

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09D 183/10 (2006.01)

C08G 77/42 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480008138.0

[43] 公开日 2006年4月26日

[11] 公开号 CN 1764705A

[22] 申请日 2004.3.26

[21] 申请号 200480008138.0

[30] 优先权

[32] 2003.3.26 [33] EP [31] 03251907.6

[86] 国际申请 PCT/EP2004/003258 2004.3.26

[87] 国际公布 WO2004/085560 英 2004.10.7

[85] 进入国家阶段日期 2005.9.26

[71] 申请人 西格玛克隆股份有限公司

地址 荷兰厄伊特霍伦

[72] 发明人 M·福斯 M·普莱希尔斯

M·吉拉德

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所  
代理人 陈季壮

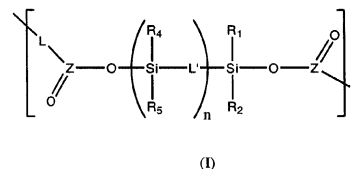
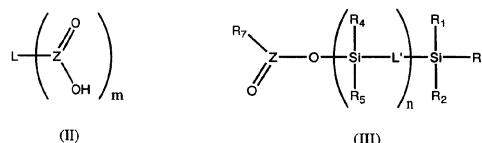
权利要求书 6 页 说明书 17 页 附图 1 页

## [54] 发明名称

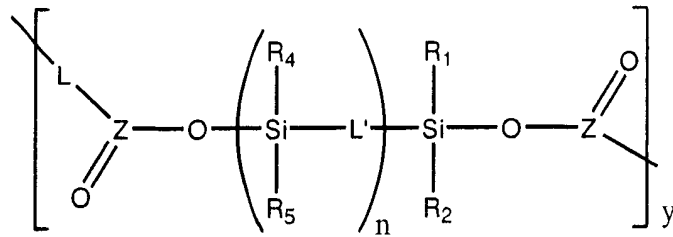
制备聚(甲硅烷酯)的方法及其用途

## [57] 摘要

本发明提供一种制备含式(I) (I) 的结构单元的聚(甲硅烷酯)的方法, 该方法包括下述步骤: 使式(II) (II) 的多酸与式(III) (II) 的多酰氧基甲硅烷基衍生物反应, 同时从该系统中除去所形成的(IV) 和(V) 和(VI) 的酸性基团  $R_7Z(O)OH$  (IV),  $R_9Z(O)OH$  (V),  $R_8Z(O)OH$  (VI)。



1. 一种制备含式(I)的结构单元的聚(甲硅烷酯)的方法:



(I)

其中每一  $R_4$  和  $R_5$  可以是羟基或者可以独立地选自氢、烷基、环烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、 $-L'-SiR_1R_2-$ 、 $-L'-SiR_4R_5R_{10}$ 、 $-L'-(SiR_4R_5L')_n-SiR_1R_2-$ 、链烯基、炔基、芳烷基或芳烷基氧基，其任选地被独立地选自烷基、烷氧基、芳烷基、芳烷基氧基、羟基、芳基、芳氧基、卤素、氨基(优选叔氨基)或氨基烷基中的一个或多个取代基取代，或者  $R_4$  或  $R_5$  各自可独立地为  $-O-Z(O)-L-$  基，其中  $R_{10}$  的定义与以下的  $R_7$  一样，

其中每一  $R_1$  和  $R_2$  可独立地表示氢、羟基、烷基、环烷基、链烯基、炔基、烷氧基、 $-L'-SiR_4R_5R_{10}$ 、芳基、芳氧基、芳烷基或芳烷基氧基，其任选地被独立地选自烷基、烷氧基、芳烷基、芳烷基氧基、芳基、芳氧基、卤素、羟基、氨基(优选叔氨基)或氨基烷基中的一个或多个取代基取代，或者  $R_1$  或  $R_2$  各自可独立地为  $-O-Z(O)-L-$  基，

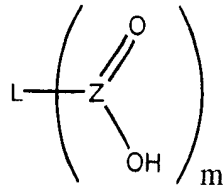
其中  $L$  表示烃基或取代烃基，其中所述取代烃基被独立地选自烷基、环烷基、羧基、取代羧基、烷氧基、芳烷基、芳烷基氧基、芳基、芳氧基、羟基、卤素、氨基或氨基烷基中的一个或多个取代基取代，或聚合物，

$L'$  表示  $O$ 、 $S$ 、或  $NR_6$ 、 $L-(NR_6-L)_p$  (其中  $p=1-10$ )，其中  $R_6$  的定义与以下的  $R_7$  一样，或者  $L$ ，

各  $n$  独立地表示  $-Si(R_4)(R_5)-L'$  基团的数量为  $0-1000$ ，

和  $y$  表示甲硅烷酯重复单元的数量为  $2-100000$ ，

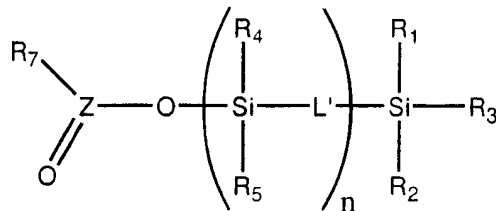
该方法包括下述步骤：使式(II)的多酸



(II)

其中 Z(O)OH 表示连接到 L 上的酸性部分，m 是 2 - 100000 的整数，和 L 如上所定义，

与式(III)的多酰氧基甲硅烷基衍生物反应：



(III)

其中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、L' 和 n 如上所定义，所不同的是，在(III)中，R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub> 和 R<sub>5</sub> 是 -O-Z(O)-R<sub>8</sub>，其中 R<sub>8</sub> 的定义与以下的 R<sub>7</sub> 一样，当在(I)内的等价基团是 -O-Z(O)-L- 时，R<sub>7</sub> 是氢原子、芳烷基、芳基、链烯基、炔基或烷基，其任选地被选自以上对于 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub> 和 R<sub>5</sub> 中定义的不同取代基中的一个或多个取代基取代，

和 R<sub>3</sub> 是 -O-Z(O)-R<sub>9</sub>，其中 R<sub>9</sub> 的定义与以上的 R<sub>7</sub> 一样，

同时从系统中除去所形成的式(IV)和(V)和(VI)中的酸性基团，

R<sub>7</sub>Z(O)OH (IV)，

R<sub>9</sub>Z(O)OH (V)，

R<sub>8</sub>Z(O)OH (VI)。

2. 权利要求 1 的方法，其中 y 是 2 - 1000。

3. 权利要求 1 和 2 的方法，其中 R<sub>4</sub> 和 R<sub>5</sub> 各自独立地表示烷基、烷氧基、芳基、羟基或 -L'-(SiR<sub>4</sub>R<sub>5</sub>L')<sub>n</sub>-SiR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>-基，其中 L'、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub> 和 R<sub>5</sub> 如权利要求 1 中所定义。

