

## Sposób wytwarzania poli(estro-węglanów) z węglanów alkilenów

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania poli(estro-węglanów) dwuetapową metodą bezfosgenową z wykorzystaniem węglanów alkilenów jako źródła wiązań węglanowych. Wytworzone poli(estro-węglany) mogą być stosowane jako biodegradowalne materiały charakteryzujące się ograniczoną szybkością degradacji regulowaną zawartością jednostek węglanowych. Poli(estro-węglany) o małej masie molowej z terminalnymi grupami hydroksylowymi mogą być stosowane w produkcji elastomerów poliuretanowych.

Alifatyczne poli(estro-węglany) ze względu na biodegradację i podatność na biodegradację znalazły zastosowanie m.in. w medycynie jako resorbowalne nici chirurgiczne i rusztowania tkankowe. Mogą być wykorzystane również do produkcji biodegradowalnych materiałów opakowaniowych. Otrzymuje się je najczęściej metodą kopolimeryzacji węglanu trimetylenu z cyklicznymi estrami takimi jak epsilon-kaprolakton, glikolid i L,L-laktyd.

Znany z publikacji Pospiecha i in. w *Biomacromolecules* **6**, 439, 2005 sposób syntezy kopolimeryzacji poli(estro-węglanu) polega kopolimeryzacji L,L-laktydu z węglanem trimetylenu w obecności cyklicznego inicjatora dwufunkcyjnego 2,2-dibutylo-2-stanna-1,3-oksepanu. Otrzymane kopolimery charakteryzują się budową triblokową. Kricheldorf i Rost w pracy opublikowanej w *Macromolecules* **38**, 8220, 2005 zastosowali do terpolimeryzacji L,L-laktydu, epsilon-kaprolaktonu i węglanu trimetylenu jako inicjator heksanian bizmutu(III), a Yang i in. opisali sposób otrzymywania poli(estro-węglanu) polegający na kopolimeryzacji węglanu trimetylenu z D,L-laktydem w obecności mleczanu cynku(II).

Znane są również sposoby otrzymywania poli(estro-węglanów) z użyciem innych sześcioczłonowych węglanów cyklicznych. Xu, Liu i Zhuo w swojej pracy opublikowanej w *J. Appl. Polym. Sci.* **101**, 1988, 2006 opisali kopolimeryzację D,L-laktydu z cyklicznym węglanem posiadającym sztywny podstawnik: 9-fenyl-2,4,8,10-tetraspiro[5,5]undekan-3-on prowadzoną w obecności oktanianu cyny(II). Wolinski i in. do kopolimeryzacji z epsilon-kaprolaktonem zastosowali cykliczny węglan sześcioczłonowy z grupą benzyloksy: 5-benzyloksy-1,3-dioksan-2-on, co zostało opisane w *Macromolecules* **40**, 7065, 2007. Zhu i

in. do kopolimeryzacji z D,L-laktydem zastosowali podstawiony sześcioczłonowy węglan cykliczny – 5-metylo-5-metoksykarbonylo-1,3-dioksan-2-on (*Eur. Polym. J.* **45**, 1868, 2009).

Inny rodzaj cyklicznego węglanu sześcioczłonowego stosowany do kopolimeryzacji znany jest z publikacji Weisera, Zawaneha i Putama w *Biomacromolecules* **12**, 977, 2011. Autorzy zastosowali 5,5-dimetoksy-1,3-dioksan-2-on w kopolimeryzacji z D,L-laktydem katalizowanej przez oktanian cyny(II).

Yank i in. opisali w *Biomacromolecules* **5**, 2258, 2004 możliwość otrzymywania poli(estro-węglanów) metodą mieszaną, najpierw metodą polikondensacji otrzymywali poli(bursztynian tetrametyleny), a następnie stosując go jako makroinicjator polimeryzowali różne cykliczne węglany sześcioczłonowe takie jak węglan trimetyleny, węglan neopentyłu, czy 5-benzyloksy-1,3-dioksan-2-on.

