

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244626 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **432924**

(22) Data zgłoszenia: **2020.02.17**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2021.08.23 BUP 21/2021**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.02.19 WUP 08/2024**

(51) MKP:

C08F 220/36 (2006.01)

C08F 220/22 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:

ALEKSANDRA KORBUT, Siechnice, PL

EWELINA ORTYL, Lisowice, PL

SONIA ZIELIŃSKA, Siechnice, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Meissner, Wrocław, PL

(54) Tytuł:

Kopolimer metakrylowy poli([2-metyloprop-2-enian 2-[[4-[(E)-(4-nitrofenylo)diazenylo]etylo]amino]etylu]-co-[2-metyloprop-2-enian 2-[[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu]]) i sposób jego wytwarzania

PL 244626 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest kopolimer metakrylowy poli([2-metyloprop-2-enian 2-[[4-[(E)-(4-nitrofenylo)diazenylo]]etylo]amino]etylu]-co-[2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu]), który wykazuje właściwości fotochromowe i może być wykorzystany do optycznego zapisu informacji oraz do wytwarzania mikro- i nanocząstek.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania kopolimeru metakrylowego poli([2-metyloprop-2-enianu 2-[[4-[(E)-(4-nitrofenylo)diazenylo]]etylo]amino]etylu]-co-[2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu]).

W publikacji C. Appiah, G. Wolterdorf, R.A. Perez-Camargo, A. J. Muller, W.H. Binder, *European Polymer Journal* 97 (2017) 299–307 opisano serię polimerów i oligomerów zawierających o,o-difluorowane ugrupowanie azowe. W kolbie Schlenka umieszczono roztwór odpowiedniego monomeru dienowego i katalizatora (w stosunku molowym monomer : katalizator 250:1), otrzymaną mieszaninę reakcyjną odgazowano i mieszano przez 120 godzin w temperaturze 100°C. Polimeryzację zakończono przez dodanie eteru etyloowo winylowego. Gotowy produkt wytrącono z metanolu, osad oddzielono i osuszono pod próżnią. Zbadano wpływ fotoizomeryzacji trans-cis na przebieg procesu krystalizacji.

Z kolei z publikacji S. Chinnusamy, K. Palaninathan, *Journal of Polymer Science: Part A*, 8, (2010) 1565–1578 znane są homo- i kopolimery metakrylowe zawierające w łańcuchu bocznym ugrupowanie azobenzenowe podstawione fluorem. W pracy zbadano właściwości termiczne i optyczne otrzymanych kopolimerów oraz określono oddziaływanie między fluoro-podstawionym ugrupowaniem azobenzenowym, a polarną pochodną fulgidu, stanowiącą ugrupowanie boczne drugiego komonomera.

Z polskiego opisu patentowego nr 203038 znane są kopolimery metakrylowe z ugrupowaniem diazenylowym w łańcuchu bocznym polimeru takim jak: ugrupowanie 4-nitro lub N-(5-metyloizoksazol-3-yl)sulfonamidowe lub N-(1,3-tiazol-2-yl)sulfonamidowe lub N-(pirymidyn-2-yl)sulfonamidowe lub N-(4,6-dimetylopirymidyn-2-yl)sulfonamidowe lub N-(2,6-dimetylopirymidyn-4-yl)sulfonamidowe. Opisane kopolimery otrzymano w wyniku sprzęgania odpowiedniej soli diazoniowej z niechromoforowym poli[2-metyloakrylanem 2-{alkilo(fenylo)amino}etylu] lub poli[[2-metyloakrylanem 2-{alkilo(fenylo)amino}etylu]-co-[2-metyloakrylanem metylu]] lub poli[[2-metyloakrylanem 2-{alkilo(fenylo)amino}etylu]-co-[2-metyloakrylanem etylu]] lub poli[[2-metyloakrylanem 2-{alkilo(fenylo)amino}etylu]-co-[2-metyloakrylanem n-butylu]]. Opisane polimery wykazują silną absorpcję w zakresie 442–488 nm.

