



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 85166

(13) C2

(51) МПК (2006)

C08G 63/00

C08G 81/00

C08G 85/00

C08L 87/00

C08L 101/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ НАДРОЗГАЛУЖЕНОГО ПОЛІМЕРУ, НАДРОЗГАЛУЖЕНИЙ ПОЛІМЕР, ЙОГО ЗАСТОСУВАННЯ, СУМІШ ТА КОМПОЗИЦІЯ НА ЙОГО ОСНОВІ

1

2

(21) 20041210877

(22) 30.05.2003

(24) 12.01.2009

(86) РСТ/ЕР03/05785, 30.05.2003

(31) 02077106.9

(32) 29.05.2002

(33) ЕР

(46) 12.01.2009, Бюл.№ 1, 2009 р.

(72) СЕДЕРГАРД НІЛЬС ДАН АНДЕРС, СТОЛТ
ЕРІК МІКАЕЛЬ

(73) ТЕЙТ ЕНД ЛАЙЛ ПАБЛІК ЛІМІТЕД КОМПАНІ

(56) US 2002/002242 A1, 03.01.2002

US 5 434 241 A, 18.07.1995

EP 0 761 712 A, 12.03.1997

US 5 470 944 A, 28.11.1995

(57) 1. Спосіб одержання надрозгалуженого полімеру, який має середньомасову молекулярну масу, яка дорівнює щонайменше 30000, і має дві або більше центральних точок розгалуження, до кожної з яких приєднані три або більше промені, тобто полімерних ланцюги, причому згадані промені можуть включати додаткові точки розгалуження, через які здійснене додаткове розгалуження і/або зшивання,

де вказаний спосіб включає поєднання першого форполімеру, який має щонайменше три функціональні кінцеві групи, і другого форполімеру, який має щонайменше дві функціональні кінцеві групи, причому вказані функціональні кінцеві групи першого форполімеру здатні вступати в реакцію дегідратаційної конденсації із вказаними функціональними кінцевими групами другого форполімеру, в результаті проведення реакції дегідратаційної конденсації між кінцевими групами у форполімерах таким чином, що функціональні кінцеві групи першого форполімеру вступають в реакцію дегідратаційної конденсації з функціональними кінцевими групами другого форполімеру в ході триваючої полімеризації.

2. Спосіб за п. 1, де надрозгалужений полімер є здатним до біорозкладання і/або гідролізу.

3. Спосіб за пп. 1 або 2, де надрозгалуженим полімером є полі(гідроксикарбонова) кислота.

4. Спосіб за п. 3, де надрозгалуженим полімером є полі(молочна) кислота.

5. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де надрозгалужений полімер має середньомасову молекулярну масу, що дорівнює щонайменше 50000.

6. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де надрозгалужений полімер має середньомасову молекулярну масу, що не перевищує 1000000.

7. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де реакцію дегідратаційної конденсації проводять в розплаві або щонайменше частково в твердому стані.

8. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де надрозгалужений полімер одержують без використання органічного розчинника.

9. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де перший і/або другий форполімери являють собою полі(гідроксикарбонову кислоту), яка має середньомасову молекулярну масу, що дорівнює щонайменше 500.

10. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де перший і/або другий форполімери являють собою полі(гідроксикарбонову кислоту), яка має середньомасову молекулярну масу, що не перевищує 500000.

11. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де функціональні кінцеві групи першого і/або другого форполімерів незалежно вибирають з гідрокси- або карбоксильних груп.

12. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де реакцію поєднання проводять між більш ніж двома форполімерами.

13. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де щонайменше один із форполімерів одержують в результаті поліконденсації однієї або декількох амінокислот або ж в результаті поліконденсації гідроксикислот, де згадані гідроксикислоти переважно вибирають з молочної кислоти і гліколевої кислоти.

(13) C2

(11) 85166

(19) UA

14. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де щонайменше один із форполімерів одержують за механізмом полімеризації з розкриттям циклу з:

- одного або декількох циклічних складних ефірів, переважно L,L-лактиду, D,D-лактиду, рацемічного лактиду, мезо-лактиду і/або гліколіду, ϵ -капролактону;

- циклічних карбонатів, переважно триметиленкарбонату; і/або

- циклічних амідів, переважно капролактаму.

15. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, де щонайменше один із форполімерів одержують в результаті проведення реакції між його мономерами і/або олігомерами, що мають кінцеві гідроксильні, карбоксильні, ціано-, амід-, епоксидні і/або ангідридні групи.

16. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який додатково включає стадію поперечного зшивання і/або стадію модифікування по кінцевих групах.

17. Надрозгалужений полімер, який являє собою полімер, що має дві або більше центральних точок розгалуження, до кожної з яких приєднані три або більше промені, тобто полімерні ланцюги, причому згадані промені можуть включати додаткові точки розгалуження, через які здійснене додаткове розгалуження і/або зшивання, і який має середньомасову молекулярну масу, яка дорівнює щонайменше 30000,

де згаданий надрозгалужений полімер одержаний способом за будь-яким з попередніх пунктів.

18. Надрозгалужений полімер за п. 17, який має здатні до біорозкладання і/або гідролізу складно-ефірні групи.

19. Надрозгалужений полімер за п. 17 або 18, який являє собою співполімер, що містить блоки, статистично розподілені, що чергуються або прищені до структури.

20. Суміш надрозгалуженого полімеру за будь-яким з пп. 17-19 і домішки, вибраної з наповнювачів, зміцнювальних домішок, пластифікаторів, стабілізаторів, забарвлювальних пігментів, мастил для форм, антипіренів і комбінацій з двох або більше даних домішок.

21. Полімерна композиція, що містить два або більше надрозгалужених полімерів за будь-яким з пп. 17-19.

22. Полімерна композиція за п. 21, яка додатково містить домішку за п. 20.

23. Застосування надрозгалуженого полімеру за будь-яким з пп. 17-19 в плівках, формованих виробках, волокнах, частинках, гелях, дисперсіях або розчинах для пакувальних матеріалів, покриттів, клеїв, жувальних гумок, компонентів електронних пристроїв або в медичних додатках.

24. Застосування надрозгалуженого полімеру за будь-яким з пп. 17-19 для модифікування удароміцності, збільшення деформаційної теплостійкості, пластифікування, армування, збільшення сумісності або маніпулювання стійкістю однієї або декількох полімерних композицій (композиції).

Винахід відноситься до способу отримання надрозгалуженого полімеру, зокрема, надрозгалужених біорозкладальних і/або гідролізованих полімерів, що характеризуються середньомасовою молекулярною масою, яка дорівнює, щонайменше, 30000, і до способів їх отримання.

Термін «надрозгалужений» відомий серед фахівців у відповідній галузі; в цьому документі згаданий термін передбачає включення полімерів, що мають один або декілька центральних атомів як точка розгалуження, до якої приєднуються два або більше полімерних ланцюгів, утворених відповідними ланками мономера, що повторюються, тобто, промені. Дані промені включають додаткові точки розгалуження, забезпечуючи наявність можливості додаткового розгалуження і/або зшиття в ході продовжуваної полімеризації.