4. 权利要求 3 的方法, 其中  $n=0-100$ 。
5. 权利要求 3 的方法, 其中  $n=0-10$ 。
6. 权利要求 3 的方法, 其中  $n$  为 0 或 1。
7. 前述任何一项权利要求的方法, 其中在式(III)内的  $R_4$  和  $R_5$  各自独立地选自烷基、羟基、烷氧基或  $-L'-(SiR_4R_5L')_n-SiR_1R_2-$  基, 其中  $L'$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$  和  $R_5$  如权利要求 1 中所定义。
8. 权利要求 7 的方法, 其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$  和  $R_5$  各自独立地表示支链或直链的烷基。
9. 前述任何一项权利要求的方法, 其中  $L'$  表示 O。
10. 前述任何一项权利要求的方法, 其中  $Z$  表示 C、POH、P 或  $S=O$ , 更优选 C。
11. 权利要求 1 的方法, 其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  和  $R_8$  各自独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、异丁基、正丁基、仲丁基、叔丁基、苯基和乙烯基。
12. 权利要求 11 的方法, 其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$  和  $R_5$  选自甲基、乙基、异丙基、苯基和乙烯基。
13. 权利要求 11 的方法, 其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  和  $R_8$  是甲基。
14. 前述任何一项权利要求的方法, 其中  $R_6$  是甲基。
15. 前述任何一项权利要求的方法, 其中基团  $R_1$  和  $R_2$  相同。
16. 前述任何一项权利要求的方法, 其中基团  $R_7$  和  $R_9$  相同。
17. 权利要求 16 的方法, 其中基团  $R_7$  和  $R_9$  是烷基。
18. 权利要求 16 的方法, 其中基团  $R_7$  和  $R_9$  是甲基。
19. 权利要求 1 的方法, 其中式(II)的多酸是多羧酸。
20. 权利要求 19 的方法, 其中多羧酸是二羧酸。
21. 前述任何一项权利要求的方法, 其中  $L$  表示优选含 1-10000 个碳原子的烷基、芳基、链烯基、炔基、或芳烷基或聚合物。
22. 权利要求 1 的方法, 其中  $L$  表示  $-(CH_2)_n-$ , 其中  $n$  是介于 1 至 10 的整数, 优选介于 2 至 8, 更优选介于 4 至 6, 最优选 4。
23. 权利要求 20 的方法, 其中二羧酸选自己二酸、草酸、琥珀酸、

戊二酸、邻苯二甲酸或间苯二甲酸或对苯二甲酸，二聚乳酸，和松香二羧酸。

24. 权利要求 1 的方法，其中式(III)的多羧酸衍生物选自四异丙基-1,3-二乙酰氧基二硅氧烷、四甲基-1,3-二乙酰氧基二硅氧烷、二甲基二乙酰氧基硅烷、二乙基二乙酰氧基硅烷、二苯基二乙酰氧基硅烷、乙烯基甲基二乙酰氧基硅烷、甲基三乙酰氧基硅烷、乙基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、苯基三乙酰氧基硅烷、四乙酰氧基硅烷、(丁酸, 1,3,5-三乙基-1,3,5-三丙基-1,5-三硅氧烷二基酯), (1,5-三硅氧烷二醇, 1,3,5-三乙基-1,3,5-三丙基, 二丙酸酯), (2-硅杂萘-2-醇, 1,2,3,4-四氢-2-(7-羟基-1,1,3,3,5,5,7,7-八甲基四硅氧烷氧基)-, 二乙酸酯), (2-硅杂萘-2-醇, 1,2,3,4-四氢-2-(5-羟基-1,1,3,3,5,5-六甲基三硅氧烷氧基)-, 二乙酸酯), (2-硅杂萘-2-醇, 1,2,3,4-四氢-2-(3-羟基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷氧基)-, 二乙酸酯), (1,9-五硅氧烷二醇, 1,3,5,7,9-五甲基-1,3,5,7,9-五乙烯基-, 二乙酸酯), (1,7-四硅氧烷二醇, 1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基-, 二乙酸酯), (1,7-四硅氧烷二醇, 1,1,3,3,5,5,7,7-八乙基-, 二乙酸酯), (1,5-三硅氧烷二醇, 1,3,5-三乙烯基-1,3,5-三甲基-, 二乙酸酯), (七硅氧烷, 1,1,1,13-四乙酰氧基-3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13-十二甲基), (1,5-三硅氧烷二醇, 1,3,5-三乙基-1,3,5-三甲基-, 二乙酸酯), (1,5-三硅氧烷二醇, 1,1,3,3,5,5-六乙基-, 二丁酸酯), (1,5-三硅氧烷二醇, 1,1,3,3,5,5-六乙基-, 二丙酸酯), (1,5-三硅氧烷二醇, 1,3,5-三乙基-1,3,5-三丙基-, 二乙酸酯), (1,5-三硅氧烷二醇, 1,1,3,3,5,5-六乙基-, 二乙酸酯), (1,1,1,7-四硅氧烷四醇, 3,3,5,5,7,7-六甲基-, 三乙酸酯), (1,5-三硅氧烷二醇, 1,1,3,5,5-五甲基-3-乙烯基-, 二乙酸酯), (1-四硅氧烷醇, 7-乙酰基-1,1,3,3,5,5,7,7-八甲基-, 乙酸酯), (1-五硅氧烷醇, 9-乙酰基-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-十甲基-, 乙酸酯); 五硅氧烷醇, 9-乙酰基-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-十甲基-, 乙酸酯); (1,9-五硅氧烷二醇, 十甲基-, 二乙酸酯), (1,5-三硅氧烷二醇, 六甲基-, 二乙酸酯), (1,17-九

硅氧烷二醇，十八甲基-，二乙酸酯)，(1,15-八硅氧烷二醇，十六甲基-，二乙酸酯)，(1,7,13-七硅氧烷三醇，十三甲基-，三乙酸酯)，(1,1,7-四硅氧烷三醇，1,3,3,5,5,7,7-七甲基-，三乙酸酯)，(1,13-七硅氧烷二醇，十四甲基-，二乙酸酯)，(1,7-四硅氧烷二醇，1,1,3,3,5,5,7,7-八甲基-，二乙酸酯)，二叔丁基二乙酰氧基硅烷和二叔丁基二乙酰氧基硅烷。

25. 前述任何一项权利要求的方法，其中在合适的溶剂中进行反应。

26. 权利要求 25 的方法，其中溶剂选自戊烷、环戊烷、己烷、环己烷、庚烷、甲苯、二甲苯、苯、2,4,6-三甲基苯、乙基苯、辛烷、癸烷、十氢化萘、二乙醚、二异丙基醚、二异丁基醚、N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺等及其混合物。

27. 权利要求 25 和 26 的方法，其中溶剂与蒸馏的酸性产物形成非均相低沸点的共沸物。

28. 前述任何一项权利要求的方法，其中存在于多乙酰氧基甲硅烷基衍生物内的反应性基团：酸的摩尔比介于 1:100 至 100:1。

29. 前述任何一项权利要求的方法，其中在反应开始时，溶剂若存在的话，为总的反应混合物的至少 10wt%。

30. 前述任何一项权利要求的方法，其中分子量范围为 1000 - 1000000kD。

31. 权利要求 30 的方法，其中分子量范围为 1000 - 100000kD。

32. 权利要求 30 的方法，其中分子量范围为 1000 - 10000kD。

33. 前述任何一项权利要求的方法，其中 m 为 2。

34. 前述任何一项权利要求的方法，其中  $R_4$  和  $R_5$  各自为羟基或者可独立地选自烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、 $-L'-SiR_1R_2-$ 、 $-L'-(SiR_4R_5L')_n-SiR_1R_2-$ 、链烯基、炔基、芳烷基或芳烷基氧基，其任选地被独立地选自烷基、烷氧基、芳烷基、芳烷基氧基、羟基、芳基、芳氧基、卤素、氨基(优选叔氨基)或氨基烷基中的一个或多个取代基取代，或者  $R_4$  或  $R_5$  可独立地为  $-O-C(O)-L-$  基；

