



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

227494

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 01 07 82
(21) (PV 5031-82)

(51) Int. Cl³

C 08 F 20/18,
C 08 F 20/28

(40) Zveřejněno 26 08 83

(45) Vydáno 15 04 86

(75)
Autor vynálezu

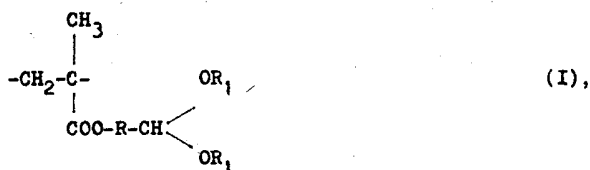
ZÁBRANSKÝ JIŘÍ RNDr. CSc., HOUSKA MILAN ing. CSc.,
PLICHTA ZDENĚK ing., KÁLAL JAROSLAV prof. ing. DrSc., PRAHA

(54) Polymerní materiály s esterovými a acetalovými skupinami a způsob jejich výroby

Vynález se týká polymerních materiálů s esterovými a acetalovými skupinami, jejich kopolymerů a způsobu jejich výroby.

Uvedené polymerní materiály nebyly dosud známy. Jsou známy podobné polymery sloučenin s amidovou a acetalovou skupinou, N-(2,2-dimetoxyetyl)akrylamidu, které však představují materiály silně hydrofilní, což je pro řadu aplikací nežádoucí.

Předmětem vynálezu jsou polymerní materiály s esterovými a acetalovými skupinami o mol. hmotnosti 1×10^3 až 2×10^6 , které obsahují v polymerním řetězci opakující se jednotky omega,omega-dialkoxylkylmetakrylátu obecného vzorce I



kde R je skupina $-\text{CH}_2-$ nebo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ a R_1 je metyl nebo etyl, případně v kombinaci s opakujícími se jednotkami odvozenými od 2-hydroxyethylmetakrylátu a/nebo etylendimetakrylátu.

Vyrábějí se tak, že se polymeruje omega,omega-dialkoxylkylmetakrylát obecného vzorce II



kde R a R₁ mají shora uvedený význam, za podmínek radikálové roztokové polymerace, nebo se látka obecného vzorce II kopolymeruje s 2-hydroxyethylmetakrylátem a/nebo s etylendimetakrylátem za podmínek suspenzní radikálové polymerace.

Roztoková radikálová polymerace se provádí při teplotě s výhodou 40 až 90 °C podle použitého radikálového iniciátoru. Jako iniciátoru lze přitom použít například azoisobutyronitrilu nebo benzoylperoxidu. Jako rozpouštědel se výhodně používá toluen nebo dioxan.

Polymerní materiály podle vynálezu lze připravit též kopolymerací látky obecného vzorce II s alespoň jedním radikálově polymerizovatelným monomerem za podmínek suspenzní radikálové polymerace.

Radikálově polymerizovatelným komonomerem mohou být například alkylendiakryláty, alkylendimetakryláty, divinylbenzen, hydroxyalkylakryláty či metakryláty, vinylacetát aj.

Suspenzní radikálová polymerace se provádí s výhodou v systému voda, cyklohexanol, dodekanol.

Polymerní materiály podle vynálezu mají dobře definovanou strukturu tvořenou jednotkami k polymeraci použitých monomerů. Homopolymery představují polymerní materiály s nízkou hydrofilitou a acetalové skupiny mají od polymerního řetězce vhodnou vzdálenost pro uskutečňování modifikačních reakcí na principu reakcí acetalových skupin. Volbou komonomeru je možno ovlivňovat jejich vlastnosti.

Suspenzní radikálovou kopolymerací lze připravit sférické makroporézní polymerní materiály vhodné například jako nosiče biologicky aktivních látek.

V dalším popisu je vynález blíže objasněn na příkladech provedení.

