

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 244629 B1

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **432927**

(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 120/22 (2006.01)

C08F 120/34 (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:

Chromoforowy homopolimer poli(2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etylu) i sposób jego wytwarzania

PL 244629 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest nowy chromoforowy homopolimer poli(2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etylu), który może być wykorzystany do optycznego zapisu informacji oraz do formowania fotoczułych mikro- i nanocząstek.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób wytwarzania chromoforowego homopolimeru metakrylowego poli(2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etylu).

Znany jest z polskiego opisu patentowego nr 223365 homopolimer azobenzenowy posiadający w łańcuchu bocznym podstawnik 4-N-(5-metyloizoksazol-3-ilo)benzenosulfonamidowy, otrzymany w wyniku polimeryzacji rodnikowej. Położenie maksimum absorpcji opisanego homopolimeru znajduje się przy długości fali $\lambda_{\max}=346$ nm.

Z kolei w publikacji D. Prescher, T. Thiele, R. Ruhmann, G. Schulz, Journal of Fluorine Chemistry 74 (1995) 185–189 opisano syntezę ciekłokrystalicznych polimetakrylanów i poliakrylanów zawierających mezogenne grupy boczne 4-trifluorometoksyazobenzenu. Reakcję polimeryzacji prowadzono w 70°C przez 24 godziny. Polimery otrzymano przez wylanie mieszaniny reakcyjnej do etanolu.

Z kolei w publikacji L. Chen, Ch. He, Y. Huang, J. Huang, Y. Zhang, Y. Gao Journal of Applied Polymer Science (2016) 43540 (1–9) przedstawiono fotoaktywne właściwości fluoro-podstawionych azopolimerów opartych na Poliedrycznych Oligomerycznych Silseskwioxanach (POSS). Reakcję prowadzono w kolbie Schlenka, w atmosferze azotu, przez 24 godziny w obecności inicjatora rodnikowego – 2,2'-azobis(izobutyronitrylu). Zbadano kinetykę fotoizomeryzacji trans-cis otrzymanych polimerów oraz określono wpływ procesu fotoizomeryzacji na zwilżalność cienkich warstw polimerowych.

Dotychczas nie został opisany w literaturze chromoforowy homopolimer metakrylowy poli(2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etylu) oraz sposób jego wytwarzania.

Istotą rozwiązania według wynalazku jest chromoforowy homopolimer poli(2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etylu) o wzorze ogólnym 1, w którym n oznacza liczbę merów 2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etylu) i mieści się w zakresie od 3 do 50.

Wynalazek dotyczy również sposobu wytwarzania chromoforowego homopolimeru poli(2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etylu) o wzorze ogólnym 1, w którym n przyjmuje wartości z zakresu od 3 do 50, charakteryzującego się tym, że monomer 2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etylu rozpuszcza się w mieszaninie tetrahydrofuranu, γ -butyrolaktonu i N,N-dimetyloformamidu o zawartości 60% objętościowych tetrahydrofuranu, 20% objętościowych γ -butyrolaktonu i prowadzi się polimeryzację rodnikową w obecności inicjatora: nadtlenku benzoilu lub 2,2'-azobis(izobutyronitrylu), utrzymując mieszaninę reakcyjną w temperaturze 70–100°C, i stosuje się od 8 do 12% wagowych inicjatora rodnikowego w stosunku do masy monomeru, przy czym reakcję prowadzi się w atmosferze gazu inertnego, reakcję polimeryzacji prowadzi się od 68 do 72 godzin, a w celu przyspieszenia koagulacji osadu homopolimeru wytrąconego z mieszaniny po reakcyjnej, poprzez wylanie mieszaniny po reakcyjnej do wody, stosuje się chlorek sodu lub chlorek amonu. Korzystnie jako gaz inertny stosuje się azot lub argon.

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

Korzystnie w celu przyspieszenia koagulacji osadu homopolimeru wytrąconego z mieszaniny po reakcyjnej stosuje się chlorek sodu lub chlorek amonu.

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

Przykład 1

Sposób wytwarzania chromoforowego homopolimeru poli(2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etylu) o wzorze 1.

W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm³, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, umieszcza się 5,0 g (14,6 mmol) monomeru 2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etylu i 50 cm³ mieszaniny rozpuszczalników: tetrahydrofuran, γ -butyrolakton i N,N-dimetyloformamid o zawartości 60% objętościowych tetrahydrofuranu i 20% objętościowych γ -butyrolaktonu i miesza się do całkowitego rozpuszczenia osadu. Następnie dodaje się 0,4 g nadtlenku benzoilu jako inicjatora (8% wag. w stosunku do masy monomeru). Kolbę i chłodnicę przedmucha się azotem, mieszaninę reakcyjną ogrzewa do 70°C i utrzymuje w tej temperaturze przez 72 godziny. Po tym czasie zawartość kolby ochładza się do temperatury pokojowej, a następnie wylewa do mieszaniny wodno-lodowej. Za-

wiesinę wytrąconego polimeru pozostawia się w chłodziarce na minimum 24 godziny, dla poprawy koagulacji osadu dodaje się chlorek sodu lub chlorek amonu. Wytrącony osad odsącza się na lejku ze spiekim, przemywa kilkukrotnie wodą destylowaną i suszy w temperaturze 60°C. Wydajność produktu otrzymanego tą metodą wynosi 95%.