其中每一  $R_1$  和  $R_2$  可独立地表示氢、羟基、烷基、链烯基、炔基、

烷氧基、芳基、芳氧基、芳烷基或芳烷基氧基，其任选地被独立地选自烷基、烷氧基、芳烷基、芳烷基氧基、芳基、芳氧基、卤素、羟基、氨基(优选叔氨基)或氨基烷基中的一个或多个取代基取代，或者  $R_1$  或  $R_2$  各自可独立地为  $-O-C(O)-L$ -基，

其中 L 表示烃基或取代烃基，其中所述取代烃基被独立地选自烷基、烷氧基、芳烷基、芳烷基氧基、芳基、芳氧基、羟基、卤素、氨基或氨基烷基中的一个或多个取代基取代，或具有侧挂的松香基团的聚合物，和

$L'$  表示 O、S、或  $NR_6$ ，其中  $R_6$  的定义与  $R_7$  一样，或者 L。

35. 权利要求 1 - 34 任何一项的方法，它包括在膜或涂料组合物内掺入聚合物的额外步骤。

36. 如前所述并参考实施例和附图制备聚(甲硅烷酯)的方法。

37. 一种膜或涂料组合物，它包括通过权利要求 1 - 34 任何一项的方法制备或者获得的聚合物。

38. 通过权利要求 1 - 34 任何一项的方法制备或者获得的聚(甲硅烷酯)。

39. 一种膜或涂料组合物，它包括通过权利要求 1 - 34 任何一项的方法制备或者获得的聚(甲硅烷酯)。

40. 一种聚(甲硅烷酯)，它包括权利要求 1 - 34 中定义的重复基团 (I)，和其中 L 是多羧酸中的聚乳酸或取代聚乳酸残基或松香或取代松香残基。

41. 一种膜或涂料组合物，它包括权利要求 40 的聚(甲硅烷酯)。

42. 权利要求 39 或 41 的膜或涂料组合物，其中该组合物是防垢的涂料或膜组合物。

43. 权利要求 39 或 41 的膜或涂料组合物，其中该组合物适合于在一些和/或兽医应用中使用以提供生物活性物质的控释。

44. 一种膜或涂层，它包括权利要求 40 的聚(甲硅烷酯)。

45. 一种可植入的医学和/或兽医装置，其具有含权利要求 39、41 或 43 的涂料或膜组合物的涂层。

## 制备聚(甲硅烷酯)的方法及其用途

本发明涉及制备聚(甲硅烷酯)的新方法。本发明进一步涉及新型聚(甲硅烷酯),和另一方面,本发明进一步涉及可水解的聚(甲硅烷酯)在其使用有利的情况下的用途。

聚(甲硅烷酯)拥有可变但可预测的降解行为,和正因为如此,当存在可水解基团是有利的时候,其具有宽范围的潜在应用。例如,已知一般在医学、环境、生物医学和农业领域中使用可降解的聚合物,其中聚合物分解成生物或环境可吸收的小分子的能力具有巨大的用途。W003/105920 公开了含聚合物的涂料组合物在医学植入器件上的用途。发明人认为聚(甲硅烷酯)组合物代表此处所公开的组合物的可变的替代品。

另一应用是作为自抛光防垢油漆的树脂或共树脂,例如作为现代防垢涂层的粘合剂,但使用以上所述的可水解的聚(甲硅烷酯)可具有许多应用,其中可通过连接到硅原子上的官能度的本性影响降解行为的事实将具有积极的优势。

可通过酯交换反应获得脂族羧酸的三烷基甲硅烷基羧酸酯。H. H. Anderson 等在 J. Org. Chem. 1716 (1953) 中公开了乙酸三乙基甲硅烷酯和二乙酸二乙基甲硅烷酯与卤代丙酸的反应,和在 J. Org. Chem. 1296 (1954) 中公开了二(三氟乙酸)二甲基甲硅烷酯或二丙酸二甲基甲硅烷酯与氯代乙酸的反应;它们在减压下蒸馏乙酸、丙酸或三氟乙酸。

苏联化学家 (Izv. Akad. Nauk. Ussr. Ser. Khim. 968 (1957)) 进行了类似的反应,但在显著较高的温度(190 - 210°C)下。

JP95070152A 公开了乙酸三烷基甲硅烷酯与 C6 - C30 羧酸(例如棕榈酸、肉豆蔻酸、苯甲酸, ...) 的反应,其中减压蒸馏乙酸或者与己烷共沸蒸馏。



聚(甲硅烷酯)的特征在于下述事实: 它们在低聚物/聚合物主链内包括大于一个甲硅烷基羧酸酯单元。换句话说, 聚(甲硅烷酯)沿着聚合物主链含有-Si-O-C(O)-键, 且是具有可变、但可预测的降解行为的一类可降解聚合物体系。

通过许多路线制备甲硅烷酯官能度, 因此可认为聚(甲硅烷酯)的合成将是相对简单的。然而, 诸如成盐、副反应、单体不溶性/杂质和/或不完全反应之类的问题导致许多可预见的聚合物合成路线实际上是不合适的。确实, 实际上仅仅最近才实现在聚合物主链内掺入酰氧基硅烷基。

Wooley 等开发并公开了制备聚(甲硅烷酯)的合成路线, 其中包括 AA/BB 共聚单体的转甲硅烷化(transsilylation)酯化反应(参见 *Macromolecules* (1995) 28, 8887; *Macromolecules* (1998) 31, 7606; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* (1999) 37, 3606; *Macromolecules* (1998) 31, 15; 和 *J. Organomet. Chem.* (1998) 542, 235), AB 共聚单体的转甲硅烷化酯化反应(参见 *Macromolecules* (2000), 33, 734; 和 *J. Organomet. Chem.* (1998) 542, 235), AB 共聚单体的氢化甲硅烷化反应(参见 *Macromolecules* (2000), 33, 734), 和 AB 与 AB<sub>2</sub> 单体的交叉脱氢偶合聚合(参见 *Macromolecules* (2001), 34, 3215; 和其内援引的参考文献)。

例如, Wooley 等在 *Macromolecules* (1998) 31, 15 中公开了使用例如 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)作为催化剂, 在 100-135°C 的温度范围内, 氯代硅烷与 TMS 封端的甲硅烷酯的转甲硅烷化酯交换反应 10-14 天, 在伴随蒸馏三甲基甲硅烷基氯的情况下, 导致形成相应的聚合物。该方法确实具有优点; 不要求碱, 和三甲基甲硅烷基氯具有挥发性。此外, 反应在相对低的温度下进行, 且没有添加溶剂。然而, TMS 封端的甲硅烷酯是昂贵的试剂, 和三甲基甲硅烷基氯的释放对环境有害。

Wooley 等在 *Macromolecules* (2000), 33, 734 和 *Macromolecules* (2001), 34, 3215 中公开的另一方法是, 借助在同一分子(AB 单体系统)内或者在不同分子(AA/BB 单体系统)内存在的氢化甲硅烷基官能团和

碳/碳双键或羧酸官能团之间的氢化甲硅烷化实现的聚合。该方法的缺点是，当包括羧酸官能团时，为了生成氢气，要求使用过渡金属催化剂，如铂或钯的衍生物(Pt(COD)Cl<sub>2</sub>; Pd/C)，和有限的起始材料的接近通路。