Znane są też sposoby wytwarzania poli(estro-węglanów) metodą polikondensacji z wykorzystaniem fosgenu i jego pochodnych takich jak bischloromrówczany. Kopolimery te Vincenzi i in. opisali w *Macromol. Biosci.* **1**, 164, 2001. Zamiast fosgenu Okada, Yokoe i Aoi stosowali jako źródło wiązań węglanowych węglan difenyłu oraz sebacynian difenyłu, co opisali w *J. Appl. Polym. Sci.* **86**, 872, 2002.

Z europejskiego opisu patentowego EP 1277779 B1 z roku 2004 i opisu patentowego US 6667381 z roku 2003 znany jest sposób otrzymywania alifatycznych poli(estro-węglanów) z oligoestrów kwasu bursztynowego i maleinowego z 1,4-butanodiolem w reakcji z węglanem difenyłu katalizowanej typowymi katalizatorami reakcji transestryfikacji.

Poli(estro-węglany) alifatyczne można otrzymać na drodze polikondensacji enzymatycznej. Opisany w *Macromolecules*, **41**, 2008, 4671 przez Jinga i in. poli(bursztyniano-co-węglan tetrametyleny) o różnym stosunku jednostek węglanowych do bursztynianowych otrzymywany był z węglanu dietylu, bursztynianu dietylu i 1,4-butanodiolu w dwuetapowej reakcji katalizowanej enzymem CALB. Ciężary cząsteczkowe polimerów wahały się od 14000 do 59400. Największy ciężar cząsteczkowy otrzymano przy stosunku molowym węglanu dietylu do bursztynianu dietylu 1 do 1. Niestety synteza polimeru jest długotrwała, przez co proces jest mało ekonomiczny. Pierwszy etap reakcji prowadzono w temperaturze 50-100°C pod ciśnieniem 600 mmHg przez 18-24 h. Następnie zmniejszono ciśnienie do 1-5 mmHg i kontynuowano reakcję w tych warunkach przez kolejne 24-60 h. Stosowanie tak niskiej temperatury prowadzenia procesu związane jest z dużą lotnością węglanu dietylu.

Poli(estro-węglany) aromatyczne otrzymywane są z wykorzystaniem fosgenu, węglanu difenyłu lub mieszanego węglanu metylofenyloвого. Znany jest z opisu

patentowego US 4194038 z roku 1980 sposób otrzymywania poli(estro-węglanów) aromatycznych z bisfenolu A, kwasu tereftalowego i fosgenu. Otrzymany polimer charakteryzował się wytrzymałością na rozciąganie równą 26,9 MPa. Podobnie, z fosgenu i soli disodowej kwasu tereftalowego lub izoftalowego w reakcji prowadzonej na granicy faz, jak opisano w patencie europejskim EP 0040315 B1 z roku 1984 otrzymano poli(estro-węglany) aromatyczne.

Z opisu patentowego US 5066766 z roku 1991 znany jest sposób otrzymywania poli(estro-węglanów) aromatycznych w reakcji bisfenolu A, tereftalanu dimetylu i węgla metylofenyloвого. Proces polikondensacji prowadzony był w obecności tetraizopropoksytytanu(IV) w temperaturze 250°C w przepływie azotu przez 3 h i przez 5 min w 350°C pod obniżonym ciśnieniem 0,2 tora. Otrzymany polimer charakteryzował się lepkością istotną równą 0,63.

Przedstawione wyżej sposoby otrzymywania poli(estro-węglanów) bazujące na kopolimeryzacji węgla trimetylenu lub jego pochodnych wymagają stosowania drogiego monomeru jakim jest węgiel trimetylenu, który otrzymuje się z użyciem pochodnej fosgenu - chloromrówczanu etylu. W metodzie tej generowane są stechiometryczne ilości uciążliwych dla środowiska chlorków. Zastosowanie do reakcji węgla difenyłu lub węgla metylofenyloвого wiąże się z kolei z użyciem fosgenu na etapie syntezy monomerów węglanowych. Bezpośrednie użycie węgla dietylu do syntezy poli(estro-węglanów), ze względu na jego niską temperaturę wrzenia, wymaga długotrwałej kilkudziesięciogodzinnej polikondensacji w relatywnie niskiej temperaturze nieprzekraczającej 100°C.

