltenerdmetall ist, mit der Maßgabe, daß, wenn M Yttrium oder ein Seltenerdmetall ist, zwei der Z-Gruppen 2,2,6,6-Tetramethylhepta-3,5-dionat sind und die andere A-Gruppe $-OCR^1_3$, NR^1_2 und CR^1_3 ist, worin R^1 Wasserstoff, Hydrocarbyl und substituiertes Hydrocarbyl ist, und der weiteren Maßgabe, daß, wenn M Yttrium darstellt, Z die Bedeutung 1-N,N-Dimethylaminoethoxid, 2-Phenylethoxid oder -0-Vitamin D_3 hat, und der weiteren Maßgabe, daß, wenn M Samarium oder Dysprosium ist, Z die Bedeutung 2-N,N-Dimethylaminoethoxid hat.
64. Polymeres nach Anspruch 56, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Lösung vorliegt.
65. Polymeres nach Anspruch 56, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Folie vorliegt, hergestellt aus der Lösung des Polymeren.
66. Polymeres nach Anspruch 56, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Überzug auf einem Substrat vorliegt, der aus der Lösung des Polymeren hergestellt ist.
67. Polymeres nach Anspruch 36, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Lösung vorliegt.
68. Polymeres nach Anspruch 36, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Folie vorliegt, hergestellt aus der Lösung der Polymeren.
69. Polymeres nach Anspruch 36, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Überzug auf einem Substrat vorliegt, der aus der Lösung des Polymeren hergestellt ist.
70. Verfahren zum Wachstumsabbruch des lebenden Polymeren nach Anspruch 36, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Quelle aktiven Wasserstoffs einsetzt.
71. Polymeres nach Anspruch 47, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Lösung vorliegt.
72. Polymeres nach Anspruch 47, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Folie vorliegt, hergestellt aus der Lösung des Polymeren.
73. Polymeres nach Anspruch 47, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Überzug auf einem Substrat vorliegt, der aus der Lösung des Polymeren hergestellt ist.
74. Verbindung nach Anspruch 63, **dadurch gekennzeichnet**, daß M Yttrium ist und Z ist 2-Phenylethoxid.
75. Verbindung nach Anspruch 63, **dadurch gekennzeichnet**, daß M Yttrium darstellt und Z -0-Vitamin D_3 ist.
76. Verbindung nach Anspruch 63, **dadurch gekennzeichnet**, daß M Samarium ist und Z 2-N,N-Dimethylaminoethoxid bedeutet.
77. Verbindung nach Anspruch 63, **dadurch gekennzeichnet**, daß M Dysprosium ist und Z 2-N,N-Dimethylaminoethoxid bedeutet.
78. Verbindung nach Anspruch 63, **dadurch gekennzeichnet**, daß M Yttrium ist oder ein Seltenerdmetall, zwei der Z-Gruppen sind 2,2,6,6-Tetramethylhepta-3,5-dionat und die dritte Z-Gruppe ist Isopropoxid.
79. Verbindung nach Anspruch 63, **dadurch gekennzeichnet**, daß M Yttrium ist und Z ist 2-N,N-Dimethylaminoethoxid.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation von Lactonen mit Hilfe von Yttrium- und Seltenerdmetallkatalysatoren. Ebenso betrifft sie die lebenden Polymerzusammensetzungen derartiger Polymerisationen, neue Polyesterprodukte derartiger Polymerisationen und neue Yttrium- und Seltenerdverbindungen, die als Polymerisationskatalysatoren dafür eingesetzt werden können. Die erhaltenen Polymere werden in biologisch abbaubaren Polymeren für medizinische Zwecke und für flexible Verpackungsfolien eingesetzt.

A. Hamitou, R. Jerome und Ph. Teyssie, Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Bd. 15, 1031-1041 (1977) beschrieben die Verwendung von Oxoalkoxiden der folgenden Formel



worin M_1 Zn, Co, Mo, Fe, Cr und Mn ist; M_2 ist Al(III) und Ti(IV) und R ist eine beliebige n-, sek.- oder tert.-Alkoxygruppe als hochaktive Katalysatoren für die ringöffnende Lactonpolymerisation eingesetzt wurden. Diese schnelle und stöchiometrische Ringöffnungspolymerisation von Lactonen mit Hilfe dieser Katalysatoren in homogenen organischen Medien hat zu einer erfolgreichen Block-Copolymerisation geführt.

X. D. Feng, C. X. Song und W. Y. Chen, Journal of Polymer Science Polymer Letters Edition, Bd. 21, 593-600 (1983) verwendeten $[(n-C_4H_9O)_2AlO]_2Zn$, einen von Hamitou et al. eingesetzten Katalysator, um epsilon-Caprolacton und R,S-Lactid zu polymerisieren, entweder um Homopolymere oder Block-Copolymere dieser Monomeren zu bilden. Von den Polymeren wurde berichtet, daß sie n-Butoxy-Endgruppen haben.

H. R. Kricheldorf, M. Marl und N. Schrnalg, Macromolecules, Bd. 21 (1988), S. 286-293 setzten Alkoxide von Al, Ti, Zr und Sn ein, um Lactid und epsilon-Caprolacton zu polymerisieren, und sie berichteten, daß solche Polymerisationen zu lebenden Polymeren führen. Die Hydrocarbyl-Endgruppen des Polymeren, die ursprünglich Teil des Hydrocarbyloxid-Initiators waren, wurden in diesem Bericht identifiziert und mengenmäßig bestimmt.

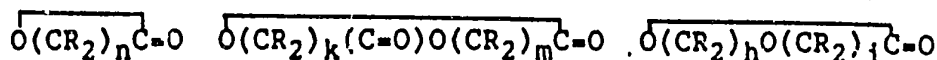
Eine Firmenschrift, „Tone“, Polymere, von Union Carbide Corp. 1988, S. 1, weist aus, daß die Polylactonpolymeren „Tone“ P-300 und P-700 die Endgruppe $HOR-O-[C(=O)] \dots$ haben, worin R eine Alkylengruppe darstellt.

Die JP 46/40 708 (71/40 709) beschreibt ein Verfahren, worin Yttriummethoxid oder Yttrium-8-hydroxychinolat die Polykondensation von Dimethylterephthalat mit Ethylenglycol katalysieren, und zwar bei 180-210°C und bei 280°C bei 0,2 mm Druck, wobei farbloses Poly(ethylterephthalat) anfällt.

Die US-PS 4719246 sowie 4766182 und 4800219 beschreiben Herstellung, Eigenschaften und Verwendung eines Polylactid-„stereokomplexes“, der zusammengebackene Abschnitte von Poly(S-lactid) und Poly(R-lactid) enthält, hergestellt aus einem Polymeren, das Abschnitte von Poly(S-Lactid) enthält und einem anderen Polymeren, das Abschnitte von Poly(R-lactid) enthält. Eine Übersicht über die Seltenerdchemie wurde bei R. C. Mehrotra, P. N. Kapoor und J. M. Batwara, Coordination Chemistry Reviews, Bd. 31 (1981), S. 67-91 gegeben.

Verfahren für die Herstellung von Yttrium-, Dysprosium- und Ytterbiurnalkoxiden sind bei K. S. Mazdhyasni, C. T. Lynch und J. S. Smith, Inorganic Chemistry, Bd. 5 (1966), S. 312-316 zu finden.

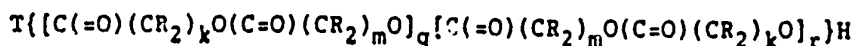
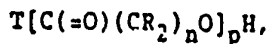
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Polymerisation eines oder mehreren Lactone, ausgewählt unter



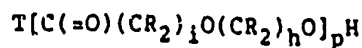
indem man die Lactone in Kontakt bringt mit einem oder mehreren Katalysatoren der Formel MZ_3 , wobei n gleich 4 oder 5 ist, h, i, k und m sind unabhängig voneinander eins oder zwei; jedes R ist unabhängig voneinander ausgewählt unter Wasserstoff oder Hydrocarbyl mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen oder substituiertes Hydrocarbyl mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, M ist ausgewählt unter Yttrium oder den Seltenerdmetallen und Z ist unabhängig voneinander ausgewählt unter $-OCR^1_3$, $-NR^1_2$ und $-CR^1_3$, wobei jedes R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist unter Wasserstoff, Hydrocarbyl und substituiertem Hydrocarbyl.

Die Erfindung betrifft auch ein Lactonpolymeres mit einem lebenden Ende, worin das lebende Ende im wesentlichen aus einem Yttrium- oder Seltenerdmetallalkoxid besteht und der Alkoxid-Sauerstoff das Endatom des Polylactons ist. Derartige Polymere mit lebenden Enden können zwecks Molekulargewichtserhöhung weiterpolymerisiert werden oder können mit einem zweiten Lactonmonomeren umgesetzt werden zwecks Bildung eines Block-Copolymeren.

Die Erfindung betrifft auch neue Polymere der Formel



und



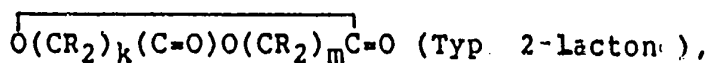
worin h, i, k, m, n und R die oben genannte Bedeutung haben, p und q + r sind 3 oder mehr und T ist $-OCR^2_3$, und jeder l' est R^2 ist unabhängig voneinander Wasserstoff oder substituiertes Hydrocarbyl.

Die Erfindung betrifft auch Block-Copolymere, bestehend aus wenigstens einem Block von Poly(R-lactid) und wenigstens einem Block von Poly(S-lactid).

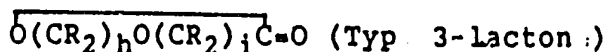
Die Erfindung betrifft auch neue, als Katalysatoren für die Polymerisation von Lactonen verwendbare Zusammensetzungen. Die Zusammensetzungen enthalten Yttrium-tris(2-phenylthioethoxid), Yttrium-tris(1-methoxycarbonylethoxid), Samarium-tris(2-N,N-dimethylaminoethoxid), Dysprosium-tris(2-N,N-dimethylaminoethoxid), Yttrium(0-Vitamin D₃)₃ und (2,2,6,6-Tetramethylhepta-3,5-dionat)₂MZ, worin M Yttrium oder ein Seltenerdmetall ist und Z die oben genannte Bedeutung hat.

Die Erfindung besteht in einem Verfahren zur Ringöffnungspolymerisation von Lactonen, wobei als Katalysatoren Verbindungen von Yttrium und Seltenerdmetallen eingesetzt werden; sie stellt weiterhin zur Verfügung die bei diesem Verfahren hergestellten lebenden Polymere, Polymere mit neuen Endgruppen sowie neue Block-Copolymere, die wenigstens einen Poly(R-lactid)block und wenigstens einen Poly(S-lactid)block enthalten und neue Yttrium- und Seltenerdverbindungen, die bei der Polymerisation als Katalysatoren nützlich sind.

Die in diesem Verfahren einsetzbaren Lactone sind



und



worin n gleich 4 oder 5 ist, h , i , k und m sind unabhängig voneinander eins oder zwei, und jedes R ist unabhängig voneinander ausgewählt unter Wasserstoff oder Hydrocarbyl, das bis zu 12 Kohlenstoffatome enthält, oder substituiertem Hydrocarbyl, das bis zu 12 Kohlenstoffatome enthält. Bevorzugte Lactone sind solche, in denen R Wasserstoff oder Methyl darstellt. Besonders bevorzugte Lactone sind epsilon-Caprolacton, delta-Valerolacton, Lactid (3,6-Dimethyl-1,4-dioxan-2,5-dion), Glycolid (1,4-Dioxan-2,5-dion), 1,5-Dioxepan-2-on und 1,4-Dioxan-2-on.

Die Katalysatoren für diese Polymerisation sind Verbindungen von Yttrium und den Seltenerdmetallen. Zu den Seltenerdmetallen gehören die Elemente mit den Atomnummern 57 bis 71, nämlich Lanthan, Cerium, Praseodymium, Neodymium, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium. Bevorzugte Metalle sind Yttrium, Lanthan, Erbium, Samarium und Dysprosium. Besonders bevorzugt sind Yttrium, Lanthan und Gemische von Yttrium und Seltenerdmetallen, die man beim bergmännischen Abbau und nachfolgenden Schmelzen von Seltenerdmetallerzen erhält. In all den Katalysatoren ist das Yttrium und das Seltenerdmetall dreiwertig. Der Katalysator sollte vorzugsweise im Reaktionsmedium etwas löslich sein.