因此，仍需要寻找制备聚(甲硅烷酯)的新型方法，从而避免或至少减轻与合成可水解聚(甲硅烷酯)的现有技术的方法有关的前述问题。

因此，本发明的目的是提供由容易和现成可获得的起始材料高产率地容易制备聚(甲硅烷酯)的新型方法。

本发明另一目的是，与以上所述的前述方法的效率相比，提供制备聚(甲硅烷酯)的更有效的方法。

本发明进一步的目的是提供制备聚(甲硅烷酯)的新型方法，甚至在不存在任何外加的催化剂的情况下，该方法在可接受的速度下进行。

本发明再进一步的目的是提供制备聚(甲硅烷酯)的新型方法，其中仅仅释放无害和可容易蒸馏的分子。

本发明再进一步的目的是提供制备聚(甲硅烷酯)的新型方法，其中可通过常规的分子工具和/或通过测定所释放的蒸馏分子的含量，来监控起始材料转化成目标产物的转化度。

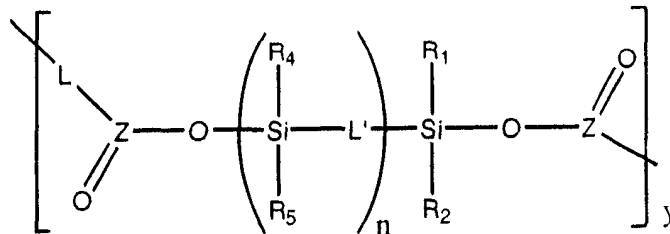
因此，总的来说，本发明的目的是提供制备聚(甲硅烷酯)的新型方法，从而相对于此前公开的现有技术的缺点提供一些改进。

本发明基于多酸(“多酸”，我们是指含至少两个酸性基团的有机部分，如至少两个羧酸、磺酸、磷酸等酸性基团；和优选地，我们是指多羧酸)与多酰氧基甲硅烷基衍生物反应，通过甲硅烷酯的酯交换，合成聚(甲硅烷酯)。在合成聚(甲硅烷酯)中使用多酸和酯交换技术迄今为止是预料不到的，酯交换技术仅仅用于合成有机甲硅烷化的羧酸单体，和合成聚(甲硅烷酯)的此前公开的方法或者发现在聚合物的形成中无效，或者使用昂贵的反应物和/或产生有害的副产物和/或要求外加的催化剂和/或通过常规的分析工具不可能容易跟踪。

发明人令人惊奇地发现，通过使多酸与多酰氧基甲硅烷基衍生物

反应，可合成聚(甲硅烷酯)。

根据第一方面，本发明涉及制备含式(I)的结构单元的聚(甲硅烷酯)的新型方法：



(I)

其中每一  $R_4$  和  $R_5$  可以是羟基或者可以独立地选自氢、烷基、环烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、 $-L'-SiR_1R_2-$ 、 $-L'-SiR_4R_5R_{10}$ 、 $-L'-(SiR_4R_5L')_n-SiR_1R_2-$ 、链烯基、炔基、芳烷基或芳烷基氧基，其任选地被独立地选自烷基、烷氧基、芳烷基、芳烷基氧基、羟基、芳基、芳氧基、卤素、氨基(优选叔氨基)或氨基烷基中的一个或多个取代基取代，或者  $R_4$  或  $R_5$  可独立地为  $-O-Z(O)-L-$  基，其中  $R_{10}$  的定义与以下的  $R_7$  一样，

其中每一  $R_1$  和  $R_2$  可独立地表示氢、羟基、烷基、环烷基、链烯基、炔基、烷氧基、 $-L'-SiR_4R_5R_{10}$ 、芳基、芳氧基、芳烷基或芳烷基氧基，其任选地被独立地选自烷基、烷氧基、芳烷基、芳烷基氧基、芳基、芳氧基、卤素、羟基、氨基(优选叔氨基)或氨基烷基中的一个或多个取代基取代，或者  $R_1$  或  $R_2$  可独立地为  $-O-Z(O)-L-$  基，

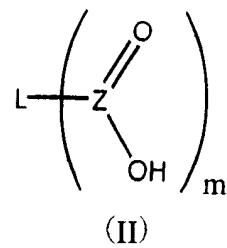
其中  $L$  表示烃基或取代烃基，其中所述取代烃基被独立地选自烷基、环烷基、羧基、取代羧基、烷氧基、芳烷基、芳烷基氧基、芳基、芳氧基、羟基、卤素、氨基或氨基烷基中的一个或多个取代基取代，或具有侧挂的酸性基团的聚合物，

$L'$  表示  $O$ 、 $S$ 、或  $NR_6$ 、 $L-(NR_6-L)_p$  (其中  $p = 1 - 10$ )，其中  $R_6$  的定义与以下的  $R_7$  一样，或者  $L$ ，

各  $n$  独立地表示  $-Si(R_4)(R_5)-L'$  基团的数量为  $0 - 1000$ ，

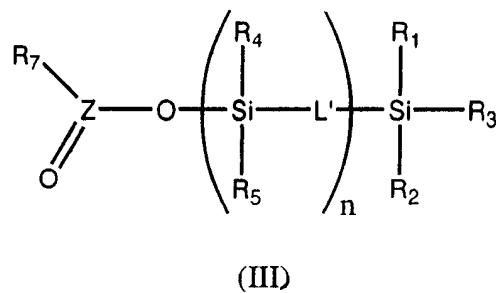
和  $y$  表示甲硅烷酯重复单元的数量为  $2 - 100000$ ，更优选  $2 - 10000$ ，最优选  $2 - 1000$ ，

该方法包括下述步骤：使式(II)的多酸



其中 Z(O)OH 表示连接到 L 上的酸性部分，m 是 2 - 100000 的整数，优选 2，和 L 如上所定义，

与式 (III) 的多酰氧基甲硅烷基衍生物反应：



其中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、L' 和 n 如上所定义，所不同的是，在 (III) 中，R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub> 和 R<sub>5</sub> 是 -O-Z(O)-R<sub>8</sub>，其中 R<sub>8</sub> 的定义与以下的 R<sub>7</sub> 一样，当在 (I) 内的等价基团是 -O-Z(O)-L- 时，R<sub>7</sub> 是氢原子、芳烷基、芳基、链烯基、炔基或烷基，其任选地被选自以上对于 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>4</sub> 和 R<sub>5</sub> 中定义的不同取代基中的一个或多个取代基取代，

和 R<sub>3</sub> 是 -O-Z(O)-R<sub>9</sub>，其中 R<sub>9</sub> 的定义与以上的 R<sub>7</sub> 一样，

同时从系统中除去所形成的式 (IV) 和 (V) 和 (VI) 中的酸性基团，

R<sub>7</sub>Z(O)OH (IV)，

R<sub>9</sub>Z(O)OH (V)，

R<sub>8</sub>Z(O)OH (VI)。

一般来说，要求多酰氧基甲硅烷基衍生物使得存在连接到一个或多个硅原子上的大于一个的酰氧基。此外，当 n=0 时，在硅原子上存在最大 4 个酰氧基，和当 n>0 时，端基硅原子具有最大 3 个酰氧基和非端基硅原子具有最大 2 个酰氧基。

合适地，含式 (I) 的结构单元的聚(甲硅烷酯)将用基团 -SiR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub> 和 -O-Z(O)-R<sub>7</sub> 封端。

在其中  $m$  大于 2 的情况下, 即其中多酸含有大于 2 个  $(Z(O)OH)$  基团的情况下, 在式 (I) 内的  $L$  将具有大于 2 个连接到其上的  $(Z(O)OH)$  基团, 因此与多酰氧基甲硅烷基衍生物的聚合可进一步从这一/这些额外的  $(Z(O)OH)$  位置处发生。