Sposób według wynalazku pozwala na uniknięcie wyżej wymienionych trudności. Polimery otrzymane sposobem według wynalazku charakteryzują się wyjątkowo jasną barwą.

Sposób wytwarzania poli(estro-węglanów) metodą z użyciem węglanów alkilenów, takich jak węgiel etylenu lub węgiel propylenu jako źródła wiązań estrowych, charakteryzuje się tym, że na pierwszym etapie otrzymuje się oligowęgiel w reakcji węgla etylenu lub propylenu z  $\alpha,\omega$ -diolem lub z mieszaninami dioli użytych w stosunku molowym od 1:2,6 do 1:21,5 w obecności katalizatora transestryfikacji. Reakcję prowadzi się stosując rozpuszczalnik azeotropujący pozwalający usuwać produkt uboczny, glikol etylenowy lub 1,2-propylenowy, ze środowiska reakcji. Następnie pod normalnym ciśnieniem oddestylowuje się rozpuszczalnik azeotropujący w temperaturze do 200°C, dodaje ester dimetylowy lub dietylowy kwasu dikarboksyloвого lub ich mieszaninę w stosunku molowym do jednostki powtarzalnej oligowęglanu wynoszącym od 19:1 do 1:19 i prowadzi się reakcję polikondensacji najpierw w temperaturze od 150 do 200°C, w przepływie azotu pod

normalnym ciśnieniem, a następnie po odebraniu powyżej 95% teoretycznej ilości metanolu, stopniowo obniżając ciśnienie, w czasie od 0,5 do 5 godzin, do zakresu od 1 do 0,1 mbara i podnosząc stopniowo temperaturę, w czasie od 0,5 do 5 godzin, do zakresu od 200 do 220°C.

Jako ester dimetylowy lub dietylowy kwasu dikarboksyłowego stosuje się estry kwasów: adypinowego, bursztynowego, sebacynowego, fumarowego, maleinowego, tereftalowego, izoftalowego lub ich mieszany.

Jako  $\alpha,\omega$ -diol korzystnie stosuje się 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-heksanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-dekanodiol, 1,12-dodekanodiol lub ich mieszaniny.

Jako katalizator transestryfikacji korzystnie stosuje się katalizator cynowy lub tytanowy, najkorzystniej oktanian cyny(II), tlenek dibutylocyny(IV), tetrabutoksytytan(IV), tetraizopropoksytytan(IV), dilaurynian dibutylocyny.

Reakcję węglanu alkilenu z diolem prowadzi się w temperaturze 155-180°C, aż do momentu zaniku pasma absorpcji  $1790\text{ cm}^{-1}$  charakterystycznego dla grupy karbonyłowej pięciocłonowego węglanu cyklicznego w widmie IR mieszaniny reakcyjnej.

Sposób według wynalazku pozwala na otrzymywanie poli(estro-węglanów) z taniego monomeru, jakim jest węglan propylenu lub etylenu - zarówno węglan propylenu, jak węglan etylenu można otrzymywać w sposób łatwy i tani używając dwutlenku węgla i tlenu propylenu lub etylenu jako substratów. Monomery węglanowe są nietoksyczne, co więcej do ich syntezy nie jest konieczne zastosowanie toksycznych surowców, takich jak fosgen czy jego pochodnych. Proces przebiega w krótkim czasie i pozwala na otrzymanie łańcuchów polimerowych zawierających końcowe grupy hydroksylowe, dzięki czemu produkty mogą być stosowane w dalszych reakcjach, np. do syntezy poliuretanów. Otrzymywane produkty charakteryzują się jasną barwą.

