

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 244627 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **432925**

(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 220/18 (2006.01)

C08F 220/22 (2006.01)

C08F 220/34 (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:

**Fotochromowy kopolimer poli(2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-
-anilino]etylu-co-metakrylan butylu) i sposób jego otrzymywania**

PL 244627 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest fotochromowy kopolimer poli(2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu-co-metakrylan butylu), który znajduje zastosowanie w optycznym zapisie i przetwarzaniu informacji oraz do wytwarzania fotoczułych obiektów o wymiarach mikro- i nanometrowych.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób otrzymywania fotochromowego kopolimeru poli(2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu-co-metakrylanu butylu).

W publikacji Ch.L. Feng, Y.J. Zhang, J. Jin, Y.L. Song, L.Y. Xie, G.R. Qu, L. Jiang, D.B. Zhu, *Langmuir* 17 (2001) 4593–4597 przedstawiono sposób otrzymywania fotoczułego fluoro-podstawionego kopolimeru azobenzonowego: poli(metakrylanu 2-hydroksyetylu-co-metakrylanu 6-[(trifluorometylo)fenylo]azo]fenoksyheksylu), w którym stosunek molowy jednego komonomera do drugiego wynosił 1:9. Zbadano zdolność do odwracalnej zmiany zwilżalności cienkich warstw Langmuira-Blodgett otrzymanych z opisanego polimeru.

W polskim opisie patentowym nr 196228 przedstawiono sposób wytwarzania kopolimerów metakrylowych zawierających boczne ugrupowania chromoforowe: N-podstawione heteroaromatycznym ugrupowaniem tiazol-2-yłowym, pirymidyn-2-yłowym, 2,6-dimetylopirymidyn-4-yłowym lub 5-metylizoksazol-3-yłowym w grupie sulfonamidowej 4-[N-metylo-N-(metakryloiloxy)-etylo]amino-4'-sulfonamidoazobenzenu, polegający na rodnikowej kopolimeryzacji z odpowiednim niechromoforowym komonomerem. Opisane kopolimery mogą być wykorzystane jako polimetakrylowe barwniki polimerowe oraz polimerowe materiały nieliniowo optyczne.

Z kolei w publikacji M. L. Rahman, G. Hegde, S. M. Sarkar, M. M. Yusoff, *Chinese Chemical Letters* 25 (2014) 1611–1614 opisano azopolimerowe ciekłe kryształy zawierające pentafluorobenzen, zbadano ich właściwości fotochromowe i obliczono stałą szybkości procesu fotoizomeryzacji trans-cis. Ze względu na krótki czas przejść jednej formy związków w drugą (~20 s), przedstawione polimery zastosować można jako fotoprzełączniki.

Nie jest znany kopolimer fotochromowy poli(2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu-co-metakrylan butylu) stanowiący przedmiot wynalazku.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest fotochromowy kopolimer poli(2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu-co-metakrylan butylu) o wzorze ogólnym 1, w którym n oznacza liczbę cząsteczek monomeru chromoforowego 2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu i wartość n mieści się w zakresie od 3 do 50, natomiast m oznacza liczbę cząsteczek niechromoforowego komonomera: metakrylanu butylu i m przyjmuje wartość od 3 do 50.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest również sposób otrzymywania fotochromowego kopolimeru poli(2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu-co-metakrylanu butylu) o wzorze ogólnym 1, w którym n przyjmuje wartości z zakresu od 3 do 50 i m przyjmuje wartości z zakresu od 3 do 50, który charakteryzuje się tym, że chromoforowy monomer 2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu miesza się z niechromoforowym monomerem metakrylanem butylu w stosunku molowym od 1:1 do 4:1 i rozpuszcza w rozpuszczalniku organicznym wybranym z grupy: tetrahydrofuran, N,N-dimetyloformamid lub mieszanina tetrahydrofuranu i γ -butyrolaktonu, w stosunku objętościowym 7:3, a następnie poddaje się kopolimeryzacji rodnikowej w obecności inicjatora rodnikowego wybranego spośród 2,2'-azobis(izobutyronitrylu) lub nadtlenu benzoilu, przy czym reakcję kopolimeryzacji prowadzi się w temperaturze z zakresu 60–130°C w atmosferze gazu inertnego, przy czym reakcję kopolimeryzacji prowadzi się przy stosunku molowym monomeru chromoforowego do metakrylanu butylu od 1:1 do 4:1 i stosuje się od 8 do 12% wagowych inicjatora rodnikowego w stosunku do sumy mas monomerów przez 72 godziny, a w celu przyspieszenia koagulacji osadu kopolimeru wytrąconego z mieszaniny poreakcyjnej, poprzez wylanie mieszaniny poreakcyjnej do wody lub mieszaniny wodno-lodowej, stosuje się chlorek sodu.