优选地, 其中在式 (III) 内,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$  和  $R_5$  是烷氧基、芳氧基、芳烷基氧基或羟基, 它们可表示式 (I) 内的  $-O-Z(O)-L-$ 。

优选地,  $R_4$  和  $R_5$  各自独立地表示烷基、烷氧基、芳基、羟基或  $-L'-(SiR_4R_5L')_n-SiR_1R_2-$  基, 其中  $L'$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$  和  $R_5$  如上所定义, 和其中优选地,  $n=0-100$ , 和更优选  $n=0-10$ , 最优选  $n=0$ , 但还可能为 1、2、3、4 或 5, 优选 1。

更优选在式 (III) 内的  $R_4$  和  $R_5$  各自独立地表示烷基、羟基、烷氧基或  $-L'-(SiR_4R_5L')_n-SiR_1R_2-$  基, 其中  $L'$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$  和  $R_5$  如上所定义, 最优选  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$  和  $R_5$  各自独立地表示烷基。所述烷基可以是支链或直链。

优选地,  $L'$  为  $O$ 。

优选地,  $Z$  表示  $C$ 、 $POH$ 、 $P$  或  $S=O$ , 更优选  $C$ 。例如, 在式 (II) 或 (III) 内的每一  $Z$  可优选独立地表示  $C$ 、 $POH$ 、 $P$  或  $S=O$ , 更优选  $C$ 。为了避免任何疑问, 当  $Z$  不是  $C$  时, 术语多酰氧基甲硅烷基将因此被解释/修正。

根据本发明的一个实施方案,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  和  $R_8$  各自独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、异丁基、仲丁基、正丁基、叔丁基、苯基和乙烯基。优选地,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$  和  $R_5$  选自甲基、乙基、异丙基、苯基和乙烯基。更优选,  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_4$  和  $R_5$  是甲基。

优选地, 基团  $R_1$  和  $R_2$  相同。同样优选地, 基团  $R_7$  和  $R_9$  相同, 更优选烷基, 最优选甲基。

优选地,  $R_7$  和  $R_9$  各自表示烷基, 更优选甲基。

优选地,  $R_6$  是烷基, 最优选甲基。

当  $R_4$  和  $R_5$  是烷氧基时, 它们优选是可能是支链或支链的  $C_1-C_8$  氧基, 更优选  $C_1-C_4$  氧基, 最优选甲氧基。

优选地,当  $R_4$  或  $R_5$  选自  $-L'-(SiR_4R_5L')_n-SiR_1R_2-$  时,在所选基团内连接到硅基上的  $R_4$  和  $R_5$  基团不是其本身,  $-L'-(SiR_4R_5L')_n-SiR_1R_2-$ 。

优选地,此处所使用的  $n$  各自独立地表示  $0-500$ ,更优选  $0-100$ ,最优选  $0-10$ 。 $n$  的特别优选的数值选自  $0, 1, 2, 3, 4$  或  $5$ ,最特别地为  $0$  和  $1$ 。

本发明的方法能使人通过使多酸,优选多羧酸与多酰氧基甲硅烷基衍生物反应获得聚(甲硅烷酯)。

本发明涉及根据通用流程合成聚(甲硅烷酯)的新型方法,其中式(III)的多酰氧基甲硅烷基衍生物与多酸,优选式(II)且包括至少两个酸性基团,优选两个羧酸基团的多羧酸反应,形成含式(I)的结构单元的聚(甲硅烷酯)。

在有或无溶剂的情况下一起混合反应物。优选地,在合适的溶剂中进行反应。可在本发明方法中使用的合适的溶剂包括非极性惰性溶剂,环状和非环状脂族烃,环状和非环状醚、酯等。可在本发明方法中使用的合适的溶剂的实例包括戊烷、环戊烷、己烷、环己烷、庚烷、甲苯、二甲苯、苯、2,4,6-三甲基苯、乙基苯、辛烷、癸烷、十氢化萘、二乙醚、二异丙基醚、二异丁基醚、 $N,N$ -二甲基甲酰胺、 $N$ -甲基吡咯烷酮、 $N,N$ -二甲基乙酰胺等及其混合物。

优选的溶剂是不引起任何反应物蒸馏的那些,特别是允许优先蒸馏产物之一的那些溶剂。因此,更加特别优选的溶剂是与本发明方法的蒸馏的酸性产物形成低沸点共沸物的溶剂。仍更加特别优选的溶剂是与蒸馏的酸性产物形成非均相低沸点共沸物的那些。

更优选溶剂独立地选自戊烷、己烷、环己烷、癸烷、甲苯和二甲苯。

优选地,反应温度取决于必须蒸馏的酸或其共沸物的沸点、反应器的形状和蒸馏塔的高度。

典型地,在  $0^\circ\text{C}-200^\circ\text{C}$ ,更优选  $60-190^\circ\text{C}$ ,最优选  $110-180^\circ\text{C}$  的范围内进行反应。

优选地,存在于多酰氧基甲硅烷基衍生物和多酸内的反应性基团的摩尔比介于  $1:100$  至  $100:1$ ,更优选介于  $10:1$  至  $1:10$ ,最优选介于

2:1 至 1:2。优选地，酰氧基:酸性基团的摩尔比为约 1:1。

优选地，若存在的话，在反应开始时，溶剂是总的反应混合物的至少 10wt%，更优选至少 20wt%，最优选至少 30wt%。可在大气压下进行反应，但较高和较低的压力也是可能的。

也可在没有溶剂的情况下进行反应，因此合适的溶剂范围是总的反应混合物的 0-99wt%，更优选 20-50wt%，最优选 30-40wt%。

在优选的实施方案中，L 表示或衍生于烷基、芳基、链烯基、炔基或芳烷基，或可表示聚合物，优选含 1-10000 个碳原子，更优选 1-1000 个碳原子，最优选 1-100 个碳原子的聚合物。

在进一步优选的实施方案中，L 表示  $-(CH_2)_n-$ ，其中 n 是介于 1 至 10 的整数，优选介于 2 至 8，更优选介于 4 至 6，最优选 4，或者，在进一步的实施方案中，L 表示乳酸或松香残基，或者聚乳酸或取代聚乳酸，例如二聚乳酸，和/或松香衍生物，例如 DYMEREX<sup>®</sup> (松香二聚体) 中存在的羧酸基团减去 2 的部分。

通过任何合适的分析方法以及采用测定所蒸馏的酸含量来监控反应进程。

尽管可在本发明方法中使用任何二羧酸或更一般地多羧酸，或甚至多酸，但优选二羧酸，和二羧酸的优选实例是己二酸、草酸、琥珀酸、戊二酸、邻苯二甲酸或间苯二甲酸或对苯二甲酸等，聚乳酸如二聚乳酸，和松香二羧酸如 DYMEREX<sup>®</sup> (松香二聚体) 或其聚合物。此外，式 (II) 可表示聚合物多酸。

可在本发明方法中使用的多酰氧基甲硅烷基衍生物优选是衍生于沸点最大 162°C，优选最大 140°C，更优选最大 120°C 的羧酸，为的是在酯交换之后促进产物的除去。合适的羧酸的实例是甲酸、乙酸、丙酸和丁酸。优选沸点分别为 100°C 和 118°C 的甲酸和乙酸，特别优选乙酸。

在本发明的另一实施方案中，聚乙烯基甲硅烷基衍生物衍生于部分或完全卤化的酸，优选衍生于氟化或氯化酸，更优选衍生于沸点为 70°C 的三氟乙酸。

在本发明方法中使用的多酰氧基甲硅烷基衍生物是已知 (参见表)