Sposób według wynalazku został bliżej przedstawiony w przykładach stosowania.

Przykład 1.

W celu otrzymania poli(tereftalanu-co-węglanu tetrametylenu) na pierwszym etapie przeprowadzono reakcję 65,05 g (0,6372 mol) węglanu propylenu z 59,80 g (0,6636 mol) 1,4-butanodiolu w obecności 0,11 g (0,0003 mol) tetrabutoksytytanu jako katalizatora oraz 90 cm<sup>3</sup> heptanu jako rozpuszczalnika azeotropującego. Reakcję prowadzono w okrągłodennej kolbie trójstrzyjnej pojemności 250 cm<sup>3</sup> zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, termometr i kolumnę destylacyjną z nasadką azeotropową, utrzymując temperaturę w kolbie w zakresie 165-170 °C. Destylat będący mieszaniną glikolu propylenowego, 1,4-butanodiolu oraz węglanu propylenu z n-heptanem zbierano w nasadce azeotropowej, w której tworzyły się dwie warstwy: dolna zawierająca glikol 1,2-propylenowy i górna zawierająca heptan. Reakcję

transestryfikacji prowadzono przez 10 h. Otrzymano 24,0 g oligo(węglanu tetrametyleny) w postaci białego ciała stałego o ciężarze cząsteczkowym 440. Następnie nasadkę azeotropową zamieniono na chłodnicę destylacyjną i do kolby dodano 4,47 g (0,0230 mol) tereftalanu dimetylu oraz 3,10 g (0,0345 mol) 1,4-butanodiolu i kontynuowano reakcję w temperaturze 180°C przez 5 h pod ciśnieniem atmosferycznym. Przez kolejne 3 godziny stopniowo zmniejszono ciśnienie do 0,5 mbara i zwiększano temperaturę do 220 °C. Otrzymano 44,76 g poli(estro-węglanu) w postaci białego ciała stałego o ciężarze cząsteczkowym 3150 zawierającego 94%<sub>mol.</sub> grup węglanowych.

#### Przykład 2.

Syntezę poli(tereftalanu-co-węglanu tetrametyleny) prowadzono analogicznie do opisanej w przykładzie 1, z tym że na pierwszym etapie reakcji użyto 64,41 g (0,6309 mol) węglanu propylenu zamiast 65,05 g (0,6372 mol) oraz 60,06 g (0,6664 mol) 1,4-butanodiolu zamiast 59,80 g (0,6636 mol). Otrzymano 21,7 g oligo(węglanu tetrametyleny) o ciężarze cząsteczkowym 415. Drugi etap także poprowadzono analogicznie jak w przykładzie 1, z tym że do reakcji użyto 9,09 g (0,0468 mol) zamiast 4,47 g (0,0230 mol) tereftalanu dimetylu. Otrzymano 43,6 g poli(estro-węglanu) w postaci białego ciała stałego o ciężarze cząsteczkowym 2160 zawierającego 87%<sub>mol.</sub> grup węglanowych.

#### Przykład 3.

Syntezę poli(tereftalanu-co-węglanu pentametyleny) przeprowadzono analogicznie jak w przykładzie 1, z tym że na pierwszym etapie reakcji użyto 11,89 g (0,1144 mol) 1,5-pentanodiolu zamiast 59,80 g (0,6636 mol) 1,4-butanodiolu oraz 13,98g (0,1370 mol) zamiast 65,05 g (0,6372 mol) węglanu propylenu. Otrzymano 6,0 g oligo(węglanu pentametyleny) w postaci białego ciała stałego o ciężarze cząsteczkowym 360. Drugi etap także poprowadzono analogicznie jak w przykładzie 1, z tym że do reakcji użyto 3,00 g (0,0154 mol) zamiast 4,47 g (0,0230 mol) tereftalanu dimetylu. Otrzymano 6,4 g poli(estro-węglanu) w postaci białego ciała stałego o ciężarze cząsteczkowym 965 zawierającego 67%<sub>mol.</sub> grup węglanowych.

