

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244629 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **432927**

(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:

Chromoforowy homopolimer poli(2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etylu) i sposób jego wytwarzania

PL 244629 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest nowy chromoforowy homopolimer poli(2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etylu), który może być wykorzystany do optycznego zapisu informacji oraz do formowania fotoczułych mikro- i nanocząstek.

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

Znany jest z polskiego opisu patentowego nr 223365 homopolimer azobenzenowy posiadający w łańcuchu bocznym podstawnik 4-N-(5-metyloizoksazol-3-ilo)benzenosulfonamidowy, otrzymany w wyniku polimeryzacji rodnikowej. Położenie maksimum absorpcji opisanego homopolimeru znajduje się przy długości fali $\lambda_{\max}=346$ nm.

Z kolei w publikacji D. Prescher, T. Thiele, R. Ruhmann, G. Schulz, Journal of Fluorine Chemistry 74 (1995) 185–189 opisano syntezę ciekłokrystalicznych polimetakrylanów i poliakrylanów zawierających mezogenne grupy boczne 4-trifluorometoksyazobenzenu. Reakcję polimeryzacji prowadzono w 70°C przez 24 godziny. Polimery otrzymano przez wylanie mieszaniny reakcyjnej do etanolu.

Z kolei w publikacji L. Chen, Ch. He, Y. Huang, J. Huang, Y. Zhang, Y. Gao Journal of Applied Polymer Science (2016) 43540 (1–9) przedstawiono fotoaktywne właściwości fluoro-podstawionych azopolimerów opartych na Poliedrycznych Oligomerycznych Silseskwioxanach (POSS). Reakcję prowadzono w kolbie Schlenka, w atmosferze azotu, przez 24 godziny w obecności inicjatora rodnikowego – 2,2'-azobis(izobutyronitrylu). Zbadano kinetykę fotoizomeryzacji trans-cis otrzymanych polimerów oraz określono wpływ procesu fotoizomeryzacji na zwilżalność cienkich warstw polimerowych.

Dotychczas nie został opisany w literaturze chromoforowy homopolimer metakrylowy poli(2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etylu) oraz sposób jego wytwarzania.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest chromoforowy homopolimer poli(2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etylu) o wzorze ogólnym 1, w którym n oznacza liczbę merów 2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etylu) i mieści się w zakresie od 3 do 50.

Wynalazek dotyczy również sposobu wytwarzania chromoforowego homopolimeru poli(2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etylu) o wzorze ogólnym 1, w którym n przyjmuje wartości z zakresu od 3 do 50, charakteryzującego się tym, że monomer 2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etylu rozpuszcza się w mieszaninie tetrahydrofuranu, γ -butyrolaktonu i N,N-dimetyloformamidu o zawartości 60% objętościowych tetrahydrofuranu, 20% objętościowych γ -butyrolaktonu i prowadzi się polimeryzację rodnikową w obecności inicjatora: nadtlenku benzoilu lub 2,2'-azobis(izobutyronitrylu), utrzymując mieszaninę reakcyjną w temperaturze 70–100°C, i stosuje się od 8 do 12% wagowych inicjatora rodnikowego w stosunku do masy monomeru, przy czym reakcję prowadzi się w atmosferze gazu inertnego, reakcję polimeryzacji prowadzi się od 68 do 72 godzin, a w celu przyspieszenia koagulacji osadu homopolimeru wytrąconego z mieszaniny po-reakcyjnej, poprzez wylanie mieszaniny po-reakcyjnej do wody, stosuje się chlorek sodu lub chlorek amonu. Korzystnie jako gaz inertny stosuje się azot lub argon.

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

Korzystnie w celu przyspieszenia koagulacji osadu homopolimeru wytrąconego z mieszaniny po-reakcyjnej stosuje się chlorek sodu lub chlorek amonu.

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

Przykład 1

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

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się 5,0 g (14,6 mmol) monomeru 2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etylu i 50 cm³ mieszaniny rozpuszczalników: tetrahydrofuran, γ -butyrolakton i N,N-dimetyloformamid o zawartości 60% objętościowych tetrahydrofuranu i 20% objętościowych γ -butyrolaktonu i miesza się do całkowitego rozpuszczenia osadu. Następnie dodaje się 0,4 g nadtlenku benzoilu jako inicjatora (8% wag. w stosunku do masy monomeru). Kolbę i chłodnicę przedmucha się azotem, mieszaninę reakcyjną ogrzewa do 70°C i utrzymuje w tej temperaturze przez 72 godziny. Po tym czasie zawartość kolby ochładza się do temperatury pokojowej, a następnie wylewa do mieszaniny wodno-lodowej. Za-

wiesinę wytrąconego polimeru pozostawia się w chłodziarce na minimum 24 godziny, dla poprawy koagulacji osadu dodaje się chlorek sodu lub chlorek amonu. Wytrącony osad odsącza się na lejku ze spiekami, przemywa kilkakrotnie wodą destylowaną i suszy w temperaturze 60°C. Wydajność produktu otrzymanego tą metodą wynosi 95%.

