

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 247274 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **445494**

(22) Data zgłoszenia: **2023.07.04**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.05.20 BUP 21/2024**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.06.09 WUP 23/2025**

(51) MKP:

C08G 63/91 (2006.01)

C08K 3/11 (2018.01)

C08L 67/06 (2006.01)

C09D 167/06 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIWERSYTET MARII CURIE-
SKŁODOWSKIEJ, Lublin, PL**

(72) Twórca(-y) wynalazku:

**BARBARA GAWDZIK, Lublin, PL
PRZEMYSŁAW PĄCZKOWSKI, Lublin, PL**

(54) Tytuł:

Sposób otrzymywania polimerów kobaltowych

PL 247274 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania polimerów kobaltowych, w których atom kobaltu związany jest z matrycą polimerową w postaci alifatycznych i alifatyczno-aromatycznych poliestrów nasyconych i nienasyconych, przedstawionych wzorem ogólnym 1 i 2, o średniej masie cząsteczkowej większej niż 3000 u, znajdujących różnorodne zastosowania, a w szczególności do przyspieszania procesów utwardzania nienasyconych żywic poliestrowych, farb, lakierów czy farb drukarskich.

Powszechnie stosowane przyspieszacze kobaltowe, to małowartościowe związki, o zawartości od 1–10% kobaltu, będące produktami zobojętnienia kwasów organicznych. Typowymi przedstawicielami tej grupy związków to oktanian kobaltu bis(2-etyloheksanian kobaltu), naftanian kobaltu (II) i neodekarian kobaltu (II). Karboksylany kobaltu charakteryzują się dużą rozpuszczalnością, wysoką biodostępnością i prowadzą do toksyczności ogólnoustrojowej.

Oktanian kobaltu jest związkiem wysoce toksycznym, oznaczonym symbolem kat. 1B. Neodekarian i naftanian kobaltu są również oznaczone jako toksyczne dla środowiska wodnego i działające drażniąco na układ pokarmowy.

Znane metody syntezy polimerowych połączeń kobaltu ujawniono w opisach patentowych EP 2370534 czy też CN102317388, US20120041133, WO2010076031. Opisane metody polegają na reakcji kopolimeryzacji polimerów alkidowych z nienasyconymi związkami kobaltu, otrzymanymi w reakcji wodorotlenku kobaltu z nienasyconymi kwasami tłuszczowymi albo w reakcji abietynianu kobaltu z dienami. Nienasycone związki kobaltu można otrzymać w reakcji wodorotlenku kobaltu z nienasyconym kwasem tłuszczowym albo z adduktem żywicznego kwasu kalafonii (kwas abietynowy) z dienami.

Niedogodność tej metody polega na konieczności przygotowania nienasyconego związku kobaltu, zdolnego do reakcji z żywicą alkidową. Ponadto, końcowy produkt charakteryzuje się stosunkowo niewielką zawartością kobaltu.

Nieoczekiwanie okazało się, że dobór odpowiednich substratów i parametrów reakcji prowadzi do otrzymania matryc polimerowych w postaci łańcuchów poliestrów zakończonych grupami karboksylowymi umożliwiającymi łatwe i trwałe wprowadzenie atomów kobaltu. Tak otrzymane polimery kobaltowe charakteryzują się stosunkowo dużą masą cząsteczkową i niewielką rozpuszczalnością w wodzie, ograniczającą jego biodegradację.