Dotychczas nie został opisany w literaturze kopolimer metakrylowy poli([2-metyloprop-2-enian 2-[[4-[(E)-(4-nitrofenylo)diazenylo]]etylo]amino]etylu]-co-[2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu]) oraz sposób jego wytwarzania.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest kopolimer metakrylowy poli([2-metyloprop-2-enian 2-[[4-[(E)-(4-nitrofenylo)diazenylo]]etylo]amino]etylu]-co-[2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu]) o wzorze ogólnym 1, w którym n oznacza liczbę merów od 3 do 50 2-metyloprop-2-enianu 2-[[4-[(E)-(4-nitrofenylo)diazenylo]]etylo]amino]etylu, natomiast m oznacza liczbę merów od 3 do 50 2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest również sposób wytwarzania kopolimeru metakrylowego poli([2-metyloprop-2-enianu 2-[[4-[(E)-(4-nitrofenylo)diazenylo]]etylo]amino]etylu]-co-[2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu]) o wzorze 1, w którym n przyjmuje wartości z zakresu od 3 do 50 i m przyjmuje wartości z zakresu od 3 do 50, charakteryzujący się tym, że obydwa monomery rozpuszcza się w tetrahydrofuranie lub mieszaninie tetrahydrofuran/ γ -butyrolakton 7/3 i poddaje kopolimeryzacji w obecności inicjatora rodnikowego w postaci nadtlenu benzoilu lub azobis(izobutyronitrylu), w atmosferze gazu inertnego, w temperaturze od 60 do 100°C, przy czym reakcję kopolimeryzacji prowadzi się przy stosunku molowym monomeru 2-metyloprop-2-enianu 2-[[4-[(E)-(4-nitrofenylo)diazenylo]]etylo]amino]etylu do 2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu od 1:1 do 4:1 i stosuje się od 5 do 12% wagowych inicjatora rodnikowego w stosunku do sumy mas monomerów oraz reakcję prowadzi się w obecności gazu inertnego przez czas od 48 do 72 godzin, a w celu przyspieszenia koagulacji osadu kopolimeru wytrąconego z mieszaniny poreakcyjnej, poprzez wylanie mieszaniny poreakcyjnej do wody lub mieszaniny wodno-lodowej, stosuje się chlorek sodu.

Korzystnie jako gaz stosuje się azot lub argon.

Korzystnie otrzymane produkty wydziela się przez wytrącenie z wody lub mieszaniny wodno-lodowej.

Korzystnie do przyspieszenia koagulacji osadu homopolimeru wytrąconego z mieszaniny poreakcyjnej stosuje się chlorek sodu.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach jego wytwarzania oraz określony wzorem ogólnym.

Przykład 1

Sposób wytwarzania kopolimeru metakrylowego poli([2-metyloprop-2-enianu 2-[[4-[(E)-(4-nitrofenylo)diazenylo]]etylo]amino]etylu-co-[2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu]) o wzorze 1.

W kolbie okrągłodennej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się 3,00 g (8,5 mmol) monomeru 2-metyloprop-2-enianu 2-[[4-[(E)-(4-nitrofenylo)diazenylo]]etylo]amino]etylu oraz 3,03 g (8,5 mmol) monomeru 2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu oraz 50 cm³ mieszaniny rozpuszczalników: tetrahydrofuran/ γ -butyrolakton=7/3 i miesza się do całkowitego rozpuszczenia osadu. Następnie dodaje się 0,72 g 2,2'-azobis(izobutyronitrylu) jako inicjatora (12% wagowych w stosunku do sumy mas monomerów) i przedmucha azotem. Reakcję prowadzi się w temperaturze 60°C przez 72 godziny. Po tym czasie mieszaninę reakcyjną wylewa się do wody destylowanej. Zawiesinę wytrąconego kopolimeru pozostawia się w chłodziarce na 24 godziny, w celu poprawy koagulacji dodaje się chlorek sodu. Wytrącony osad odsącza się, przemywa kilkakrotnie wodą destylowaną i suszy w temperaturze 60°C. Wydajność produktu otrzymanego tą metodą wynosi 97%.

¹HNMR (rozpuszczalnik CDCl₃, wzorzec TMS): ~0,90-1,30 ppm protony od grup -CH₂, ~1,50-1,90 ppm protony od grup -CH₃ w łańcuchu głównym polimeru; ~3,20-3,60 CH₃-CH₂; ~3,80-4,20 ppm -CH₂N-, ~4,30-4,40 ppm -CH₂O-; ~6,60-6,80 ppm protony w pierścieniu fenylovym w pozycji orto do grupy aminowej; ~6,90-7,20 ppm protony w pierścieniu fenylovym w pozycji orto do atomu fluoru; ~7,60-7,90 ppm protony w pierścieniu fenylovym w pozycji orto i meta do grupy N=N.

