(19)



SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 953853 A7**

(12) **JjulkiseksI tullut patenttihakemus**
Patentansökan som blivit offentlig
Patent application made available to the public

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 953853

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

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

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

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

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

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **16.02.1993 PCT/US1993/001381**

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

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

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Tähden muotoisia hydroksihappopolymeerejä
Stjärnformade hydroxisyrapolymer

Tähden muotoisia hydroksihappopolymeerejä

Keksinnön tausta

1. Keksinnön ala

Keksintö koskee tähden muotoisia polymeereja, joissa on useita poly(hydroksihappo)oksia eli haaroja kiinnittyneenä keskellä olevaan polyfunktionaaliseen yhdisteeseen haarakohdissa, jotka alunperin olivat useita hydroksyyli- tai aminoryhmiä. Tarkemmin sanoen muttei millään tapaa rajoittaen keksintö koskee tähden muotoisia polymeerejä, joissa on keskellä oleva sokeri- tai sokerinsukuinen jäännös ja peräkkäisiä amorfisia polymeerilohkoja, joita seuraavat puolikiteiset homopolymeerilohkot polylaktidista, polyglykolidista, polykaprolaktonista tai vastaavasta.

2. Läheisen tekniikan kuvaus

Saotome ja Kodatra artikkelissa "Polymerization of delta-Valerolactone and Preparation of a Thermostable Derivative from Polyester", Macromol. Chem., 82 s. 41 - 52 (1964), esittävät delta-valerolaktonin polymeroinnin käyttäen initiaattoreita, joiden molekyylissä on aktiivisia vetyjä, esimerkiksi etyleeniglykoli tai etanoliamiini. Näillä initiaattoreilla valmistetuissa polymeereissä on hydroksyyliryhmiä polymeeriketjun kummassakin päässä.

Zhu et al. artikkelissa "Preparation, Characterization and Properties of Polylactide (PLA) - Poly(ethylene Glycol) (PEG) Copolymers: A Potential Drug Carrier", Journal of Applied Polymer Science, vol. 39, s. 1 - 9 (1990) esittävät oligomeerisen ja polymeerisen, hydroksyylipääteryhmän omaavan polyeteenin käytön laktidin polymeroinnissa.

Zhu et al. artikkelissa "Super Microcapsules (SMC). I. Preparation and Characterization of Star Polyethylene Oxide (PEO)-Polylacitide (PLA) Copolymers", Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, vol. 27 s. 2151 - 2159 (1989) esittävät laktidin polymeroinnin 3-haa-

raisesta ja 4-haaraisesta hydrofiilisesta poly(eteenioksidista), jossa on hydroksyylipäätteiset haarat.

Keksinnön yhteenveto

Keksintö koskee tähden muotoisia polymeerejä, jotka käsittävät sellaisesta polyfunktionalisesta yhdisteestä johdetun keskusjäännöksen, jossa on 5 - 100 hiiliatomia ja alunperin vähintään 5 amino- tai hydroksyyliryhmää, ja useita polymeerioksia tai haaroja, joiden lukukeskimääräinen molekyylipaino on 1 000 - 100 000, kiinnittyneenä amino- tai hydroksyyliryhmähaarakohtiin polymeerihaarojen ollessa muodostuneet polylaktidista, polyglykolidista, polyglykolidista, polykaprolaktonista tai niiden yhdistelmästä. Keksinnön eräässä erityisessä toteutuksessa tähden muotoisen polymeerin polyhydroksihappo-oksat tai -haarat käsittävät peräkkäisjärjestyksessä olevia lohkoja amorfisesta polylaktidista (kopolymeeri) kiinnittyneenä keskellä olevaan sokeri- tai inositolijäännökseen, mitä seuraa puolikiteinen lohko oleellisesti puhtaasta poly(L-laktidista) tai poly(D-laktidista) (homopolymeeri) amorfiseen lohkoon liittyneenä. Tällä tavoin saadun polymeerin sulamispistettä voidaan alentaa ja siten parantaa hyväksyttävää lämpötila-aluetta valmistustarkoituksissa samalla säilyttäen fysikaaliset ominaisuudet, jotka liittyvät merkittävän kiteisyyden mukanaoloon.

