



21 Numer zgłoszenia: 301337

51 IntCl⁶:
C08G 63/08

22 Data zgłoszenia: 06.12.1993

CZYTELNI
A
U
G
O
L
N
A

54

Sposób wytwarzania syndiotaktycznego polibutyrolaktonu

43

Zgłoszenie ogłoszono:
12.06.1995 BUP 12/95

45

O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.09.1997 WUP 09/97

73

Uprawniony z patentu:
Polska Akademia Nauk, Centrum Chemii
Polimerów, Zabrze, PL

72

Twórcy wynalazku:
Zbigniew Jedliński, Gliwice, PL
Marek Kowalczyk, Zabrze, PL
Piotr Kurcok, Gliwice, PL

74

Pełnomocnik:
Brodowska Iwona, "LEX-PAT"
Biuro Prawno-Patentowe Sp. z o.o.

57

1. Sposób wytwarzania syndiotaktycznego polibutyrolaktonu na drodze anionowej polimeryzacji racemicznego β -butyrolaktonu, **znamienny tym**, że anionową polimeryzację racemicznego β -butyrolaktonu prowadzi się w masie lub w homogenicznym środowisku rozpuszczalnika organicznego w obecności optycznie czynnych związków wybranych z grupy obejmującej estry optycznie czynnego kwasu winowego, optycznie czynne alkohole jak mentol, borneol, sec-butanol lub 2-metylobutanol-1 i w obecności inicjatorów anionowych wybranych z grupy obejmującej alkoholany, karboksylany, polimerowe makroinicjatory posiadające jako centra aktywne karboksylany metali alkalicznych takich jak lit, sód, potas lub cez ze skompleksowanym przez eter koronowy kationem, supramolekularne roztwory metali alkalicznych i kompleksy eterów koronowych z naftalenidkami metali alkalicznych.

Sposób wytwarzania syndiotaktycznego polibutyrolaktonu

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania syndiotaktycznego polibutyrolaktonu na drodze anionowej polimeryzacji racemicznego β -butyrolaktonu, **znamienny tym**, że anionową polimeryzację racemicznego β -butyrolaktonu prowadzi się w masie lub w homogenicznym środowisku rozpuszczalnika organicznego w obecności optycznie czynnych związków wybranych z grupy obejmującej estry optycznie czynnego kwasu winowego, optycznie czynne alkohole jak mentol, borneol, *sec*-butanol lub 2-metylobutanol-1 i w obecności inicjatorów anionowych wybranych z grupy obejmującej alkoholany, karboksylany, polimerowe makroinicjatory posiadające jako centra aktywne karboksylany metali alkalicznych takich jak lit, sód, potas lub cez ze skompleksowanym przez eter koronowy kationem, supramolekularne roztwory metali alkalicznych i kompleksy eterów koronowych z naftalenidkami metali alkalicznych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację racemicznego β -butyrolaktonu prowadzi się w bezwodnym, homogenicznym środowisku rozpuszczalnika organicznego wybranego w grupy obejmującej tetrahydrofuran, dimetoksyetan, diglim, tetraglim lub w masie (bez rozpuszczalnika), w temperaturze bliskiej temperatury pokojowej, korzystnie w temperaturze 273 do 303 K.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację racemicznego β -butyrolaktonu prowadzi się w obecności związków optycznie czynnych będących jednocześnie inicjatorami, takich jak alkoholany optycznie czynnych alkoholi z metalami alkalicznymi wobec makrocyclicznych ligandów kompleksujących kationy metali.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania biodegradowalnego, syndiotaktycznego polibutyrolaktonu na drodze anionowej polimeryzacji racemicznego β -butyrolaktonu.

Znane są sposoby wytwarzania poliestrów na drodze anionowej polimeryzacji β -butyrolaktonu inicjowanej supramolekularnymi kompleksami metali alkalicznych i naftalenoportasu (opis patentowy RP nr 140 289).

Otrzymany w ten sposób poliester był ataktyczny i całkowicie amorficzny (Macromolecules, 1991, 24, 349), co pozwala na zastosowanie tego materiału jako plastyfikatora do mieszanek polimerowych oraz jako prekursora w syntezie polimerów blokowych.

Nieoczekiwanie okazało się, że zastosowanie odpowiedniego dodatku do anionowego inicjatora w polimeryzacji racemicznego β -butyrolaktonu preferuje powstawanie poliestrów o regularnej strukturze syndiotaktycznej, co w istotny sposób wpływa na właściwości otrzymanego materiału polimerowego oraz na przebieg procesu biodegradacji.

Sposób wytwarzania syndiotaktycznego polibutyrolaktonu na drodze polimeryzacji racemicznego β -butyrolaktonu, polega według wynalazku na tym, że anionową polimeryzację racemicznego β -butyrolaktonu prowadzi się w masie lub w homogenicznym środowisku rozpuszczalnika organicznego w obecności optycznie aktywnych związków wybranych z grupy obejmującej estry optycznie czynnego kwasu winowego, optycznie czynne alkohole jak mentol, borneol, *sec*-butanol lub 2-metylobutanol-1 lub takich jak alkoholany otrzymane z wyżej wymienionych alkoholi z metalami alkalicznymi jak lit, sód, potas w obecności inicjatorów anionowej polimeryzacji wybranych z grupy obejmującej alkoholany, karboksylany, polimerowe makroinicjatory posiadające jako centra aktywne karboksylany metali alkalicznych takich jak lit, sód, potas lub cez ze skompleksowanym przez eter koronowy przeciwjonem (kationem),

supramolekularne kompleksy metali alkalicznych i kompleksy eterów koronowych z naftalenidkami metali alkalicznych.