的或者可通过已知的方法获得。下表给出了一些非限制性实例:

多酰氧基甲硅烷基衍生物	CAS 登记号
四甲基-1,3-二乙酰氧基硅氧烷	5314-58-9
二甲基二乙酰氧基硅烷	2182-66-3
二乙基二乙酰氧基硅烷	18269-81-3
二苯基二乙酰氧基硅烷	2565-07-3
乙烯基甲基二乙酰氧基硅烷	2944-70-9
甲基三乙酰氧基硅烷	4253-34-3
乙基三乙酰氧基硅烷	17689-77-9
乙烯基三乙酰氧基硅烷	4130-08-9
苯基三乙酰氧基硅烷	18042-54-1
四乙酰氧基硅烷	562-90-3
丁酸, 1,3,5-三乙基-1,3,5-三丙基-1,5-三硅烷二基酯	34740-39-1
1,5-三硅氧烷二醇, 1,3,5-三乙基 1,3,5-三丙基-二丙酸酯	34732-57-5
2-硅烷萘-2-醇, 1,2,3,4-四氢-2-(7-羟基-1,1,3,3,5,5,7,7-八甲基四硅氧烷氧基)二乙酸酯	33002-43-6
2-硅烷萘-2-醇, 1,2,3,4-四氢-2-(5-羟基-1,1,3,3,5,5-六甲基三硅氧烷氧基)二乙酸酯	33002-42-5
2-硅烷萘-2-醇, 1,2,3,4-四氢-2-(3-羟基-1,1,3,3-四甲基三硅氧烷氧基)二乙酸酯	33002-41-4
1,9-五硅氧烷二醇, 1,3,5,7,9-五甲基-1,3,5,7,9-五乙烯基二乙酸酯	23174-06-3
1,7-四硅氧烷二醇, 1,3,5,7-四乙基-1,3,5,7-四甲基二乙酸酯	23174-05-2
1,7-四硅氧烷二醇, 1,1,3,3,5,5,7,7-八乙基二乙酸酯	23174-10-9
1,5-三硅氧烷二醇, 1,3,5-三乙基-1,3,5-三甲基二乙酸酯	23174-04-1
七硅氧烷, 1,1,1,13-四乙酰氧基-3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13-十二甲基	22306-76-9
1,5-三硅氧烷二醇, 1,3,5-三乙基-1,3,5-三甲基二乙酸酯	21982-13-8
1,5-三硅氧烷二醇, 1,1,3,3,5,5-六乙基二丁酸酯	21961-88-6
1,5-三硅氧烷二醇, 1,1,3,3,5,5-六乙基二丙酸酯	21961-87-5
1,5-三硅氧烷二醇, 1,3,5-三乙基-1,3,5-三丙基二乙酸酯	21961-86-4
1,5-三硅氧烷二醇, 1,1,3,3,5,5-六乙基二乙酸酯	21961-85-3
1,1,1,7-四硅氧烷四醇, 3,3,5,5,7,7-六甲基三乙酸酯	19363-46-3
1,5-三硅氧烷二醇, 1,1,3,5,5-五甲基-3-乙基二乙酸酯	18038-26-1
1-四硅氧烷醇, 7-乙酰基-1,1,3,3,5,5,7,7-八甲基乙酸酯	6990-26-7
1-五硅氧烷醇, 9-乙酰基-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-十甲基乙酸酯; 五硅氧烷醇, 9-乙酰基-1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-十甲基乙酸酯;	6904-56-9
1,9-五硅氧烷二醇, 十甲基二乙酸酯	5314-61-4
1,5-三硅氧烷二醇, 六甲基二乙酸酯	5314-59-0
1,17-九硅氧烷二醇, 十八甲基二乙酸酯	3527-48-8
1,15-八硅氧烷二醇十六甲基二乙酸酯	3454-14-6
1,7,13-七硅氧烷三醇, 十三甲基三乙酸酯	3293-05-8
1,1,7-四硅氧烷三醇, 1,3,3,5,5,7,7,-七甲基三乙酸酯	3293-04-7
1,13-七硅氧烷二醇十四甲基二乙酸酯	3293-03-6
1,7-四硅氧烷二醇, 1,1,3,3,5,5,7,7-八甲基二乙酸酯	3293-02-5
二叔丁基二乙酰氧基硅烷	168153-12-6
二叔丁基二乙酰氧基硅烷	13170-23-5



合适地,对最终产品的分子量没有限制。然而,分子量优选在 1000 - 1000000kD 范围内,更优选 1000 - 100000kD,最优选 1000 - 10000kD。

可在 0 - 150℃ 范围内的温度下,优选 18 - 100℃,更优选 19 - 35℃ 下干燥通过本发明方法获得的树脂的刮涂膜。

此处所使用的术语“聚合物”是指聚合反应的产物,和包括均聚物、共聚物,例如聚硅烷醇、多元醇、多胺等(它们可与多元酸和/或多酰氧基硅烷反应;在聚硅烷醇的情况下,不可水解的 Si-O 键将成为聚合物的一部分)、三元共聚物等。

此处所使用的术语“独立地选自”或“独立地表示”是指如此描述的每一基团,例如 R,可以相同或不同。

此处所使用和除非另外定义的术语“烷基”,涉及具有直链、支链、环状或多环部分或其结合的饱和烃基,且含有 1 - 20 个碳原子,优选 1 - 10 个碳原子,更优选 1 - 8 个碳原子,仍更优选 1 - 6 个碳原子,再更优选 1 - 4 个碳原子。所述基团可被取代,例如任选地被独立地选自烷基、烷氧基、卤素、羟基或氨基中的一个或多个取代基取代。这种基团的实例包括且独立地选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、2,3-二甲基丁基、月桂基、戊基、异戊基、正戊基、正己基、环己基、3-甲基戊基、正辛基、叔辛基、正十二烷基等。

此处所使用和除非另外定义的术语“炔基”,涉及具有一个或数个三键,具有直链、支链、多环或环状部分或其结合且具有 2 - 18 个碳原子,优选 2 - 10 个碳原子,仍更优选 2 - 8 个碳原子,再更优选 2 - 6 个碳原子,还更优选 2 - 4 个碳原子的炔基。炔基的实例包括乙炔基、丙炔基、(炔丙基)、丁炔基、戊炔基、己炔基等。

此处所使用和除非另外定义的术语“芳基”,涉及衍生于芳烃通过除去一个氢的有机基团,和包括在每一环内最多 7 个成员的任何单环、双环或多环的碳环,其中至少一个环是芳环。所述基团可任选地被独立地选自烷基、烷氧基、卤素、羟基或氨基中的一个或多个取代基取代。芳基的实例包括苯基、对甲苯基、4-甲氧基苯基、4-(叔丁氧

基)苯基、3-甲基-4-甲氧基苯基、4-(叔丁氧基)苯基、3-甲基-4-甲氧基苯基、4-氟苯基、4-氯苯基、3-硝基苯基、3-氨基苯基、3-乙酰胺基苯基、4-乙酰胺基苯基、2-甲基-3-乙酰胺基苯基、2-甲基-3-氨基苯基、3-甲基-4-氨基苯基、2-氨基-3-甲基苯基、2,4-二甲基-3-氨基苯基、4-羟基苯基、3-甲基-4-羟基苯基、1-萘基、2-萘基、3-氨基-1-萘基、2-甲基-3-氨基-1-萘基、6-氨基-2-萘基、4,6-二甲氧基-2-萘基、四氢萘基、2,3-二氢化茚基、联苯基、菲基、蒽基、或蒹基等。