Edullisten toteutusten kuvaus

Keksintö koskee tähden muotoisia polymeerejä, joissa laktidi on polymeroitu polyfunktionaaliseen hydroksyyli- tai aminoryhmän sisältävään yhdisteeseen. Polyfunktionaalinen yhdiste sisältää yleensä vähintään 5 hydroksyyli- tai aminoryhmää ja 5 - 100 hiiliatomia. Vaikka voidaankin käyttää sokereita, kuten monosakkaridi- tai disakkaridiheksooseja tai -pentooseja, on edullista käyttää polyfunktionaalista yhdistettä, jossa kaikilla funktionaalisilla ryhmillä on oleellisesti sama reaktiivisuus, ts. kaikki joko primaarisia tai kaikki sekundaarisia. Erityisen edul-

linen polyfunktionaalinen yhdiste on siten 1,2,3,4,5,6-heksahydrosyklohekseeni.

Tähden muotoisen polymeerin haarat (ts. polymeerioksat) muodostavat riippuvat polylaktidiryhmät voivat olla kopolymeerejä L-laktidista ja D-laktidista tai homopolymeerejä yli 98 %:sta L-laktidia tai yli 98 %:sta D-laktidia. Kopolymeerit, joissa on 10 - 90 % L-laktidia ja 90 -10 % D-laktidia ja edullisesti 15 - 85 % L-laktidia ja 85 - 15 % D-laktidia, antavat amorfisia polymeerilohkoja. Homopolymeerit, jotka sisältävät vain joko yli 98-%:isesti L-laktidia tai yli 98-%:isesti D-laktidia, antavat polymeerilohkoja, joiden kiteisyys on noin 37 %. Nämä puolikiteiset polylaktidihomopolymeerit sulavat yleensä yli 173 °C:ssa ja laktidi alkaa hajota termisesti noin 180 °C:ssa. Tästä syytä on edullista muodostaa osa haaroista amorfisesta polylaktidista ja osa haaroista puolikiteisestä polylaktidista. Tämä laskee sulamispistettä 10 - 20 °C riippuen puolikiteisten lohkojen kiteisyydestä säilyttäen silti puolikiteisen homopolylaktidin ylivertaiset fysikaaliset ominaisuudet. Vaikka joko amorfinen tai puolikiteinen lohko voi muodostaa sisemmän haaralohkon ja toisentyyppinen lohko ulomman haaralohkon, on edullista, että polyfunktionaalisen yhdisteen vieressä olevat sisemmät haaralohkot ovat amorfisia ja ulommat haaralohkot puolikiteisiä. Yksittäisten sisähaaralohkojen molekyylipaino on yleensä 1 000 - 50 000 ja ulompien haaralohkojen molekyylipaino 1 000 - 50 000. Yksittäisten haarojen kokonaismolekyylipaino on yleensä 2 000 - 100 000.

Voidaan käyttää polykaprolaktonia tai polyglykolidia yksinään tai kopolymeeriä L,D tai molempiaa laktoneita haarojen tai edullisesti sisempien haaralohkojen muodostamiseen.

Polymerointi voi tapahtua joko bulkissa tai liuoksessa. Edullisia liuottimia ovat tolueeni ja ksyleenit korkean lämpötilan reaktioihin ja metyleenikloridi tai

kloroformit matalan lämpötilan reaktioihin. Sopivat reaktiolämpötilat liuospolymerointia varten ovat alueella -100 - 300 °C edullisen alueen ollessa 120 - 170 °C. Mitä tahansa katalyyttiä laktidi-, glykolidi- tai kaprolaktonirenkaan avautumiseksi voidaan käyttää polymerointivaiheessa (-vaiheissa). Yleensä polymeroinnissa käytetään tina-2-etyyliheksanoaattia (tina-oktanoaattia) mutta muitakin katalyyttejä, kuten yttrium- tai lantanidisarjan harvinaisia maametallikatalyyttejä, joita on esitetty US-patentissa 5 028 667, voidaan käyttää polymerointivaiheessa (-vaiheissa). Polymerointireaktio kestää yleensä 5 minuutista 72 tuntiin riippuen käytetystä lämpötilasta ja mukana olevan katalyytin määrästä. Yleensä monomeeri/katalyyttimoolisuhde on 200/1 - 10 000/1. Edulliselta kannalta keksinnössä L- ja D-laktidien seos polymeroidaan polyfunktionaaliseen yhdisteeseen, kunnes monomeerikonversio on suurempi kuin 95 % ja uusi L-laktidin ja D-laktidin lisäys tehdään yleensä yhdessä uuden katalyytin lisäämisen kanssa.

