

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244628 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **432926**

(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 120/22 (2006.01)

C08F 120/34 (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:

**Fotochromowy poli(2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu)
i sposób jego otrzymywania**

PL 244628 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest nowy fotochromowy homopolimer poli(2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu) znajdujący zastosowanie w optycznym przetwarzaniu i magazynowaniu informacji, w optyce nieliniowej oraz do wytwarzania mikro- i nanocząstek.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób otrzymywania fotochromowego homopolimeru metakrylowego poli(2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu).

W pracy Z. Lu, P. Shao, J. Li, J. Hua, J. Qin, A. Qin, Ch. Ye, *Macromolecules* 37 (2004) 7089–7096, opisano dwa nowe fluorowane poli(arylanoetery), zawierające perfluorofenyłowe ugrupowanie w łańcuchu głównym oraz nieliniowo optyczny chromofor w łańcuchu bocznym. W pierwszej kolejności przeprowadzono reakcję monomeru perfluorobifenylu z aldehydem 5,5'-metylenobis(salicylowym), uzyskując fluoro-podstawiony poli(arylanoeter) z grupami aldehydowymi w łańcuchu bocznym. Następnie, otrzymany polimer poddano reakcji post-funkcjonalizacji, przeprowadzając kondensację Knoevenagela fluoro-podstawionego poli(arylanoeteru) z odpowiednią cyanoacetylowaną aniliną. Opisane polimery wykazują silną absorpcję w zakresie 432–473 nm.

W polskim opisie patentowym nr 196229 przedstawiono homopolimery metakrylowe N-podstawione heteroaromatycznym ugrupowaniem tiazol-2-yłowym, pirymidyn-2-yłowym, 2,6-dimetylopirymidyn-4-yłowym lub 5-metyloizoksazol-3-yłowym, znajdujące zastosowanie w optyce nieliniowej i w holografii. Sposób wytwarzania takich homopolimerów charakteryzuje się tym, że chromoforowy monomer poddaje się polimeryzacji rodnikowej w obecności 10% wag. inicjatora, a reakcję prowadzi się przez 72 godziny w temperaturze wrzenia. Opisane związki wykazują absorpcję w zakresie 446–454 nm.

Z kolei w publikacji J. Luo, M. Haller, H. Li, H.Z. Tang, A.K.-Y. Jen, K. Jakka, Ch.H. Chou, Ch.F. Shu, *Macromolecules* 37 (2004) 248–250, przedstawiono wieloetapową syntezę dendrymerów o właściwościach nieliniowo-optycznych. Pierwszy etap obejmował hydrolizę prekursora 2,7-diacetoksyfluorenonu i reakcję z aniliną, w wyniku czego otrzymano 9,9-bis(4-aminofenylo)-2,7-dihydroksyfluoren. W kolejnym kroku przeprowadzono polimeryzację diaminy i bezwodnika kwasu 4,4'-(heksafluoroizopropylideno)dwuftalowego, stosując jako katalizator izochinolinę. Ostatni etap syntezy polegał na post-funkcjonalizacji otrzymanego poliimidu z 1,3-dicykloheksylokarbodiimidem (DCC) i 4-toluenosulfoniarem 4-(dimetyloamino)pirydyniowym (DPTS). Maksimum absorpcji przedstawionych w pracy polimerów znajduje się w zakresie 708–711 nm.

Dotychczas nie został opisany w literaturze fotochromowy homopolimer poli(2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu) oraz sposób jego otrzymywania.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest fotochromowy homopolimer o wzorze ogólnym 1, w którym n oznacza liczbę merów 2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu od 3 do 50.

Istotą wynalazku jest również sposób otrzymywania fotochromowego homopolimeru o wzorze 1 charakteryzujący się tym, że chromoforowy monomer 2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym: tetrahydrofuranie lub w mieszaninie tetrahydrofuranu i γ -butyrolaktonu o zawartości 70% objętościowych tetrahydrofuranu i poddaje rodnikowej homopolimeryzacji w obecności inicjatora rodnikowego wybranego spośród 2,2'-azobis(izobutyronitrylu) lub nadtlenu benzoilu, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze z zakresu od 70 do 120°C, w obecności inicjatora rodnikowego i w atmosferze gazu inertnego, i stosuje się od 5 do 10% wagowych inicjatora rodnikowego w stosunku do masy monomeru, a reakcję homopolimeryzacji prowadzi się od 48 do 72 godzin, przy czym reakcję prowadzi się w atmosferze gazu inertnego, a w celu przyspieszenia koagulacji osadu homopolimeru wytrąconego z mieszaniny poreakcyjnej, poprzez wylanie mieszaniny poreakcyjnej do wody lub mieszaniny wodno-lodowej, stosuje się chlorek sodu lub chlorek amonu.

Korzystnie gazem inertnym jest argon lub azot.

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.

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

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wytwarzania fotochromowego homopolimeru metakrylowego.

Przykład 1

Sposób wytwarzania homopolimeru fotochromowego poli(2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu) o wzorze 1.