Polimeryzację racemicznego β -butyrolaktonu w sposobie według wynalazku, korzystnie prowadzi się w bezwodnym, homogenicznym środowisku rozpuszczalnika organicznego wybranego z grupy obejmującej tetrahydrofuran, dimetoksyetan, diglim lub w masie (bez rozpuszczalnika), w temperaturze bliskiej temperatury pokojowej, korzystnie w temperaturze 273 do 303 K.

Czas prowadzenia polimeryzacji zależy od pożądanej masy cząsteczkowej produktu oraz wyjściowego stężenia monomeru i inicjatora. Polimeryzację przerywa się przez dodanie wody, kwasu lub innych związków reagujących z anionem karboksylanowym, a polimery wyodrębnia się z mieszaniny reakcyjnej przez wytrącanie w zimnym polarnym rozpuszczalniku, korzystnie metanolu.

Sposób według wynalazku pozwala na otrzymywanie biodegradowalnych poliestrów, których masę cząsteczkową można kontrolować regulując stosunek molarnych stężeń inicjatora i monomeru.

Wytwarzane sposobem według wynalazku polimery posiadające sekwencje syndiotaktyczne ulegają degradacji z szybkością zależną od stopnia syndiotaktyczności i z tych względów mogą znaleźć zastosowanie w formacji i medycynie jako polimerowe nośniki leków, czasowe implanty, endoprotezy i inne oraz jako biodegradowalne materiały opakowaniowe.

Poniżej podano przykłady ilustrujące sposób według wynalazku.

P r z y k ł a d I. Do reaktora zawierającego 50 g β -butyrolaktonu i 1,78 g L-winianu dimetylu wprowadza się w atmosferze suchego argonu, inicjator otrzymany w wyniku rozpuszczenia 3,1 g stopu sodu z potasem (stosunek molowy 1:1) w roztworze 2,64 g eteru koronowego 18-crown-6 w 10 ml tetrahydrofuranu.

Reakcję prowadzi się w temperaturze 293 K w atmosferze suchego argonu. Po 15 godzinach do reaktora wprowadza się 20 ml 0,5 N roztworu kwasu octowego, a produkt wyodrębnia się z mieszaniny reakcyjnej przez wytrącanie w heksanie. Otrzymuje się 50 g produktu (wydajność 100%) o ciężarze cząsteczkowym 5000. Otrzymany produkt przemywa się trzykrotnie etanolem i otrzymuje się 10 g polibutyrolaktonu o udziale sekwencji syndiotaktycznych równym 70%.

P r z y k ł a d II. Do reaktora zawierającego 2,06 g L-winianu dietylu i 2,6 g eteru koronowego 18-crown-6 w 100 g β -butyrolaktonu wprowadza się w atmosferze suchego argonu naftalenopotas otrzymany w wyniku reakcji 0,39 g potasu z roztworem 1,3 g naftalenu w 15 ml dimetoksyetanu.

Reakcję prowadzi się w temperaturze 293 K w atmosferze suchego argonu przez 24 godziny. Produkt wyodrębnia się jak w przykładzie I, otrzymując 99 g surowego polibutyrolaktonu (wydajność 99%) o ciężarze cząsteczkowym 10 000. Po oczyszczeniu przez trzykrotne przemycie zimnym metanolem otrzymuje się 25 g polimeru o udziale sekwencji syndiotaktycznych równym 68%.

P r z y k ł a d III. Do reaktora zawierającego 0,96 g *sec*-butanolanu sodu otrzymanego w wyniku reakcji 0,23 sodu metalicznego z 0,73 g (-)-*sec*-butanolu, wprowadza się w atmosferze suchego argonu roztwór 2,2 g eteru koronowego 15-crown-5 w 30 g β -butyrolaktonu.

Reakcję prowadzi się w temperaturze 298 K w atmosferze suchego argonu przez 10 godzin. Po procesie wydzielania i oczyszczeniu w sposób opisany w przykładzie I otrzymano 6,2 g polimeru o udziale sekwencji syndiotaktycznych równym 65% i ciężarze cząsteczkowym 3 000.

P r z y k ł a d IV. Do reaktora zawierającego 0,39 g metalicznego potasu wprowadza się w atmosferze suchego argonu roztwór 1,56 g (+)-mentolu i 3,6 g eteru koronowego dibenzo-18-crown-6 w 39 g β -butyrolaktonu.

Reakcję prowadzi się w temperaturze 298 K w atmosferze suchego argonu przez 15 godzin. Otrzymany produkt rozpuszcza się w tetrahydrofuranie, dodaje 20 ml 0,5 N kwasu octowego i wytrąca w heptanie. Otrzymuje się surowy produkt o ciężarze cząsteczkowym 3 500 (wydajność 98%). Po oczyszczeniu w sposób opisany w przykładzie II otrzymano 9,7 g polimeru o udziale sekwencji syndiotaktycznych równym 70%.

P r z y k ł a d V. Do reaktora zawierającego 0,98 g octanu potasu i 2,06 g D-winianu dietylu wprowadza się w atmosferze suchego argonu mieszaninę 2,6 g eteru koronowego 18-crown-6 w 150 g β -butyrolaktonu.

Reakcję prowadzi się w temperaturze 258 K w atmosferze suchego argonu przez 30 godzin. Otrzymany produkt rozpuszcza się w tetrahydrofuranie, dodaje 25 ml 0,5 N kwasu octowego i wytrąca w heptanie. Otrzymuje się surowy produkt o masie cząsteczkowej 14 900 (wydajność 99%). Po oczyszczeniu w sposób opisany w przykładzie II otrzymano 63 g polimeru o udziale sekwencji syndiotaktycznych równym 78%.