Die an das Metall gebundenen Gruppen sind mit Z bezeichnet, worin Z unabhängig voneinander ausgewählt ist unter $-\text{OCR}^1_3$, $-\text{NR}^1_2$ und $-\text{CR}^1_3$, wobei jedes R^1 unabhängig voneinander ausgewählt ist unter Wasserstoff, Hydrocarbyl und substituiertem Hydrocarbyl. In der Gruppe $-\text{OCR}^1_3$ kann das an Sauerstoff gebundene Kohlenstoffatom Teil eines nichtaromatischen carbocyclischen oder nichtaromatischen heterocyclischen Ringes sein, der mit diesem Kohlenstoffatom und zwei der R^1 -Gruppen gebildet wird. In ähnlicher Weise kann der Stickstoff in der Gruppe $-\text{NR}^1_2$ Teil eines nichtaromatischen heterocyclischen Ringes sein, der mit dem Stickstoff und den zwei R^1 -Gruppen gebildet wird. In der Gruppe $-\text{CR}^1_3$ kann das an das Metall gebundene Kohlenstoffatom Teil eines nichtaromatischen carbocyclischen oder nichtaromatischen heterocyclischen Ringes sein, der mit diesem Kohlenstoffatom und zwei der R^1 -Gruppen gebildet wird. Alternativ dazu kann eine oder können zwei der R^1 -Gruppen in $-\text{CR}^1_3$ kovalente Bindungen zu Kohlenstoff aufweisen und entsprechend Vinyl- oder acetylenische Gruppen bilden. Bevorzugte Z -Gruppen enthalten weniger als 50 Kohlenstoffatome oder sind biologisch aktiv, wobei die Grenze von 50 Kohlenstoffatomen bei biologisch aktiven Verbindungen (Z -Gruppen) nicht besteht.

Zu besonders bevorzugten Z -Gruppen gehören 2-Ethoxyethoxy, Isopropoxy, 2-Phenylthioethoxy, 2-N,N-Dimethylaminoethoxy, 1-Methoxycarbonylethoxy, Trimethylsilylmethyl, N,N-bis(trimethylsilyl)amino, 4-Hydroxymethylbenzyl- und die Alkoxide von Vitamin D_3 .

Alle oben genannten Z -Gruppen, die an Yttrium oder ein Seltenerdmetall gebunden sind, können die Polymerisation initiieren, so daß für jedes Mol vorhandenem Katalysator (MZ_3) bis zu drei Polymerketten hergestellt werden. Allerdings initiieren gewisse hoch-koordinative Liganden wie Acetylacetonat und 2,2,6,6-Tetramethylhepta-3,5-dionat die Polymerisation nicht, so daß um ein Katalysator zu sein, wenigstens eine der an Yttrium und ein Seltenerdmetall gebundenen Gruppen kein hoch-koordinativer Ligand sein muß. Zu anderen hoch-koordinativen Liganden gehören Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Carboxylat, tetrasubstituiertes Porphyrinat(-2), Phthalcyanat(-2), beta-Ketoester-Anionen wie Methylacetoacetonat, Dialkylmalonat-Anion, Cyclopentadienid, Pentamethylcyclopentadienid und Aryloxid wie Phenoxid. Diese Merkmale werden in den Beispielen näher erläutert.

Für den Fachmann auf diesem Gebiet ist erkennbar, daß viele der Verbindungen, die Katalysatoren sind, nicht in der einfachen monomeren Form existieren, sondern höher koordiniert sein können oder als „Clusterverbindungen“ oder als „nichtstöchiometrische Verbindungen“ vorkommen können. Ein Überblick über die Yttrium- und Seltenerdchemie, die auf die erfindungsgemäßen Katalysatoren anwendbar ist, wird bei R. C. Mehrotra, P. N. Kapoor und J. M. Batwara in Chemical Reviews, Bd. 31, (1980), S. 67–91 gegeben. Für eine spezielle Bezugnahme auf die Struktur von Yttriumalkoxiden siehe Fußnote 1 in D. C. Bradley et al., Journal of the Chemical Society Chemical Communications, Bd. 1988, S. 1258–1259. Es ist erkennbar, daß gerade wenn solche Verbindungen nicht als einfache MZ_3 -Spezies existieren, derartige Verbindungen, wo das Yttrium oder Seltenerdmetall dreiwertig ist, in die Bedeutung aktiver Katalysatoren miteinbezogen ist, und in die Bedeutung der Struktur MZ_3 in dieser Erfindung miteinbezogen ist, solange wie sie eine Gruppe aufweisen, die aktiv bei der Initiierung der Polymerisation ist, d. h. nicht hoch koordinierend ist. Ein Beispiel einer solchen Clusterverbindung ist $\text{Y}_3[\text{OC}(\text{CH}_3)_2]_7\text{Cl}_2(\text{THF})_2$ in dem Beitrag von W. J. Evans und M. S. Sollberger, Inorganic Chemistry, Bd. 27 (1988), S. 4417–4423.

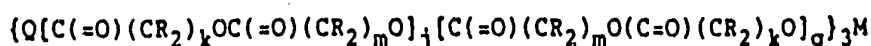
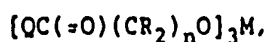
Mit der Formel MZ_3 werden auch „Komplex“salze von Yttrium und Seltenerdmetallen erfassen, wie S_2MZ_3 , worin M und Z die oben genannte Bedeutung haben und S ein zweiwertiges Metallkation ist wie Barium. Damit sind die notwendigen Elemente in einer solchen Verbindung dreiwertiges Yttrium oder Seltenerdmetall und eine oder mehrere an dieses gebundene Z -Gruppen. Beispiele solcher Verbindungen sind $\text{Ba}_2\text{Y}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2)_3$ und $\text{Ba}_2\text{Y}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ (siehe Beispiele 42 und 43). Derartige komplexe Salze ergeben Polymere mit breiterer Molekulargewichtsverteilung als die „einfachen“ MZ_3 -Verbindungen.

Für die Fachleute auf diesem Gebiet ist weiterhin erkennbar, daß, wenn mehr als ein Typ an Z-Gruppen in einem Katalysator oder in einem Gemisch von zwei Katalysatoren, die verschiedene Z-Gruppen enthalten, vorhanden ist, „Neuverteilungsreaktionen“ stattfinden können (siehe Mehrotra et al., oben). Unter Neuverteilungsreaktionen ist ein Austausch von Z-Gruppen zwischen den Metallatomen zu verstehen, so daß es theoretisch möglich ist, eine beliebige Kombination von vorhandenen Z-Gruppen mit einem beliebigen Metallatom zu erhalten.

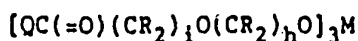
Unter Hydrocarbyl wird ein beliebiges monovalentes Radikal verstanden, das nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthält. Unter substituiertem Hydrocarbyl ist ein beliebiger monovalenter Hydrocarbylrest zu verstehen, der andere funktionelle Gruppen enthält, die im wesentlichen nicht die Reaktion stören oder mit einem der Reaktionsteilnehmer oder Produkte reagieren. Zu geeigneten funktionellen Gruppen gehören Halo, Ester, Ether, Amino, Thioether, Silyl, Hydroxy, die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Unsättigung (d. h. Doppel- oder Dreifachbindungen) und Aldehyd. Dreiwertige Yttrium- und Seltenerdverbindungen sind nicht stabil, wenn sie eine funktionelle Gruppe enthalten, deren pKa kleiner ist als der pKa der korrespondierenden Säure der funktionellen Gruppe, die an das Yttrium oder das Seltenerdmetall gebunden ist. Ein spezieller Fall kann dann auftreten, wenn die obigen beiden pKa's annähernd gleich sind. Dann kann ein Gleichgewicht vorhanden sein, je nachdem, welche Gruppe an das Yttrium oder Seltenerdmetall gebunden ist, und wenn solche Gruppen unter die Definition von Z (oben) fallen und nicht hoch koordinierend sind, dann initiieren beide die Polymerisation, siehe Beispiel 28.

Zu den neuen Yttrium- und Seltenerdmetallzusammensetzungen gehören Yttrium-tris(2-phenylthioethoxid), Yttrium-tris(1-methoxycarbonylthioethoxid), Yttrium-tris(2-N,N-dimethylaminoethoxid), Samarium-tris(2-N,N-dimethylaminoethoxid), Dysprosium-tris(2-N,N-dimethylaminoethoxid), Yttrium(0-Vitamin D₃)₃ und (2,2,6,6-Tetramethylhepta-3,5-dionat)₂MZ, worin M Yttrium oder ein Seltenerdmetall ist und Z ist -OCR¹₃, -NR¹₂ und -CR¹₃, worin R¹ Wasserstoff, Hydrocarbyl und substituiertes Hydrocarbyl darstellt. Unter der Gruppierung „(0-Vitamin D₃)“ ist das Alkoxid von Vitamin D₃ zu verstehen, dessen Struktur im Merck-Index, achte Aufl., Merck & Co., Rahway, 1968, S. 1113-1114 gegeben ist. Diese Verbindungen sind als Initiatoren für die Polymerisation von Lactonen verwendbar.

Im Falle der Alkoxid-Metallinitiatoren ist anzunehmen, daß die Polymerisation beginnt mit der Ringöffnungsaddition des Katalysators an die erhaltenen Lactone, entsprechend den Lactonen vom Typ 1, 2 oder 3 (der Einfachheit halber wird davon ausgegangen, daß alle drei an das Metall gebundenen Gruppen die Reaktion zur gleichen Zeit initiiert haben)



und

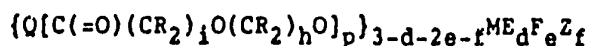
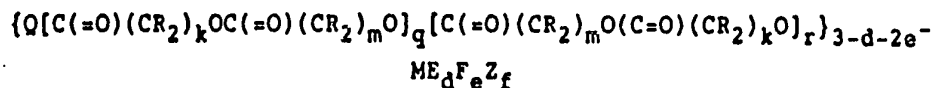
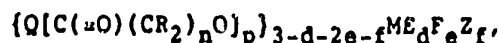


worin n gleich 4 oder 5 ist, h, i, k und m sind unabhängig voneinander eins oder zwei, g und j sind null oder eins, g + j ist eins, jedes R ist unabhängig ausgewählt unter H oder Hydrocarbyl, das bis zu 12 Kohlenstoffatome enthält oder substituiertem Hydrocarbyl, das bis zu 12 Kohlenstoffatome enthält, M ist ausgewählt unter Yttrium und den Seltenerdmetallen, und Q ist -OCR¹₃, worin jedes R¹ unabhängig ausgewählt ist unter Wasserstoff, Hydrocarbyl und substituiertem Hydrocarbyl. Es ist erkennbar, daß zu den Polymeren, die aus den Typ 2-Lactonen gebildet werden, lebende und nichtlebende Polymere gehören und daß die in den Klammern stehenden Gruppen, die durch []_g und []_j (weiter unten) repräsentiert werden, in zufälliger Verteilung im Polymermolekül vorliegen wegen der Lactonringöffnung an einer der Estergruppen innerhalb des Lactonringes. Es wird vermutet, daß die obigen Strukturen und eigentlich alle von den Initiatoren der vorliegenden Erfindung abgeleitete Strukturen zusätzliche Monomereinheiten anlagern können, um lebende Polymere mit höheren Molekulargewichten zu bilden. Diese Polymere können als Lactonpolymere bezeichnet werden, in denen das lebende Ende im wesentlichen aus einem Yttrium- oder Seltenerdmetall-Alkoxid besteht, wobei das Alkoxid das Endatom des Polylactons ist. Es ist erkennbar, daß das terminale Alkoxid-Sauerstoffatom tatsächlich Teil des an die Polymerkette zu polymerisierenden letzten Lactonmonomeren ist. Solche Polymere mit lebenden Enden können mit weiterem Lacton umgesetzt (polymerisiert) werden. Wenn es sich dabei um dasselbe Lacton/dieselben Lactone wie vorher eingesetzt handelt, wird sich das Molekulargewicht einfach erhöhen. Wird aber ein anderes Lacton oder werden andere Lactone eingesetzt, wird ein Block-Copolymeres entstehen. Daher können solche Polymere mit lebenden Enden statistische oder Block-Copolymere mit nachfolgenden Einstellungen an den gezeigten Strukturen sein. Statistische Copolymere können hergestellt werden durch gleichzeitige Einführung der zwei oder mehr Lactonmonomere in die Polymerisation, während Block-Copolymere hergestellt werden durch nachfolgende Einführung von zwei oder mehr Lactonmonomeren in die Polymerisation. Einige Lactone können reaktionsfähiger sein als andere, so daß sich statistische Copolymere nicht bilden werden. Um Block-Copolymere solcher Monomerkombinationen bilden zu können, kann es erforderlich sein, die Monomeren in einer speziellen Abfolge hinzuzugeben. Um beispielsweise ein Polylactid, Polycaprolacton-AB-Block-Copolymeres zu bilden, sollte das Caprolacton zuerst polymerisiert werden. Diese Art statistische und Block-Copolymere sind in den Beispielen erläutert. Siehe hierzu Beispiele 7 und 8 für die Demonstrationen der Stöchiometrie und Beispiel 19 für eine Demonstration der Existenz des lebenden Endes.