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm³ umieszcza się 3,55 g (1,00 mol) 2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu i rozpuszcza się w mieszaninie 31 cm³ tetrahydrofuranu i 19 cm³ γ -butyrolaktonu. Kolbę łączy się z chłodnicą zwrotną i przedmucha się argonem. Następnie dodaje się 0,18 g inicjatora 2,2'-azobis(izobutyronitrylu) (5% wagowych w stosunku do masy monomeru) i ponownie przedmucha się argonem. Mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 70°C przez 72 godziny, przy ciągłym mieszaniu. Po tym czasie zawartość kolby ochładza się do temperatury pokojowej, wylewa do 150 cm³ wody destylowanej. Zawieszinę wytrąconego homopolimeru pozostawia się w chłodziarce na 24 godziny w celu koagulacji osadu. Efektywność koagulacji osadu można zwiększyć poprzez dodatek chlorku sodu. Wytrącony osad homopolimeru odsącza się na lejku ze spiekim, pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywa kilkakrotnie wodą destylowaną i suszy w temperaturze 45°C. Wydajność produktu otrzymanego tą metodą wynosi 98%.

¹HNMR (rozpuszczalnik CDCl₃, wzorzec TMS): ~1,00-1,30 ppm protony od grup -CH₂, ~1,40-2,00 ppm protony od grup -CH₃ w łańcuchu głównym polimeru; ~3,20-3,60 ppm -CH₂-CH₂; ~3,90-4,30 ppm -CH₂N-, ~4,40 ppm -CH₂O-; ~6,70-6,80 ppm protony w pierścieniu fenylovym w pozycji orto do grupy aminowej; ~7,10-7,20 ppm protony w pierścieniu fenylovym w pozycji orto do atomu fluoru; ~7,60-7,80 ppm protony w pierścieniu fenylovym w pozycji orto i meta do grupy N=N.

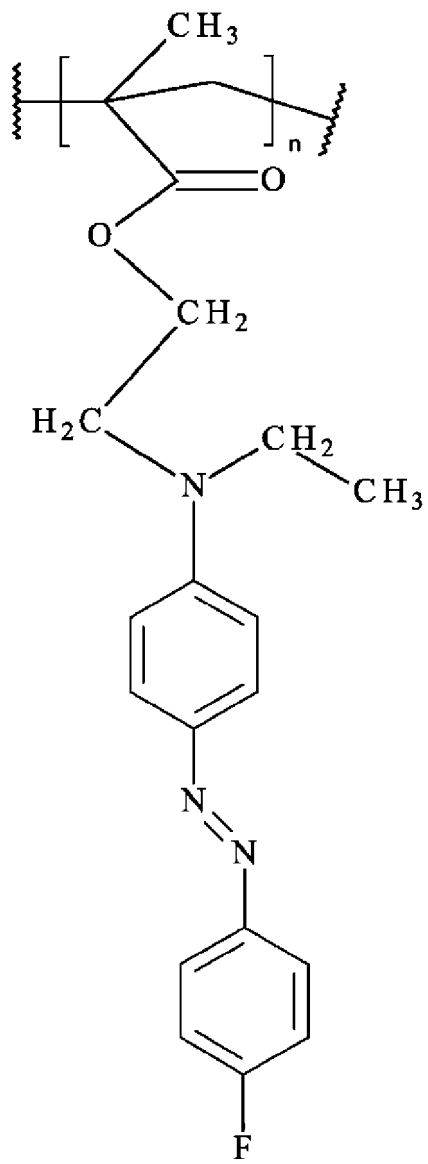
Przykład 2

Sposób wytwarzania homopolimeru fotochromowego poli(2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu) o wzorze 1, jak w przykładzie 1, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze 120°C przez 48 godzin.

Zastrzeżenia patentowe

1. Fotochromowy homopolimer o wzorze ogólnym 1, w którym n oznacza liczbę merów 2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu od 3 do 50.
2. Sposób otrzymywania fotochromowego homopolimeru o wzorze 1, **znamienny tym**, że chromoforowy monomer 2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym: tetrahydrofuranie lub w mieszaninie tetrahydrofuranu i γ -butyrolaktonu o zawartości 70% objętościowych tetrahydrofuranu i poddaje rodnikowej homopolimeryzacji w obecności inicjatora rodnikowego wybranego spośród 2,2'-azobis(izobutyronitrylu) lub nadtlenku benzoilu, przy czym reakcję prowadzi się w temperaturze z zakresu od 70 do 120°C, w obecności inicjatora rodnikowego i w atmosferze gazu inertnego, i stosuje się od 5 do 10% wagowych inicjatora rodnikowego w stosunku do masy monomeru, a reakcję homopolimeryzacji prowadzi się od 48 do 72 godzin, przy czym reakcję prowadzi się w atmosferze gazu inertnego, a w celu przyspieszenia koagulacji osadu homopolimeru wytrąconego z mieszaniny poreakcyjnej, poprzez wylanie mieszaniny poreakcyjnej do wody lub mieszaniny wodno-lodowej, stosuje się chlorek sodu lub chlorek amonu.
3. Sposób według zastrzeżenia 2, **znamienny tym**, że reakcję polimeryzacji prowadzi się w atmosferze argonu lub azotu.
4. Sposób według zastrzeżenia 2, **znamienny tym**, że produkt wydziela się przez wytrącanie z wody lub mieszaniny wodno-lodowej.
5. Sposób według zastrzeżenia 2, **znamienny tym**, że do przyspieszenia koagulacji osadu homopolimeru wytrąconego z mieszaniny poreakcyjnej stosuje się chlorek sodu.
6. Sposób według zastrzeżenia 2, **znamienny tym**, że do przyspieszenia koagulacji osadu homopolimeru wytrąconego z mieszaniny poreakcyjnej stosuje się chlorek amonu.

Rysunek



WZÓR 1