Korzystnie przed przystąpieniem do reakcji kopolimeryzacji metakrylan butylu oczyszcza się od inhibitora przez ekstrakcję 10% wag. roztworem wodorotlenku sodu.

Korzystnie przed przystąpieniem do reakcji kopolimeryzacji metakrylan butylu oczyszcza się od inhibitora przez ekstrakcję 10% wag. roztworem wodorotlenku potasu.

Korzystnie reakcję kopolimeryzacji prowadzi się w atmosferze gazu inertnego, którym jest azot lub argon.

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

Korzystnie do przyspieszenia koagulacji osadu kopolimeru wytrąconego z mieszaniny poreakcyjnej stosuje się chlorek sodu.

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

Przykład 1

Sposób wytwarzania poli(2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]-etylu-co-metakrylanu butylu).

W kolbie okrągłodennej umieszcza się równomolową ilość obydwu monomerów: 3,55 g (0,01 mol) 2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu oraz 1,42 g (0,01 mol) uwolnionego od inhibitora metakrylanu butylu i rozpuszcza w 50 cm³ tetrahydrofuranu. Po rozpuszczeniu monomerów do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 0,40 g (8% wagowych w stosunku do sumy mas monomerów), kolbę łączy się z chłodnicą zwrotną i przedmucha azotem. Zawartość kolby ogrzewa się w temperaturze 60°C przez 72 godziny przy ciągłym mieszaniu. Po tym czasie mieszaninę reakcyjną ochładza się do temperatury pokojowej, następnie wylewa do zlewki zawierającej 100 cm³ wody destylowanej. Dla poprawy koagulacji osadu do zawiesiny kopolimeru dodaje się 2 cm³ nasyconego roztworu chlorku sodu. Po dokładnym wymieszaniu zlewkę pozostawia się w chłodziarce na 24 godziny. Barwny osad kopolimeru odsącza się pod zmniejszonym ciśnieniem, przemywa kilkakrotnie wodą destylowaną i suszy w temperaturze 60°C. Wydajność otrzymanego tym sposobem kopolimeru wynosi 90%.

¹HNMR (rozpuszczalnik CDCl₃-d, wzorzec TMS): ~0,89 ppm, CH₃ w grupie butylowej, ~0,90-1,29 ppm, protony od grup CH₂ przy drugim i trzecim atomie węgla w grupie butylowej i grupy CH₂ w łańcuchu głównym; ~3,52-3,57 ppm, CH₃-CH₂, ~3,78-4,15 ppm -CH₂N-, ~4,20-4,40 ppm -CH₂O-; ~6,81-6,84 ppm, protony w pierścieniu fenylovym w pozycji orto do grupy aminowej; ~7,15-7,18 ppm protony w pierścieniu fenylovym w pozycji orto do atomu fluoru; ~7,83-7,88 ppm protony w pierścieniu fenylovym w pozycji orto i meta do grupy N=N. Na widmie ¹HNMR otrzymanego kopolimeru nie obserwuje się pików od protonów przy atomie węgla w wiązaniu podwójnym metakrylanu chromoforowego (CH₂=C(CH₃)), które powinny występować przy przesunięciu ~5,65 ppm i ~5,97 ppm. Nie obserwuje się również pików pochodzących od protonów przy atomie węgla w wiązaniu podwójnym metakrylanu butylu (CH₂=C(CH₃)), które powinny występować przy przesunięciu ~5,53 ppm i ~6,09 ppm, co potwierdza, że nastąpiła całkowita polimeryzacja obydwu monomerów.

Przykład 2

Sposób wytwarzania poli(2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]-etylu-co-metakrylan butylu) o wzorze 1, jak w przykładzie 1, przy czym stosunek monomeru chromoforowego 2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu do monomeru niechromoforowego: metakrylanu butylu wynosi 4:1. Obydwa monomery rozpuszcza się w N,N-dimetyloformamidzie, a reakcję prowadzi się w temperaturze 130°C przez 72 godziny.