Широко відомо, що отримання полімерів з високою молекулярною масою, зокрема, полі(гідроксикарбонової кислоти), такої як, наприклад, полі(молочна кислота), внаслідок прямої реакції дегідратаційної конденсації неможливо. Внаслідок встановлення рівноваги між учасниками реакції в реакційній суміші утворюється полімер з низькою молекулярною масою, що часто демонструє не відповідаючи вимогам стандарту механічні властивості в багатьох додатках. Комерційний інтерес до розв'язання даної проблеми зростає внаслідок усвідомлення екологічних проблем, і були описані декілька підходів до отримання полімеру,

такого, як полі(гідроксикарбонова кислота), з досить високою молекулярною масою.

Робота EP-A-0572675 описує спосіб отримання полімерів, що розкладаються, на основі полі(гідроксикарбонових кислот) з високою молекулярною масою за механізмом реакції дегідратаційної конденсації. Робота EP-A-071064 описує спосіб отримання полімерів на основі полі(гідроксикислот) за механізмом реакції дегідратаційної конденсації і подальшого введення полі(гідроксикислоти) в реакцію з молекулою зшивателя, який вибирають з групи, що складається з полізоційнатних сполук, ангідридів багатословних кислот, циклічних складних іміноєфірів, циклічних простих іміноєфірів, ароматичних гідроксикарбонових кислот, поліаміносполук, багатословних спиртів, епоксисполук, поліфункціональних азиридинових похідних, лактамів, лактонів або діетиленглікольбісхлорформатів. Однак, описані способи вимагають використання щонайменше одного органічного розчинника, таким чином надаючи негативний вплив з точки зору впливу на навколишнє середовище. Крім того, на ще одній стадії реакції розчинник необхідно висушити від води, отриманої в ході реакції дегідратаційної конденсації, наприклад, з використанням висушуючих речовин, для того щоб досягти бажаного результату у вигляді видалення ефективним чином води з реакційного середовища. В альтернативному варіанті в ході реакції можна додавати свіжий сухий органічний розчинник, що надзвичайно неба-

жано як з точки зору охорони навколишнього середовища, так і з економічної точки зору. Ще одним недоліком використання органічних розчинників в реакції дегідратаційної конденсації є те, що отриманий полімер повинен бути витягнутий з розчинника, звичайно при використанні нерозчинника полімеру, і висушений. Дані стадії приводять до зайвих витрат праці, віднімають багато часу і звичайно знижують вихід для використаної вихідної сировини, додатково зменшуючи переваги способу з точки зору промислової реалізації і охорони навколишнього середовища.

Джерело US-A-5434241 описує спосіб отримання полі(молочної кислоти), який включає поліконденсацію молочної кислоти в присутності полігідроксильної сполуки, що має щонайменше чотири гідроксильні групи, що приводить до отримання полімеру, який визначається як зіркоподібний. Отримана полі(молочна кислота) характеризується більш високою молекулярною масою в порівнянні з полімером, отриманим за способами дегідратації, що звичайно використовуються, але дані відомі способи характеризуються наявністю чітко визначеної межі відносно молекулярної маси, що отримується. Якщо полігідроксильну сполуку використати у великих кількостях, то полімер буде мати кінцеві гідроксильні групи, і реакція дегідратаційної конденсації не зможе продовжуватися, що, таким чином, приведе до отримання полімеру з низькою молекулярною масою. З іншого боку, якщо полігідроксильну сполуку використати в надзвичайно малих кількостях, то ефект від наявності полігідроксильної сполуки буде зменшений, і реакція поліконденсації буде нагадувати відповідну реакцію, що протікає за відсутності якої-небудь полігідроксильної сполуки, що в результаті приведе до того, що полімер з високою молекулярною масою більше вже не буде виходити.

Робота EP-A-0792901 описує співполімери на основі лінійних аліфатичних складних полієфірів з молекулярною масою, досить високою для практичного використання, що отримуються внаслідок дегідратаційної конденсації аліфатичної дикарбонової кислоти і аліфатичного діолу в присутності аліфатичної моногідроксикарбонової кислоти.

Робота US-A-5470944 описує отримання співполімерів, що розкладаються, на основі полі(молочної кислоти) з високою молекулярною масою внаслідок зшиття телехелатних полімерів на основі полі(молочної кислоти) з низькою молекулярною масою при використанні діізоціанатів, біс-епоксидів, біс-оксазолінів або складних біс-орто-ефірів.

Робота EP-A-0829503 описує полімер, що розкладається, і спосіб отримання полімеру, що розкладається, з виходами менше 90%, де полімер включає гідроксикарбонову кислоту (A), поліфункціональну центральну сполуку, що являє собою карбонову кислоту і/або її ангідрид, які мають три або більше функціональні групи, або гідроксилвмісну сполуку, що має три або більше гідроксильні групи, (B) і поліфункціональну сполуку, що має дві або більше функціональні групи, (C), і виходить за механізмом реакції дегідратаційної конденсації. У переважних варіантах реалізації органічний розчинник використовують, щонайменше на деяких

стадіях отримання, що, як раніше описувалося в цьому документі, має декілька негативних наслідків як з точки зору охорони навколишнього середовища, так і з економічної точки зору. Крім того, відповідно до роботи EP-A-0829503 всі сполуки, тобто, A, B і C, переважно додають в один і той же час, що, таким чином, приводить до виникнення реакції, яка не контролюється, хоча і можливе отримання полімеру з високою молекулярною масою. Також описуються і інші варіанти реалізації, хоча для них і відсутня можливість якого-небудь точного контролю хімізму реакції.

Однак, винахідники даного винаходу несподівано виявили, що надрозгалужені полімери з високою молекулярною масою можна поліпшеним способом отримати внаслідок проведення реакції дегідратаційної конденсації при високих виходах, з поліпшеною мірою контролю хімізму реакції для полімеру, що отримується завдяки використанню певних центральних функціональних сполук. Полімери, що характеризуються високою молекулярною масою, визначають в цьому документі як полімери, що характеризуються середньомасовою молекулярною масою, яка дорівнює щонайменше 30000г/моль, більш переважно щонайменше 50000г/моль. На верхню межу середньомасової молекулярної маси обмежень не накладається, але переважно вона складає, найбільше, 1000000. Спосіб, відповідний даному винаходу, включає поєднання першого форполімеру, що має щонайменше три функціональні кінцеві групи, з другим форполімером, що має щонайменше дві функціональні кінцеві групи, внаслідок проведення реакції дегідратаційної конденсації між кінцевими групами форполімерів. Удосконалення полягають, наприклад в наступному:

1. Кількість променів і/або молекулярну масу функціоналізованих форполімерів можна точно регулювати за допомогою вибору центральної ініціюючої сполуки і/або її кількості, тим самим, бажаним чином впливаючи на властивості надрозгалуженого полімеру, що виходить в результаті, зокрема, полі(гідроксикарбонової кислоти).