#### Przykład 4.

Syntezę poli(tereftalanu-co-węglanu heksametyleny) przeprowadzono analogicznie jak w przykładzie 1, z tym że na pierwszym etapie reakcji zamiast użyto 13,84 g (0,1173 mol) 1,6-heksanodiolu zamiast 59,80 g (0,6636 mol) 1,4-butanodiolu, 14,43 g (0,1413 mol) zamiast 65,05 g (0,6372 mol) węglanu propylenu oraz 0,06 g (0,0001 mol) dilaurynianu dibutylocyny zamiast 0,05 g (0,0002 mol) tetrabutoksytanu w obecności 0,03 g (0,0001 mol) tetrabutoksytanu jako katalizatora. Otrzymano 6,7 g oligo(węglanu heksametyleny) w

postaci białego ciała stałego o ciężarze cząsteczkowym 1360. Drugi etap reakcji także przeprowadzono analogicznie do opisanej w przykładzie 1, z tym że do kolby dodano 3,00 g (0,0154 mol) zamiast 4,47 g (0,0230 mol) tereftalanu dimetylu. Otrzymano 10,3 g poli(estro-węglanu) w postaci białego ciała stałego o ciężarze cząsteczkowym 1090 zawierającego 72%<sub>mol.</sub> grup węglanowych.

#### Przykład 5.

Syntezę poli(bursztynianu-*co*-tereftalanu-*co*-węglanu tetrametylenu) przeprowadzono analogicznie jak w przykładzie 1, z tym że na pierwszym etapie reakcji użyto 42,64 g (0,4731 mol) zamiast 59,80 g (0,6636 mol) 1,4-butanodiolu, 12,96 g (0,1269 mol) zamiast 65,05 g (0,6372 mol) węglanu propylenu oraz 0,08 g (0,0002 mol) oktanianu cyny(II) zamiast 0,05 g (0,0002 mol) tetrabutoksytanu i otrzymano 4,8 g oligo(węglanu tetrametylenu). Drugi etap reakcji także przeprowadzono analogicznie do opisanej w przykładzie IX, z tym że do kolby dodano 4,00 g (0,0206 mol) zamiast 4,47 g (0,0230 mol) tereftalanu dimetylu i dodatkowo 6,02 g (0,0412 mol) bursztynianu dimetylu. Otrzymano 14,0 g poli(estro-węglanu) w postaci białego woskowatego ciała stałego o ciężarze cząsteczkowym 2325 zawierającego 25%<sub>mol.</sub> grup węglanowych, 26%<sub>mol.</sub> grup tereftalowych i 49%<sub>mol.</sub> grup bursztynianowych.

#### Przykład 6.

Syntezę poli(bursztynianu-*co*-węglanu tetrametylenu) przeprowadzono analogicznie do opisanej w przykładzie 1, z tym że na pierwszym etapie reakcji użyto 10,89 g (0,1208 mol) zamiast 59,80 g (0,6636 mol) 1,4-butanodiolu oraz 6,29 g (0,0616 mol) zamiast 65,05 g (0,6372 mol) węglanu propylenu i otrzymano 2,32 g oligo(węglanu tetrametylenu) o ciężarze cząsteczkowym 270. Drugi etap reakcji także przeprowadzono analogicznie do opisanej w przykładzie 1, z tym że do kolby dodano 5,85 g (0,0400 mol) bursztynianu dimetylu zamiast 4,47 g (0,0230 mol) tereftalanu dimetylu. Otrzymano 7,0 g poli(estro-węglanu) w postaci białego ciała stałego o ciężarze cząsteczkowym 1395 zawierającego 18%<sub>mol.</sub> grup węglanowych.