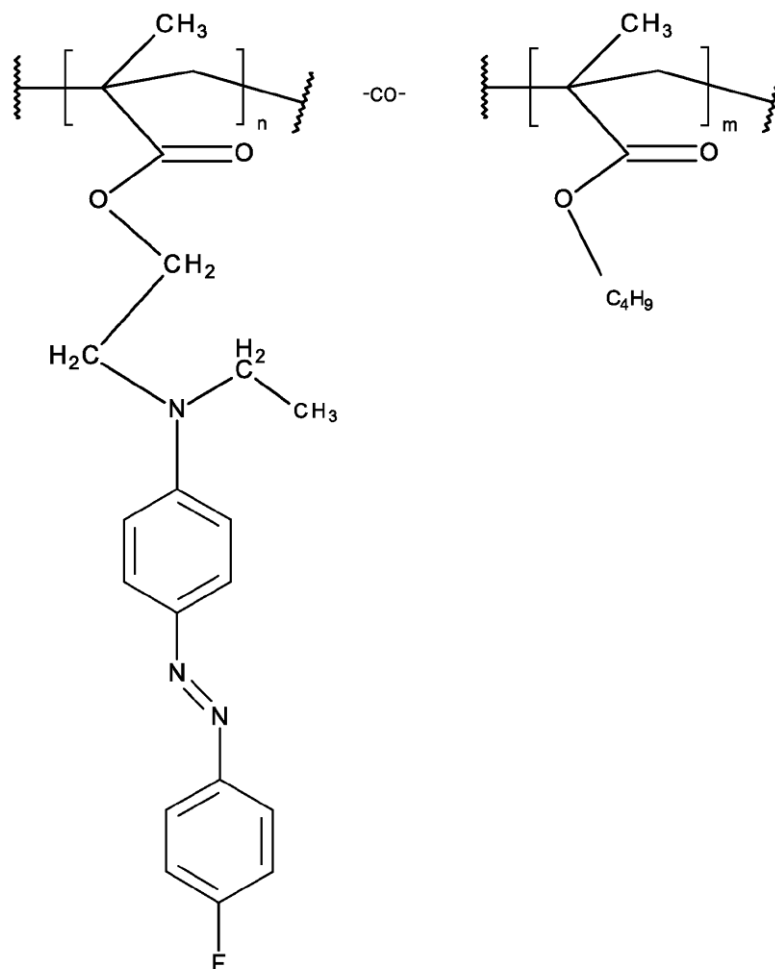
Zastrzeżenia patentowe

1. Fotochromowy kopolimer poli(2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu-co-metakrylan butylu) o wzorze ogólnym 1, w którym n oznacza liczbę cząsteczek monomeru chromoforowego 2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu i wartość n mieści się w zakresie od 3 do 50, natomiast m oznacza liczbę cząsteczek niechromoforowego komonomera: metakrylanu butylu i m przyjmuje wartość od 3 do 50.
2. Sposób otrzymywania fotochromowego kopolimeru poli(2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu-co-metakrylanu butylu) o wzorze ogólnym 1, w którym n przyjmuje wartości z zakresu od 3 do 50 i m przyjmuje wartości z zakresu od 3 do 50, **znamienny tym**, że chromoforowy monomer 2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu miesza się z niechromoforowym monomerem metakrylanem butylu w stosunku molowym od 1:1 do 4:1 i rozpuszcza w rozpuszczalniku organicznym wybranym z grupy: tetrahydrofuran, N,N-dimetyloformamid lub mieszanina tetrahydrofuranu i γ -butyrolaktonu, w stosunku objętościowym 7:3, a następnie poddaje się kopolimeryzacji rodnikowej w obecności inicjatora rodnikowego wybranego spośród 2,2'-azobis(izobutyronitrylu) lub nadtlenku benzoilu, przy czym reakcję kopolimeryzacji prowadzi się w temperaturze z zakresu 60–130°C w atmosferze gazu inertnego, przy czym reakcję kopolimeryzacji prowadzi się przy stosunku molowym monomeru chromoforowego do metakrylanu butylu od 1:1 do 4:1 i stosuje

się od 8 do 12% wagowych inicjatora rodnikowego w stosunku do sumy mas monomerów przez 72 godziny, a w celu przyspieszenia koagulacji osadu kopolimeru wytrąconego z mieszaniny poreakcyjnej, poprzez wylanie mieszaniny poreakcyjnej do wody lub mieszaniny wodno-lodowej, stosuje się chlorek sodu.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że przed przystąpieniem do reakcji kopolimeryzacji metakrylan butylu oczyszcza się od inhibitora przez ekstrakcję 10% wag. roztworem wodorotlenku sodu.
4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że przed przystąpieniem do reakcji kopolimeryzacji metakrylan butylu oczyszcza się od inhibitora przez ekstrakcję 10% wag. roztworem wodorotlenku potasu.
5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że reakcję kopolimeryzacji prowadzi się w atmosferze gazu inertnego, którym jest azot lub argon.
6. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że otrzymane produkty wydziela się przez wytrącenie z wody lub mieszaniny wodno-lodowej.
7. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że do przyspieszenia koagulacji osadu kopolimeru wytrąconego z mieszaniny poreakcyjnej stosuje się chlorek sodu.

Rysunek



WZÓR 1