2. Надрозгалужені співполімери, наприклад, блокові або статистичні співполімери, можна отримувати і точним контрольованим чином, що можна використати, наприклад, для надання полімеру гідрофобної і гідрофільної частин.

3. Кількість функціональних кінцевих груп, які необов'язково можна використати для проведення подальших хімічних реакцій, в надрозгалуженому полімері легко можна довести до бажаного рівня.

4. Надрозгалужений полімер з високою молекулярною масою можна отримувати з високими виходами без використання органічних розчинників або зшиваючих сполук, що вигідно з точки зору охорони навколишнього середовища, а також з економічної точки зору.

Було встановлено, що за способом, відповідним даному винаходу, можна отримати біорозкладальні і/або гідролізовані полімери, зокрема, полі(гідроксикарбонову) кислоту, таку як полі(молочна) кислота. З точки зору охорони навколишнього середовища біорозкладальні і/або гідролізовані полімери вигідні, оскільки такі полімери не вносять свого внеску в забруднення на-

вколишнього середовища, і їх також можна використати в біологічних системах, наприклад, в медичних пристроях.

Реакцію дегідратаційної конденсації переважно проводять в розплаві при температурі, досить високій для видалення з реакційного середовища отриманої води. Проте, температуру реакції переважно витримують меншою 250°C, а більш переважно меншою 230°C, для того щоб не допустити в ході дегідратаційної конденсації проходження термічного розкладання і/або інших побічних реакцій. Для видалення води більш ефективним чином звичайно використовують знижений тиск і/або допоміжний газ у вигляді інертного газу. Однак, в даному винаході на те, як буде реалізований спосіб дегідратаційної конденсації, ніяких спеціальних обмежень не накладається.

У загальному випадку в реакції дегідратаційної конденсації використовують належну кількість каталізатора, відомого в рівні техніки, і в даному винаході ні на те, який каталізатор або комбінацію каталізаторів використати, ні на те, коли каталізатор додавати, ніяких спеціальних обмежень не накладається. Характерні каталізатори включають неорганічні і органічні сполуки металів, таких як, наприклад, Sn, Zn, Fe, Al і тому подібне, кислоти, такі, як, наприклад, трифторметансульфонова кислота, п-толуолсульфонова кислота і тому подібне. На кількість каталізатора яким-небудь чином ніяких обмежень не накладається доти, поки каталізатор буде задовольняти вимозі свого первинного призначення, що полягає в збільшенні швидкості реакції. Звичайно додають від 0,001 до 1% (мас), а більш часто від 0,01 до 1% (мас.) каталізатора з розрахунку на кількість реагентів або на початку або в ході реакції дегідратаційної конденсації.

Спосіб, відповідний винаходу, робить можливим отримання полімерів з високою молекулярною масою без необхідності вдаватися до використання органічного розчинника, що обумовлюється в'язкістими властивостями реакційної суміші. Однак, при бажанні можна використати такий розчинник, як спирти, складні ефіри, прості ефіри, вуглеводневі або галогеновані розчинники. Переважно згаданий перший і/або згаданий другий форполімери являють собою полі(гідроксикарбонову кислоту) і характеризуються середньомасовою молекулярною масою, щонайменше, що дорівнює 500, а переважно, щонайбільше, >50000, найбільш переважно, щонайбільше, 500000.

Функціональні кінцеві групи у згаданого першого і/або згаданого другого форполімерів незалежно вибирають з функціональних груп, придатних для участі в реакції конденсації, наприклад, форполімери з кінцевими гідрокси-, карбоксильними, ціано-, амід-, епоксидними і/або ангідридними групами.

Функціональні кінцеві групи згаданого першого і/або згаданого другого форполімерів переважно вибирають незалежно з гідрокси- або карбоксильних груп.

Таким чином, відповідно до переважного варіанту реалізації винаходу пропонуються біорозкладальний і/або гідролізований полімер, що включає форполімер на основі полі(гідроксикарбонової кислоти) (PrePolym1), що має три або більше функціональні кінцеві групи, наприклад, групи карбо-

нових кислот або гідроксильні групи, форполімер на основі полі(гідроксикарбонової кислоти) (PrePolym2), що має дві або більше функціональні кінцеві групи, наприклад, групи карбонових кислот або гідроксильні групи, і реакція дегідратаційної конденсації згаданих форполімерів (PrePolym1 і PrePolym2), таким чином, що приводить до отримання надрозгалуженої полі(гідроксикарбонової кислоти) з високою молекулярною масою згідно з даним винаходом.

Відповідно до даного винаходу для отримання форполімеру з кінцевими групами карбонової кислоти (PrePolym1) можливе використання будь-якої карбонової кислоти, відомої на сучасному рівні техніки і, що має три або більше реакційноздатні групи карбонової кислоти, включаючи такі карбонові кислоти як, наприклад, 1,3,5-триметил-1,3,5-циклогексантрикарбонова кислота, 1,2,3-пропантрикарбонова кислота, 1,2,3,4-циклопентантетракарбонова кислота, 1,2,4,5-бензолтетракарбонова кислота, 1,2,3,4-бутантетракарбонова кислота і 1,2,3,4,5, біциклогексангексакарбонова кислота.

Відповідно до даного винаходу для отримання зіркоподібного форполімеру з кінцевими гідроксильними групами (PrePolym1) можливе використання будь-якого спирту, відомого на сучасному рівні техніки і, що має три або більше реакційноздатні гідроксильні групи, в тому числі таких спиртів, як, наприклад, триметилолетан, триметилпропан, бутантриол, флороглюцин, еритрит, пентаеритрит або дипентаеритрит. Необов'язково, можливе використання спиртових похідних цукрів, що зустрічаються в природі у вигляді моно-, ди- або трисахаридів гексоз або пентоз або ж мальтити, сорбіту, маніту, ксиліту, інозиту і тому подібного.

Відповідно до даного винаходу для отримання лінійного або зіркоподібного форполімеру з кінцевими групами карбонової кислоти (PrePolym2) можна використати будь-яку карбонову кислоту, відому на сучасному рівні техніки, і що має дві або більше реакційноздатні групи карбонової кислоти, в тому числі такі карбонові кислоти, як, наприклад, щавлева кислота, малінова кислота, янтарна кислота, глутарова кислота, 2,2-диметилглутарова кислота, адипінова кислота, пімелінова кислота, пробова кислота, азелаїнова кислота, 1,3,5-триметил-1,3,5-циклогексантрикарбонова кислота, 1,2,3-пропантрикарбонова кислота, 1,2,3,4-циклопентантетракарбонова кислота, 1,2,4,5-бензолтетракарбонова кислота, 1,2,3,4-бутантетракарбонова кислота і 1,2,3,4,5,6-циклогексангексакарбонова кислота.