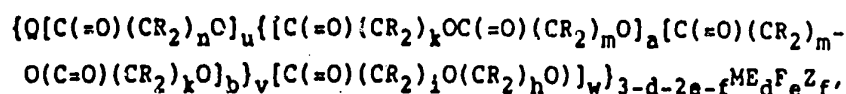
Polymere werden in „stöchiometrischen“ („living“) Polymerisationen hergestellt, wenn bei diesen Polymerisationen Verteilungen nahe am Molekulargewicht auftreten, das bedeutet das Verhältnis Mw/Mn (Mw ist das nach Gewicht durchschnittliche Molekulargewicht, Mn ist das zahlenmäßig durchschnittliche Molekulargewicht) ist nahe oder gleich eins (siehe jedoch Reaktionszeit, weiter unten). Das Polymere mit lebenden Enden kann unter inerten Bedingungen (weiter unten) gelagert werden und dann mit dem gleichen oder einem anderen Lacton weiterpolymerisiert werden.

Wie oben diskutiert, können die Yttrium- und Seltenerdmetallverbindungen (in diesem Falle Alkoxide) als Komplexe oder Clusterverbindungen existieren, und die vereinfachten Formeln dieser Komplexe und Clusterverbindungen sind unmittelbar darüber aufgeführt.

Besonders bevorzugte Polymere mit lebenden Enden sind solche der folgenden Strukturen



und



worin n gleich 4 oder 5 ist; h, i, k und m sind unabhängig voneinander eins oder zwei; p ist drei oder mehr; q und r sind unabhängig voneinander null oder eine ganze Zahl; e ist null oder eins; d ist null, eins oder zwei; E ist ein monovalenter hochkoordinierender Ligand; F ist ein zweiwertiger hochkoordinierender Ligand; Z hat die oben genannte Bedeutung; mit der Maßgabe, daß q + r drei oder mehr ist; d + 2e ist zwei oder weniger; d + 2e + f ist drei; a und b sind unabhängig voneinander null oder eine ganze Zahl mit der Maßgabe, daß a + b eins oder mehr ist; jedes R ist unabhängig ausgewählt unter Wasserstoff oder Hydrocarbyl, das bis zu 12 Kohlenstoffatome enthält, oder substituiertem Hydrocarbyl, das bis zu 12 Kohlenstoffatome enthält; M ist ausgewählt unter Yttrium und den Seltenerdmetallen; Q ist $-OCR^1$, worin jedes R¹ unabhängig voneinander ausgewählt ist unter Wasserstoff, Hydrocarbyl und substituiertem Hydrocarbyl; und u, v und w sind unabhängig voneinander null oder ganze Zahlen mit der Maßgabe, daß wenigstens zwei von u, v und w nicht null ist. Es ist erkennbar, daß entweder die Gruppen $(CR)_k$ oder $(CR)_m$ in der alpha-Stellung zu M oder Q sich befinden. Die letzte Formel stellt ein Block- oder statistisches Co-Polymere von 2 oder 3 Arten von Lactonen dar.

Das erfindungsgemäße Polymerisationsverfahren kann mit oder ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Die Reaktionsteilnehmer und Produkte sollten wenigstens leicht löslich im Reaktionsmedium sein. Zu geeigneten Lösungsmitteln gehören aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Methylchlorid, N,N-Dimethylformamid und Tetrahydrofuran. Das Lösungsmittel sollte keine aktiven Wasserstoff aufweisen, dessen pKa weniger als oder nahezu gleich dem pKa der korrespondierenden Säure der Gruppen ist, die an das Yttrium oder das Seltenerdmetall des Katalysators gebunden ist. Die Polymerisation erfolgt im Bereich von etwa $-80^\circ C$ bis $+200^\circ C$. Eine bevorzugte Temperatur liegt im Bereich 0 bis $100^\circ C$. Am bevorzugtesten ist Umgebungstemperatur oder der Siedepunkt des Lösungsmittels. Für bestimmte relativ instabile Katalysatoren kann die Maximaltemperatur geringer als $200^\circ C$ sein, zumindest bis die Polymerisation in Gang gekommen ist. Zur Abschirmung der Reaktion wird bevorzugt, ein trockenes Inertgas wie Stickstoff oder Argon einzusetzen. Für die Stabilität des Katalysators und der Polymere mit lebenden Enden ist Feuchtigkeit gefährlich. Die Ausgangsmaterialien sollten trocken sein. Für die Fachleute sind Trocknungsverfahren bekannt, dazu gehören die Destillation über Calciumhydrid und das Passieren von Molekularsieben.

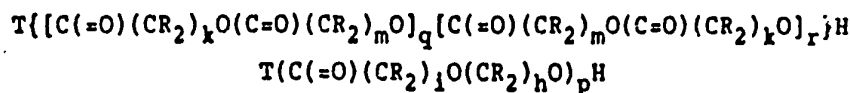
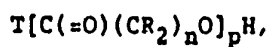
Das Polymerisationsverfahren kann unterschiedlich betrieben werden, beispielsweise diskontinuierlich (Batch-weise), im kontinuierlichen Röhren- oder Pfropfenströmungsreaktor (teilweise auch als „Pipeline“ reaktor bezeichnet), im kontinuierlichen Rühr-Tankreaktor, halbkontinuierlich usw. Derartige Reaktoren sind aus dem Stand der Technik bekannt, siehe beispielsweise Kirk-Othmer, Encyclopädie der chemischen Technologie, 3. Aufl., Bd. 19, John Wiley & Sons, New York, 1982, S. 880-914. Unter halbkontinuierlich ist eine Batch-Reaktion zu verstehen, bei der ein oder mehrere der Reaktionsteilnehmer so zugegeben wird, wie die Reaktion voranschreitet.

Die Reaktion läuft normalerweise relativ schnell ab, was durch die Beispiele weiter erläutert wird. Wie oben bereits ausgeführt, wird durch dieses Polymerisationsverfahren ein Polymeres mit enger Molekulargewichtsverteilung hergestellt. Nachdem allerdings die Polymerisation abgelaufen ist, wird die Molekulargewichtsverteilung des Polymerproduktes stufenweise breiter (Mw/Mn wird größer), siehe Beispiel 5. Es wird vermutet, daß das lebende Ende des Polymeren ebenfalls eine Transveresterung der Polyesterprodukte hervorrufen kann, was zu der breiteren Molekulargewichtsverteilung führt. Wenn daher Polymere oder Block-Copolymere mit enger Molekulargewichtsverteilung erwünscht sind, sollten die lebenden Enden unmittelbar nach beendeter Polymerisation zerstört werden. Ein solcher Abbau kann dadurch erfolgen, daß die lebenden Enden Wasser oder Säuren ausgesetzt werden.

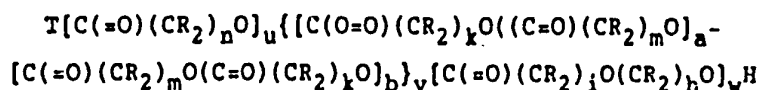
Nachdem die Polymerisation beendet ist, weist das Polymer ein lebendes Ende auf, solange es unter inerten Bedingungen gelagert wird. Allerdings ist es für die meisten Zwecke sinnvoll, das Polymer ohne lebendes Ende zu erhalten. Das Metall kann entfernt werden, indem eine Lösung des Polymeren mit lebenden Enden mit einer wäßrigen Lösung eines Komplexbildners gewaschen wird, z. B. mit Acetylaceton oder Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) oder mit einer starken Säure wie Salzsäure. Zwecks Entfernung des meisten Metalles können Mehrfachwäschen erforderlich sein. Das Polymer kann isoliert werden, indem das Lösungsmittel durch Destillation oder Verdampfung entfernt wird. Wenn das Vorhandensein des Metalles nicht störend

wirkt, wird der Kontakt des Polymeren mit Feuchtigkeit unter Luftanwesenheit die lebenden Enden (Yttrium und Seltenerdmetall) zerstören. Diese Polymeren sind nützlich als Gießharze, extrudierte Folien, Fasern und in biokompatiblen und bio-abbaubaren Arzneimittelspendesystemen.

Die Erfindung betrifft auch neue Polymere der Formel



und



worin n gleich 4 oder 5 ist; h, i, k und m sind unabhängig 1 oder 2; a und b sind unabhängig null oder eine ganze Zahl mit der Maßgabe, daß a + b gleich eins oder mehr ist; u, v und w sind unabhängig null oder eine ganze Zahl mit der Maßgabe, daß wenigstens zwei von u, v und w nicht null sind; q und r sind unabhängig null oder eine ganze Zahl mit der Maßgabe, daß q + r eins oder mehr ist, R ist Wasserstoff, Hydrocarbyl mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen und substituiertes Hydrocarbyl mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen; und T ist $-OCR^2$, wobei jedes R_2 unabhängig Wasserstoff oder substituiertes Hydrocarbyl ist, mit der Maßgabe, daß wenigstens eine der R^2 -Gruppen nicht Wasserstoff ist. Es ist erkennbar, daß entweder die Gruppen $(CR)_m$ oder $(CR)_k$ in der alpha-Stellung zu T sein können. Für den Fachmann auf diesem Gebiet ist offensichtlich, daß solche Polymere statistische oder Block-Copolymere sein können mit nachfolgenden Anpassungen an die dargestellten Strukturen. Die letzte oben dargestellte Struktur kann ein statistisches oder Block-Copolymeres sein.

Statistische Copolymere können hergestellt werden durch gleichzeitiges Einführen von zwei oder mehreren Lactonmonomeren in die Polymerisation. Dagegen werden Block-Copolymere durch nacheinander folgende Einführung von zwei oder mehreren Lacton-Monomeren in die Polymerisation hergestellt.

Diese Polymeren mit terminalen funktionellen Gruppen sind einsetzbar als oberflächenaktive Mittel, als gesteuert freisetzende Mittel für biologisch aktive Moleküle und zur weiteren Funktionalisierung von Polymeren. Bevorzugte Funktionen in den Endgruppen sind Amino, Alkyl- und Arylether, Alkyl- und Arylester, Alkyl- und Arylthioether und biologisch aktive Endgruppen. Unter biologisch aktiven Endgruppen ist zu verstehen, daß die Endgruppe biologisch aktiv ist, wenn sie an die Polymerkette angefügt oder davon entfernt wird (durch Hydrolyse zum Beispiel). Besonders bevorzugte Funktionen in den Endgruppen sind Amino, Alkyl- und Arylester sowie biologisch aktive Endgruppen. Eine ganz besondere bevorzugte Kombination ist eine biologisch aktive Endgruppe an einem bio-abbaubaren Polymeren, wie eine Vitamin D_3 -Endgruppe an Polylactid.

Bereitgestellt werden auch neue Block-Copolymere, bestehend aus wenigstens einem Block von Poly(R-lactid) und wenigstens einem Block von Poly(S-lactid). Jeder Block enthält im Durchschnitt wenigstens 5 Monomereinheiten, vorzugsweise wenigstens 50 Monomereinheiten. Derartige Copolymere bilden ihrem Wesen nach einen Stereokomplex. Der Stereokomplex ist in den US-Patenten 4710246, 4766182 und 4800219 beschrieben (auf diese Patente wird hier ausdrücklich Bezug genommen). Sie werden gebildet aus einem Polymeren, das aus einem Poly(R-lactid)-Segment besteht und einem anderen Polymeren, das aus einem Poly(S-lactid)-Segment besteht. Der Stereokomplex ist besonders nützlich für bioabbaubare prothetische Vorrichtungen, wie sie in den oben genannten Patenten beschrieben werden. Die Blöcke von Poly(R-lactid) und Poly(S-lactid) können bis zu 20 Mol-% Comonomere enthalten, die für einen Poly(R-lactid)-Block S-Lactid enthalten können und umgekehrt. Es wird bevorzugt, daß die Comonomeren nicht mehr als 10 Mol-% des Blockes, und besonders bevorzugt ist, daß die Comonomeren nicht mehr als 5 Mol-% des Blockes ausmachen. Vorzugsweise haben die Poly(R-lactid)- und die Poly(S-lactid)-Blöcke annähernd das gleiche Molekulargewicht. Weiterhin wird bevorzugt, daß das Block-Copolymere nur Blöcke von Poly(R-lactid) und Poly(S-lactid) enthält. Besonders bevorzugt ist, daß das Polymermolekül dieselbe Anzahl Blöcke von Poly(R-lactid) und Poly(S-lactid) enthält.