P ř í k l a d 1

Poly(2,2-dietoxyethylmetakrylát) (poly/DEEMA/)

Roztok DEEMA (4,392 g, 4,50 ml, 21,7 mmol) s azoisobutyronitrilu (22,2 mg, 0,135 mmol) v absolutním toluenu (9,0 ml) byl v polymerační ampuli se žroubovým uzávěrem a septem probubláván 20 minut dusíkem a za magnetického míchání byl polymerován při 60,0 °C 4 hodiny. Ochlazený roztok polymeru byl přikapán za míchání k absolutnímu petroléteru (dest. rozmezí 34 až 60 °C, 300 ml), emulze byla míchána 1 hodinu a ponechána přes noc. Vrstva rozpouštědla byla slita, zbylý olej byl ponechán vyschnout na polotuhou hmotu, která byla rozpuštěna v absolutním dioxenu (50 ml) a roztok byl přikapán do vody (1 000 ml), sbalený vysrážený polymer byl jemně rozetříván a dále míchán 1 hodinu. Poté byla vyměněna voda (1 000 ml), míchána 1 hodinu a ponechána přes noc. Polymer byl sušen několik dní za sníženého tlaku (130 Pa) nad pevným hydroxidem draselným.

Výtěžek 2,290 g (52 %) měkkého, mírně lepivého poly(DEEMA). IR spektrum (film. substance, cm⁻¹): 1 723 (C=O, 1 376 (CH₃), 1 170, 1 132, 1 076 (C-O acetal). ¹H-NMR spektrum (deuteriochloroform, 58 °C, beta): 4,68 (t, J=4,5Hz, 1H, CH), 3,96 (d, 2H, COO-CH₂-CH), 3,65 (m, W=56Hz, 4H, O-CH₂-C), 1,89 (br s, W_{1/2}=24Hz, 2H, C-CH₂-C), 1,22 (t, J=7Hz, 6H, CH₃-CH), 1,15; 0,95 (br, s, br, s, 1:3, W_{1/2}=15Hz, 3H, CH₃-C).

Pro $C_{10}H_{18}O_4$ (202,27):

vypočteno: 59,38 % C, 8,98 % H;
nalezeno: 59,44 % C, 9,05 % H.

$\bar{M}_n$ (toluen) $197 \cdot 10^3$, $\bar{M}_w$ (2-butanol) $370 \cdot 10^3$. Rovnovážná botnavost ve vodě: 6,1 % při růstku hmotnosti. Rozpustnosti (10 mg polymeru na 0,2 ml absolutního rozpouštědla): petrol-éter (dest. rozmezí 43 až 60 °C) - botná (i za varu), toluen - rozp., chloroform - rozp., etanol - rozp., dioxan - rozp. (viskózní), aceton - rozp., etylacetát - rozp., pyridin - rozp. (žlutavý roztok), dimetylsulfoxid - botná (při 100 °C rozp., ochlazením vypadává), dimetylformamid - rozp., voda - nerozpustný (i za varu), hexanetylfosfortriamid - rozp. (zvolna, viskózní roztok).

P ř í k l a d 2

Sférické kopolymery 2,2-dietoxyethylmetakrylátu (DEEMA), 2-hydroxyethylmetakrylátu (HEMA) a etylendimetakrylátu (EDMA) (obecný předpis)

Ve válcovém reaktoru (vnitřní průměr 47 mm) s kulovým dnem byla polymerační náseďa probublávána 20 minut dusíkem a zamíchání míchadlem tvaru kotvy (otáčky míchadla 580 ot./min) polymerováno při 60 °C 15 hodin. Suspenze polymeru byla dekantována etanolem 99 % (2 x 100 ml), destilovanou vodou (5 x 100 ml), etanolem 99 % (4 x 100 ml), polymer byl sušen za postupného snižování tlaku a několikadenním sušením za sníženého tlaku (13 Pa /0,1 torr/) při teplotě 35 °C.

P ř í k l a d 3

Torpolymer DEEMA-HEMA-EDMA (3,0:58,0:39,0)

K polymeraci podle příkladu 2 bylo použito náseďy: voda (100 ml), polyvinylpyrrolidon m. hm. $360 \cdot 10^3$ (1,00 g), DEEMA (0,41 g, 2,07 mmol), HEMA (7,90 g, 60,5 mmol), EDMA (5,31 g, 26,8 mmol), cyklohexanol (16,40 g), dodekanol (1,63 g) a azoisobutyronitril (0,136 g, 0,828 mmol). Výtěžek 10,20 g (75 %) sférického terpolymeru DEEMA-HEMA-EDMA (3:58:39). IR spektrum (bromid draselný, cm^{-1}): 3 520 (OH), 1 728 (C=O), 1 162, 1 080, 1 030 (C-O).

