

(19)



URZĄD  
PATENTOWY  
RZECZYPOSPOLITEJ  
POLSKIEJ

(10) **PL 244625 B1**

(12)

## Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **432921**

(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 220/36** (2006.01)

**C08F 220/22** (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:

**Kopolimer metakrylowy poli(2-metyloprop-2-enian (4-formylofenoksy)metylu-co-2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu) oraz sposób jego otrzymywania**

**PL 244625 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest nowy kopolimer metakrylowy poli(2-metyloprop-2-enian (4-formylofenoksy)metylu-co-2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu), który wykazuje właściwości fotochromowe i nadaje się do zapisu informacji metodą optyczną oraz do formowania fotoczułych mikro- i nanoobjektów.

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

Znane są z publikacji N. Li, J. Lu, X. Xia, Q. Xu, L. Wang, Polymer 50 (2009) 428–433 poliakrylany i polimetakrylany zawierające ugrupowanie azobenzenowe podstawione grupą nitrową, metoksyłową lub bromem. Serię azopolimerów otrzymano stosując technikę polimeryzacji rodnikowej z przeniesieniem atomu (ATRP). Otrzymane w ten sposób polimery wykazują właściwości nieliniowo optyczne trzeciego rzędu.

Z kolei w publikacji Y. Zhou, B. Liu, X. Wang Polymer 111 (2017) 229–238 opisano serię azo poliuretanów o strukturze typu push-pull, które w łańcuchu bocznym polimeru zawierają podstawione ugrupowanie azobenzenowe (-COOH, -CF<sub>3</sub>, -COOEt lub -NO<sub>2</sub>). Polimery otrzymano w wyniku sprzęgania prekursora poliuretanu z odpowiednią solą diazoniową. Tak zsyntezowane polimery wykorzystano do formowania mikrosfer ulegających fotodeformacji.

Z polskiego opisu patentowego nr 212924 znane są kopolimery chromoforowe pochodnych 2-metyloprop-2-enianu (2S)-1-fenylopirolidyn-2-ilo]metylu, które mogą być wykorzystywane w optyce nieliniowej oraz w optycznym przetwarzaniu informacji.

Dotychczas nie został opisany w literaturze kopolimer metakrylowy poli(2-metyloprop-2-enian (4-formylofenoksy)metylu]-co-2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu) oraz sposób jego wytwarzania.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest kopolimer metakrylowy poli(2-metyloprop-2-enian (4-formylofenoksy)metylu-co-2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu) o wzorze ogólnym 1, w którym n oznacza liczbę merów komonomeru niechromoforowego 2-metyloprop-2-enianu (4-formylofenoksy)metylu i znajduje się w zakresie od 3 do 50, natomiast m oznacza liczbę merów komonomeru chromoforowego 2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu i znajduje się w zakresie od 3 do 50.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest również sposób otrzymywania kopolimeru metakrylowego poli(2-metyloprop-2-enianu (4-formylofenoksy)metylu-co-2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu) o wzorze ogólnym 1, w którym n znajduje się w zakresie od 3 do 50 i m znajduje się w zakresie od 3 do 50, charakteryzujący się tym, że obydwa monomery rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym wybranym spośród tetrahydrofuranu, mieszaniny tetrahydrofuranu/γ-butyrolakton=7/3 lub dimetyloformamidu i przeprowadza reakcję kopolimeryzacji rodnikowej w obecności inicjatora: nadtlenku benzoilu lub 2,2'-azobis(izobutyronitrylu) w temperaturze z zakresu 80–100°C, przy czym reakcję kopolimeryzacji prowadzi się przy stosunku molowym komonomeru niechromoforowego do komonomeru chromoforowego od 1:1 do 3:2 przez czas od 48 do 68 godzin i stosuje się od 8 do 12% wagowych inicjatora rodnikowego w stosunku do sumy mas obydwu komonomerów i w obecności gazu inertnego, 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 jako gaz stosuje się 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 wykonania oraz określony wzorem ogólnym 1.