Sposób otrzymywania polimerów kobaltowych, według wynalazku, polegający na reakcji estryfikacji dwufunkcyjnych związków hydroksylowych kwasami karboksylowymi bądź ich bezwodnikami, z udziałem kwasu butylocynowego jako katalizatora i środka azeotropowego jakim jest ksylen albo toluen, prowadzącej do utworzenia dwufunkcyjnego polimeru jako matrycy nasycanej związkami kobaltu charakteryzuje się tym, że jako związki hydroksylowe stosuje się: glikol dietylenowy albo dipropylenowy, estryfikowane za pomocą kwasów karboksylowych, takich jak, o-ftalowy albo kwas oleinowy, albo kwas akrylowy, czy też bezwodników kwasowych, takich jak, bezwodnik ftalowy, albo bezwodnik heksawodoroftalowy, albo bezwodnik maleinowy, używane w stosunku wagowym reagentów hydroksylowych do kwasowych w przedziale od 25 : 75% do 40 : 60% wagowych, przy czym reakcja przebiega w temperaturze 170–250°C, z jednoczesnym usuwaniem wody, a po schłodzeniu do temperatury około 150°C, do tak otrzymanego polimeru dodaje się wodorotlenek kobaltu ($\text{Co}(\text{OH})_2$) w ilości od 7 do 12% wagowych w stosunku do masy otrzymanego polimeru i w tej temperaturze nadal ogrzewa się reagenty w obecności środka azeotropującego, przez około 3 godziny, aż do całkowitego usunięcia wody, otrzymując polimer z wbudowanymi w grupy karboksylowe atomami kobaltu.

Wynalazek rozwiązuje problem techniczny w postaci opracowania nowego sposobu otrzymywania polimerów kobaltowych o stosunkowo dużej średniej masie cząsteczkowej i niewielkiej rozpuszczalności w wodzie, ograniczającej ich biodegradację, przez co eliminuje się w znacznym stopniu stopień toksyczności.

Wynalazek przedstawiono w następujących przykładach wykonania.

Przykład 1

Do kolby zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr wprowadzono 37,97% (296,24 g) bezwodnika ftalowego, 25,14% (196,12 g) bezwodnika maleinowego, 27,20% (212,24 g) glikolu dietylenowego oraz 9,75% (76,09 g) glikolu propylenowego, stosując stosunek wagowy reagentów hydroksylowych do kwasowych jak 37 : 63 w/w a także 0,02% (0,15 g) kwasu butylocynowego znanego pod nazwą handlową Fascat 4100 jako katalizatora estryfikacji oraz 50 ml ksylenu jako środka azeotropującego. Reagenty mieszano i ogrzewano do temperatury 170°C usuwając w trakcie wodę. Po upływie

około 2,5 godz. poliester schłodzony do temperatury około 150°C i dodawano 12% w/w wodorotlenku kobaltu ($\text{Co}(\text{OH})_2$), po czym mieszaninę reakcyjną ze środkiem azeotropowym, utrzymywano w tej temperaturze przez około 3 godz. aż do całkowitego usunięcia wody. Otrzymany poliester w wbudowanych w grupy karboksylowe atomami kobaltu o wzorze 3 poddano badaniom na określenie średniej masy cząsteczkowej metodą chromatografii żelowej. Jego średnia masa molowa wyniosła 3350 u.

Przykład 2

Aby otrzymać poliester zdolny do reakcji z $\text{Co}(\text{OH})_2$ do kolby zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr wprowadzono 17,36% kwasu o-ftalowego (166,14 g), 46,43% bezwodnika ftalowego (444,36 g), 22,17% glikolu dietylenowego (212,24 g), 14,02% glikolu dipropylenowego (134,17 g), stosując stosunek procentowy w/w reagentów hydroksylowych do kwasowych jako 40 : 60 w/w i ogrzewano pod chłodnicą z udziałem 0,02% Fascatu 4100 (0,18 g) jako katalizatora estryfikacji oraz ksylenu jako środka azeotropującego. Ogrzewanie prowadzono do momentu usunięcia wody (6%). W trakcie usuwania wody temperatura stopniowo rosła od około 150 do 206°C. Po upływie około 3 godz. poliester schłodzony do około 150°C i dodano 10,8% w/w $\text{Co}(\text{OH})_2$. W tej temperaturze nadal ogrzewano w obecności środka azeotropującego do momentu całkowitego usunięcia wody. Otrzymano polimer kobaltowy o wzorze 4, o średniej masie molowej 4050 u.