In den Beispielen wurden die folgenden Katalysatoren hergestellt oder gekauft unter Verwendung von Verfahren, die in den genannten Literaturstellen aufgeführt sind, oder gemäß Angeboten darin aufgeführter Anbieter:

Yttriumtriisopropoxid, Samariumtriisopropoxid, Lanthantriisopropoxid und Dysprosiumtriisopropoxid gekauft von Strem Chemicals; Erbiumtriisopropoxid, L. M. Brown, Inorganic Chemistry, Bd. 9 (1970), S. 2783; Yttrium-tris(1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilylanid), D. C. Bradley, Journ. of the Chem. Society, Dalton Transactions, Bd., (1973), S. 102i; $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$, M. F. Lappert, Journ. of the Chem. Soc. Chemical Communications, Bd., (1973), S. 126. Die Synthese aller anderen Katalysatoren ist in den Beispielen beschrieben.

In den Beispielen werden die folgenden Abkürzungen benutzt:

- DSC – Differential-Scanning-Kalorimetrie
- GPC – Gel-Permeations-Chromatografie
- IR – Infrarot (Spektroskopie)
- Mn – zahlenmäßiges durchschnittliches Molekulargewicht
- mp – Schmelzpunkt
- Mw – massenmäßiges durchschnittliches Molekulargewicht
- NMR – kernmagnetische Resonanzspektroskopie

- PD - Polymer-Polydispersität, Mw/Mn zahlenmäßig
 PET - Poly(ethylenterephthalat)
 PMMA - Poly(methylacrylat)
 PS - Polystyren
 RB - Rundboden
 STD - Standard
 THF - Tetrahydrofuran
 Tm - Schmelztemperatur (bestimmt durch DSC)
 UV - Ultraviolett-Spektroskopie

Eine Bemerkung zu den GPC-Daten: es wurden mehrere Standards beim Eichen der GPC-Daten verwendet, und da keine der Eichungen für die Polymeren tatsächlich gemessen wurde, können die absoluten Werte von Mn und Mw unkorrekt sein. Es können allerdings Vergleiche zwischen den GPC-Bestimmungen bei gleichen Polymerzusammensetzungen unter Verwendung desselben Standards gemacht werden.

Beispiel 1

Niedertemperaturpolymerisation von epsilon-Caprolacton mit Lanthan-triisopropoxid

In einen ofengetrockneten 100ml RB-Kolben, der mit einem Rührstab ausgerüstet war, wurden unter trockener inerter Atmosphäre Toluol (40ml) und epsilon-Caprolacton (5,35g) gegeben. Die erhaltene Lösung wurde auf -64°C abgekühlt (flüssiger Stickstoff/Chloroform-Eisbad) und dann wurde Lanthan-triisopropoxid (1,0ml einer 0,08M Lösung in Toluol) hinzugegeben. Innerhalb von 2 Minuten bildete sich ein weißer Niederschlag. Nach fünf Minuten wurde die Polymerisation mit 5%iger HCl (50ml) beendet. Nach der Isolierung und Trocknung erhielt man 4,52g (84,5% Ausbeute) eines Polymeren. GPC-Analyse: Mn = 16800, Mw = 70200, PD = 4,18 (PMMA STD).

Beispiel 2

Hochtemperaturpolymerisation von epsilon-Caprolacton mit Lanthan-triisopropoxid

In einen ofengetrockneten 100ml RB-Kolben, der mit einem Rückflußkondensator ausgerüstet war sowie mit Rührstab, wurden unter trockener inerter Atmosphäre Toluol (40ml) und epsilon-Caprolacton (5,34g) gegeben. Die erhaltene Lösung wurde auf 110°C (Toluol am Rückfluß) erhitzt. Anschließend wurde Lanthan-triisopropoxid (1,0ml einer 0,08M Lösung in Toluol) zu der heißen gerührten Lösung hinzugegeben. Die Polymerisation wurde nach 2 Minuten mit 5%iger HCl (50ml) beendet. Nach Isolierung und Trocknung erhielt man 4,17g (78,0% Ausbeute) Polymeres. GPC-Analyse: Mn = 7950, Mw = 77800, PD = 9,79 (PMMA STD).

Beispiel 3

Raumtemperaturpolymerisation von epsilon-Caprolacton mit Lanthan-triisopropoxid

In einen ofengetrockneten 100ml Kolben, der mit einem Rührstab ausgerüstet war, wurde unter trockener inerter Atmosphäre Toluol (40ml) und epsilon-Caprolacton (5,42g) gegeben. Zu der erhaltenen gerührten Lösung wurde Lanthan-triisopropoxid (1,0ml einer 0,08M Lösung in Toluol) hinzugesetzt. Nach vier Minuten wurde die Polymerisation mit 5%iger HCl (50ml) abgebrochen. Die abgetrennte organische Phase wurde nochmals mit 5%iger HCl (2x 50ml) gewaschen und im Anschluß daran mit Wasser (3x 50ml). Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumcarbonat und Abfiltrieren erfolgte ein Aufkonzentrieren der organischen Phase unter vermindertem Druck. Das Polymere wurde in Hexan ausgefällt, abfiltriert und unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 5,20g (95,9%). GPC-Analyse: Mn = 15600, Mw = 101000, PD = 6,47 (PMMA STD).

Beispiel 4

Polymerisation von epsilon-Caprolacton zu hohem Molekulargewicht mit Yttrium-triisopropoxid

In einen ofengetrockneten 100ml RB-Kolben, der Toluol (400ml) enthielt und mit einem Rührstab ausgerüstet war, wurde unter Argon epsilon-Caprolacton (65,2g) hinzugegeben. Dann wurde zu der gerührten Lösung Yttrium-triisopropoxid (0,5ml einer 0,2M Lösung in Toluol) gegeben. Nach einer halben Stunde trat noch keine Polymerisation auf. Es wurden weitere 0,5ml hinzugegeben. Noch immer trat keine Polymerisation auf. Es wurde eine dritte 0,5ml-Menge an Yttrium-triisopropoxid zugesetzt. Innerhalb von Minuten verdickte sich die Lösung. Die Polymerisation wurde nach einer Stunde mit 5%iger HCl (100ml) abgebrochen. Nach intensivem Mischen wurde 5%iges Natriumhydrogencarbonat (100ml) zugegeben. Die abgetrennte organische Phase wurde anschließend mit Wasser (2x 100ml) gewaschen. Das Polymere wurde in Hexanen ausgefällt, abfiltriert und unter Vakuum bei 45°C getrocknet. Ausbeute: 54,5g (83,6%). GPC-Analyse : Mn = 101000, Mw = 142000, PD = 1,42 (PMMA STD), Mn = 84400, Mw = 102000, PD = 1,22 (PS STD).

Beispiel 5

Polymerisation von epsilon-Caprolacton mit Erbium-triisopropoxid, Zeiteffekt der Polymerisation

In vier getrennte, ofengetrocknete 100ml RB-Kolben, die mit Rührstäben ausgerüstet waren, wurden unter Argon 40ml Toluol und epsilon-Caprolacton (5,4g) gegeben. In jeden Kolben wurde Erbium-triisopropoxid (0,5ml einer 0,2M Lösung in Toluol) gegeben. Nach 5 Minuten, 15 Minuten, 2 Stunden und 6 Stunden wurde eine Polymerisation mit 5%iger HCl (50ml) beendet. Die erhaltenen organischen Phasen wurden abgetrennt und nochmals mit 5%iger HCl (2x 50ml) gewaschen und anschließend mit 5%igem Natriumhydrogencarbonat. Die Polymere wurden in Hexan gefällt, filtriert und unter Vakuum getrocknet. Polymerausbeute und GPC-Analyse:

Polymer. zeit	Polymer ausbeute (%)	Mn	Mw (PS STD)	PD	Mn	Mw (PMMA STD)	PD
5 min	99,8	33 000	36 500	1,16	30 700	40 600	1,32
15 min	98,7	29 600	43 900	1,47	23 700	46 500	2,06
2 Std.	94,5	26 700	57 200	2,14	19 100	71 200	3,73
6 Std.	91,0	22 300	53 600	2,40	15 500	65 500	4,22

Beispiel 6

Herstellung von AB-Blockpolymeren von S- und R-Lactiden mit Yttrium-tris(2-N,N-dimethylaminoethoxid); Verhältnis von S:R = 3:1

In einem Trockenbehälter wurden S-Lactid (7,469 g) und R-Lactid (2,529 g) abgewogen in getrennten, ofengetrockneten 100 ml Kolben, die mit einem Rührstab jeweils ausgestattet waren. Dann wurde Methylchlorid hinzugegeben (40 ml zum S-Lactid und 20 ml zum R-Lactid) unter Argon. Nachdem die Lactide gelöst waren, wurde Yttrium-tris(2-N,N-dimethylaminoethoxid) (0,5 ml einer 0,2 M Lösung in Toluol) hinzugesetzt und zwar zu der gerührten S-Lactid-Lösung. Nach 20 Minuten wurde die R-Lactid/Methylchlorid-Lösung über eine Spritze der polymerisierten S-Lactid-Lösung zugesetzt. Nach 1,5 Stunden wurde die Polymerisation mit 5%iger HCl (50 ml) beendet. Die erhaltene Emulsion wurde mit zusätzlichem Methylchlorid versetzt. Nachdem diese mit 5%igem Natriumhydrogencarbonat leicht basisch gemacht worden war, wurde die organische Phase abgetrennt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Im Anschluß an die Filtration wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Polymere unter Vakuum getrocknet. Das getrocknete Polymere wurde in einen Mischer gebracht und mit Methanol (2 x 500 ml) gewaschen, filtriert und wiederum unter Vakuum getrocknet, wobei 10,1 g Polymeres anfielen. GPC-Analyse: Mn = 75 000, Mw = 250 000, PD = 3,33 (PET STD). DSC-Analyse: Tm = 202,5°C. Der hohe Schmelzpunkt zeigt das Vorhandensein des Stereokomplexes an.

Beispiel 7

AB-Blockpolymeres von epsilon-Caprolacton und S-Lactid; Katalysator Yttrium-tris(2-N,N-dimethylaminoethoxid) epsilon-Caprolacton (4,08 g) und S-Lactid (2,50 g) wurden in separaten, ofengetrockneten 100 ml Kolben abgewogen. Die Kolben waren mit Rührstäben ausgestattet und das Ganze erfolgte unter einer trockenen inerten Atmosphäre. In jeden Kolben wurde Methylchlorid (20 ml) gegeben. Zu der gerührten epsilon-Caprolacton/Methylchlorid-Lösung wurde Yttrium-tris(2-N,N-dimethylaminoethoxid) (2,0 ml einer 0,1 M Lösung in Toluol) gegeben. Nach 14 Minuten wurde Methylchlorid (20 ml) zu der polymerisierten Lösung gegeben, und anschließend wurde ein 20 ml Aliquot der polymerisierten Lösung abgezogen. Das Polymere wurde aus dieser Lösung über Waschen mit 5% HCl, 5% Natriumhydrogencarbonat und Wasser isoliert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Polymere unter Vakuum getrocknet, wobei man 1,73 g Polymeres erhielt. Nach dem Waschen in einem Mischer mit Methanol und Trocknen unter Vakuum erhielt man 1,62 g (93,6%) Polymeres. GPC-Analyse: Mn 20 400, Mw = 28 800, PD = 1,41 (PMMA STD), Mn = 23 100, Mw = 28 800, PD = 1,25 (PS STD).

Das S-Lactid/Methylchlorid wurde zu der verbliebenen epsilon-Caprolacton-Lösung gegeben (14 Minuten nach Beginn der Polymerisation von epsilon-Caprolacton). Nach 0,5 Stunden wurde die Polymerisation mit 5%iger HCl (50 ml) abgebrochen und anschließend 5%iges Natriumhydrogencarbonat (100 ml) zusammen mit Wasser hinzugegeben. Die abgetrennte organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumcarbonat getrocknet. Nach der Filtration wurde das Filtrat bei vermindertem Druck aufkonzentriert und im Anschluß daran im Vakuum getrocknet, wobei man 4,69 g Polymeres erhielt. Nach dem Waschen mit Methanol in einem Mischer und Trocknen unter Vakuum erhielt man 4,44 g (94,6%) Polymeres. GPC-Analyse: Mn 23 700, Mw = 37 900, PD = 1,60 (PMMA STD), Mn = 26 300, Mw = 35 700, PD (PS STD) = 1,36. Gesamtausbeute (Homopolymeres und Blockpolymeres) = 94,3%.