#### Przykład 7.

Syntezę poli(tereftalanu-*co*-węglanu tetrametylenu-*co*-pentametylenu) prowadzono analogicznie do opisanej w przykładzie 1, z tym że na pierwszym etapie reakcji użyto 6,43 g (0,0714 mol) zamiast 59,80 g (0,6636 mol) 1,4-butanodiolu oraz 12,96 g (0,1269 mol) zamiast 65,05 g (0,6372 mol) węglanu propylenu, 0,05 g (0,0002 mol) tlenu dibutylocyny zamiast 0,05 g (0,0002 mol) tetrabutoksytanu oraz dodatkowo 7,43 g (0,0714 mol) 1,5-pentanodiolu. Otrzymano 4,8 g oligo(węglanu tetrametylenu-*co*-pentametylenu) w postaci bezbarwnej cieczy o dużej lepkości i ciężarze cząsteczkowym 320. Drugi etap reakcji także

prowadzono analogicznie jak w przykładzie 1, z tym że dodano 2,00 g (0,0103 mol) zamiast 4,47 g (0,0230 mol) tereftalanu dimetylu. Otrzymano 5,9 g poli(estro-węglanu) w postaci bezbarwnej cieczy o dużej lepkości, o ciężarze cząsteczkowym 1310 zawierającego 71%<sub>mol.</sub> grup węglanowych.

#### Przykład 8.

Syntezę poli(bursztynianu-co-węglanu pentametylenu) prowadzono analogicznie do opisanej w przykładzie 1, z tym że na pierwszym etapie reakcji użyto 12,49 g (0,1201 mol) 1,5-pentanodiolu zamiast 59,80 g (0,6636 mol) 1,4-butanodiolu, 6,15 g (0,0602 mol) zamiast 65,05 g (0,6372 mol) węglanu propylenu oraz 0,05 g (0,0002 mol) tetraizopropoksytytanu zamiast 0,05 g (0,0002 mol) tetrabutoksytytanu i otrzymano 2,6 g oligo(węglanu pentametylenu) w postaci białego woskowatego ciała stałego o ciężarze cząsteczkowym 1200. Drugi etap reakcji także prowadzono analogicznie jak w przykładzie 1, z tym że dodano 5,85 g (0,0400 mol) bursztynianu dimetylu zamiast 4,47 g (0,0230 mol) tereftalanu dimetylu. Otrzymano 5,6 g poli(estro-węglanu) w postaci jasnożółtej cieczy o dużej lepkości i ciężarze cząsteczkowym 2055 zawierającego 33%<sub>mol.</sub> grup węglanowych.

#### Przykład 9.

Syntezę poli(bursztynianu-co-węglanu heksametylenu) przeprowadzono analogicznie jak w przykładzie 1, z tym że na pierwszym etapie do reakcji użyto 1,41 g (0,1306 mol) 1,6-heksanodiolu zamiast 59,80 g (0,6636 mol) 1,4-butanodiolu oraz 6,22 g (0,0609 mol) zamiast 65,05 g (0,6372 mol) węglanu propylenu. Otrzymano 2,9 g oligo(węglanu heksametylenu) w postaci białego ciała stałego o ciężarze cząsteczkowym 1100. Drugi etap reakcji także prowadzono analogicznie jak w przykładzie 1, z tym że dodano 5,85 g (0,0400 mol) bursztynianu dimetylu zamiast 4,47 g (0,0230 mol) tereftalanu dimetylu. Otrzymano 6,9 g poli(estro-węglanu) w postaci kremowego ciała stałego o ciężarze cząsteczkowym 1335 zawierającego 33%<sub>mol.</sub> grup węglanowych.