Pro 3,0 % $C_{10}H_{18}O_4$ (202,27); 58,0 % $C_6H_{10}O_3$ (130,15) a 39,0 % $C_{10}H_{14}O_4$ (198,23):

vypočteno: 57,53 % C, 7,54 % H;
nalezeno: 57,72 % C, 7,77 % H.

Specifický povrch $38 m^2/g$. Velikost kuliček 71 až 193 μm .

P ř í k l a d 4

Torpolymer DEEMA-HEMA-EDMA (12,2:48,8:39,0)

K polymeraci podle příkladu 2 bylo užito náseďy: voda (100 ml), polyvinylpyrrolidon m. hm. $360 \cdot 10^3$ (1,00 g), DEEMA (1,66 g, 8,20 mmol), HEMA (6,65 g, 51,1 mmol), EDMA (5,31 g, 26,8 mmol), cyklohexanol (16,4 g), dodekanol (1,63 g) a azoisobutyronitril (0,136 g, 0,828 mmol). Výtěžek 9,83 g (72 %) sférického křehkého polymeru DEEMA-HEMA-EDMA (12,2:48,8:39,0). IR spektrum (bromid draselný, cm^{-1}): 3 522 (OH), 1 728 (C=O), 1 160, 1 078, 1 030 (C-O).

Pro 12,2 % $C_{10}H_{18}O_4$ (202,27), 48,8 % $C_6H_{10}O_3$ (130,15) a 39,0 % $C_{10}H_{14}O_4$ (198,23):

vypočteno: 57,90 % C, 7,66 % H;

nalezeno: 57,65 % C, 7,84 % H.

Specifický povrch 5,1 m²/g. Velikost kuliček 45 až 109 μm.

P ř í k l a d 5

Terpolymer DEEMA-HEMA EDMA (30,5:30,5:39,0)

K polymeraci podle příkladu 2 bylo užito násady: voda (100 ml), polyvinylpyrrolidon m. hm. $360 \cdot 10^3$ (1,00 g), DEEMA (4,15 g, 20,5 mmol), HEMA (4,15 g, 31,9 mmol), EDMA (5,31 g, 26,8 mmol), cyklohexanol (14,4 g), dodekanol (3,6 g) a azoisobutyronitril (0,136 g, 0,829 mmol). Výtěžek 10,38 g (76 %) sférického křehkého polymeru DEEMA-HEMA-EDMA (30,5:30,5:39,0). IR spektrum (bromid draselný, cm⁻¹): 3 528 (OH), 1 726 (C=O), 1 160, 1 068, 1 030 (C-O), 1 132 (C-O acetal).

Pro 30,5 % $C_{10}H_{18}O_4$ (202,27), 30,5 % $C_6H_{10}O_3$ (130,15) a 39,0 % $C_{10}H_{14}O_4$ (198,23):

vypočteno: 58,63 % C, 7,88 % H;

nalezeno: 57,95 % C, 7,78 % H.

Specifický povrch 10 m²/g. Velikost kuliček 59 až 201 μm.

P ř í k l a d 6

Kopolymer DEEMA-EDMA (61,0:39,0)

K polymeraci podle příkladu 2 bylo použito násady: voda (100 ml), polyvinylpyrrolidon m. hm. $360 \cdot 10^3$ (1,00 g), DEEMA (8,30 g, 41,0 mmol), EDMA (5,31 g, 26,8 mmol), cyklohexanol (12,60 g), dodekanol (5,40 g) a azoisobutyronitril (0,136 g, 0,828 mmol). Výtěžek 9,78 g (72 %) sférického křehkého polymeru DEEMA-EDMA (61:39). IR spektrum (bromid draselný, cm⁻¹): 1 730 (C=O), 1 162, 1 068 (C-O), 1 132 (C-O acetal).

Pro 61,0 % $C_{10}H_{18}O_4$ (202,27) a 39,0 % $C_{10}H_{14}O_4$ (198,23):

vypočteno: 59,86 % C, 8,25 % H;

nalezeno: 59,89 % C, 8,29 % H.