Beispiel 8

Halbkontinuierliche Polymerisation von epsilon-Caprolacton mit Yttrium-triisopropoxid

In einen ofengetrockneten 250 ml RB-Dreihalskolben, der mit einem Rührstab und einer Stickstoffeinleitung versehen war und dessen andere Öffnungen mit Gummistopfen verschlossen waren, wurde Toluol (60 ml) und Yttrium-triisopropoxid (0,5 ml einer 0,5 M Lösung in Toluol) gegeben. In eine ofengetrocknete 10 ml Spritze wurde über eine Spritzenpumpe epsilon-Caprolacton (10,4 g) gezogen. Das epsilon-Caprolacton wurde bei einer Rate von 1 ml pro 10 Minuten zu der gerührten Lösung hinzugegeben. Nachdem 3,5 ml des epsilon-Caprolactons hinzugegeben waren (35 Minuten), wurde annähernd 13 ml der Polymerisationslösung über eine Spritze abgezogen. Dies wurde zu 5%iger HCl gegeben. Die abgetrennte organische Phase wurde nochmals zweimal mit Säure und schließlich mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen (wasserfreies Natriumcarbonat) und Filtration wurde das Lösungsmittel durch Rotationsverdampfung entfernt. Das erhaltene Polymere wurde unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1,05 g. GPC-Analyse: Mn = 8 520, Mw = 13 900, PD = 1,64 (PMMA STD).

Nach weiteren 30 Minuten (es wurden etwa 3,0 ml des zusätzlichen epsilon-Caprolactons zugegeben) wurden 15 ml der Reaktionslösung mittels Spritze abgezogen und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute des isolierten Polymeren: 1,70 g. GPC-Analyse: Mn = 19 200, Mw = 27 200, PD = 1,41 (PMMA STD).

Nach der Endzugabe von epsilon-Caprolacton (annähernd 40 Minuten vom letzten Probeabzug) ließ man die Polymerisation eine Stunde laufen. Nach dieser Zeit wurde die Polymerisation mit 5%iger HCl abgebrochen und das Polymere wie oben beschrieben isoliert. Ausbeute 7,30 g. GPC-Analyse: Mn = 27 600, Mw = 67 400, PD = 2,44 (PMMA STD). Gesamtausbeute = 10,05 g (96,6%).

Beispiel 9

Polymerisation von epsilon-Caprolacton mit Yttrium-triisopropoxid in Tetrahydrofuran

Tetrahydrofuran (40 ml) und epsilon-Caprolacton (6,91 g) wurden in einen ofengetrockneten 100 ml Kolben gegeben, der mit einem Rührstab und einer Stickstoffeinleitung versehen war. Zu der gerührten Lösung wurde bei Raumtemperatur Yttrium-triisopropoxid (0,25 ml einer 0,5 M Lösung in Toluol) gegeben. Nach drei Stunden wurde die Reaktion durch Gießen der polymerisierten Lösung in ein Gemisch von Toluol (200 ml) und 5%iger HCl beendet. Die abgetrennte organische Phase wurde nochmals mit 5%iger HCl (2 × 50 ml) und dann mit Wasser (3 × 50 ml) gewaschen. Die abgetrennte organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumcarbonat getrocknet. Nach der Filtration wurde das Filtrat bei vermindertem Druck aufkonzentriert und das erhaltene Polymere unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 5,81 g (96,5%). GPC-Analyse: $M_n = 18000$, $M_w = 70200$, $PD = 3,90$ (PMMA STD).

Beispiel 10

Polymerisation von epsilon-Caprolacton mit Yttrium-triisopropoxid in Dimethylformamid

epsilon-Caprolacton (6,57 g) und Dimethylformamid (40 ml) wurden in einen ofengetrockneten 100 ml RB-Kolben gegeben, der mit einem Rührstab und mit Stickstoffeinleitung versehen war. Zu der gerührten Lösung wurde bei Raumtemperatur Yttrium-triisopropoxid (0,5 ml einer 0,5 M Lösung in Toluol) gegeben. Nach einer Stunde wurde die Polymerisationslösung in ein Gemisch aus Toluol (100 ml) und 5%iger HCl (50 ml) gegossen. Die abgetrennte organische Phase wurde nochmals mit 5%iger HCl (2 × 50 ml) und dann mit Wasser (2 × 50 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumcarbonat und Abfiltrieren wurde das Filtrat bei verringertem Druck aufkonzentriert. Das erhaltene Polymere wurde anschließend unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 3,31 g (50,43%). $M_n = 3538$ (berechnet über die Endgruppenanalyse), M_n (theoretisch) = 4413 bezogen auf die Polymerausbeute.

Beispiel 11

Polymerisation von epsilon-Caprolacton mit Yttrium-triisopropoxid

epsilon-Caprolacton (3,0 ml) und Toluol wurden in einen ofengetrockneten 100 ml RB-Kolben gegeben, der mit einem Rührstab und Stickstoffeinleitung versehen war. Zu der gerührten Lösung wurde Yttrium-triisopropoxid (0,5 ml einer 0,5 M Lösung in Toluol) gegeben. Nach 2,5 Stunden wurden zusätzliche 3,0 ml epsilon-Caprolacton zu der polymerisierten Lösung gegeben. Nach weiteren 2 Stunden wurde die Polymerisation mit 2,5%iger HCl (50 ml) abgebrochen. Toluol (50 ml) wurde hinzugesetzt, die organische Phase abgetrennt und nochmals mit 2,5%iger HCl (2 × 50 ml) und dann mit Wasser (2 × 50 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumcarbonat getrocknet. Die filtrierte organische Lösung wurde bei vermindertem Druck aufkonzentriert und das erhaltene Polymere unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 6,21 g (99,5%). GPC-Analyse: $M_n = 5380$, $M_w = 16400$, $PD = 3,04$ (PMMA STD).

Beispiel 12

Polymerisation von epsilon-Caprolacton mit Yttrium-tris(2-ethoxyethoxid)

Toluol (40 ml) und epsilon-Caprolacton (7,88 g) wurden in einen ofengetrockneten 100 ml RB-Kolben gegeben, der mit einem Rührstab und Stickstoffeinleitung versehen war. Zu der gerührten Lösung wurde bei Raumtemperatur Yttrium-tris(2-ethoxyethoxid) (0,5 ml einer 0,2 M Lösung in Toluol) gegeben. Nach fünf Minuten wurde die Polymerisation mit 40 ml 2,5%iger HCl beendet. Das erhaltene Gemisch wurde in einen Trenntrichter überführt und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde nochmals mit 2,5%iger HCl (2 × 50 ml) und anschließend mit Wasser (3 × 50 ml) gewaschen. Das Polymere wurde in Hexan ausgefällt und dann filtriert und unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 7,2 g (91,3%). GPC-Analyse: $M_n 47300$, $M_w = 58200$, $PD = 1,17$ (PMMA STD).

Beispiel 13

Polymerisation von epsilon-Caprolacton mit Yttrium-tris(2-N,N-dimethylaminoethoxid); Endgruppenanalyse

epsilon-Caprolacton (3,85 g) und Toluol (30 ml) wurden in einen 100 ml RB-Kolben gegeben, der mit einem Rührstab und einer Argonzuführung ausgestattet war. Zu der gerührten Reaktionslösung wurde Yttrium-tris(2-N,N-dimethylaminoethoxid) (10 ml einer 0,053 M Lösung in Toluol) gegeben. Nach drei Stunden wurde Polymerisation durch Zugabe von 5%iger HCl (50 ml) abgebrochen. Natriumhydrogencarbonatlösung (5%ig, 100 ml) wurde zu der erhaltenen Emulsion gegeben. Das Gemisch wurde zu Hexanen gegeben. Das ausgefällte Polymere wurde abfiltriert und unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 3,1 g (80%). ¹H NMR (CDCl₃) delta 4,25 (t, N-CH₂O, J = 5 Hz), 4,1 (t, (CO₂CH₂)_n, J = 9 Hz), 3,65 (t, CH₂OH, J = 9 Hz), 2,7 (t, NCH₂, J = 5 Hz), 2,4 (s, Me₂N), 2,3 (t, (CH₂CO₂)_n, J = 9 Hz), 1,65 (m, (CH₂-C-CH₂)_n), 1,4 (m, (C-CH₂-C)_n). Bezogen auf die NMR-Ergebnisse zeigt die Endgruppenanalyse $M_n = 2176$, theoretisches $M_n = 2038$ bezogen auf die Polymerausbeute.

Das oben genannte Polymere (1,02 g) und Dichlormethan (10 ml) wurde in einen ofengetrockneten 100 ml RB-Kolben gegeben. Zu dieser gerührten Lösung wurden 0,5 g wasserfreies Natriumsulfat und 0,5 ml Dimethylsulfat hinzugegeben. Nach 1 1/2 Stunden wurde das Natriumsulfat abfiltriert und die erhaltene Lösung zu Hexanen zugesetzt. Das ausgefällte Polymere wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,7 g (70%); ¹H NMR (CDCl₃) delta: 3,4 (s, Me₂N+).

Beispiel 14

Polymerisation von epsilon-Caprolacton mit Yttrium-bis(2,2,6,6-tetramethylheptandionat)isopropoxid

epsilon-Caprolacton (5,32 g) und Toluol (40 ml) wurden zu einem 100 ml RB-Kolben gegeben, der mit einem Rührstab und Argoneinleitung versehen war. Yttrium-bis(2,2,6,6-tetramethylheptandionat)isopropoxid (8,0 ml einer 0,04 M Lösung in Toluol) wurde zu der gerührten Reaktionslösung gegeben. Nach sechs Stunden bei Raumtemperatur wurde die Reaktion mit 50 ml 50%iger HCl abgebrochen. Die organische Phase wurde abgetrennt und nochmals mit 5%iger HCl (2 × 50 ml), anschließend mit Wasser (3 × 50 ml) gewaschen und schließlich über Natriumcarbonat getrocknet. Die Lösung wurde filtriert und durch Rotationsverdampfung aufkonzentriert. Dann wurde sie zu 700 ml Hexanen gegeben. Das ausgefällte Polymere wurde abfiltriert und unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 5,1 g (97,7%). GPC-Analyse: $M_n = 27700$, $M_w = 32200$, $PD = 1,16$ (PS STD); $M_n = 24400$ $M_w = 31300$, $PD = 1,28$ (PMMA STD).

Beispiel 15

Polymerisation von epsilon-Caprolacton mit $Y(CH_2SiMe_3)_3 \cdot (THF)_2$

epsilon-Caprolacton (5,51 g) und 40 ml Toluol wurden in einen ofengetrockneten 100 ml RB-Kolben gegeben, der mit einem Rührstab und Argoneinleitung versehen war. Danach wurde zu der gerührten Lösung $Y(CH_2SiMe_3)_3 \cdot (THF)_2$ (1,0 ml einer 0,1 M Lösung in Toluol) gegeben. Innerhalb von 5 Sekunden trat ein sofortiger Anstieg der Viskosität und der Temperatur auf, wobei die Reaktionslösung dabei eine klare gelbe Farbe annahm. Nach 30 Minuten wurde die Reaktion mit 50 ml 5%iger HCl abgebrochen. Die abgetrennte organische Phase wurde nochmals mit 5%iger HCl (2x 50 ml) und anschließend mit Wasser (3x 50 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumcarbonat getrocknet und dann filtriert. Das Filtrat wurde aufkonzentriert und dann in 800 ml Hexan gegossen. Das ausgefällte Polymer wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet bei 45°C. Ausbeute: 4,75 g (86,2%). GPC-Analyse: $M_n = 37400$, $M_w = 87500$, $PD = 2,29$ (PS STD).

Beispiel 16

Polymerisation von epsilon-Caprolacton mit Samarium-triisopropoxid

epsilon-Caprolacton (5,40 g) und 40 ml Toluol wurden in einen 100 ml RB-Kolben gegeben, der mit einem Rührstab und einer Argoneinleitung versehen war. Nach innigem Vermischen wurde Samarium-triisopropoxid (1,0 ml einer 0,1 M Lösung in Toluol) hinzugegeben. Nach 30 Minuten bei Raumtemperatur wurde die Polymerisation durch 50 ml 5%ige HCl abgebrochen. Die abgetrennte organische Phase wurde zwei weitere Male mit 50 ml 5%iger HCl und dann mit Wasser (3x 50 ml) gewaschen. Die abgetrennte organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach der Filtration wurde das Polymer durch Fällung in Hexan isoliert, filtriert und unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 4,8 g (88,8%). Theoretisches $M_n = 18066$. GPC-Analyse: $M_n = 38400$, $M_w = 58900$, $PD = 1,53$ (PS STD); $M_n = 34600$, $M_w = 72500$, $PD = 2,10$ (PMMA STD); $M_n = 17500$, $M_w = 34800$, $PD = 1,96$ (Universal-Eichung).