此处所使用和除非另外定义的术语“链烯基”，涉及具有一个或数个双键，具有直链、支链、环状或多环部分或其结合且含有2-18个碳原子，优选2-10个碳原子，更优选2-8个碳原子，仍更优选2-6个碳原子，再更优选2-4个碳原子的烃基。所述基团可被取代，即任选地被独立地选自烷基、烷氧基、卤素、羟基或氨基中的一个或多个取代基取代。这种链烯基的实例包括乙烯基、烯丙基、异丙烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、环丙烯基、环丁烯基、环戊烯基、环己烯基、1-丙烯基、2-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、异戊烯基、法呢基、香叶基、香叶基香叶基等。

此处所使用和除非另外定义的术语“芳烷基”，涉及化学式烷基-芳基的基团，其中烷基和芳基具有与以上定义的不同含义。所述基团可被取代，即任选地被独立地选自烷基、烷氧基、卤素、羟基或氨基中的一个或多个取代基取代。芳烷基的实例包括苄基、苯乙基、二苄基甲基、甲基苯基甲基、3-(2-萘基)丁基等。

式(III)的每一羧基部分、 $R_1C(O)$ 、 $R_2C(O)$ 和 $R_3C(O)$ 的实例可包括，但不限于甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、草酰基、丙二酰基、琥珀酰基、戊二酰基、己二酰基、苯甲酰基、邻苯二甲酰基、异丁酰基、仲丁酰基、辛酰基、异辛酰基、壬酰基、异壬酰基、枞酸基、脱氢枞酸基、二氢枞酸基、萘基、蒽基、枞酸基二聚体(DYMEREX<sup>®</sup>)、二氢枞酸基(FORAL<sup>®</sup>)等及其聚合物或共聚物。在优选的实施方案中，所述羧基部分是甲酰基、乙酰基、丙酰基或丁酰基。最优选羧基部分是乙酰基。

本发明方法的优点是，该方法使用的反应物可容易处理，相对便宜且通过蒸馏任何有害产物不导致释放。确实，仅仅释放无害和可容易蒸馏的酸，例如羧酸，从而提供通过常规的分析工具和/或通过测定所释放的蒸馏羧酸的含量来监控起始材料转化成目标产物的转化度。进一步的优点是，可优选在蒸馏条件下，优选共沸蒸馏，除去所形成的酸，例如羧酸。再进一步的优点是在有或无溶剂存在的情况下进行该反应。此外，在可接受的速度下进行该方法，且不需要任何添加的催化剂。总之，由于简单和时间短，方便的综合加工工序及其高产率，因此可认为本发明的方法相对于已有的方法具有重要和显著的改进。另外，所要求保护的合成路线可在高温下进行，因此快速且有效。

如上所述，通过本发明方法形成的聚合物在需要可水解的聚(甲硅烷酯)基的情况下具有宽范围的应用。如此形成的聚合物显示出可变但可预测的降解行为，和正因为如此，具有许多潜在的应用。这种应用包括防垢涂层应用。进一步的应用是控释物质，例如挥发性化合物如香料、香水或杀虫剂。这通过使用本发明制备的树脂来实现，和挥发性化合物可共混或者接枝到其上。鉴于下述事实：可合成具有所要求的物理和机械性能的聚合物，首先行使给定的功能，然后分解成生物或环境中可吸收的小分子副产物，因此，可降解的聚合物以前在医学和环境领域中使用。在医学领域中，在可降解聚合物上侧基的本性可产生具有能键合到特定位置上的功能材料等。

存在许多应用，其中外来物体如金属或塑料装置被植入到人体或动物体内，尤其在人体内作为治疗的一部分。例如断骨可能是用人工关节替换的销接(pinned)或磨损的关节。

理想的是，当金属或塑料装置植入到体内时，提供这种装置可能降低的感染或其它综合症的设备。与使用植入物相关的综合症包括引发外来物体应答，从而导致炎症和纤维包封，以及引发伤口愈合应答，从而导致增生和再狭窄，以及当然增加的感染风险。当将植入物引入体内时，必须强调这一综合症。

例如，理想的是提供植入装置在植入的附近处释放生物活性化合

物的设备。一些这样的装置是已知的和可例如释放抗生素，以便最小化感染的可能性。或者，或另外，可释放抗增殖药物抑制增生。

通过施加含生物活性剂和聚合物的涂料组合物，可提供植入装置释放生物活性化合物的设备。持续需要与植入装置一起使用的可供替代和改进的涂料组合物。

因此，根据本发明的第二方面，提供涂料或膜组合物，所述涂料或膜组合物包括可通过前面定义的方法制备或获得的聚(甲硅烷酯)。

合适地，涂料或膜的组合物包括防垢涂料组合物。

涂料或膜的组合物可包括适合于在医学和/或兽医应用中使用的涂料组合物。该涂料组合物可包括可植入医学和/或兽医装置用的涂料组合物。可布置涂料组合物，以提供在含水体系内，例如在人体或动物体内活性试剂，优选生物活性试剂的控释。

涂料组合物可包括活性试剂。活性试剂可包括生物活性试剂。生物活性试剂可包括抗菌剂和/或抗增殖剂。

可用于本发明的生物活性(例如药物)试剂包括拥有所需治疗特征以供施加到植入位置的基本上任何治疗物质。这些试剂包括：凝血酶抑制剂、抗凝血酶剂、血栓溶解剂、纤维蛋白溶解剂、血管痉挛抑制剂、钙通道阻滞剂、血管扩张剂、抗高血压剂、抗微生物剂、钙通道阻滞剂、血管扩张剂、抗高血压剂、抗微生物剂、抗生素、表面糖蛋白受体抑制剂、抗血小板剂、抗有丝分裂剂、微管抑制剂、抗分泌剂、肌动蛋白抑制剂、改型(remodelling)抑制剂、反义核苷酸、抗代谢剂、抗增生剂(其中包括抗血管生成剂)、抗癌化疗剂、抗炎类固醇或非类固醇抗炎剂、免疫抑制剂生长激素拮抗剂、生长因子、多巴胺显效剂、放疗剂、肽、蛋白质、酶、胞外基质组分、ACE抑制剂、自由基清除剂、螯合剂、抗氧剂、抗聚合酶、抗病毒剂、光力治疗剂和基因治疗剂。

根据本发明的第三方面，提供膜或涂料组合物，它包括可通过前面定义的方法制备或获得的聚(甲硅烷酯)。

此外，和根据本发明的第四方面，提供通过前面定义的方法制备

的聚(甲硅烷酯)。

根据本发明的第五方面, 提供一种具有涂层的可植入的医学和/或兽医装置, 所述涂层包括含通过前面定义的方法制备的聚(甲硅烷酯)的膜或涂料组合物。

合适地, 排列涂层提供活性试剂, 优选生物活性试剂在含水体系内的控释。

合适地, 该装置包括可植入的医学装置。

最后, 前面公开的一些聚(甲硅烷酯)本身是新颖的且形成本发明的进一步的方面。

因此, 根据本发明第六方面, 提供聚(甲硅烷酯)化合物, 它包括前面定义的通式(I)的重复基团, 和其中L是多羧酸中的聚乳酸或取代聚乳酸残基或松香或取代松香残基。

根据本发明的第七方面, 提供一种含聚(甲硅烷酯)化合物的涂料或膜组合物, 所述聚(甲硅烷酯)化合物包括前面定义的通式(I)的重复基团, 和其中L是多羧酸中的聚乳酸或取代聚乳酸残基或松香或取代松香残基。