Specifický povrch 34 m²/g. Velikost kuliček 119 až 213 μm.

P ř í k l a d 7

Poly(3,3-dietoxypropylmetakrylát) (poly/DEPMA/)

Roztok 3,3-dietoxypropylmetakrylátu (DEPMA) (1,500 g, 1,50 ml, 6,93 mmol) a aziosobutyronitrilu (7,4 mg, 0,045 mmol) v absolutním toluenu (3,00 ml) byl v polymerační ampuli se šroubovým uzávěrem a septem probublán 20 minut dusíkem a za magnetického míchání byl polymerován při 60 °C 8 hodin.

Ochlezený roztok byl přikápan za míchání do absolutního petroléru (dest. rozmezí 43 až 60 °C, 200 ml), emulze byla míchána 1 hodinu a ponechána usadit přes noc. Rozpouštědlo bylo slito a přidán absolutní petroléter (200 ml), mícháno 1 hodinu, ponecháno usadit, rozpouštědlo slito a zbylý olej byl vysušen za sníženého tlaku vodní vývěvy. Zbytek byl rozpouštěn v absolutním dioxenu (13 ml), roztok byl za míchání přikápan do vody (250 ml), sražený a sbalený polymer byl jemně rozstříhán a dále míchán 1 hodinu, voda byla vyměněna (250 ml) a dále mícháno 4 hodiny.

Polymer byl sušen za sníženého tlaku (130 Pa nad pevným hydroxidem draselným. Výtěžek 0,680 g (45 %) měkkého, mírně lepivého poly(DEPMA). IR spektrum (film substance, cm^{-1}): 1 729 (C=O), 1 376 (CH_3), 1 175, 1 128, 1 062 (C-O acetal). $^1\text{H-NMR}$ spektrum (deuterochloroform, 22 °C, delta): 4,63 (t, J=5Hz, 1H, CH), 4,05 (br s, $W_{1/2}=23\text{Hz}$, 2H, $\text{COO-CH}_2\text{-CH}$), 3,61 (m, $W=57\text{Hz}$, 4H, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$), 1,99; 1,95 (br s; $W_{1/2}=6\text{Hz}$, $W_{1/2}=10\text{Hz}$, 2+2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}$, $\text{C-CH}_2\text{-C}$), 1,22 (t, J=5, 4Hz, 6H, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 1,08; 0,92 (s; s, 1:3, $W_{1/2}=11\text{Hz}$, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}$).

Pro $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (216,30):

vypočteno: 61,09 % C, 9,33 % H;
nalezeno: 61,08 % C, 9,24 % H.

M_n (toluen) $280 \cdot 10^3$, M_w (dimetylformamid) $286 \cdot 10^3$. Rovnovážná botnavost ve vodě: 5,6 % přírůstku hmotnosti. Rozpustnosti (10 mg polymeru na 0,2 ml absolutního rozpouštědla): petroléter (dest. rozmezí 43 až 60 °C) - botná (i při 40 °C), toluen - rozp., chloroform - rozp., etanol - rozp., dioxan - rozp., aceton - rozp., etylacetát - rozp., pyridin - rozp., dimetylsulfoxid - nerozpustný (při 100 °C rozp., ochlazením vypadává), dimetylformamid - rozp., voda - nerozp. (i ze varu), hexymetylfosfortriamid - rozp.

P ř í k l a d 8

Sférické kopolymeru 3,3-dietoxypropylmetakrylátu (DEPMA), 2-hydroxyethylmetakrylátu (HEMA) a etylendimetakrylátem (EDMA) - obecný předpis

Polymery byly připraveny analogicky jako v příkladu 2. Otáčky míchadla 200 ot./min.

P ř í k l a d 9

Terpolymer DEPMA-HEMA-EDMA (12,2:48,8:39,0)

K polymeraci podle příkladu 8 bylo užito náseady: voda (100 ml), polyvinylpyrrolidon m. hm. $360 \cdot 10^3$ (1,00 g). DEPMA (1,66 g, 7,7 mmol), HEMA (6,65 g, 51,1 mmol), EDMA (5,31 g, 26,8 mmol), cyklohexanol (14,40 g), dodekanol (3,60 g), azoisobutyronitril (0,136 g, 0,828 mmol). Výtěžek 10,056 g (74 %) sférického terpolymeru DEPMA-HEMA-EDMA (12,2:48,8:39,0). IR spektrum (bromid draselný, cm^{-1}): 3 440 (OH), 1 724 (C=O), 1 163, 1 081, 1 030 (C-O).