Beispiel 17

Polymerisation von epsilon-Caprolacton mit Yttrium-(0-Vitamin D₃)₃

In einen ofengetrockneten 100 ml Kolben mit Rührstab und Argoneinleitung wurde Toluol (30 ml) und epsilon-Caprolacton (5,4 g) gegeben. Zu der gerührten Lösung wurde Yttrium-(0-Vitamin D₃)₃ (8,0 ml einer 0,05 M Lösung in Toluol) gegeben. Die Reaktion wurde nach 30 Minuten mit Wasser (50 ml) abgebrochen. Dieses Gemisch wurde dann in 800 ml Hexan gegeben. Das ausgefällte Polymer wurde abfiltriert und unter Vakuum bei 45°C getrocknet.

Ausbeute: 5,1 g (94,4%). GPC-Analyse: $M_n = 9030$, $M_w = 17800$, $PD = 1,98$ (PMMA STD). UV-Analyse (Endgruppe): Wellenlänge (max.) = 275 nm; berechnetes M_n aus der UV-Analyse = 5300; berechneter Grad der Polymerisation (DP) = 43 (theoretischer DP = 40.)

Beispiel 18

Herstellung von AB-Blockpolymeren von S- und R-Lactid (Verhältnis 1:1) mit Samarium-tris(2-N,N-dimethylaminoethoxid)

In einer Trockenbox wurden S-Lactid (5,02 g) und R-Lactid (5,31 g) in getrennten 100 ml Kolben eingewogen. Die Kolben waren mit einem Rührstab ausgestattet. In beide Kolben wurde Methylenchlorid (40 ml) gegeben. Nachdem sich die Lactide gelöst hatten, wurde Samarium-tris(2-N,N-dimethylaminoethoxid) (1,00 ml einer 0,105 M Lösung in Toluol) zu der gerührten S-Lactidlösung unter Argon gegeben. Nach 15 Minuten wurde die R-Lactidlösung zu der polymerisierten S-Lactidlösung gegeben. Nach weiteren 30 Minuten wurde die Polymerisation mit 5%iger HCl (50 ml) abgebrochen. Es wurde zusätzliches Methylenchlorid hinzugesetzt und die abgetrennte organische Phase nochmals mit 5%iger HCl gewaschen. Dann wurde Natriumhydrogencarbonat (5%ig, 2x 50 ml) zugegeben, zusammen mit Wasser. Die abgetrennte organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumcarbonat getrocknet. Nach der Filtration wurde das organische Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Polymer unter Vakuum getrocknet. Das getrocknete Polymer wurde mit Methanol (2x 500 ml) in einem Mischer gewaschen. Das abfiltrierte Polymer wurde unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 9,3 g (90,0%). GPC-Analyse: $M_n = 52100$, $M_w = 95400$, $PD = 1,832$ (PET STD).

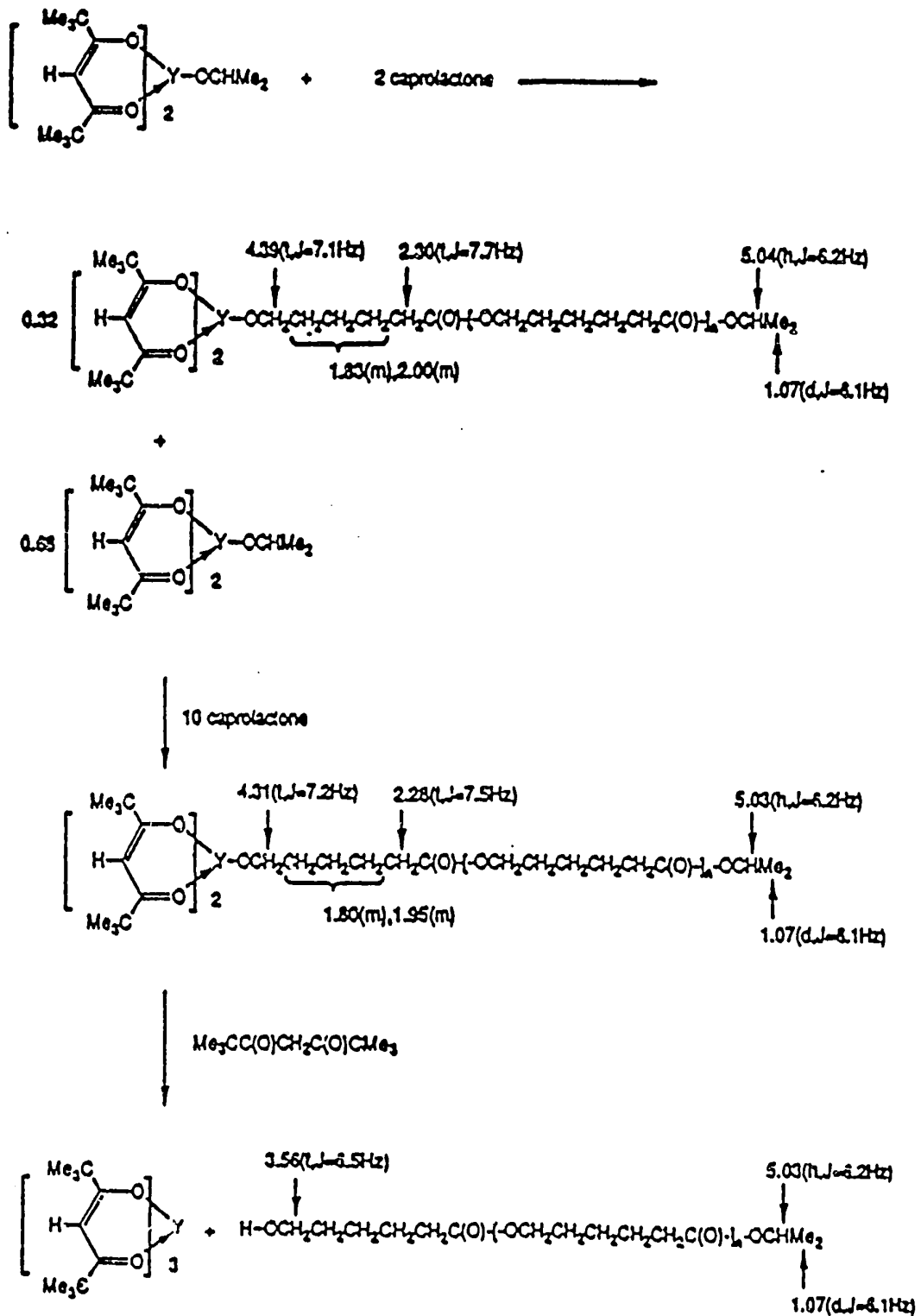
Beispiel 19

Nachweis der Lebend-Polymerisation durch ¹H NMR von Yttrium-bis(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dionat)isopropoxid und epsilon-Caprolacton

Alle NMR-Proben wurden in einem mit Stickstoff gefüllten Trockenbehälter hergestellt.

Zwei molare Äquivalente epsilon-Caprolacton (0,027 g) wurden zu einer Lösung von Yttrium-bis(2,2,6,6-tetramethylheptan-3,5-dionat)isopropoxid in C₆D₆ (2,00 ml; 0,060 M) gegeben.

Die ¹H NMR nach einer Stunde zeigte, daß 68% des Katalysators noch unregiert vorlag; der restliche Katalysator hatte mit dem gesamten epsilon-Caprolacton-Monomeren reagiert und ein lebendes Polymer gebildet. Zehn molare Äquivalente von zusätzlichem epsilon-Caprolacton (0,068 g) wurden zu 1,00 ml dieser Lösung gegeben, und das ¹H NMR-Spektrum wurde nach einer Stunde aufgezeichnet. Der gesamte Katalysator und alles epsilon-Caprolacton hatte zu lebendem Polymeren reagiert. Zwei der CH₂-Resonanzen der Monomereinheit am Y-Ende des Polymeren waren gut trennbare Triplets. Zwei der restlichen drei CH₂-Resonanzen konnten als Multiplets festgestellt werden (siehe Abbildung für die Peakfestlegung). Wenn die Polymerkette vom Y-Katalysator durch Zugabe von 2 molaren Äquivalenten 2,2,6,6-Tetramethylheptadion abgespalten wird, verschwinden die CH₂-Resonanzcharakteristika des lebenden Polymeren und eine CH₂-Resonanz für das freie Polymeren $HOCH_2-$ erscheint.



Beispiel 20

Herstellung von AB-Blockpolymeren von S- und R-Lactiden mit Yttrium-tris(2-N,N-dimethylaminoethoxid); Verhältnis S:R = 1:1
 In einem Trockenbehälter wurden S-Lactid (5,05 g) und R-Lactid (5,05 g) in getrennten ofentrockneten 100 ml RB-Kolben, die mit Rührstäben ausgerüstet waren, abgewogen. Zu beiden Kolben wurde unter Argon Methylenchlorid (30 ml) hinzugegeben. Nachdem sich die Lactide gelöst hatten, wurde zu der gerührten S-Lactidlösung Yttrium-tris(2-N,N-dimethylaminoethoxid) (0,5 ml einer 0,2 M Lösung in Toluol) gegeben. Nach 20 Minuten wurde die R-Lactid/Methylenchloridlösung zu der polymerisierten S-Lactidlösung gegeben. Die Polymerisation wurde zusätzlich 1 1/2 Stunden fortgesetzt und dann mit 50 ml 5%iger HCl abgebrochen. Zu der erhaltenen Emulsion wurde weiteres Methylenchlorid gegeben, und dann wurde das Ganze mit 5%igem Natriumhydrogencarbonat leicht basisch gemacht. Die organische Phase wurde abgetrennt und über wasserfreiem

Natriumsulfat getrocknet. Das Polymere wurde in Hexanen ausgefällt, anschließend filtriert und unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 9,9g. Das Polymere wurde in einen Mischer gebracht und mit Methanol (2× 500ml) gewaschen. Das erhaltene Polymere wurde abfiltriert und unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 9,8g (97%). GPC-Analyse: Mn = 76100, Mw = 218000, PD = 2,88 (PET STD). DSC-Analyse: Tm = 217,4°C. Der hohe Schmelzpunkt zeigt das Vorhandensein des Stereokomplexes.

Beispiel 21

Polymerisation von R-Lactid mit Yttrium-tris(methyl-S-Lactat)

In einem Trockenbehälter wurde R-Lactid (5,05g) in einem 100ml RB-Kolben, der mit einem Rührstab ausgestattet war, abgewogen. Dann wurde Methylenchlorid (40ml) hinzugegeben. Zu der unter Stickstoff gerührten Lösung wurde Yttrium-tris(methyl-S-lactat) (1,0ml einer 0,1M Lösung in Methylenchlorid) gegeben. Nach 2½ Stunden wurde die Polymerisation mit 50ml 5%iger HCl beendet. Es wurde zusätzlich Methylenchlorid hinzugegeben und die abgetrennte organische Phase nochmals mit 5%iger HCl (2× 50ml), dann mit Natriumhydrogencarbonat (5%ig, 50ml) und schließlich mit Wasser (3× 50ml) gewaschen. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wurde die filtrierte organische Lösung über Rotationsverdampfung aufkonzentriert. Das Polymere wurde in Hexanen ausgefällt und filtriert und dann unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 4,65g (92%). GPC-Analyse: Mn = 85000, Mw = 98800, PD = 1,19 (PET STD).

Beispiel 22

Polymerisation von S-Lactid mit Dysprosium-tris(2-N,N-dimethylaminoethoxid)

In einem Trockenbehälter wurde S-Lactid (7,60g) in einem 100ml RB-Kolben, der mit einem Rührstab ausgestattet war, abgewogen. Dann wurde Methylenchlorid (40ml) hinzugegeben. Zu der gerührten Lösung wurde unter Argon Dysprosium-tris(2-N,N-dimethylaminoethoxid) (1,0ml einer 0,1M Lösung in Toluol) hinzugegeben. Nach etwa 21 Stunden wurde die Polymerisation mit 50ml 5%iger HCl abgebrochen. Dann wurde weiteres Methylen hinzugegeben und die organische Phase abgetrennt und nochmals mit 5%iger HCl (2× 50ml), dann mit 50ml 5%igem Natriumhydrogencarbonat und schließlich mit Wasser (3× 50ml) gewaschen. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat und Abfiltrieren der organischen Phase wurde diese durch Rotationsverdampfung aufkonzentriert. Das Polymere wurde in Hexanen ausgefällt und unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 5,15g (67,7%). GPC-Analyse: Mn = 70700, Mw = 82900, PD = 1,17 (PET STD).

