



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

233 671

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 14 01 83
(21) (PV 273-83)

(51) Int. Cl. C 08 F 20/36

(40) Zveřejněno 13 08 84
(45) Vydáno 01 07 86

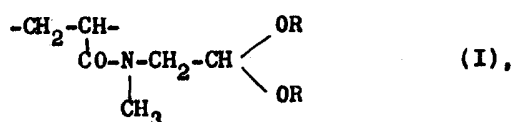
(75)

Autor vynálezu

ZÁBRANSKÝ JIŘÍ RNDr. CSc.,
KÁLAL JAROSLAV prof. ing. DrSc., PRAHA

(54) Polymerní materiály se sekundárními amidovými a acetalovými skupinami a způsob jejich výroby

Polymerní materiály se sekundárními amidovými a acetalovými skupinami tvořené jednotkami N-(2,2-dialkoxyethyl)(-N-methylakrylamidu obecného vzorce I



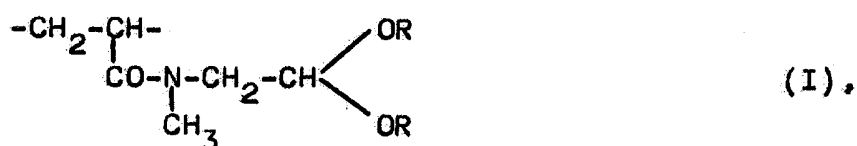
kde R je methyl nebo ethyl, nebo směs jednotek obecného vzorce I s 1 až 99 % hmot. zpolymerizovaných komonomerů vybraných ze skupiny zahrnující alkylenbisakrylamidy a alkylenbismethakrylamidy. Tyto polymerní materiály se připravují radikálovou (ko)polymerací příslušných monomerů.

Polymerních materiálů lze použít jako nosičů biologicky aktivních látek.

Vynález se týká polymerních materiálů se sekundárními amidovými a acetalovými skupinami a způsobu jejich výroby.

Polymerní materiály s amidovými a acetalovými skupinami představují silně hydrofilní materiály, které je možno dále modifikovat, například selektivní hydrolysou acetalových skupin za vzniku materiálů s aldehydovými skupinami. Dosud známé polymerní materiály s amidovými a acetalovými skupinami (např. US 3 761 357; Ger. Offen 2 757 206) mají primární amidové skupiny, které po hydrolyse acetalových skupin komplikují strukturu a reaktivitu takových polymerních materiálů díky adičním a kondenzačním reakcím mezi aldehydem a primárním amidem. Obsah aldehydových skupin a struktura se tak stávají špatně definované.

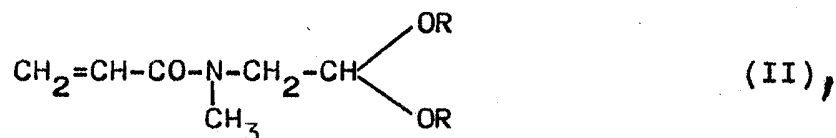
Předmětem vynálezu jsou polymerní materiály se sekundárními amidovými a acetalovými skupinami, které jsou tvořeny jednotkami N-(2,2-dialkoxyethyl)-N-methylakrylamidu obecného vzorce I



kde R je methyl nebo ethyl.

Dále mohou být materiály podle vynálezu tvořeny směsí jednotek obecného vzorce I s 1 až 99 % hmot. . zpolymerizovaných komonomerů vybraných ze skupiny zahrnující alkylenbisakrylamidy a alkylenbismethakrylamidy.

Vyrábějí se tak, že se polymeruje N-(2,2-dialkoxyethyl)-
-N-methylakrylamid obecného vzorce II



kde R má shora uvedený význam,
za podmínek radikálové roztokové polymerace.

Roztoková radikálová polymerace se provádí při teplotě 40 až 90 °C podle použitého radikálového iniciátoru. Jako iniciátoru lze přitom použít například azoisobutyronitril nebo benzoylperoxid. Jako rozpouštědla se výhodně používá methanol nebo dioxan.

Polymerní materiály podle vynálezu lze připravit též kopolymerací látky obecného vzorce II s alespoň jedním radikálově polymerovatelným komonomerem za podmínek radikálové kopolymerace. Radikálově polymerovatelným komonomerem mohou být například alkylenbisakrylamidy, alkylenbismethakrylamidy a jiné.