### Przykład 1

Sposób otrzymywania kopolimeru metakrylowego poli(2-metyloprop-2-enianu (4-formylofenoksy)metylu-co-2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu) o wzorze ogólnym 1.

W kolbie okrągłodennej umieszcza się 5,04 g (14,0 mmol) monomeru niechromoforowego 2-metyloprop-2-enianu (4-formylofenoksy)metylu oraz 5,00 g (14,0 mmol) monomeru chromoforowego

2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu i rozpuszcza się w 50 cm<sup>3</sup> tetrahydrofuranu. Po całkowitym rozpuszczeniu obydwu monomerów do kolby dodaje się 1,0 g inicjatora 2,2'-azobis(izobutyronitrylu) (10% wag. w stosunku do sumy mas komonomerów) i przedmucha się azotem. Mieszaninę reakcyjną ogrzewa się do 80°C przez 68 godzin. Po tym czasie mieszaninę ochładza się do temperatury pokojowej i wylewa do wody. W celu poprawy koagulacji dodaje się chlorek sodu. Wytrącony osad polimeru odsącza się, przemywa kilkakrotnie wodą destylowaną i suszy w temperaturze 60°C. Wydajność produktu otrzymanego tą metodą wynosi 72%.

<sup>1</sup>HNMR (rozpuszczalnik CDCl<sub>3</sub>, wzorzec TMS): ~1,26–1,39 ppm, protony od grup -CH<sub>2</sub>, ~1,43–1,97 ppm protony od grup -CH<sub>3</sub> w łańcuchu głównym polimeru; ~3,53–3,57 ppm -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>; ~4,04–4,16 ppm -CH<sub>2</sub>N-, ~4,35–4,40 ppm -CH<sub>2</sub>O-; ~6,82–6,84 ppm protony w pierścieniu fenylovym w pozycji orto do grupy aminowej; ~6,99–7,02 ppm protony w pierścieniu fenylovym w pozycji orto do atomu fluoru; ~7,16–7,17 ppm, protony w pierścieniu fenylovym w pozycji meta do grupy aldehydowej; ~7,84–7,88 ppm protony w pierścieniu fenylovym w pozycji orto i meta do grupy N=N; ~9,90 ppm, -CHO.