Beispiel 23

Herstellung von ABC-Blockpolymeren von S-, SR- und R-Lactiden

In einem Trockenbehälter wurden S-Lactid (3,37g), SR-Lactid (3,30g) und R-Lactid (3,30g) in getrennten, ofengetrockneten 100ml RB-Kolben, die mit Rührstäben ausgestattet waren, abgewogen. Zu jedem Kolben wurde Methylenchlorid (20ml) gegeben. Nachdem sich die Lactide gelöst hatten, wurde unter Argon Yttrium-tris(2-N,N-dimethylaminoethoxid) (0,5ml einer 0,2M Lösung in Toluol) zu der gerührten S-Lactidlösung bei Raumtemperatur gegeben. Nach 15 Minuten wurde die SR-Lactidlösung zu dem polymerisierten Lactid gegeben. Nach weiteren 15 Minuten wurde die R-Lactidlösung zu den polymerisierten S- und SR-Lactiden gegeben. Nach dreißig Minuten wurde die Polymerisation mit 50ml 5%iger HCl beendet. Es wurde zusätzliches Methylenchlorid hinzugesetzt. Nach dem Waschen mit 5%iger HCl wurden mit 50ml 5%iger Natriumhydrogencarbonatlösung und 200ml Wasser gewaschen. Die abgetrennte organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach der Filtration wurde die Lösung bei vermindertem Druck aufkonzentriert. Das Polymere wurde in Hexanen ausgefällt, filtriert und unter Vakuum bei 50°C getrocknet. Das erhaltene Polymere wurde mit Methanol (2× 500ml) in einem Mischer gewaschen. Nach der Filtration wurde das Polymere unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 10,05g. GPC-Analyse: Mn = 100000, Mw = 149000, PD = 1,49 (PET STD). Tm = 211,5°C, was auf das Vorhandensein des Stereokomplexes hindeutet.

Beispiel 24

Polymerisation von epsilon-Caprolacton mit Yttrium-tris(2-phenylthioethoxid)

epsilon-Caprolacton (5,39g) und Toluol (40ml) wurden in einen ofengetrockneten 100ml Kolben gegeben, der mit Rührstab und Stickstoffzuführung versehen war. Zu der gerührten Lösung wurde bei Zimmertemperatur Yttrium-tris(2-phenylthioethoxid) (3ml einer 0,037M Lösung in Toluol) gegeben. Die Polymerisation wurde mit 50ml 5%iger HCl unterbrochen. Dann wurde zusätzliches Toluol hinzugegeben und die abgetrennte organische Phase mit 5%iger HCl (2× 50ml), dann mit 5%igem Natriumhydrogencarbonat (50ml) und schließlich mit Wasser (3× 50ml) gewaschen. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat und Filtration wurde die organische Phase bei vermindertem Druck aufkonzentriert. Das Polymere wurde in Hexanen ausgefällt, filtriert und unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 5,1g. GPC-Analyse: Mn = 36400, Mw = 54600, PD = 1,50 (PMMA STD); Mn = 38100, Mw = 48000, PD = 1,26 (PS STD); Mn = 14900, Mw = 24900, PD = 1,67 (Universal-Eichung).

Beispiel 25

Polymerisation von S-Lactid mit Yttrium-tris(1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilylamid)

S-Lactid wurde in einem ofengetrockneten 100ml RB-Kolben, der mit einem Rührstab ausgestattet war, in einem Trockenbehälter abgewogen. Dann wurde Methylenchlorid (40ml) hinzugegeben. Zu der gerührten Lösung wurde unter Argon bei Raumtemperatur Yttrium-tris(1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilylamid) (10ml einer 0,02M Lösung in Toluol) gegeben. Nach 1½ Stunden wurde die Polymerisation mit 50ml 5%iger HCl unterbrochen. Natriumhydrogencarbonat (5%ig, 50ml) wurde hinzugegeben und die erhaltene Mischung zu Hexanen gegeben. Das ausgefällte Polymere wurde filtriert und unter Vakuum bei 45°C getrocknet. Ausbeute: 3,8g (80,8%). GPC-Analyse: Mn = 59900, Mw = 187000, PD = 3,15 (PET STD).

Beispiel 26

Polymerisation von delta-Valerolacton mit Yttrium-triisopropoxid

In einen ofengetrockneten 100ml Kolben, der mit einem Rührstab und mit Stickstoffeinleitung ausgestattet war, wurde delta-Valerolacton (8,17g) und Toluol (40ml) gegeben. Yttriumtriisopropoxid (0,25ml einer 0,5M Lösung in Toluol) wurde zu der gerührten Lösung gegeben. Nach drei Stunden wurde die Reaktion mit 50ml 5%iger HCl abgebrochen. Es wurde zusätzliches

Toluen hinzugegeben und die abgetrennte organische Phase nochmals mit 5%iger HCl (2 × 50 ml), dann mit Wasser (3 × 50 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumcarbonat getrocknet, anschließend filtriert und das Toluen bei vermindertem Druck entfernt. Hexane wurden zu der erhaltenen viskosen Lösung gegeben, in der das Polymere ausgefällt wurde. Das erhaltene Polymere wurde unter Vakuum getrocknet. GPC-Analyse: Mn = 25600, Mw = 35200, PD = 1,37 (PMMA STD).

Beispiel 27

Polymerisation von Glycolid mit Yttrium-triisopropoxid

Glycolid (5,1 g) wurde in einem ofengetrockneten 100 ml Kolben, der mit einem Rührstab und Stickstoffeinleitung ausgestattet war, eingewogen. Über eine Spritze wurde N,N-Dimethylformamid (40 ml) zugegeben. Das erhaltene Gemisch wurde solange gerührt, bis sich das Glycolid gelöst hatte. Zu der erhaltenen Lösung wurde bei Raumtemperatur Yttrium-triisopropoxid (0,5 ml) einer 0,2-M-Lösung in Toluol gegeben. Nach einer Stunde bildete sich ein weißer Niederschlag. Die Polymerisation wurde für etwa 16 Stunden fortgesetzt und die Reaktionsmischung im Anschluß daran in 500 ml Methanol gegossen. Das Polymere wurde abfiltriert und unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 3,0 g (58,8%). GPC-Analyse: Mn = 5330, Mw = 12700, PD = 2,28 (PET STD).

Beispiel 28

Polymerisation von epsilon-Caprolacton mit Yttrium-tris-(4-hydroxymethylbenzyloxid)

Eine Lösung von epsilon-Caprolacton (2,04 g in 20 ml Toluol) wurde in einen 100 ml ofengetrockneten Kolben in einem Trockengefäß gegeben. Die 5 ml der Katalysatorsuspension (siehe Beispiel 33) wurden über eine Injektionsspritze zugegeben. Nach 30 Minuten wurde die Reaktion durch Zugabe von 50 ml 5%iger HCl abgebrochen. Die Lösung wurde mit 3 × 50 ml 5%iger wäßriger HCl und 3 × 50 ml Wasser gewaschen. Die erhaltene organische Phase wurde über Natriumcarbonat getrocknet. Das Natriumcarbonat wurde durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Polymere wurde unter Vakuum über Nacht getrocknet, wobei man 2,07 g (101%) des Produktes erhielt. ¹H NMR-Analyse der Polymerendgruppen (C₆D₆, 300 MHz) zeigte eine einzelne Hauptresonanz für die -C(O)OCH₂-p-C₆H₄-CH₂OC(O)-Gruppen, abgeleitet aus der 1,4-Benzendimethanol-Initiatorgruppe bei 5,105 ppm (Singulett, relative Fläche 1,0) und eine Pseudoquartettresonanz für die -CH₂CH₂OH-Endgruppe bei 3,615, 3,637, 3,655 und 3,676 ppm (Dublett von Triplets, relative Fläche 1,2). Die Tatsache, daß es nur eine einzige Hauptresonanz gibt, zeigt, daß es eine Polymerkette gibt, die an beide Enden des Initiatormoleküls angefügt ist.

Dies stellt klar, daß ein auf Hydroxy endendes Polymeres, worin das Hydroxy-Ende aus einer Z-Gruppe herrührt, durch dieses Polymerisationsverfahren nicht direkt hergestellt werden kann, da „freie“ Hydroxygruppen in den Yttrium- oder Seltenerdmetall-Initiatoren selbst aktive Polymerisationsstellen werden.

Beispiel 29

Herstellung von Yttrium-tris(2-phenylthioethoxid)

Eine Lösung von 2-Phenylthioethanol (0,669 g, 4,34 mMol) in 4 ml Toluol wurde tropfenweise zu einer gerührten Lösung von Yttrium-tris(1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilylamid) (0,824 g – 1,45 mMol) in 20 ml Toluol in einem Rundkolben gegeben. Das Gemisch wurde 3 Stunden gerührt, wonach das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wobei ein Öl anfiel. Die ¹H NMR in C₆D₆ zeigte ein komplexes Spektrum. Die Felder des aromatischen Bereiches und des aliphatischen Bereiches befinden sich in korrektem Verhältnis zur gewünschten Zusammensetzung.

Beispiel 30

Herstellung von Yttrium-tris(1-methoxycarbonyloethoxid)

In einen 100-ml-RB-Kolben, der eine gerührte Lösung von 1,485 g (2,60 mMol) von Yttrium-tris(1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilylamid) in 22 ml Pentan enthielt, wurde unter Stickstoff langsam eine Suspension von S-Methylactat (0,814 g, 7,81 mMol) in 10 ml Pentan gegeben. Während der Zugabe bildete sich ein Niederschlag und eine leicht exotherme Reaktion war feststellbar. Nach fünfminütigem Rühren wurden 20 ml THF hinzugegeben, und das gesamte Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde mit 25 ml THF extrahiert. Die THF-Lösung wurde filtriert und soviel Pentan zugegeben (etwa 10 ml), daß sich eine Trübung bildete. Das Gemisch wurde auf -40°C abgekühlt und die erhaltenen Kristalle durch Vakuumfiltration isoliert, woran sich eine Vakuumtrocknung anschloß. Die 0,50 g (48%) feste Produkt wiesen ein komplexes Porton NMR-Spektrum auf und absorbierten im IR (Nujolmull) bei 1746(m), 1690(vs) und 1592(w) cm⁻¹.

Beispiel 31

Herstellung von Samarium-tris(2-N,N-dimethylaminoethoxid)

Nach einer Verfahrensweise ähnlich wie im Beispiel 34 erhielt man die Titelverbindung als einen weißen Feststoff, Schmelzpunkt 98–98,5°C.

Elementaranalyse für C₁₂H₃₀N₃Sm:

berechnet: C 34,75; H 7,29%; N 10,13%; Sm 36,26%.

gefunden: C 32,92%; 33,23%; 33,60; H 6,98%; 7,10%;
7,03%; N 9,65%; 7,77%; Sm 36,9%, 37,0%.

Beispiel 32

Herstellung von Dysprosium-tris(2-N,N-dimethylaminoethoxid)

Nach einer Verfahrensweise ähnlich wie im Beispiel 34 erhielt man die Titelverbindung als ein braunes Öl. Dies wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Beispiel 33

Herstellung von Yttrium-tris(4-hydroxymethylbenzoyloxid)

Zu einer gerührten Lösung von 1,4-Benzendimethanol (0,276 g; 2,00 mMol) in 6 ml THF in einem 100-ml-RB-Kolben wurde tropfenweise eine Lösung von 0,247 g (0,50 mMol) $Y(CH_2SiMe_3)_3 \cdot (THF)_2$ in 2 ml THF gegeben. Es trat unmittelbar ein Niederschlag auf, wodurch sich ein trübes weißes Gemisch ergab. Die Suspension wurde mit THF auf ein Gesamtvolumen von 10 ml verdünnt und als Polymerisationskatalysator eingesetzt.

Beispiel 34

Herstellung von Yttrium-tris(2-N,N-dimethylaminoethoxid)

Yttrium-trisopropoxid (2,5 g) wurde in einem Gemisch von 10 ml Toluol und 20 ml N,N-Dimethylaminoethanol in einem 125-ml-Erlenmeyerkolben gelöst und 10 Minuten am Rückfluß erhitzt. Die heiße Lösung wurde filtriert und die Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei ein Öl anfiel. Das Öl wurde wieder in Toluol gelöst und das Lösungsmittel im Vakuum zwei weitere Male abgestrippt. Dann wurde das Öl in 10 ml Pentan gelöst und filtriert.

Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, und man erhielt einen weißen kristallinen Feststoff, 3,10 g (82%). Die IR in Nujolmull zeigte keinen Beweis für freien N,N-Dimethylaminoethanol. 1H NMR (C_6D_6 , 300 MHz): 2,0–3,0 (m, 8 H, CH_2NMe_2), 4,23 (s, 2 H, $-OCH_2-$).