Keksinnön mukaiset polymeerit ovat biohajoavia ja niillä on käyttöä muovaushartseina yleistarkoituksissa. Biohajoavuutensa vuoksi polymeerit ovat erityisen käyttökelpoisia pakkaussovellutuksissa.

Jokainen keksinnön mukaisesti valmistettujen tähtipolymeerien haaroista päättyy hydroksyyliryhmään. Sen vuoksi tähti on monifunktionaalinen polymeeri, joka voidaan saattaa reagoimaan difunktionaalisen kytkentäaineen kanssa kolmiulotteisen liukenemattoman kertamuoviverkon luomiseksi. Sopivia difunktionaalisia aineita ovat aryylidiasyylikloridit tai aryylidi-isosyanaatit, jotka sisältävät 8 - 20 hiiliatomia, kuten tereftaloyylikloridi tai tolueenidi-isosyanaatti.

Esimerkki 1

Makroinitiaattorin valmistus

Kuivalaatikossa punnittiin L-laktidi (8,2 g, 56,94 mmol), D-laktidi (1,40 g, 9,722 mmol) ja inositoli

(0,40 g, 2,22 mmol) uunikuivatussa 100 ml:n yksikaulaisessa pyörökolvissa, jossa oli magneettisekoitussauva. Reaktanttilisäyksen jälkeen reaktiopulloon sovitettiin kumitiiviste, joka kiinnitettiin paikoilleen kuparijohdon avulla, ja siirrettiin kuomuun. Reaktiopullo, joka pidettiin positiivisessa typpipaineessa koko ajan, kuumennettiin 150 °C:seen ja annettiin reagoida ilman katalyyttiä laktidirenkaan avautumisen initioimiseksi inositoli-OH-ryhmillä. Reaktioseos on alussa heterogeeninen, koska inositoli (sp. = 224 - 225 °C) ei liukene helposti sulaan laktidiin. Kuitenkin useiden tuntien kuluttua 150 °C:ssa reaktio tulee homogeeniseksi ja hieman viskoosiksi, koska laktidiyksiköt polymeroivat pois inositoli-initiaattorin OH-ryhmät. Reaktion annetaan edetä 12 tuntia ennen katalyyttilisäystä. Sitten lisätään 0,33 ml 0,1 M tinaoktanoaattitolueeniliuosta (SnOkt) (monomeeri/katalyytti [ts. M/kat] = 2 000/1) ja reaktion annetaan edetä vielä 6 tuntia 150 °C:ssa laktidipolymeraation viemiseksi loppuun. Makroinitiaattorin haaran pituus määräytyy monomeeri/OH-ryhmien moolisuhteesta ja on suunnilleen 720 g/mol (eli 5 laktidiyksikköä) edellisessä esimerkissä. Loppureaktioseos liuotetaan CH_2Cl_2:iin, saostetaan heksaani/metanolista, 50/50 tilavuus/tilavuus, ja kuivataan vakuumiuunissa huoneenlämpötilassa 72 tuntia ennen käyttöä.

Piirteet:

Teoreettinen lukukeskimääräinen molekyylipaino, M_n = 4 320 (laskettu laktidi/OH-ryhmien moolisuhteesta); kokeellinen M_n = 5 980 g/mol (Titraus, OH#); geelipermeaatiokromatografia (GPC), M_n = 7 350 g/mol; painokeskimääräinen molekyylipaino M_w = 8 890 g/mol; ja M_w/M_n = 1,21 (käyttäen lineaarista polystyreenistandardia, PS STD); lasiutumislämpötila, T_g = 36 °C (määritettynä differentiaalipyyhkäisykalorimetrialla, DSC); ei T_m (amorfinen materiaali).