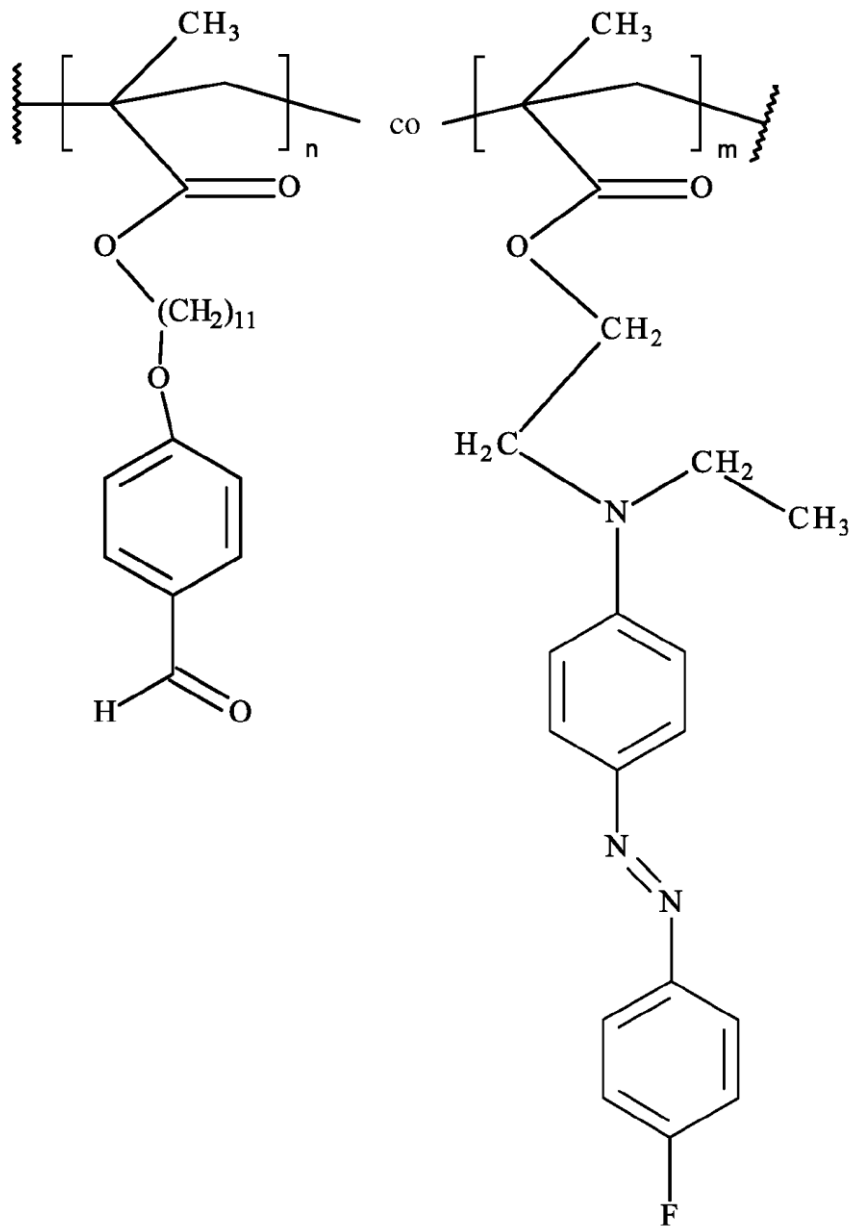
### Przykład 2

Sposób otrzymywania poli(2-metyloprop-2-enianu (4-formylofenoksy)metylu-co-2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu) o wzorze ogólnym 1, jak w przykładzie 1, przy czym w kolbie okrągłodennej umieszcza się 2-metyloprop-2-enian (4-formylofenoksy)metylu oraz 2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu w stosunku molowym 3:2, reakcję prowadzi się w temperaturze 100°C przez 48 godzin.

## Zastrzeżenia patentowe

1. Kopolimer metakrylowy poli(2-metyloprop-2-enian (4-formylofenoksy)metylu-co-2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu) o wzorze ogólnym 1, w którym n oznacza liczbę merów komonomeru niechromoforowego 2-metyloprop-2-enianu (4-formylofenoksy)metylu i znajduje się w zakresie od 3 do 50, natomiast m oznacza liczbę merów komonomeru chromoforowego 2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu i znajduje się w zakresie od 3 do 50.
2. Sposób otrzymywania kopolimeru metakrylowego poli(2-metyloprop-2-enianu (4-formylofenoksy)metylu-co-2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-etylo-anilino]etylu) o wzorze ogólnym 1, w którym n znajduje się w zakresie od 3 do 50 i m znajduje się w zakresie od 3 do 50, **znamienny tym**, że obydwa monomery rozpuszcza się w rozpuszczalniku organicznym wybranym spośród tetrahydrofuranu, mieszaniny tetrahydrofuran/ $\gamma$ -butyrolakton=7/3 lub dime-tyloformamidu i przeprowadza reakcję kopolimeryzacji rodnikowej w obecności inicjatora: nad-tlenku benzoilu lub 2,2'-azobis(izobutyronitrylu) w temperaturze z zakresu 80–100°C, przy czym reakcję kopolimeryzacji prowadzi się przy stosunku molowym komonomeru niechromo-forowego do komonomeru chromoforowego od 1:1 do 3:2 przez czas od 48 do 68 godzin i stosuje się od 8 do 12% wagowych inicjatora rodnikowego w stosunku do sumy mas obydwu komonomerów i w obecności gazu inertnego, a w celu przyspieszenia koagulacji osadu kopo-limeru 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 jako gaz stosuje się azot lub argon.
4. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że otrzymane produkty wydziela się przez wytrą-cenie z wody lub mieszaniny wodno-lodowej.
5. Sposób według zastrz. 2 **znamienny tym**, że do przyspieszenia koagulacji osadu kopolimeru wytrąconego z mieszaniny poreakcyjnej stosuje się chlorek sodu.

## Rysunek



WZÓR 1