根据本发明的第八方面, 提供一种含聚(甲硅烷酯)化合物的膜或涂层, 所述聚(甲硅烷酯)化合物包括前面定义的通式(I)的重复基团, 和其中L是多羧酸中的聚乳酸或取代聚乳酸残基或松香或取代松香残基。

根据本发明的第九方面, 提供一种可植入的一些和/或兽医装置, 其具有含根据第七方面的涂料或膜组合物的涂层。

本发明的第二、三、四、五和六方面可并入本发明第一方面的任何一个或多个优选的特征, 除了这些特征相互排斥以外。

本发明的第七方面可并入本发明第二方面的任何一个或多个优选的特征, 除了这些特征相互排斥以外。本发明的第八方面可并入本发明第三方面的任何一个或多个优选的特征, 除了这些特征相互排斥以外。本发明的第九方面可并入本发明第五方面的任何一个或多个优选的特征, 除了这些特征相互排斥以外。

仅仅通过阐述的方式并参考所附的非限制性实施例和附图描述本发明。

### 实施例和对比例

#### 制备例 1

以与 Volkova 等公开的方法(参见, Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. (1963) 1829))类似的方式制备 1,3-二乙酰氧基异丙基二硅氧烷。具体地,加热 250g 1,3-二氯四异丙基二硅氧烷(CAS No. 69304-37-6)和 282.9g 乙酸酐到约 138-146°C,同时轻轻蒸馏掉乙酰氯。真空蒸馏提供未反应的乙酸酐和 266.2g 1,3-二乙酰氧基异丙基二硅氧烷(106°C, 0.6mbar, 73%)作为无色液体。

IR(膜): 2951, 2873, 1731, 1466, 1371, 1261, 1244, 1099, 1018, 937, 886, 747, 695 $\text{cm}^{-1}$ 。

在  $\text{CDCl}_3$  内测定 NMR 数据并以相对于 TMS 的增量( $\Delta$ )形式表达。

$^{13}\text{C}$  NMR : 170.3, 22.2, 16.8, 13.0;  $^{29}\text{Si}$  NMR : -11.8。

#### 实施例 1

在约 145-180°C 下加热 40g 在以上制备例中所述制备的 1,3-二乙酰氧基异丙基二硅氧烷和 16.06g 己二酸,同时在 6 小时内从反应器中蒸馏掉乙酸。获得固体含量为 96.1%、分子量为 4000D(4kD)和粘度为 80dPa.s 的聚合物。通过 GPC 监控 THF 溶液的分子量下降,如附图中的图 1 所示。

在  $\text{CDCl}_3$  内测定 NMR 数据并以相对于 TMS 的增量( $\Delta$ )形式表达。

$^{13}\text{C}$  NMR : 172.8, 35.6, 24.7, 17.0, 13.1;  $^{29}\text{Si}$  NMR : -11.38。

对比例 1(根据 Wooley 等, Macromolecules (1998) 31 15)

使 1.1325g 双(三甲基甲硅烷基)己二酸酯与 1.0318g 1,1,3,3-四异丙基二硅氧烷在 135°C 下反应 14 天,产生分子量为 2700 的聚(四异丙基二甲硅烷基氧基己二酸酯)。

#### 实施例 2

将 263g FORAL<sup>®</sup>AX-E(二氢枞酸)和 308g DYMEREX<sup>®</sup>(松香二聚体)放置在配有机械搅拌器、温度控制器和具有冷却器和接收器的小型塔

的 1.2 升烧瓶内。通过加热混合物到 220℃使混合物熔融。然后添加 120g 乙基甲硅烷基三乙酸酯并在 155℃下开始蒸馏乙酸并在 175℃下终止蒸馏。在 150mbar 的减压下持续蒸馏 1 小时。蒸馏掉 92g 乙酸，从而代表可能生成的 100% 的酸。其余树脂用 400g 二甲苯溶解，然后冷却到环境温度。产物的固体含量为 60%。

在 60% 的固体含量下，粘合剂溶液的粘度为 1dPa. s。在玻璃板上树脂溶液的刮涂膜在第二天显示出干燥/透明的膜。粘合剂膜一旦浸渍在水中 24 小时，则产生轻微的雾度，但随着时间流逝，没有显示出任何显著的变化。然后将该膜暴露于 NaOH 碱性溶液 (pH 值为 12.3) 下和在表面上显示出水解与腐蚀，在 1 小时内完全溶解。

#### 制备例 2

在 150 - 230℃下加热 1019.3g 己二酸、581.6g 新戊二醇和 0.56g 丁基锡酸，同时将水蒸馏出反应容器。然后添加二甲苯和通过共沸蒸馏除去最后痕量的水。这得到固体为 76.5%、酸酯为 91.9mg KOH/g 的聚酯树脂。

#### 实施例 3

在 4 小时的时间段内，在 155 - 175℃下加热 423.5g 制备例 2 中制备的聚酯、42.3g 苯甲酸和 81.2g 乙基三乙酰氧基硅烷，同时将乙酸蒸馏出反应器。最后用二甲苯稀释提供 84% 固体的聚合物。在玻璃板上树脂溶液的刮涂膜在第二天显示出干燥/透明的膜。该膜暴露于 NaOH 碱性溶液 (pH 值为 12.3) 下并缓慢溶解。

#### 制备例 3

在 110℃下熔融 34.2g L-丙交酯(L-乳酸的二聚体)和 1.14g 乙醇酸。然后添加在 1ml 甲苯内的 121mg 二辛酸锡溶液。然后在 110℃的温度下碱性聚合 3 小时。然后将 1.5g 琥珀酸酐加入到该聚合物中。在 110℃下 1 小时之后，将挥发物真空汽提出反应器，得到酸酯为 1.18mg KOH/g 的聚合物。

#### 实施例 4

在 100℃下加热 36.8g 制备例 3 中制备的聚合物，然后添加 7.61g

如以上制备例 1 所述制备的 1, 3-二乙酰氧基四异丙基二硅氧烷, 同时在约 5Torr 的压力下在 2 小时内将乙酸蒸馏出反应器。获得分子量为 6000D 的聚合物。通过 GPC 监控 THF 溶液的分子量 (MW) 下降。在室温下 96 小时之后 MW 为 4000D。在玻璃板上树脂溶液的刮涂膜在第二天显示出干燥/透明的膜。该膜暴露于 NaOH 碱性溶液 (pH 值为 12.3) 下并缓慢溶解。

读者的注意力被引导到与本申请相关的说明书的同时或之前提交且与本说明书一样对公众公开的所有论文和文献上, 和所有这些论文与文献的内容在此通过参考引入。

本说明书 (包括任何所附的权利要求、摘要和附图) 中公开的所有特征, 和/或如此公开的任何方法或工艺的所有步骤, 可按照任何结合方式结合, 除了至少一些这样的特征和/或步骤相互排斥的那些结合例外。

本说明书 (包括任何所附的权利要求、摘要和附图) 中公开的每一特征可用起到相同、等价或类似目的的可供替代的特征替换, 除非另有说明。因此, 除非另有说明, 所公开的每一特征是仅仅一系列类属的等价或类似特征的一个实例。

本发明不限于前面实施方案的细节。本发明延伸到本说明书 (包括任何所附的权利要求、摘要和附图) 中公开的特征的任何一个新颖的特征或任何新颖特征的结合, 或者延伸到如此公开的任何方法或工艺的步骤中的任何一个新颖的特征或任何新颖特征的结合。



图1