Відповідно до даного винаходу для отримання лінійного або зіркоподібного форполімеру з кінцевими гідроксильними групами (PrePolym2) можливе використання будь-якого спирту, відомого на сучасному рівні техніки і, що має дві або більше реакційноздатні гідроксильні групи, в тому числі таких спиртів, як, наприклад, 1,3-пропандіол, 1,3-бутандіол, 1,4-бутандіол, 1,6-гександіол, 1,7-гептандіол, 1,8-октандіол, триметилолетан, триметилпропан, бутантриол, флороглюцин, еритрит, пентаеритрит або дипентаеритрит. Необов'язково можливе використання спиртових похідних цукрів,

що зустрічаються в природі, у вигляді моно-, ди- або трисахаридів гексоз або пентоз або ж мальти-ту, сорбіту, маніту, ксиліту, інозиту і тому подібно-го.

Відповідно до викладеного вище центральні функціональні сполуки можна вводити в реакцію з гідроксикарбоною кислотою з отриманням телехелатного форполімеру на основі гідроксикарбо-нової кислоти, модифікованого по кінцевих групах. Згодом даний форполімер на основі гідроксикар-бонової кислоти, модифікований по кінцевих гру-пах, можна зшити з ще одним форполімером на основі гідроксикарбонової кислоти, модифікованим по кінцевих групах, і отримати надрозгалужений полімер з високою молекулярною масою. Як опи-сується вище, даний спосіб можна реалізувати і без використання зшивачів або розчинників.

Спирти і карбонові кислоти, що мають дві або більше функціональні гідроксильні групи або групи карбонової кислоти, в даному винаході назива-ються ініціюючими сполуками, тому що дані сполу-ки визначають кінцеву молекулярну масу, а також кінцеві групи форполімерів PrePolym1 і PrePolym2 навіть незважаючи на те, що ініціювання реакцій не обов'язково відбувається з участю згаданої сполуки, що є спиртом і/або карбоною кислотою. Ініціюючу сполуку можна використати індивідуаль-но або ж у вигляді суміші з одною або декількома іншими ініціюючими сполуками, що мають ті ж самі функціональні групи. Якщо ініціююча сполука існує в різних стереоформах, як, наприклад, інозит, що має дев'ять стереоізомерів, то можна використати один ізомер індивідуально або можна використати суміш ізомерів.

Повинно бути зрозуміло, що функціональні сполуки, що використовуються як ініціюючі сполуки в даному винаході, не повинні бути однією сполу-кою з малого числа сполук, що мають гідроксильні групи або групи карбонової кислоти, згаданих в цьому документі як приклади, але вони також мо-жуть включати і інші сполуки, що мають гідрокси-льні групи або групи карбонової кислоти або ж сполуки, що мають інші ініціюючі групи, такі як, наприклад, амідно-, аміно-, епоксид-, ціано-, нітро-, сульфано-, меркапто-, силосили- або фосфорогру-пи.

Гідроксикарбонова кислота, яку можна вико-ристати в даному винаході, являє собою карбоно-ву кислоту, що має в молекулі гідроксильну групу, в тому числі, наприклад, молочну кислоту, гліколе-ву кислоту, 4-гідроксимасляну кислоту і 6-гідроксикапронову кислоту. Гідроксикарбонову кислоту можна використати індивідуально або в комбінації з іншими гідроксикарбоновими кислота-ми (кислотою). Якщо гідроксикарбонова кислота існує в різних стереоформах, як, наприклад, моло-чна кислота, то можливе використання індивідуаль-но одного ізомеру або суміші ізомерів.

У привабливому варіанті реалізації способу, відповідного даному винаходу, реакцію поєднання проводять між більш ніж двома форполімерами, наприклад так, як це описується в прикладі 7.

Щонайменше один з форполімерів переважно отримують внаслідок поліконденсації однієї або декількох амінокислот, або ж поліконденсації гід-роксикислот, де згадані гідроксикислоти переваж-

но вибирають з молочної кислоти, гідроксикапро-нової кислоти, гідроксимасляної кислоти і гліколевої кислоти, наприклад так, як це описуєть-ся в прикладі 8.

У ще одному переважному варіанті реалізації щонайменше один з форполімерів отримують за механізмом полімеризації з розкриттям циклу, на-приклад з кільцеподібної структури димерів гідро-ксикарбонових кислот, таких як, наприклад, лак-тид, гліколід, або ж з іншого кільцеподібних складних ефірів, таких як лактони, такі як β -пропіолактон, δ -валеролактон, ϵ -капролактон, з бісактонів, як наприклад, ті, що описуються в ро-боті US-A-3072680, переважно циклічних складних ефірів, які вибирають з L,L-лактиду, D,D-лактиду, рацемічного лактиду, мезо-лактиду і/або гліколіду, ϵ -капролактону; або ж з ще одного типу кільцепо-дібних складних ефірів, як наприклад, циклічні карбонати, переважно триметиленкарбонат, або ж з циклічних амідів, переважно капролактаму.

Кільцеподібні складний ефір, ефірамід на ос-нові складного ефіру або амід можна використати індивідуально або в комбінації з іншими кільцепо-дібними складними ефірами. Якщо кільцеподібний складний ефір існує в різних стереоформах, як наприклад, лактид, то можливе використання ін-дивідуально одного ізомеру або суміші ізомерів.

У винаході не накладається ніяких особливих обмежень на те, як можна провести полімеризацію з розкриттям циклу, і можливе використання будь-якого способу, відомого на сучасному рівні техніки, такого як, наприклад, полімеризація в екструдері, якщо тільки при цьому будуть виходити необхідні функціональні кінцеві групи, істотні для проведен-ня реакції дегідратаційної конденсації форполіме-рів з отриманням, таким чином, надрозгалуженого полімеру. Полімеризацію з розкриттям циклу пе-реважно проводять в розплаві, забезпечуючи мо-жливість відповідного перемішування в ході реак-ції, в присутності відповідної кількості каталізатора, відомої з рівня техніки. Характерні каталізатори включають неорганічні і органічні сполуки металів, таких як, наприклад, Sn, Zn, Fe, Al і тому подібне, кислоти, такі як, наприклад, три-фторметансульфонова кислота, п-толуолсульфонова кислота і тому подібне. Кіль-кість каталізатора ніяким спеціальним чином не обмежується, якщо тільки каталізатор або суміш каталізаторів будуть виконувати своє початкове призначення, що полягає в збільшенні швидкості реакції. Звичайно використовують від 0,001 до 1% (мас), а більш часто від 0,01 до 1% (мас.) каталіза-тора з розрахунку на кількість реагентів.