Radikálová kopolymerace se provádí s výhodou jako roztoková v dioxanu při teplotě 40 až 90 °C podle použitého iniciátoru. Jako radikálového iniciátoru lze s výhodou použít azoisobutyronitril nebo benzoylperoxid.

Polymerní materiály podle vynálezu mají dobře definovanou strukturu tvořenou jednotkami k polymeraci použitých monomerů. Součástí jednotek obecného vzorce I jsou sekundární amidy a jejich acetalové skupiny poskytnou selektivní hydrolysou skupiny aldehydové. Takto připravené polymerní materiály jsou silně hydrofilní a mají definovanou strukturu díky vzájemné inaktivitě sekundární amidové skupiny a skupiny aldehydové.

Polymerní materiály podle vynálezu jsou vhodné například jako nosiče biologicky aktivních látek.

V následující části popisu je vynálezu blíže objasněn na příkladech konkrétního provedení.

Příklad 1

233 871

Poly(N-2,2-dimethoxyethyl)-N-methylakrylamid) (poly DMEAA)

Roztok DMEAA (1,575 g, 1,50 ml, 9,09 mmol) a azoisobutyronitrilu (10,0 mg, 60,9 μ mol) v absolutním methanolu (3,0 ml) byl v polymerační ampuli se šroubovým uzávěrem a septem probublán 20 minut dusíkem a za magnetického míchání polymerován 6 hodin při 60 °C. Ochlazený roztok polymeru byl zředěn absolutním methanolem (3,0 ml) a přikapán za míchání do absolutního etheru (600 ml), emulze byla ponechána usadit, rozpouštědlo slito, zbylý olej byl rozpuštěn v absolutním methanolu (15 ml), zahuštěn za sníženého tlaku na objem 5 ml a přikapán za míchání do absolutního petroletheru (dest. rozmezí 43 až 60 °), emulze byla ponechána usadit, rozpouštědlo slito, nad hladinou nabotnalého polymeru ponechána vrstva rozpouštědla asi 5 mm, z pod hladiny byl lepivý polymer vyjmut a natřen na polyethylenovou fólii, na níž byl za sníženého tlaku předsušen a po jemném rozstříhání byl sušen několik dní za sníženého tlaku (13 Pa (0,1 torr)) při 35 °C. Výtěžek 0,409 g (26 %) měkkého poly(DMEAA). IR spektrum (bromid draselný, cm^{-1}): 2834 (CH_3O), 1640 ($\text{C}=\text{O}$ amid), 1190, 1124, 1070 ($\text{C}-\text{O}$). ^1H -NMR spektrum (deuteriochloroform, 63 °C, δ): 4,47 (br s, $W_{1/2}$ = 13 Hz, 1H, $\text{CH}-\text{O}$), 3,36, shoulder 3,45 (s, 2+6H, CH_2-N , OCH_3), 3,00 (br s, $W_{1/2}$ = 24 Hz, 3H, CH_3-N), 2,61 (br s, $W_{1/2}$ = 42 Hz, 1H, $\text{C}-\text{CH}-\text{C}$), 1,68; 1,28 (br s; br s, 2:1, $W_{1/2}$ = 48 Hz; $W_{1/2}$ = 30 Hz, 2H, $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$). Pro $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (173,23) vypočteno: 55,47 % C, 8,74 % H, 8,09 % N; nalezeno: 54,89 % C, 8,80 % H, 8,05 % N. $\bar{M}_w$ (dimethylformamid) $295 \cdot 10^3$. Rozpustnosti (10 mg polymeru na 0,2 ml absolutního rozpouštědla): petrolether (dest. rozmezí 43 až 60 °C) - nerozp. (i při 40 °C), toluen, chloroform, ethanol, dioxan, aceton, ethylacetát, pyridin - rozp., dimethylsulfoxid - rozp. (viskosní), dimethylformamid, voda, hexamethylfosfortriamid - rozp.