#### Przykład 10.

Syntezę poli(bursztynianu-co-węglanu dekametylenu) przeprowadzono analogicznie jak w przykładzie 1, z tym że na pierwszym etapie reakcji użyto 19,05 g (0,1095 mol) 1,10-dekanodiolu zamiast 59,80 g (0,6636 mol) 1,4-butanodiolu oraz 3,98 g (0,0390 mol) zamiast 65,05 g (0,6372 mol) węglanu propylenu i otrzymano 4,0 g produktu w postaci oligo(węglanu dekametylenu), białego ciała stałego o ciężarze cząsteczkowym 690. Drugi etap reakcji także przeprowadzono analogicznie do opisanej w przykładzie 1, z tym że do kolby dodano 5,85 g (0,0400 mol) bursztynianu dimetylu zamiast 4,47 g (0,0230 mol) tereftalanu dimetylu.

Otrzymano 10,34 g poli(estro-węglanu) w postaci białego ciała stałego o ciężarze cząsteczkowym 940 zawierającego 30%<sub>mol.</sub> grup węglanowych.

Przykład 11.

Syntezę poli(bursztynianu-co-węglanu tetrametyleny) przeprowadzono analogicznie do opisanej w przykładzie 1, z tym że na pierwszym etapie reakcji użyto 11,10 g (0,1232 mol) zamiast 59,80 g (0,6636 mol) 1,4-butanodiolu oraz 5,42 g (0,0616 mol) węglanu etylenu zamiast 65,05 g (0,6372 mol) węglanu propylenu i otrzymano 3,2 g oligo(węglanu tetrametyleny) o ciężarze cząsteczkowym 410. Drugi etap reakcji także przeprowadzono analogicznie do opisanej w przykładzie 1, z tym że do kolby dodano 5,84 g (0,0400 mol) bursztynianu dimetylu zamiast 4,47 g (0,0230 mol) tereftalanu dimetylu. Otrzymano 6,9 g poli(estro-węglanu) w postaci białego ciała stałego o ciężarze cząsteczkowym 2330 zawierającego 61%<sub>mol.</sub> grup węglanowych.

Przykład 12.

Syntezę poli(bursztynianu-co-węglanu nonametyleny) przeprowadzono analogicznie do opisanej w przykładzie 1, z tym że na pierwszym etapie reakcji użyto 19,74 g (0,1232 mol) 1,9-nonanodiolu zamiast 59,80 g (0,6636 mol) 1,4-butanodiolu oraz 5,42 g (0,0616 mol) węglanu etylenu zamiast 65,05 g (0,6372 mol) węglanu propylenu i otrzymano 6,2 g oligo(węglanu nonametyleny) o ciężarze cząsteczkowym 440. Drugi etap reakcji także przeprowadzono analogicznie do opisanej w przykładzie 1, z tym że do kolby dodano 5,84 g (0,0400 mol) bursztynianu dimetylu zamiast 4,47 g (0,0230 mol) tereftalanu dimetylu. Otrzymano 7,8 g poli(estro-węglanu) w postaci białego ciała stałego o ciężarze cząsteczkowym 3130 zawierającego 51%<sub>mol.</sub> grup węglanowych.

Przykład 13.

Syntezę poli(tereftalanu-co-węglanu dodekametyleny) przeprowadzono analogicznie do opisanej w przykładzie 1, z tym że na pierwszym etapie reakcji użyto 24,89 g (0,1232 mol) 1,12-dodekanodiolu zamiast 59,80 g (0,6636 mol) 1,4-butanodiolu oraz 6,28 g (0,0616 mol) zamiast 65,05 g (0,6372 mol) węglanu propylenu i otrzymano 8,2 g oligo(węglanu dodekametyleny) o ciężarze cząsteczkowym 390. Drugi etap reakcji także przeprowadzono analogicznie do opisanej w przykładzie 1, z tym że do kolby dodano 7,76 g (0,0400 mol) zamiast 4,47 g (0,0230 mol) tereftalanu dimetylu. Otrzymano 11,8 g poli(estro-węglanu) w postaci białego ciała stałego o ciężarze cząsteczkowym 3630 zawierającego 54%<sub>mol.</sub> grup węglanowych.

RZECZNIK PATENTOWY  
dr inż. Grażyna Padée