Крім того, винахід відноситься до надрозгалу-жених полімерів, що отримуються за способом, описаним вище; згаданий полімер переважно має біорозкладабельні і/або гідролізовані складноефірні групи. У конкретному варіанті реалізації надрозгалу-жених полімер, відповідний винаходу, являє собою співполімер, що складається з блокових, статистично розподілених або прищеплених стру-ктур, що чергуються, при цьому кожна з них забез-печує свої переваги, такі як характер розкладання, сумісність, ударостійкість і тому подібне, що обу-мовлюється конкретною структурою.

Властивості полімерів, які синтезуються за способом, відповідним винаходу, можна додатково привести у відповідність до властивостей по передбачуваному варіанту використання внаслідок отримання суміші одного або декількох полімерів, відповідної винаходу, і однієї або декількох домішок, які вибирають, наприклад, з наповнювачів, зміцнювальних (армувальних) домішок, пластифікаторів, стабілізаторів або інших домішок, подібних до забарвлювальних пігментів, мастил для форм, антипіренів і тому подібному, і комбінацій з двох або більше даних матеріалів.

Наповнювачі, що використовуються, можуть бути неорганічної або органічної природи, такими як карбонат магнію і кальцію, каолін, трикальційфосфат, тальк, деревне волокно, яблучне волокно, зеїн, глютен і казеїн в будь-яких доступних формах або вигляді. У даному винаході переважно використовують природні органічні наповнювачі.

Зміцнювальні домішки, що використовуються, можуть мати неорганічну природу, таку як металеві або скляні вуса, волокна, порожнисті волокна, неткані або ткані матеріали. Прикладами зміцнювальних домішок органічного походження можуть бути волокна, неткані або ткані матеріали з природних волокон, подібних до волокон льону, пеньки, джуту, рами, бавовни або будь-якого типу штучних волокон або порожнистих волокон.

Придатні пластифікатори, такі, як складні ефіри моно- і полікарбонових кислот, полімерні складні ефіри, поліалкілові прості ефіри, гліцеринові складні ефіри і гліколеві прості ефіри, можна використати, наприклад, індивідуально або у вигляді сумішей з іншими пластифікуючими сполуками.

Прикладами прийнятних стабілізаторів є антиоксиданти і деактиватори каталізаторів. Прикладами домішок є зародкоутворювачі, забарвлювальні пігменти, змазки для форм, антистатичні домішки, домішки, що поліпшують друкарські властивості, антипірени.

У полі(гідроксикарбонову кислоту) або під час полімеризації або згодом, також можна додати додаткові компоненти, такі, як компоненти медичного призначення, кондиціонуючі домішки, протистарники і акцептори.

Винахід додатково пропонує полімерну суміш, що містить два або більше надрозгалужених полімерів, що відповідають винаходу, необов'язково в комбінації з визначеною вище домішкою.

Завдяки поліпшенню можливості контролю хімічного складу і мікроструктури надрозгалуженого полімеру даного винаходу фізичні властивості полімеру можна точно варіювати в межах широкого діапазону. У результаті легко можна отримати матеріали, які, наприклад, будуть міцними і жорсткими, м'якими і гнучкими, клейкими і так далі. Для таких універсальних надрозгалужених полімерів фахівець у відповідній галузі може передбачувати широкий асортимент додатків і варіантів використання. Проте, ніяких спеціальних обмежень на додаток не накладається, якщо тільки властивості згаданого полімеру належним чином будуть відповідати властивостям, необхідним в додатку. Такий додаток, наприклад, може існувати в пакувальній промисловості, де переважний жорсткий матеріал. У результаті, наприклад, синтезування співполіме-

ру, що поєднує в собі полімери з високим значенням T_g і низьким значенням T_g з блоковим або статистичним розподілом мономерних ланок, надрозгалужений полімер також можна отримати таким чином, щоб він демонстрував відповідні властивості в додатках, в яких, наприклад, бажані адгезійні властивості, м'якість і/або еластичність. Крім цього, внаслідок блокової або мультиблокової співполімеризації можна отримати матеріали, що складаються з гідрофільних блоків і гідрофобних блоків, придатних для використання як, наприклад, гелі або дисперсії. Завдяки наявності великої кількості функціональних кінцевих груп надрозгалужена полі(гідроксикарбонова кислота) також може бути з вигодою використана і в медичних додатках, таких як, наприклад, біоматеріал з біологічно активними молекулами, хімічно або фізично пов'язаними з полімером. Надрозгалужену полі(гідроксикарбонову кислоту), призначену, наприклад, для використання в медичних додатках, можна, крім того, отримати при використанні ініціюючої сполуки, яка надає позитивний вплив на конкретне біологічне середовище, в якому використовується полімер. Ще один вигідний додаток також може являти собою, наприклад, використання в сумішах з іншими полімерними матеріалами.

Надрозгалужений полімер, відповідний винаходу, описану вище суміш або композицію можна з вигодою використати в плівках, формованих виробках, волокнах, частках, гелях, дисперсіях або розчинах для пакувальних матеріалів, покриттів, клеїв, жувальних гумок, компонентів електронних пристроїв або, як вказувалося вище, в медичних додатках. Надрозгалужений полімер, відповідний винаходу, описану вище суміш або композицію можна також з вигодою використати і для модифікування удароміцності, збільшення теплостійкості, пластифікування, армування, збільшення сумісності або маніпулювання стійкістю одної або декількох полімерних композицій (композиції).

Нижче винахід додатково роз'яснюється за допомогою наступних необмежувальних прикладів і фігур, де:

На Фіг.1 приводиться схематичне представлення прикладів форполімерів, що використовуються в даному винаході, тобто PrePolym1 і PrePolym2. Для більшої ясності в зіркоподібному форполімері зображені тільки дві повторювальні ланки в кожному промені.

Фіг.2 являє собою схематичне зображення надрозгалуженої полі(гідроксикарбонової кислоти), отриманої внаслідок дегідратаційної конденсації згаданих форполімерів, відповідної даному винаходу. Для більшої ясності в надрозгалуженій полі(гідроксикарбоновій кислоті) зображено тільки декілька ланок, що повторюються. Центральні функціональні сполуки (C і C на Фіг.1 і 2) являють собою сполуки, що містять реакційноздатні групи, вказані в різних варіантах реалізації винаходу. R і R' на Фіг.1 і 2 являють собою аліфатичні групи в складі ланки полімеру, що повторюється, таким чином, формуючи повторювану ланку полі(гідроксикарбонової кислоти) з відповідної мономерної ланки, вказаної в даному винаході. R і R' можуть бути або не бути однією і тією ж аліфатич-

ною групою, n і m на Фіг.1 являють собою кількість ланок, що повторюються, в форполімері і можуть бути або не бути одним і тим же цілим 13 числом.

Фіг.3 демонструє залежність середньомасової молекулярної маси від часу полімеризації при проведенні реакції між форполімером з експерименту №5 і форполімером з експерименту №10.