Elementaranalyse für $C_{12}H_{30}N_3O_3Y$

berechnet: C 40,80%; H 8,56%; N 11,9%; Y 25,2%
 gefunden: C 39,50%; 39,55%; H 8,26%; 8,37%; N 11,4%; Y 26,6%; 26,4%.

Beispiel 38

Herstellung von $Ba_2Y(OCH_2CH_2OCH_2CH_3)_7$

5,16 g metallisches Barium wurden zu 75 ml $HOCH_2CH_2OCH_2CH_3$ gegeben und solange gerührt, bis die Wasserstoffentwicklung abgeschlossen war. Dann wurde zu der Lösung Yttrium-trisopropoxid (5,00 g) in 20 ml Toluol gegeben und 5 Minuten in der Schutzkammer am Rückfluß erhitzt. Das Gemisch wurde anschließend in einen Schlenk-Kolben filtriert und unter Verwendung eines Wasserbades von Zimmertemperatur nach Schlenckreihe abgestrippt. Das rohe Produkt wurde dann in den Trockenbehälter eingebracht und in Toluol wieder gelöst. Es wurde dann in der Schlencklinie bis zur Trockne abgestrippt. Das Auflösen und Abstreifen wurde zwei weitere Male wiederholt. Bei den beiden letzten Stripp-Arbeitsgängen wurde ein Warmwasserbad verwendet. Das rohe Produkt wurde im Anschluß daran in Pentan gelöst, in einen RB-Kolben filtriert und im Hochvakuum vom Lösungsmittel abgestrippt. Der Feststoff wurde pulverisiert und weiter im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 18,10 g (98%).

Elementaranalyse für $Ba_2Y(OCH_2CH_2OCH_2CH_3)_7$

berechnet: Y 9,00%; Ba 27,82%; C 34,06%; H 6,43%;
 gefunden: Y 9,58%; Ba 27,40%; C 33,64%; H 6,36%;
 Y 9,51%; Ba 27,30%; C 33,46%; H 6,64%.

Beispiel 39

Herstellung von $Ba_2Y(OCH_2CH_2N(CH_3)_2)_7$

1,37 g metallisches Barium wurde zu 20 ml $HOCH_2CH_2N(CH_3)_2$ gegeben und gerührt, bis die Wasserstoffentwicklung beendet war. Zu dem Reaktionsgemisch wurde Yttrium-trisopropoxid in 10 ml Toluol gegeben und das Ganze 5 Minuten in der Trockenbox am Rückfluß erhitzt. Nach der zugemessenen Zeit wurde das Gemisch in einen Schlenk-Kolben filtriert und in der Schlencklinie abgestrippt unter Verwendung eines Wasserbades von Raumtemperatur. Das rohe Produkt wurde im Inneren des Trockenbehälters wieder in Toluol aufgelöst und dann das Lösungsmittel in der Schlencklinie entfernt. Die Auflösungs- und Abstrip-Arbeitsvorgänge wurden zwei weitere Male durchgeführt. Nach dem zweiten Toluolstrippen schäumte die Probe zu einem weißen Feststoff auf, der relativ trocken war. Die versuchte Umkristallisation aus Pentan schlug fehl. Das rohe Produkt wurde daraufhin in Pentan gelöst, in einen RB-Kolben filtriert und im Hochvakuum vom Lösungsmittel abgestrippt. Der erhaltene Feststoff wurde dann pulverisiert und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 4,60 g (94%).

Elementaranalyse für $Ba_2Y(OCH_2CH_2N(CH_3)_2)_7$

berechnet: Y 9,07%; Ba 28,01%; C 34,20%; H 7,20%; N 10,00%
 gefunden: Y 9,27%; Ba 28,20%; C 33,55%; H 7,08%; N 9,58%;
 Y 9,27%; Ba 28,00%; C 33,55%; H 7,21%; N 9,55%.

Beispiel 40

Polymerisation von R-Lactid mit Samarium-tris(2-N,N-dimethylaminoethoxid)

R-Lactid (5,09 g) wurde in einen ofengeetrockneten 100-ml-RB-Kolben in einer Trockenbox eingewogen. Über eine Injektionspritze wurde Methylchlorid (40 ml) hinzugegeben. Zu der gerührten Lösung wurde unter Stickstoff Samarium-tris(2-N,N-dimethylaminoethoxid) (0,5 ml einer 0,2-M-Lösung in Toluol) gegeben. Nach einer Stunde wurde die Polymerisation mit 50 ml 5%iger HCl beendet.

Nachdem zusätzliches Methylchlorid zugegeben worden war, wurde die abgetrennte organische Phase nochmals mit 5%iger HCl (2 × 50 ml), dann mit 5%igem Natriumhydrogencarbonat (1 × 50 ml) und schließlich mit Wasser (3 × 50 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach der Filtration wurde die organische Lösung bei vermindertem Druck aufkonzentriert und das Polymere in Hexanen ausgefällt, das dann abfiltriert und unter Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 4,85 g (95,4%). GPC-Analyse $M_n = 77900$, $M_w = 98800$, $PD = 1,27$ (PET STD).

Beispiel 41

Polymerisation von S-Lactid mit $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$

In einem Trockenbehälter (Trockenbox) wurde S-Lactid (5,28 g) in einen 100-ml-RB-Kolben, der mit einem Rührstab ausgestattet war, eingewogen. Es wurden 40 ml Methylenchlorid hinzugegeben. Zu der gerührten Lösung wurde unter Argon $Y(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ (1,0 ml einer 0,1 M Lösung in Toluol) gegeben. Nach 30 Minuten wurde die Reaktion mit 50 ml 5%iger HCl abgebrochen. Nachdem weiteres Methylenchlorid zugegeben worden war, wurde die abgetrennte organische Phase nochmals mit 5%iger HCl (2 × 50 ml), anschließend mit Natriumhydrogencarbonat (5%ig; 50 ml) und schließlich mit Wasser (3 × 50 ml) gewaschen. Die abgetrennte organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, dann filtriert und über Rotationsverdampfung aufkonzentriert. Das Polymere wurde in Hexanen ausgefällt, anschließend filtriert und unter Vakuum bei 45°C getrocknet. Ausbeute: 4,6 g (87,1%). GPC-Analyse: $M_n = 151\,000$, $M_w = 193\,000$, $PD = 1,28$ (PET STD).

Beispiel 42

Polymerisation von epsilon-Caprolacton mit $Ba_2Y(OCH_2CH_2NMe)_7$

Toluol (40 ml) und epsilon-Caprolacton (10,8 g) wurden in einen ofengetrockneten 100-ml-Kolben gegeben, der mit einem Rührstab und Stickstoffeinleitung versehen war. Zu der gerührten Lösung wurde bei Raumtemperatur $Ba_2Y(OCH_2CH_2NMe)_7$ (0,5 ml einer 0,2-M-Lösung in Toluol) hinzugesetzt. Nach 3 Stunden wurde die Polymerisation mit 5%iger HCl (50 ml) abgebrochen. Die organische Phase wurde abgetrennt und nochmal mit 5%iger HCl (2 × 50 ml) und dann mit Wasser (3 × 50 ml) gewaschen. Die erhaltene organische Phase wurde über wasserfreiem Natriumcarbonat getrocknet. Nach der Filtration wurde das Filtrat bei vermindertem Druck aufkonzentriert. Das erhaltene Polymere wurde unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 10,8 g (100%). GPC-Analyse: $M_n = 10\,300$, $M_w = 33\,400$, $PD = 3,21$ (PMMA STD).

Beispiel 43

Polymerisation von epsilon-Caprolacton mit $BaY(OCH_2CH_2OEt)_7$

In einen ofengetrockneten 100-ml-Kolben, ausgestattet mit Rührstab und Stickstoffeinleitung, wurden Toluol (40 ml) und epsilon-Caprolacton (7,49 g) gegeben. Zu der gerührten Lösung wurde $Ba_2Y(OCH_2CH_2OEt)_7$ (0,5 ml einer 0,2-M-Lösung in Toluol) hinzugesetzt. Nach 1 Minute wurde die Polymerisation mit 5%iger HCl (50 ml) abgebrochen. Es wurde zusätzliches Toluol zugegeben und die abgetrennte organische Phase nochmal mit 5%iger HCl (2 × 50 ml) und anschließend mit Wasser (3 × 50 ml) gewaschen. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumcarbonat und Filtration wurde das Filtrat durch Rotationsverdampfung aufkonzentriert und das erhaltene Polymere unter Vakuum getrocknet. Ausbeute: 7,30 g (98%).

Beispiel 44

Kontinuierliche Polymerisation von epsilon-Caprolacton mit Samarium-triisopropoxid

epsilon-Caprolacton (53,7 g) und Toluol (400 ml) wurden in einen ofengetrockneten 500-ml-Rundkolben gegeben, der mit einer Stickstoffeinleitung versehen war sowie mit einer Injektions-spritzennadel, die bis zum Boden des Kolbens reichte. Die Injektions-spritzennadel war an ein Teflonrohr (oder -schlauch) von 6,4 mm Innendurchmesser angeschlossen, der wiederum mit einer Schlauchpumpe verbunden war. Von der Pumpe floß die Monomerlösung (6 ml/min) zu einem 3-Wege-Teflon-Verbindungsstück (6,4 mm Durchmesser), das auch als „T“-Mischer bezeichnet wurde, von denen eine der drei Abzweigungen an eine Kautschuk-Membran angepaßt war, durch die Samarium-triisopropoxid (0,2-M-Lösung in Toluol) über eine Spritzenpumpe mit einer Rate von 0,26 ml/min zudosiert wurde. Der „T“-Mischer war mit dem Boden einer mit betätigtem Rührer versehenen Reservekammer (Fassungsvermögen etwa 30 ml) über annähernd etwa 61 cm Teflonschlauch verbunden. Das Polymere wurde aus der dicken Lösung isoliert, die die Vorratskammer über die Fällung in feuchten Hexanen verließ. Als die Monomerzufuhr beendet war, waren 19 ml Samarium-triisopropoxid verbraucht worden. Nach dem Abfiltrieren und dem Trocknen unter Vakuum erhielt man 45,4 g (84,5% Ausbeute) des weißen Polymeren mit einer inneren Viskosität von 0,38 (1 g/100 ml Benzen bei 30°C).

Mit diesem Beispiel wurde der Einsatz eines kombinierten Schlauch- (die verschiedenen Teflonschläuche) und Einzelstufen-Tankreaktors (Vorratskammer) mit kontinuierlicher Rührvorrichtung in einem kontinuierlichen Reaktionssystem erläutert.

Beispiel 45

Kontinuierliche Polymerisation von S-Lactid mit Samarium-tris(2-N,N-dimethylaminoethoxid)

S-Lactid (100,1 g) und Methylenchlorid (400 ml) wurden in einen ofengetrockneten 500-ml-Kolben gegeben, der mit einer Stickstoffzuführung versehen war. Nachdem sich das S-Lactid gelöst hatte, wurde eine bis auf den Boden des Kolbens reichende Spritzennadel angebracht. Die Spritzennadel war wiederum über eine Schlauchpumpe mit einem 6,4-mm-(Innendurchmesser) Teflonschlauch verbunden. Von der Schlauchpumpe floß die S-Lactidlösung (6 ml/min) zu einem 3-Wege-Teflon-Verbindungsstück („T“-Mischer). Eines der Enden des „T“-Mischers war mit einer Kautschukmembran ausgestattet, durch die Samarium-tris-(2-N,N-dimethylaminoethoxid) (0,2-M-Lösung in Toluol) mit einer Rate von 0,26 ml/min zudosiert wurde. Der „T“-Mischer war an zwei gerührte Vorratskammern (etwa 60 ml Fassungsvermögen) in Reihe über etwa 61 cm Teflonschlauch von 6,4 mm angeschlossen. Die austretende Polymerlösung wurde in einen gerührten Tank geleitet, der feuchte Hexane enthielt, wo das Polymere ausgefällt wurde. Nach dem Filtrieren und dem Trocknen unter Vakuum über Nacht wurden 83,7 g (83,6% Ausbeute) erhalten, die eine innere Viskosität von 0,41 (1 g/100 ml Chloroform bei 30°C) aufwiesen.

Mit diesem Beispiel wurde der Einsatz von kombiniertem Schlauch- (die Teflonschläuche) und zweistufigem Tankreaktor (Vorratsbehälter) mit kontinuierlichem Rühren in einem kontinuierlichen Reaktionssystem erläutert.

Obgleich bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung hier erläutert und beschrieben wurden, ist hiermit nicht beabsichtigt, die Erfindung auf die hier beschriebenen genauen Formen einzuschränken. Weiterhin liegen Veränderungen und Modifikationen im Schutzbereich der Erfindung und der nachfolgenden Patentansprüche vor.