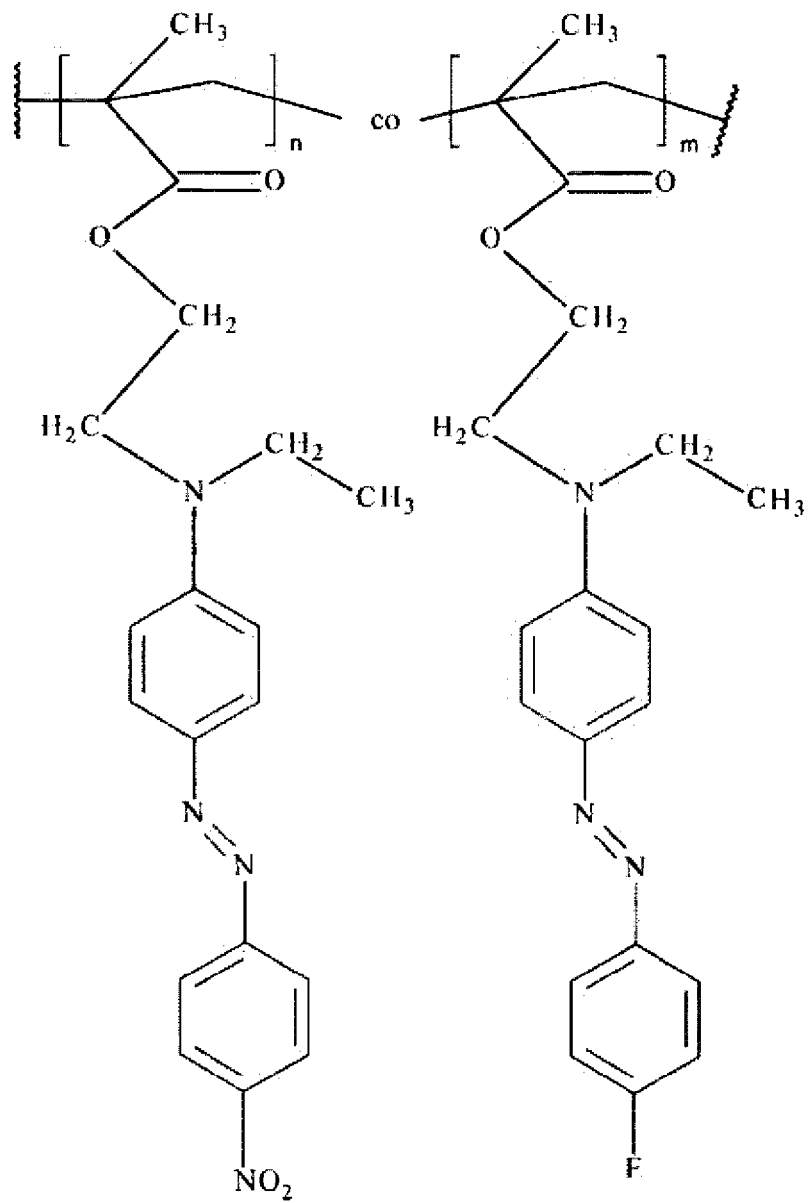
Przykład 2

Sposób wytwarzania kopolimeru metakrylowego poli([2-metyloprop-2-enianu 2-[[4-[(E)-(4-nitrofenylo)diazenylo]]etylo]amino]etylu-co-[2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu]) o wzorze 1, jak w przykładzie 1, przy czym stosunek monomeru 2-metyloprop-2-enianu 2-[[4-[(E)-(4-nitrofenylo)diazenylo]]etylo]amino]etylu do 2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu wynosi 4:1, a reakcję prowadzi się w temperaturze 100°C przez 48 godzin.

Zastrzeżenia patentowe

1. Kopolimer metakrylowy poli([2-metyloprop-2-enian 2-[[4-[(E)-(4-nitrofenylo)diazenylo]]etylo]amino]etylu-co-[2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu]) o wzorze ogólnym 1, w którym n oznacza liczbę merów od 3 do 50 2-metyloprop-2-enianu 2-[[4-[(E)-(4-nitrofenylo)diazenylo]]etylo]amino]etylu, natomiast m oznacza liczbę merów od 3 do 50 2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu.
2. Sposób wytwarzania kopolimeru metakrylowego poli([2-metyloprop-2-enianu 2-[[4-[(E)-(4-nitrofenylo)diazenylo]]etylo]amino]etylu-co-[2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu]) o wzorze 1, w którym n przyjmuje wartości z zakresu od 3 do 50 i m przyjmuje wartości z zakresu od 3 do 50, **znamienny tym**, że obydwa monomery rozpuszcza się w tetrahydrofuranie lub mieszaninie tetrahydrofuran/ γ -butyrolakton 7/3 i poddaje kopolimeryzacji w obecności inicjatora rodnikowego w postaci nadtlenu benzoilu lub azobis(izobutyronitrylu), w atmosferze gazu inertnego, w temperaturze od 60 do 100°C, przy czym reakcję kopolimeryzacji prowadzi się przy stosunku molowym monomeru 2-metyloprop-2-enianu 2-[[4-[(E)-(4-nitrofenylo)diazenylo]]etylo]amino]etylu do 2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu od 1:1 do 4:1 i stosuje się od 5 do 12% wagowych inicjatora rodnikowego w stosunku do sumy mas monomerów oraz reakcję prowadzi się w obecności gazu inertnego przez czas od 48 do 72 godzin, a w celu przyspieszenia koagulacji osadu kopolimeru wytrąconego z mieszaniny poreakcyjnej, poprzez wylanie mieszaniny poreakcyjnej do wody lub mieszaniny wodno-lodowej, stosuje się chlorek sodu.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako gaz stosuje się azot lub argon.
4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że otrzymane produkty wydziela się przez wytrącenie z wody lub mieszaniny wodno-lodowej.
5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że do przyspieszenia koagulacji osadu kopolimeru wytrąconego z mieszaniny poreakcyjnej stosuje się chlorek sodu.

Rysunek



WZÓR 1