Фіг.4 демонструє залежність середньомасової молекулярної маси від часу полімеризації при проведенні реакції між форполімером з прикладу 1 експерименту №9 і різних форполімерів з прикладу 1: експеримент №1 (○), експеримент №2 (□) і експеримент №4 (Δ).

Фіг.5 демонструє залежність середньомасової молекулярної маси блок-співполімера від часу полімеризації при проведенні реакції між форполімером з прикладу 1 експерименту №7 і форполімером з прикладу 2 експерименту №13.

Приклади

Реакції дегідратаційної конденсації проводили з використанням модуля лабораторного роторного випарника, оснащеного термостатованою масляною банею, вакуумним пристроєм і вхідним отвором для інертного газу. Реакції за механізмом полімеризації з розкриттям циклу проводили в інертній атмосфері в змішувачі Brabender W 50 E з електричним обігрівом. Реакції за механізмом полімеризації з розкриттям циклу додатково (але необов'язково) проводили в круглодонному скляному посуді в інертній атмосфері з використанням лабораторної механічної мішалки для перемішування і термостатованої масляної бані для нагрівання до бажаної температури полімеризації. При всіх хімічних маніпуляціях, очищеннях і синтезах використали стандартні лабораторні методики.

Кількість мономеру, що додається, (гідроксикарбонової кислоти або кільцеподібного складного ефіру гідроксикарбонової кислоти) і ініціюючої сполуки, що має групи карбонової кислоти або

гідроксильні групи, визначали у відповідності до стандартних методик проведення полімеризації на основі молекулярних розрахунків, ставлячи метою отримання певної молекулярної маси у форполімерів, що синтезуються.

Для вимірювань молекулярної маси використали апарат для ГПХ (гельпроникної хроматографії). Склад співполімеру визначали за методикою аналізу по методу ЯМР (ядерного магнітного резонансу). Для вимірювання теплофізичних властивостей використали диференціальну скануючу калориметрію (ДСК). Аналізи проводили у відповідності до стандартних методик, відомих на сучасному рівні техніки.

Приклад 1. Отримання форполімерів за механізмом реакції дегідратаційної конденсації

Різні гідроксикарбонові кислоти (кислоти) (див. таблицю 1), що містять вільну воду, ініціюючу сполуку, що має групи карбонової кислоти або гідроксильні групи, і 0,1% (мас.) 2-етилгексаноату олова (II), завантажували в круглодонну колбу і нагрівали при перемішуванні в модулі роторного випарника при зниженому тиску для видалення вільної води з реакційної суміші і олігомеризації гідроксикарбонової кислоти. Після видалення розрахованої кількості вільної води і протікання олігомеризації модуль роторного випарника очищали ацетоном, ще раз поетапно знижували тиск до мінімального тиску, вказаного в таблиці 1, і продовжували реакцію дегідратаційної конденсації при 180°C протягом періоду часу, вказаного в таблиці 1. Після припинення реакції продукти полімеризації охолоджували і зберігали в умовах навколишнього середовища до проведення аналізу і використання для подальших реакцій зшиття. Умови в ході реакції дегідратаційної конденсації і характеристики форполімерів також демонструються в таблиці 1.

Таблица 1

Умови реакцій, молекулярна маса і її розподіл для форполімерів, отриманих за механізмом реакції дегідратаційної конденсації

№ експерименту	Гідрокси-карбонова кислота	Ініціююча сполука	Час полімеризації (год.)	Мінімальний р (мбар)	M_w , (г/моль)	M_w/M_n
1	L-молочна кислота	1,4-бутандіол	8	12	2500	1,84
2	L-молочна кислота	Гліцерин	8	25	3700	1,66
3	L-молочна кислота	Гліцерин	18	14	4600	1,92
4	L-молочна кислота	Пента-еритрит	8	14	2400	2,07
5 ^a	L-молочна кислота	Інозит	9	20	4700	2,02
6 ^a	L-молочна - кислота	Інозит	10	18	4500	1,86
7	L-молочна кислота	Янтарна кислота	14	25	3800	2,18
8	L-молочна кислота	Декандіоева кислота	13	17	3600	4,29
9	L-молочна кислота	1,2,3,4,5,6-циклогексангексакарбонова кислота	8	20	2000	2,71
10	L-молочна кислота	1,2,3,4,5,6-циклогексангексакарбонова кислота	21	Атмосфера	1000	2,14
11 ^c	Гліколева кислота	Гліцерин	5	30	-	-
12 ^d	Гліколева кислота/L-молочна кислота		10	30	1000	2,36

^aВ реакції використали 0,2% (мас.) 2-етилгексаноату олова (II).

^bВ реакції для видалення води, що утворилася, використали допоміжний газ-аргон.

^cФорполімер, не розчинний в розчиннику, використаному для визначення молекулярної маси. У аналізі по методу ДСК отримали значення T_m , яке приблизно дорівнює 180°C.

^dСтатистичний співполімер 54/46 (моль/моль).

Приклад 2. Одержання форполімерів за механізмом полімеризації з розкриттям циклу

У заздалегідь нагріту реакційну місткість (170°C) в інертній атмосфері завантажували мономер, ініціюючу сполуку і 0,05% (мас.) 2-етилгексаноату олова (II). Після закінчення зазда-

легідь заданого часу полімеризації полімеризацію припиняли, полімер охолоджували і зберігали в умовах навколишнього середовища до проведення аналізів і використання в подальших реакціях зшиття. Характеристики форполімерів продемонстровані в таблиці 2.

Таблиця 2

Молекулярна маса і її розподіл для форполімерів, отриманих за механізмом полімеризації з розкриттям циклу

№ експерименту	Мономер	Ініціююча сполука	M_w (г/моль)	M_w/M_n
13 ^a	ε-капролактон	Пентаеритрит	10300	1,17
14	ε-капролактон	Пентаеритрит	6700	1,43
15	Рацемічний лактид	Флороглюцин	33800	1,69
16	Рацемічний лактид	Інозит	16400	1,30
17	Рацемічний лактид	Дипентаеритрит	21600	1,18
18	L,L-лактид	Пентаеритрит	31700	1,45
19 ^{b,c}	ε-капролактон/ L,L-лактид	Пентаеритрит	10200	1,24
20 ^{c,d}	ε-капролактон/ L,L-лактид	Пентаеритрит	10500	1,41
21 ^d	ε-капролактон/ рацемічний лактид	Пентаеритрит	22600	1,35

^aПолімер, отриманий від компанії Solvay Interlox Ltd.

^bБлок-співполімер, отриманий за механізмом ступеневої полімеризації.

^cВ полімеризації використали 0,1% (мас.) 2-етилгексаноату олова (II).

^dСтатистичний співполімер.