Esimerkki 2

Amorfisen 6-haaraisen polylaktiditähden synteesi

Kuivalaatikossa punnittiin 15,4 g (106,94 mmol) L-laktidia, 3,8 g (26,389 mmol) D-laktidia ja 0,30 g (0,050 mmol) heksafunktionaalista hydroksyylin sisältävää makroinitiaattoria esimerkistä 1 (M_n 5 980) uunikuivatussa 100 ml:n 3-kaulaisessa pyörökolvissa, jossa oli yläpuolinen sekoittaja. Reaktiopullo siirrettiin sitten kuomuun, pantiin inerttikaasukehään ja kuumennettiin 150 °C:seen, kunnes reaktioseos muodosti homogeenisen sulan. 0,7 ml 0,1 M SnOkt:n tolueeniliuosta lisättiin ([M/kat] = 2 000/1 moolisuhde) ja reaktion annettiin edetä tunti 150 °C:ssa. Viskoosi homogeeninen sula muodostui pian katalyyttilisäyksen jälkeen ja viskositeetti nousi reaktioajan myötä; sekoittaminen oli kuitenkin mahdollista koko reaktion ajan. Lopullinen reaktioseos jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja liuotettiin 200 ml:aan CH_2Cl_2:a. Polymeeri eristettiin saostamalla heksaanista ja kuivattiin vakuumiuunissa huoneenlämpötilassa 24 tuntia.

Piirteet: Mp = 223 000 (GPC, lineaarinen PS STD); T_g = 56 °C (DSC); ei T_m (amorfinen polymeeri).

Molekyylipainomittauksissa geelipermeaatiokromatografialla termi Mp tarkoittaa molekyylipainoa, jota geelipermeaatiokäyrän huippu osoittaa.

Esimerkki 3

Sellaisen 6-haaraisen polylaktiditähden synteesi, jolla on amorfinen/puolikiteinen lohkorakenne

Kuivalaatikossa punnittiin 4,8 g (33,333 mmol) L-laktidia, 1,6 g (11,11 mmol) D-laktidia ja 0,30 g (0,050 mmol) heksafunktionaalista hydroksyylin sisältävää makroinitiaattoria esimerkistä 1 (M_n 5 980) uunikuivatussa 100 ml:n 3-kaulaisessa pyörökolvissa, jossa oli yläpuolinen sekoittaja. Reaktiopullo siirrettiin sitten kuomuun, pantiin inerttikaasukehään ja kuumennettiin 150 °C:seen, kunnes reaktioseos muodosti homogeenisen sulan. Kun reaktio-

seos tuli homogeeniseksi, lisättiin 0,25 ml 0,1 M SnOkt:n tolueeniliuosta ([M/kat] = 2 000/1 moolisuhde) ja reaktion annettiin edetä tunti 150 °C:ssa, minkä jälkeen laktidikonversio oli 95 %. Viskoosi homogeeninen sula muodostui pian katalyyttilisäyksen jälkeen ja viskositeetti nousi reaktioajan myötä. Tunnin kuluttua lisättiin toinen monomeeriannos, joka koostui 12,8 g:sta (88,888 mmol) L-laktidia ja annettiin liueta edelliseen reaktioseokseen inerttikaasukehässä. Kun reaktioseos tuli jälleen homogeeniseksi, lisättiin toinen monomeeriannos (0,5 ml 0,1 M SnOkt:n tolueeniliuosta) ja polymeraation annettiin edetä vielä 30 minuuttia. Pian toisen katalyyttilisäyksen jälkeen reaktioviskositeetti kasvoi huomattavasti ja sekoittaminen kävi vaikeaksi. Lopullinen reaktioseos jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja liuotettiin 200 ml:aan CH_2Cl_2:a. Polymeeri eristettiin saostamalla heksaanista ja kuivattiin vakuumiuunissa huoneenlämpötilassa 24 tuntia.

Piirteet: Mp = 218 000 (GPC, lineaarinen PS STD); T_g = 56 °C (DSC); T_m = 165 °C