¹HNMR (rozpuszczalnik DMSO-d₆, wzorzec TMS): ~1,32 ppm protony od grup –CH₂; ~1,52-1,99 ppm protony od grup –CH₃ w łańcuchu głównym polimeru; ~3,10 CH₃-N; ~4,13 ppm –CH₂O-; ~6,75-6,77 ppm protony w pierścieniu fenylowym w pozycji orto do grupy aminowej; ~7,11-7,24 ppm protony w pierścieniu fenylowym w pozycji orto do atomu fluoru; ~7,80-7,81 ppm protony w pierścieniu fenylowym w pozycji orto i meta do grupy N=N.

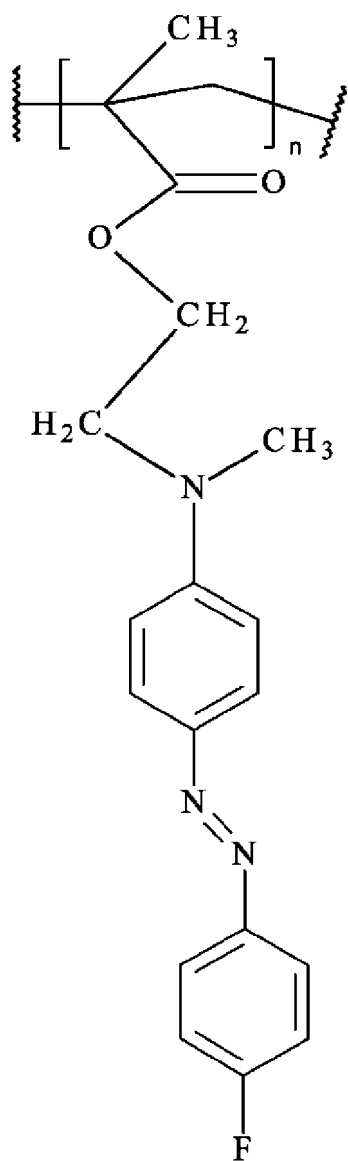
Przykład 2

Sposób wytwarzania chromoforowego homopolimeru poli(2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etylu) o wzorze 1 jak w przykładzie 1, przy czym polimeryzację prowadzi się w temperaturze 100°C przez 68 godzin, w atmosferze argonu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Chromoforowy homopolimer poli(2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etylu) o wzorze ogólnym 1, w którym n oznacza liczbę merów 2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etylu) i mieści się w zakresie od 3 do 50.
2. Sposób wytwarzania chromoforowego homopolimeru poli(2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etylu) o wzorze ogólnym 1, w którym n przyjmuje wartości z zakresu od 3 do 50, **znamienny tym**, że monomer 2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etylu rozpuszcza się w mieszaninie tetrahydrofuranu, γ -butyrolaktonu i N,N-dimetyloformamidu o zawartości 60% objętościowych tetrahydrofuranu, 20% objętościowych γ -butyrolaktonu i prowadzi się polimeryzację rodnikową w obecności inicjatora: nadtlenku benzoilu lub 2,2'-azobis(izobutyronitrylu), utrzymując mieszaninę reakcyjną w temperaturze 70–100°C, i stosuje się od 8 do 12% wagowych inicjatora rodnikowego w stosunku do masy monomeru, przy czym reakcję prowadzi się w atmosferze gazu inertnego, reakcję polimeryzacji prowadzi się od 68 do 72 godzin, a w celu przyspieszenia koagulacji osadu homopolimeru wytrąconego z mieszaniny poreakcyjnej, poprzez wylanie mieszaniny poreakcyjnej do wody, stosuje się chlorek sodu lub chlorek amonu.
3. Sposób według zastr. 2, **znamienny tym**, że jako gaz inertny stosuje się azot lub argon.
4. Sposób według zastr. 2, **znamienny tym**, że produkt wydziela się przez wytrącenie z wody lub mieszaniny wodno-lodowej.
5. Sposób według zastr. 2, **znamienny tym**, że w celu przyspieszenia koagulacji osadu homopolimeru wytrąconego z mieszaniny poreakcyjnej stosuje się chlorek sodu lub chlorek amonu.

Rysunek



WZÓR 1