¹HNMR (rozpuszczalnik DMSO-d₆, wzorzec TMS): ~1,32 ppm protony od grup –CH₂; ~1,52-1,99 ppm protony od grup –CH₃ w łańcuchu głównym polimeru; ~3,10 CH₃-N; ~4,13 ppm –CH₂O-; ~6,75-6,77 ppm protony w pierścieniu fenylowym w pozycji orto do grupy aminowej; ~7,11-7,24 ppm protony w pierścieniu fenylowym w pozycji orto do atomu fluoru; ~7,80-7,81 ppm protony w pierścieniu fenylowym w pozycji orto i meta do grupy N=N.

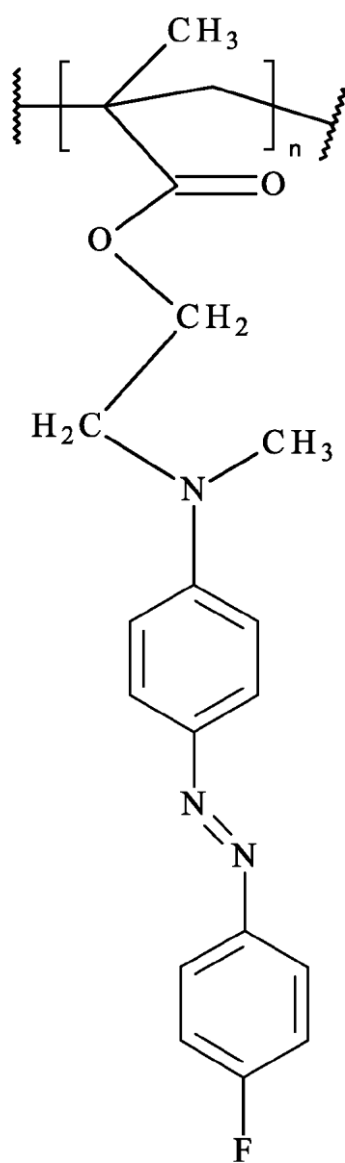
Przykład 2

Sposób wytwarzania chromoforowego homopolimeru poli(2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etylu) o wzorze 1 jak w przykładzie 1, przy czym polimeryzację prowadzi się w temperaturze 100°C przez 68 godzin, w atmosferze argonu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Chromoforowy homopolimer poli(2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etylu) o wzorze ogólnym 1, w którym n oznacza liczbę merów 2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etylu) i mieści się w zakresie od 3 do 50.
2. Sposób wytwarzania chromoforowego homopolimeru poli(2-metyloprop-2-enianu 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etylu) o wzorze ogólnym 1, w którym n przyjmuje wartości z zakresu od 3 do 50, **znamienny tym**, że monomer 2-metyloprop-2-enian 2-[4-[(E)-(4-fluorofenylo)azo]-N-metylo-anilino]etylu rozpuszcza się w mieszaninie tetrahydrofuranu, γ -butyrolaktonu i N,N-dimetyloformamidu o zawartości 60% objętościowych tetrahydrofuranu, 20% objętościowych γ -butyrolaktonu i prowadzi się polimeryzację rodnikową w obecności inicjatora: nadtlenku benzoilu lub 2,2'-azobis(izobutyronitrylu), utrzymując mieszaninę reakcyjną w temperaturze 70–100°C, i stosuje się od 8 do 12% wagowych inicjatora rodnikowego w stosunku do masy monomeru, przy czym reakcję prowadzi się w atmosferze gazu inertnego, reakcję polimeryzacji prowadzi się od 68 do 72 godzin, a w celu przyspieszenia koagulacji osadu homopolimeru wytrąconego z mieszaniny poreakcyjnej, poprzez wylanie mieszaniny poreakcyjnej do wody, stosuje się chlorek sodu lub chlorek amonu.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako gaz inertny stosuje się azot lub argon.
4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że produkt wydziela się przez wytrącenie z wody lub mieszaniny wodno-lodowej.
5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że w celu przyspieszenia koagulacji osadu homopolimeru wytrąconego z mieszaniny poreakcyjnej stosuje się chlorek sodu lub chlorek amonu.

Rysunek



WZÓR 1