Esimerkki 4

Kokonaan puolikiteisen 6-haaraisen L-polylaktiditähden synteesi

Kuivalaatikossa punnittiin 19,2 g (133,33 mmol) L-laktidia ja 0,30 g (0,050 mmol) heksafunktionaalista hydroksyylin sisältävää makroinitiaattoria esimerkistä 1 (M_n 5 980) uunikuivatussa 100 ml:n 3-kaulaisessa pyörökolvissa, jossa oli yläpuolinen sekoittaja. Reaktiopullo siirrettiin sitten kuomuun, pantiin inerttikaasukehään ja kuumennettiin 150 °C:seen, kunnes reaktioseos muodosti homogeenisen sulan. 0,7 ml 0,1 M SnOkt:n tolueeniliuosta lisättiin ([M/kat] = 2 000/1 moolisuhde) ja reaktion annettiin edetä 150 °C:ssa. Viskoosi homogeeninen sula muodostui pian katalyyttilisäyksen jälkeen ja viskositeetti nousi reaktioajan myötä. Suunnilleen 10 minuutin kuluttua katalyyttilisäyksestä reaktiota ei voitu enää sekoittaa ja

polymeraation annettiin jatkua "kiinteässä tilassa" sekoittamatta 20 minuuttia. Lopullinen reaktioseos jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja liuotettiin 200 ml:aan CH_2Cl_2:a lämpöä käyttäen täydellisen liukenemisen varmistamiseksi. Polymeeri eristettiin saostamalla heksaanista ja kuivattiin vakuumiuunissa huoneenlämpötilassa 24 tuntia.

Piirteet: Mp = 278 000 (GPC, lineaarinen PS STD); T_g = 56 °C (DSC); T_m = 173 °C

Esimerkki 5

Amorfisen/puolikiteisen 5-haarasien L/D-polylaktiditähden synteesi

Kuivalaatikossa punnittiin L-laktidia (6,20 g, 0,0430 mol), D-laktidia (2,10 g, 0,0140 mol) ja alfa-D-glukoosia (0,03 g, 0,000166 mol) uunikuivatussa 100 ml:n 3-kaulaisessa pyörökolvissa, jossa oli yläpuolinen sekoittaja. Reaktiopullo siirrettiin sitten kuomuun, pantiin inerttikaasukehään ja kuumennettiin 150 °C:seen ilman katalyyttiä, kunnes reaktioseos muodosti homogeenisen sulan. Kun reaktioseos tuli homogeeniseksi, lisättiin 0,29 ml 0,1 M SnOkt:n tolueeniliuosta ([M/kat] = 2 000/1 moolisuhde) ja reaktion annettiin edetä tunti 150 °C:ssa, minkä jälkeen laktidikonversio oli 95 %. Viskoosi homogeeninen sula muodostui pian katalyyttilisäyksen jälkeen ja viskositeetti nousi reaktioajan myötä. Tunnin kuluttua lisättiin toinen monomeeriannos, joka koostui 25 g:sta (0,1736 mol) L-laktidia ja annettiin liueta edelliseen reaktioseokseen inerttikaasukehässä. Kun lisämonomeeri oli liuennut ja reaktioseos tuli jälleen homogeeniseksi, lisättiin toinen monomeeriannos (0,9 ml 0,1 M tinaoktanoaatin tolueeniliuosta) ja polymeraation annettiin edetä vielä 30 minuuttia. Suunnilleen 10 minuutin kuluttua katalyyttilisäyksestä reaktioseosta ei voitu enää sekoittaa ja polymeraation annettiin jatkua "kiinteässä tilassa" ilman sekoitusta vielä 20 minuuttia. Lopullinen reaktioseos jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja liuotettiin 200 ml:aan

CH_2Cl_2:a käyttäen lämpöä täydellisen liukenemisen varmistamiseksi. Polymeeri eristettiin saostamalla heksaanista ja kuivattiin vakuumissa huoneenlämpötilassa 24 tuntia. Polymeerin L-laktidi/D-laktidi-kokoniassuhde oli 93,7/6,3, polymeerin amorfinen/puolikiteisyyspitoisuus oli 25 %/75 %. Kunkin haaran amorfisen lohkon teoreettinen lukukeskimääräinen molekyylipaino oli 10 000. Kunkin haaran puolikiteisen lohkon teoreettinen lukukeskimääräinen molekyylipaino oli 30 000. Kunkin haaran teoreettinen lukukeskimääräinen molekyylipaino oli 40 000 ja 5-haaraisen polymeerin teoreettinen lukukeskimääräinen kokonaispaino oli 200 000. Polymeerin lasiutumislämpötila oli 54 °C ja sulamispiste 162 °C.

Esimerkki 5 toistettiin mutta muuttamalla amorfisten ja puolikiteisten lohkojen suhdetta polymeerin viidessä haarassa.