Příklad 2

Kopolymer N-(2,2-diethoxyethyl)-N-methylakrylamidu (DMEAA) a N,N'-methylenbisakrylamidu (MBAA) (90:10)

Roztok DMEAA (2,598 g, 2,49 ml, 15,0 mmol), MBAA (0,289 g, 1,88 mmol) a azoisobutyronitrilu (28,9 mg, 0,176 mmol) v absolut-

ním dioxanu (12,5 ml) byl v polymerační ampuli probublán 20 minut dusíkem a polymerován 24 hodiny při 60 °C. Měkký gel byl vyjmut do vody (300 ml), vysokoobrátkovým rotačním homogenisátorem dešintegrován a za promíchávání byl dekantován absolutním dioxanem (2 x 150 ml), destilovanou vodou (4 x 300 ml) a filtrován bez použití podtlaku. Výtěžek 18,87 g (75 %) odkapaného, vodou nabotnalého gelu, sušina 11,4 %. IR spektrum (bromid draselný, cm^{-1}): 2838 (OCH_3), 1641 ($\text{C}=\text{O}$), 1194, 1124, 1070 ($\text{C}-\text{O}$). Pro 90,0 % $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (173,23) a 10,0 % $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (154,18) vypočteno: 55,38 % C, 8,52 % H, 9,10 % N; nalezeno: 54,38 % C, 8,64 % H, 9,03 % N. Rovnovážná botnavost: vodou nabotnalý gel obsahoval 18,2 % sušiny (měřeno s kompaktním plátkem gelu, který byl připraven polymerací v dioxanu a přebotnán vodou). Velikost částic 120 až 330 μm .

Příklad 3

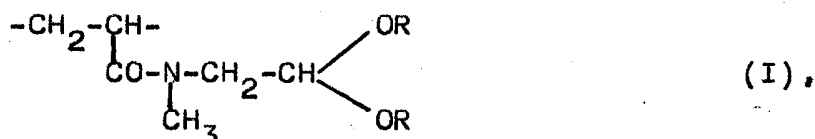
Hydrolysa acetalových skupin kopolymeru DMEAA-MBAA (90:10)

Vodou nabotnalý odkapaný kopolymer DMEAA-MBAA (90:10) (2,00 g, sušina 11,4 %) byl smíchán s 0,25 M kyselinou chlorovodíkovou (20 ml) a v atmosféře dusíku bylo udržováno za občasného promíchání 48 hodin při 30 °C. Hydrolysát byl filtrován, gel promyt na fritě destilovanou vodou probublanou dusíkem (500 ml). Pro IR spektrum byl vzorek sušen několik dní za sníženého tlaku (13 Pa (0,1 torr)) při 35 °C. Nabotnalý i vysušený gel byl uchován v atmosféře dusíku. IR spektrum (bromid draselný): 2728 (CHO), 1730 ($\text{C}=\text{O}$ aldehyd), 1626 ($\text{C}=\text{O}$ amid), 1049, 1090 (OH).

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

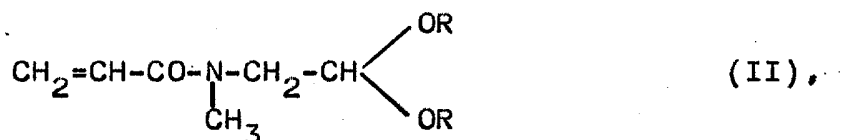
233 871

1. Polymerní materiály se sekundárními amidovými a acetalovými skupinami, vyznačené tím, že jsou tvořeny jednotkami N-(2,2-dialkoxyethyl)-N-methylakrylamidu obecného vzorce I



kde R je methyl nebo ethyl, nebo směsí jednotek obecného vzorce I s 1 až 99 % hmot. zpolymerizovaných komonomerů vybraných ze skupiny zahrnující alkylenbisakrylamidy a alkylenbismethakrylamidy.

2. Způsob výroby polymerních materiálů podle bodu 1, vyznačený tím, že se polymeruje N-(2,2-dialkoxyethyl)-N-methylakrylamid obecného vzorce II



kde R má shora uvedený význam, za podmínek radikálové roztokové polymerace nebo se látka obecného vzorce II kopolymeruje za podmínek radikálové kopolymerace alespoň s jedním radikálově kopolymerovatelným komonomerem vybraným ze skupiny zahrnující alkylenbisakrylamidy a alkylenbismethakrylamidy.