Przykład 3

Aby otrzymać cykloalifatyczny nienasycony poliester zakończony grupami karboksylowymi do kolby zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr wprowadzono 22,80% bezwodnika maleinowego (196,12 g), 36,95% bezwodnika heksawodoroftalowego (317,88 g), 24,66% glikolu dietylenowego (212,24 g), 15,60% glikolu dipropylenowego (134,17 g) stosując stosunek wagowy reagentów hydroksylowych do kwasowych jako 40 : 60 w/w i ogrzewano pod chłodnicą z udziałem 0,02% Fascatu 4100 (0,16 g) jako katalizatora estryfikacji oraz ksylenu jako środka azeotropującego. Ogrzewanie prowadzono do momentu usunięcia wody (4,4%). W trakcie usuwania wody temperatura stopniowo rosła od 150 do 219°C. Po upływie około 3 godz. poliester schłodzony do około 150°C i przeprowadzono reakcję z wodorotlenkiem kobaltu dodając 10,8% w/w $\text{Co}(\text{OH})_2$ do otrzymanego poliestru. W tej temperaturze nadal ogrzewano w obecności środka azeotropującego do momentu całkowitego usunięcia wody. Otrzymano polimer kobaltowy o wzorze 5 i średniej masie molowej 3670 u.

Przykład 4

Aby otrzymać poliester zakończony 1 reaktywną grupą karboksylową, do kolby zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr wprowadzono 55,21% bezwodnika ftalowego (296,24 g), 11,57% glikolu etylenowego (62,07 g), 19,80% glikolu dietylenowego (106,12 g) oraz w charakterze kwasu modyfikującego 13,43% kwasu akrylowego (72,06 g) stosując stosunek wagowy reagentów hydroksylowych do kwasowych jako 31,5 : 68,5 w/w i ogrzewano pod chłodnicą z udziałem 0,02% Fascatu 4100 (0,10 g) jako katalizatora estryfikacji oraz toluenu jako środka azeotropującego. Ogrzewanie prowadzono do momentu usunięcia 2 moli wody (7,2%). W trakcie usuwania wody temperatura stopniowo rosła od około 150 do 190°C. Po upływie około 2,5 godz. poliester schłodzony do około 150°C i przeprowadzono reakcję z wodorotlenkiem kobaltu dodając 8,3% $\text{Co}(\text{OH})_2$ do otrzymanego poliestru. W tej temperaturze nadal ogrzewano w obecności środka azeotropującego do momentu całkowitego usunięcia wody. Otrzymano polimer kobaltowy o wzorze 6 i średniej masie molowej 3400 u.

Przykład 5

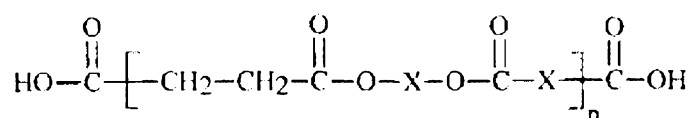
Aby otrzymać alifatyczny poliester zakończony 1 reaktywną grupą, do kolby zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne i termometr wprowadzono 30% bezwodnika maleinowego (196,12 g), 9,60% glikolu etylenowego (62,07 g), 16,41% glikolu dietylenowego (106,12 g) i w charakterze kwasu modyfikującego 43,67% kwasu oleinowego (282,47 g) stosując stosunek wagowy reagentów hydroksylowych do kwasowych jako 25 : 75 w/w i ogrzewano pod chłodnicą z udziałem 0,02% Fascatu 4100 (0,12 g) jako katalizatora estryfikacji oraz ksylenu jako środka azeotropującego. Ogrzewanie prowadzono do momentu usunięcia 6,2% wody.

W trakcie usuwania wody temperatura stopniowo rosła od około 150 do 250°C. Po upływie około 3 godz. poliester schłodzony do około 150°C i przeprowadzono reakcję z wodorotlenkiem kobaltu dodając 7% w/w $\text{Co}(\text{OH})_2$ do otrzymanego poliestru. W tej temperaturze nadal ogrzewano w obecności środka azeotropującego do momentu całkowitego usunięcia wody. Otrzymano polimer kobaltowy o wzorze 7 i średniej masie molowej 4000 u.

