



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

239500

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 09 11 84
(21) FV 8540-84

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 220/06
C 08 F 220/10
C 08 F 220/42

(40) Zveřejněno 15 05 85

(45) Vydáno 15 04 87

(75)

Autor vynálezu

HRADIL JIRÍ ing. CSc., PRAHA; ŠVEC FRANTIŠEK ing. CSc., HŘEBEČ

(54) Způsob přípravy polymerů s reaktivními anhydridovými skupinami

Způsob přípravy polymerů s reaktivními anhydridovými skupinami spočívá v tom, že se kopolymer kyseliny akrylové, methakrylové či jejich nitrily nebo estery s 2 až 40 hmot. % divinylického monomeru přímo nebo po hydrolýze zahřívají za sníženého parciálního tlaku v proudě inertního plynu na teplotu 200° až 290 °C po dobu nepřevyšující 100 minut.

Výhodou je jednoduché provedení termické dehydratace v proudě inertního plynu a dále pak upřednostněná tvorba cyklických anhydridů situovaných převážně v povrchové vrstvě polymeru.

Vynález se týká způsobu přípravy polymerů s reaktivními anhydridovými skupinami.

Polymery s reaktivními skupinami jsou vhodné jako meziprodukt pro zavedení ligand se sorpčně aktivními vlastnostmi, katalytickou nebo biologickou aktivitou. Jednou z reaktivních skupin s dostatečnou reaktivitou vhodnou pro mírné podmínky i k vazbě biologicky aktivních látek - enzymů, antigenů a pod. jsou anhydridové skupiny. Polymery s takovým druhem skupin byly nejčastěji připravovány kopolymerací například maleinanhydridu, což mělo nevýhodu, že reaktivní skupiny byly distribuovány v celé hmotě polymeru (Goddrich Co. Erf.; R. M. Summers: US pat. 2 967 175 (1958); Monsanto Chemical Co.: Brit. pat. 815 821 (1958); Monsanto Chemical Co. Erf.: R. M. Hedrick, J. A. Herbig: Ger. pat. 1 109 373 (1956)).

Předmětem vynálezu je způsob přípravy polymerů s reaktivními anhydridovými skupinami, který spočívá v tom, že se kopolymer kyseliny akrylové, methakrylové či jejich nitrily nebo estery s 2 - 40 hmot. % divinylického monomeru přímo nebo po hydrolyze zahřívají za sníženého parciálního tlaku v proudě inertního plynu na teplotu 200 až 290 °C po dobu nepřevyšující 100 minut.

Podle vynálezu je možné připravit polymery s anhydridovými skupinami ve vysoké koncentraci v povrchové vrstvě následnou chemickou přeměnou kopolymerů esterů a nitrilů kyseliny akrylové a methakrylové. K postupu podle vynálezu se nejlépe hodí polymery silně sesíťované makroporézního typu. Podle vynálezu lze připravit polymery s nejrozličnějším obsahem anhydridových skupin jednoduchým pracovním postupem. Pro přípravu jsou nejvhodnější kopolymer estérů nebo nitrilů kyseliny akrylové nebo methakrylové, které byly hydrolyzovány na kopolymery kyseliny akrylové nebo methakrylové působením 2 - 9 mol/l hydroxidu sodného (NaOH) po dobu 0,5 až 2 hodin při teplotě 80 až 130 °C řs. a. o. 241 727 žádoucího stupně. Přitom, jak je známo, postupuje reakce v mikroblocích, čímž se vytvoří v polymeru místa s vyhraněnou dispozicí k uzavření šestičlenných preferovaných anhydridových kruhů. Takového výsledku nelze dosáhnout, vycházíme-li z kopolymerů monomerních kyselin, protože výskyt karboxylových skupin v řetězci je náhodný, čímž se snižuje pravděpodobnost tvorby cyklických anhydridů. Pro vlastní tvorbu anhydridů jsou zvláště vhodné kopolymery s karboxylovými skupinami v H formě.

S výhodou je možné použít kopolymerů kyseliny akrylové nebo methakrylové připravených hydrolyzou. Takové kopolymery vytvářejí cyklické anhydridy prokazatelné infračervenou spektroskopií - přítomností selektivního pásu při 1 800 cm⁻¹.

Anhydridy lze nejlépe získat z polymerních kyselin (0,6 mmol anhydridových skupin/g polymeru); dají se však také připravit přímou termickou dehydratací sodných solí polymerních kyselin nebo polymerních esterů. Reakce však probíhá méně ochotně (0,2 mmol anhydridových skupin/g polymeru).

Vyšší účinek vynálezu spočívá ve srovnání se současným technickým stavem v jednoduchém provedení termické dehydratace v proudě inertního plynu a dále pak upřednostněné tvorby cyklických anhydridů situovaných převážně v povrchové vrstvě polymeru.

Předmět vynálezu charakterizují následující příklady, kterými se předmět vynálezu nikterak neomezuje.

P ř í k l a d 1

1 díl makroporézního poly (2,3-dihydroxypropyl-methakrylát-co-ethylendimethakrylátu) 40 hmot. % síťovadla) bylo přelito 5 díly hydroxidu sodného (NaOH) v prostředí voda-ethylenglykolmonomethylether (1 : 2,75) a zahříváno 30 minut 120 °C. Byl získán meziprodukt, který obsahoval 2,65 mmol COONa skupin/g. Polymer byl převeden do H formy promytím 25 díly 1 mol/l kyseliny chlorovodíkové (HCl) a 50 díly destilované vody a vysušen.

Termická dehydratace polymeru byla provedena v reaktoru kolonového typu. Polymer byl zahřát v proudu dusíku na 20 minut na teplotu 270 °C. Produkt obsahoval dle titračního stanovení 0,58 mmol anhydridových skupin/g, což odpovídá 15 hmot. %. V infračervených spektrech produktu změřených KBr technikou byl přítomen pás střední intenzity při 1800 cm⁻¹.

Příklad 2

Polymer dle příkladu 1 v Na formě dehydratovaný za stejných podmínek obsahoval 0,2 mmol anhydridových skupin/g polymeru. Ve spektrech byl pozorovatelný pás při 1800 cm⁻¹.

Příklad 3

1 díl kopolymer 2,3-dihydroxypropyl-methakrylát-ethylendimethakrylát zahřátý v proudu dusíku na teplotu 270 °C po dobu 20 minut obsahoval 0,2 mmol anhydridových skupin/g polymeru. Ve spektrech byl pozorovatelný pás při 1800 cm⁻¹.

Příklad 4

1 díl kopolymeru akrylonitrilu s ethylendimethakrylátem byl převrstven 5 díly kyseliny dusičné a ponechán reagovat při teplotě 50 °C po dobu 10 hodin. Produkt byl promyt vodou do vymizení kyselé reakce. V reaktoru naplněném zhydrolyzovaným polymerem byla za průtoku inertního plynu zvýšená teplota na 200 °C po dobu 1 hodiny a poté na 290 °C 10 minut. Odměrným stanovením byl nalezen obsah anhydridových skupin 0,32 mmol/g.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy kopolymerů s anhydridovými skupinami vyznačený tím, že se kopolymer kyseliny akrylové, methakrylové či jejich nitrilů nebo esterů a 2 - 40 hmot. % divinylického monomeru přímo nebo po hydrolýze zahřívají za sníženého parciálního tlaku v proudu inertního plynu na teplotu 200 až 290 °C po dobu nepřevyšující 100 minut.