Приклад 3. Залежність збільшення молекулярної маси від часу полімеризації

59,95г форполімеру з кінцевими гідроксильними групами з експерименту №5 і 12,68г форполімеру з кінцевими групами карбонової кислоти з експерименту №10 завантажували в круглодонну колбу і нагрівали при 180°C при перемішуванні в модулі роторного випарника. Тиск поетапно зменшували до мінімального значення, що дорівнює 3 мбар, і проходження реакції дегідратаційної конденсації відстежували по залежності збільшення середньомасової молекулярної маси від часу полімеризації. Протягом 10 годин отримували жорсткий полімер -полі(гідроксикарбонову кислоту) - із середньомасовою молекулярною масою, що перевищує 200000г/моль. Фіг.3 демонструє залежність середньомасової молекулярної маси від часу полімеризації.

Приклад 4. Вплив різних ініціюючих сполук

Відому кількість (40-50г) форполімеру з кінцевими групами карбонової кислоти з експерименту №9 і три різних форполімери з кінцевими гідроксильними групами завантажували в кругло донну колбу і нагрівали при 180°C при перемішуванні в модулі роторного випарника. Три різних форполімери з кінцевими гідроксильними групами, які використали, являли собою:

(а) форполімер з експерименту №1,

(b) форполімер з експерименту №2 і

(с) форполімер з експерименту №4.

Тиск поетапно зменшували до мінімального значення, що дорівнювало 30мбар, і проходження реакції дегідратаційної конденсації відстежували по залежності збільшення середньомасової молекулярної маси від часу полімеризації. У всіх експериментах використали 100% (мас.) форполімеру з кінцевими гідроксильними групами з розрахунку на масу форполімеру з кінцевими групами карбонової кислоти. Залежність середньомасової молекулярної маси від часу полімеризації при зшитті форполімеру з кінцевими групами карбонової кислоти під дією різних форполімерів з кінцевими гідроксильними групами продемонстрована на Фіг.4 (форполімери з кінцевими гідроксильними групами з експерименту №1 (○), експерименту №2 (□) і експерименту №4 (Δ)).

Приклад 5. Регулювання вмісту гідроксильних кінцевих груп в реакції зшиття

59,95г форполімеру з кінцевими гідроксильними групами з експерименту №6 і 12,68г форполімеру з кінцевими групами карбонової кислоти з експерименту №10 завантажували в круглодонну колбу і нагрівали при 180°C при перемішуванні в модулі роторного випарника. Тиск поетапно зменшували до мінімального значення, що дорівнює 14 мбар, і проходження реакції дегідратаційної кон-

денсації відстежували по залежності вмісту кінцевих груп -ОН, доступних для проведення подаль-

ших хімічних реакцій, від часу полімеризації (таблиця 3).

Таблиця 3

Залежність вмісту кінцевих груп -ОН в полі(гідроксикарбоновій кислоті) від часу полімеризації

Час полімеризації (год.)	Вміст кінцевих груп -ОН (% (моль.)) ^a
0	6,9
2	6,1
4	5,7

^a Визначали за методикою аналізу по методу ЯМР.

Приклад 6. Отримання надрозгалуженого блок-співполімеру

40,00г форполімеру з кінцевими гідроксильними групами з експерименту №13 і 40,00г форполімеру з кінцевими групами карбонової кислоти з експерименту №7 завантажували в круглодонну колбу і нагрівали при 180°C при перемішуванні в модулі роторного випарника. Тиск поетапно зменшували до мінімального значення, що дорівнює 20 мбар, і проходження реакції дегідратаційної конденсації відстежували по залежності збільшення середньомасової молекулярної маси блок-співполімеру від часу полімеризації (Фіг.5). Протягом 18 годин отримували високомодульний блок-співполімер із середньомасовою молекулярною масою, що дорівнює 69000г/моль.

Приклад 7. Отримання надрозгалуженого статистичного співполімеру

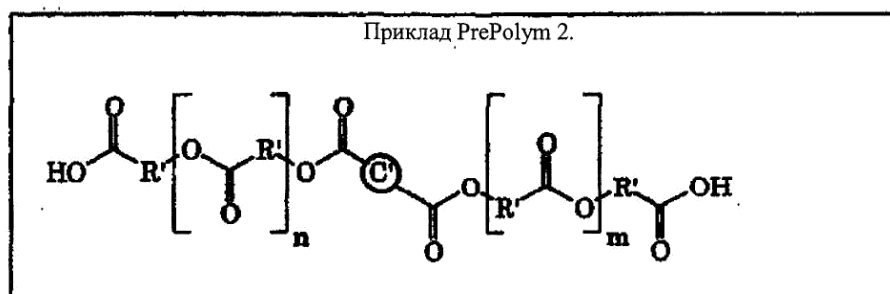
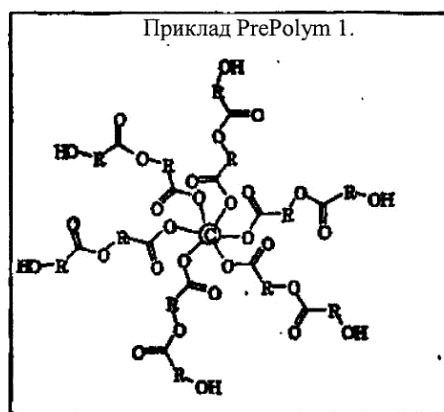
40,00г форполімеру з експерименту №12 і 40,00г форполімеру з кінцевими групами карбонової кислоти з експерименту №7 завантажували в круглодонну колбу і нагрівали при 180°C при перемішуванні в модулі роторного випарника. Тиск поетапно зменшували до мінімального значення, що дорівнює 30 мбар, і реакцію дегідратаційної конденсації проводили протягом 16 годин. Після цього протягом 15 годин при 20 мбар в модулі роторного випарника додатково проводили реакцію між 10,92г отриманого полімеру і 16,38г форполімеру з кінцевими гідроксильними групами з експерименту №20, отримуючи пружний і гнучкий надрозгалужений статистичний співполімер, що характеризується значенням T_g, що дорівнює 8°C, і середньомасовою молекулярною масою, що дорівнює 51100г/моль.