Pro 12,2 % $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (216,30), 48,8 % $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ (130,15) a 39,0 % $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (198,23)

vypočteno: 58,10 % C, 7,70 % H;
nalezeno: 58,13 % C, 7,83 % H.

Specifický povrch $46 \text{ m}^2/\text{g}$. Velikost kuliček 29 až 90 μm .

P ř í k l a d 10

Terpolymer DEPMA-HEMA-EDMA (30,5:30,5:39,0)

K polymeraci podle příkladu 8 bylo užito náseady: voda (100 ml), DEPMA (4,15 g, 19,2 mmol), HEMA (4,15 g, 31,9 mmol), EDMA (5,31 g, 26,8 mmol), cyklohexanol (12,60 g), dodekanol (5,40 g), azoisobutyronitril (0,136 g, 0,828 mmol). Výtěžek 7,553 g (55 %) sférického terpolymeru DEPMA-HEMA-EDMA (30,5:30,5:39,0). IR spektrum (bromid draselný, cm^{-1}): 3 340 (OH), 1 724 (C=O), 1 153, 1 058 (C-O).

Pro 30,5 % $C_{11}H_{20}O_4$ (216,30), 30,5 % $C_6H_{10}O_4$ (130,15) a 39,0 % $C_{10}H_{14}O_4$ (198,23)

vypočteno: 59,15 % C, 7,99 % H;

nalezeno: 58,57 % C, 7,13 % H.

Specifický povrch $34 \text{ m}^2/\text{g}$, Velikost kuliček $62 \text{ } 137 \text{ }\mu\text{m}$.

P ř í k l a d 11

Kopolymer DEPMA-EDMA (61,0:39,0)

K polymeraci podle příkladu 8 bylo užito násady voda (100 ml), DEPMA (8,30 g, 38,4 mmol), EDMA (5,31 g, 26,8 mmol), cyklohexanol (9,00 g), dodekanol (9,00 g), azoisobutyronitril (0,136 g, 0,828 mmol). Výtěžek 10,186 g (75 %) sférického kopolymeru DEPMA-EDMA (61:39). IR spektrum (bromid draselný, cm^{-1}): 1 724 (C=O), 1 162, 1 059 (C-O), 1 128 (C-O acetal).

Pro 61,0 % $C_{11}H_{20}O_4$ (216,30) a 39,0 % $C_{10}H_{14}O_4$ (198,23):

vypočteno: 60,89 % C 8,47 % H;

nalezeno: 61,03 % C, 8,75 % H.

Specifický povrch $11 \text{ m}^2/\text{g}$. Velikost kuliček $62 \text{ až } 143 \text{ }\mu\text{m}$.

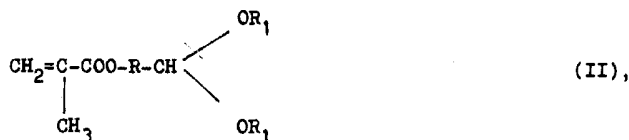
P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Polymerní materiály s esterovými a acetalovými skupinami o molekulové hmotnosti 1×10^3 až 2×10^6 obsahující v polymerním řetězci opakující se jednotky omega,omega-dialkoxyalkylmetakrylátu obecného vzorce I



kde R je skupina $-\text{CH}_2-$ nebo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ a R_1 je metyl nebo etyl, případně v kombinaci s opakujícími se jednotkami odvozenými od 2-hydroxyethylmetakrylátu a/nebo etylendimetakrylátu.

2. Způsob výroby polymerních materiálů podle bodu 1, vyznačený tím, že se polymeruje omega,omega-dialkoxyalkylmetakrylát obecného vzorce II



kde R a R_1 mají shora uvedený význam za podmínek radikálové roztokové polymerace, nebo se látka obecného vzorce II kopolymeruje s 2-hydroxyethylmetakrylátem a/nebo s etylendimetakrylátem za podmínek suspenzní radikálové polymerace.