Polymeerillä, jossa amorfisen suhde puolikiteiseen kussakin haarassa oli 33,3 %/66,6 % ja amorfisen lohkon teoreettinen lukukeskimääräinen molekyylipaino oli 15 000, haaran teoreettinen lukukeskimääräinen kokonaispaino 45 000 ja polymeerin teoreettinen lukukeskimääräinen kokonaispaino 225 000, todettiin kokeellisesti olevan Mp 273 000, lasiutumislämpötila 56 °C ja sulamispiste 160 °C.

Polymeerillä, jossa amorfisen suhde puolikiteiseen kussakin haarassa oli 37,56 %/62,5 % ja amorfisen lohkon teoreettinen lukukeskimääräinen molekyylipaino oli 15 000, puolikiteisen lohkon teoreettinen lukukeskimääräinen molekyylipaino oli 25 000, jolloin haaran teoreettinen lukukeskimääräinen kokonaismolekyylipaino oli 40 000 ja polymeerin teoreettinen lukukeskimääräinen kokonaispaino 200 000, todettiin kokeellisesti olevan Mp 201 000, lasiutumislämpötila 56 °C ja sulamispiste 160 °C.

Patenttivaatimukset

1. Tähden muotoinen polymeeri, t u n n e t t u siitä, että se käsittää (a) sellaisesta polyfunktionalisesta yhdisteestä johdetun keskusjäännöksen, jossa on 5 - 100 hiiliatomia ja vähintään 5 amino- tai hydroksyyliryhmää, ja (b) useita amino- tai hydroksyylipäätteisiä polymeerihaaroja, joiden lukukeskimääräinen molekyylipaino on 1 000 - 100 000, kiinnittyneenä polyfunktionaaliseen yhdisteeseen amino- tai hydroksyyliryhmien välityksellä polymeeristen haarojen ollessa peräkkäisjärjestyneet amorfisista ja puolikiteisistä laktidi-, glykolidi-, kaprolaktonilohkoista tai niiden yhdistelmästä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeri, t u n n e t t u siitä, että polymeerilohko kiinnittyy keskusjäännökseen ja puolikiteinen polymeerilohko kiinnittyy riippuvasti amorfiseen polymeerilohkoon.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeri, t u n n e t t u siitä, että polymeerilohkot koostuvat oleellisesti poly(L-laktidista) ja poly(D-laktidista).

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen polymeeri, t u n n e t t u siitä, että amorfiset polymeerilohkot ovat kopolymeerejä 90 - 10 %:sta D-laktidia ja 10 - 90 %:sta L-laktidia ja puolikiteiset polymeerilohkot ovat polymeerejä 98 - 100 %:sta D-laktidia tai 98 - 100 %:sta L-laktidia.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen polymeeri, t u n n e t t u siitä, että sekä amorfisten että puolikiteisten polymeerilohkojen lukukeskimääräinen molekyylipaino on 1 000 - 50 000.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen polymeeri, t u n n e t t u siitä, että polyfunktionaalinen yhdiste on sokeri tai inositoli.

7. Patenttivaatimuksen 7 mukainen polymeeri, t u n n e t t u siitä, että polyfunktionaalinen yhdiste on inositoli.

8. Menetelmä patenttivaatimksen 1 mukaisen polymeerin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että se käsittää peräkkäiset vaiheet, joissa (1) amorfinen polymeerilohko polymeroidaan katalyyttisesti keskusjäännöksen amino- tai hydroksyyliryhmiin ja (2) puolikiteinen polymeerilohko polymeroidaan katlyyttisesti amorfiseen polymeerilohkoon.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että amorfinen polymeerilohko koostuu oleellisesti 10 - 90 %:sta L-laktidia ja 90 - 10 %:sta D-laktidia ja puolikiteinen polymeerilohko koostuu oleellisesti vähintään 98 %:sta D-laktidia tai L-laktidia.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että amorfisen ja puolikiteisen polymeerilohkon lukukeskimääräinen molekyylipaino on 1 000 - 50 000.

11. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polyfunktionaalinen yhdiste on sokeri tai inositoli.

12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se on tehty kolmiulotteiseksi polymeerihaaroissa olevien hydroksyyli- tai amiinipääteryhmien reaktiossa difunktionaalisen kytkentäaineen kanssa.