Приклад 8. Проведення реакції зшиття частково в твердому стані

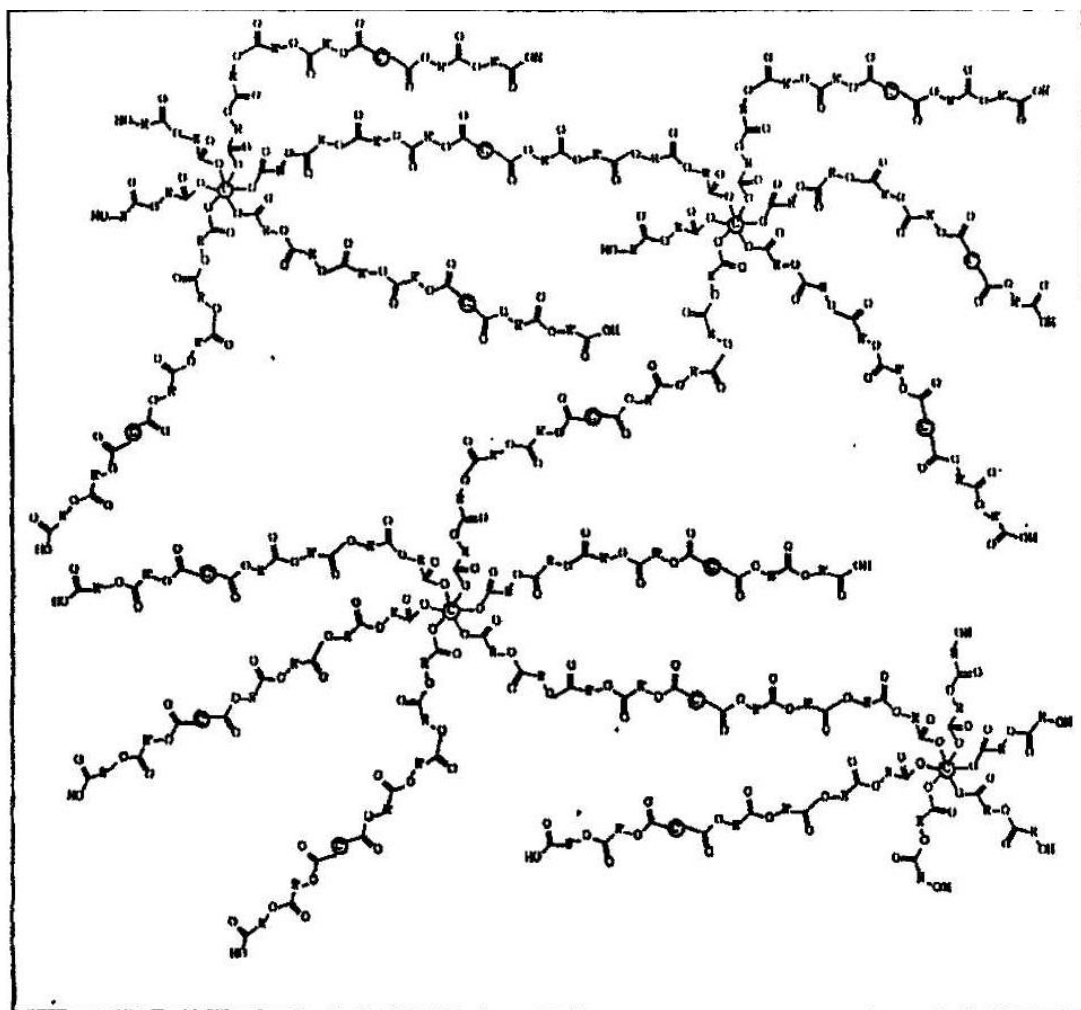
24,05г порошкоподібного форполімеру з кінцевими гідроксильними групами з експерименту №11 і 56,18г форполімеру з кінцевими групами карбонової кислоти з експерименту №8 завантажували в круглодонну колбу і нагрівали при 180°C при перемішуванні в модулі роторного випарника. Тиск поетапно зменшували до мінімального значення, що дорівнює 20 мбар, і реакцію дегідратаційної конденсації проводили протягом 33 годин, отримуючи жорсткий блок-співполімер, що складається з більш гідрофільних гліколільних блоків і менш гідрофільних лактоїльних блоків. Блок-співполімер не розчинявся в розчиннику, використаному для визначень молекулярної маси, внаслідок наявності гліколільних блоків. За даними аналізу по методу ДСК для зразка, очищеного з використанням хлороформу, встановили наявність широкого бімодального піка плавлення в діапазоні від 161 до 198°C, який можна віднести до плавлення різних блоків блок-співполімеру.

Приклад 9. Отримання зшитої полі(гідроксикарбонової кислоти)

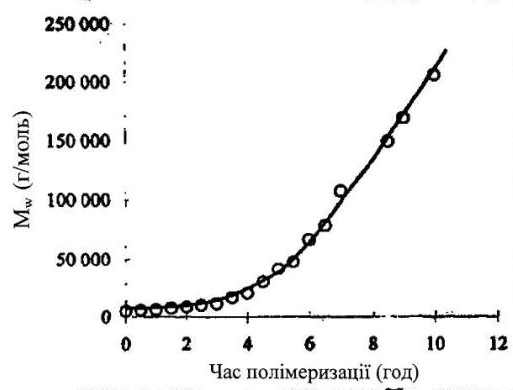
40,00г форполімеру з кінцевими гідроксильними групами з експерименту №4 і 40,00г форполімеру з кінцевими групами карбонової кислоти з експерименту №9 завантажували в круглодонну колбу і нагрівали при 180°C при перемішуванні в модулі роторного випарника. Тиск поетапно зменшували до мінімального значення, що дорівнює 30 мбар, і реакцію дегідратаційної конденсації проводили протягом 22 годин. Отриманий зшитий полімер характеризувався високою в'язкістю розплаву і не розчинявся в звичайних органічних розчинниках, таких як хлороформ.



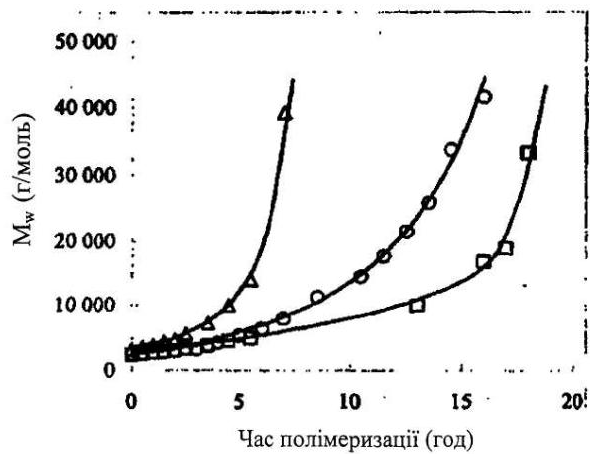
Фиг. 1



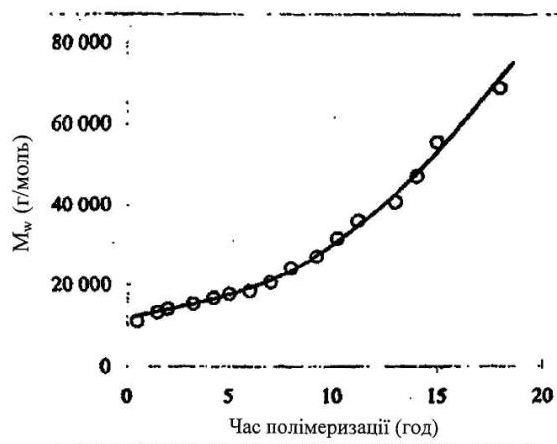
Фиг. 2



Фиг. 3



Фіг. 4



Фіг. 5