Zastrzeżenie patentowe

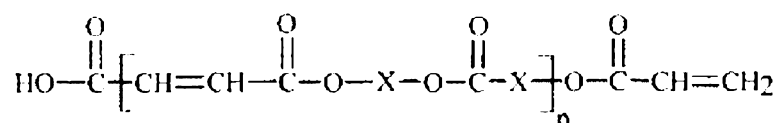
1. Sposób otrzymywania polimerów kobaltowych polegający na reakcji estryfikacji dwufunkcyjnych związków hydroksylowych kwasami karboksylowymi bądź ich bezwodnikami, z udziałem kwasu butylocynowego jako katalizatora i środka azeotropowego jakim jest ksilen albo toluen, prowadzącej do utworzenia dwufunkcyjnego polimeru jako matrycy nasycanej związkami kobaltu, **znamienny tym**, że jako związki hydroksylowe stosuje się: glikol dietylenowy albo di-propylenowy, estryfikowane za pomocą kwasów karboksylowych, takich jak o-ftalowy albo kwas oleinowy, albo kwas akrylowy, czy też bezwodników kwasowych, takich jak, bezwodnik ftalowy, albo bezwodnik heksawodoroftalowy, albo bezwodnik maleinowy, używane w stosunku reagentów hydroksylowych do kwasowych w przedziale od 25 : 75% do 40 : 60% wagowych, przy czym reakcja przebiega w temperaturze 170 – 250°C, z jednoczesnym usuwaniem wody, a po schłodzeniu do temperatury około 150°C, do tak otrzymanego polimeru dodaje się wodorotlenek kobaltu (Co(OH)_2) w ilości od 7 do 12% wagowych w stosunku do masy otrzymanego polimeru i w tej temperaturze nadal ogrzewa się reagenty w obecności środka azeotropującego, przez około 3 godziny, aż do całkowitego usunięcia wody, otrzymując polimer z wbudowanymi w grupy karboksylowe atomami kobaltu.

Rysunki



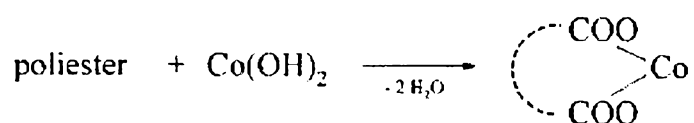
X = podstawnik alkilowy lub aryłowy

wzór 1



R = podstawnik alkilowy lub aryłowy

wzór 2

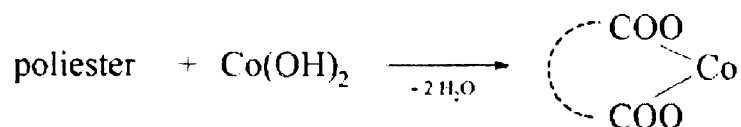


poliester = BM-GDE-BF-GP-BM-GDE-BF

BM - bezwodnik maleinowy; BF - bezwodnik ftalowy

GP - glikol propylenowy; GDE - glikol dietylenowy

wzór 3



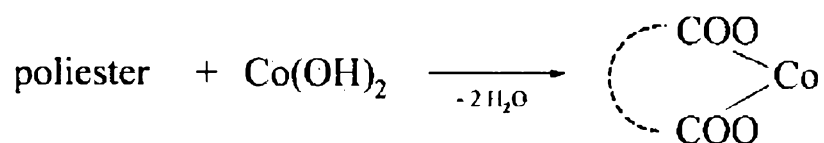
poliester = BF-GDE-BF-GDP-KOF-GDE-BF

BF - bezwodnik ftalowy

GDE - glikol dietylenowy; GDP - glikol dipropylenowy

KOF - kwas o-ftalowy

wzór 4



poliester = BHWF-GDP-BM-GDE-BHWF-GDE-BM

BM - bezwodnik maleinowy; BHWF - bezwodnik heksawodoroftalowy

GDE - glikol dietylenowy; GDP - glikol propylenowy

wzór 5

KA-GDE-BF-GE-BF-Co-BF-GE-BF-GDE-KA

BF - bezwodnik ftalowy

GE - glikol etylenowy; GDE - glikol dietylenowy

KA - kwas akrylowy

wzór 6

K_{olein}-GDE-BM-GE-BM-Co-BM-GE-BM-GDE-K_{olein}

BM - bezwodnik maleinowy

GE - glikol etylenowy; GDE - glikol dietylenowy

K_{olein} - kwas oleinowy

wzór 7