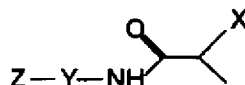


Zastrzeżenia patentowe

1. Inicjator polimeryzacji rodnikowej ATRP, posiadający grupę funkcyjną z podstawnikiem aktywnym w procesie polimeryzacji, **znamienny w tym, że jest to inicjator dwufunkcyjny o wzorze**



Y = -R

X = -Cl, -Br, -I

Z = -OH, -NH₂, -NHP, -COOH, -N₃, NCS, NCO

P-grupa zabezpieczająca. -R - grupa alkilowa, aryłowa lub alkiloaryłowa

zawiera co najmniej dwie grupy funkcyjne przedzielone ugrupowaniem węglowodorowym Y, gdzie pierwsza grupa funkcyjna posiada podstawnik aktywny X, a druga grupa funkcyjna posiada grupę zabezpieczającą Z, którą można chemicznie modyfikować, takim samym lub innym podstawnikiem niż podstawnik aktywny X występujący w pierwszej grupie funkcyjnej.

2. Inicjator według zastrz. 1, **znamienny w tym, że** podstawnik aktywny X to podstawnik aktywny w procesie polimeryzacji ATRP, korzystnie podstawnik halogenowy, najkorzystnie chlorowy, bromowy lub jodowy.
3. Inicjator według zastrz. 1, **znamienny w tym, że** podstawnik zabezpieczający Z to podstawnik nieaktywny w procesie polimeryzacji ATRP, lecz możliwy do podstawienia innymi grupami funkcyjnymi, korzystnie -OH, -NH₂, -NHP, -COOH, -N₃, -NCS, -NCO.
4. Inicjator według zastrz. 1, **znamienny w tym, że** ugrupowanie węglowodorowe Z zawiera grupę amidową i łańcuch węglowodorowy R.
5. Inicjator według zastrz. 1, **znamienny w tym, że** należy do grupy związków organicznych obejmujących, sfunkcjonalizowane amidy alifatycznych i aromatycznych kwasów karboksylowych, korzystnie 2-chloro-N-(2-hydroksyetylo)propionamid (NCPAE), N-(2-aminoetylo)-2-chloropropionamid, N-(2-aminoetylo)-2-bromopropionamid lub 2-bromo-N-(2-hydroksyetylo)propionamid.
6. Sposób otrzymywania inicjatora 2-chloro-N-(2-hydroksyetylo)propionamidu, NCPAE, **znamienny tym, że** etanoloaminę poddaje się reakcji acylowania za pomocą chlorku 2-chloropropionylu w obecności trietyloaminy (TEA), przy czym reakcję prowadzi się w atmosferze obojętnej, w temperaturze pokojowej, a pożądany związek otrzymuje się z wydajnością około 90%.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że w atmosferze obojętnej, do mieszaniny etanoloaminy i trietyloaminy w chlorku metylenu, korzystnie z nadmiarem etyloaminy, utrzymywanej w temperaturze 0°C–15°C, korzystnie 0°C, przy ciągłym mieszaniu, wkrapla się, roztwór chlorku 2-chloropropionylu w chlorku metylenu, korzystnie utrzymując znaczący nadmiar etanoloaminy w stosunku do chlorku 2-chloropropionylu, a następnie prowadzi się reakcję w temperaturze pokojowej przez 15-24h, korzystnie 19h, wyodrębnia otrzymany produkt za pomocą chromatografii kolumnowej i poddaje się rekrytalizacji.
8. Sposób syntezy kopolimerów blokowych, z wykorzystaniem inicjatora polimeryzacji rodnikowej posiadającego grupę funkcyjną z podstawnikiem aktywnym w procesie polimeryzacji, **znamienny tym**, że wykorzystuje się dwufunkcyjny inicjator polimeryzacji rodnikowej określony w zastrzeżeniach 1–5, przy czym
 - mieszaninę reagentów obejmującą inicjator dwufunkcyjny, układ katalityczny, rozpuszczalnik i monomer pierwszego bloku umieszcza się w reaktorze, usuwa powietrze np. poprzez zastosowanie przepływu gazu obojętnego, wprowadza się gaz obojętny (azot lub argon), ustala się temperaturę procesu, po czym inicjuje się reakcję polimeryzacji rodnikowej bloku pierwszego,
 - prowadzi się polimeryzację prowadzącą do formowania bloku pierwszego, przy czym czas prowadzenia polimeryzacji dobiera się w zależności od planowanej długości tego łańcucha,
 - zatrzymuje się polimeryzację bloku pierwszego,
 - dezaktywuje się podstawnik aktywny X pierwszej grupy funkcyjnej, korzystnie poprzez podstawienie go atomem wodoru,
 - aktywuje się drugą grupę funkcyjną dwufunkcyjnego inicjatora poprzez podstawienie podstawnika zabezpieczającego Z grupą funkcyjną posiadającą podstawnik aktywny X,
 - oddziela się produkt uzyskany w wyniku modyfikacji produktu polimeryzacji pierwszego bloku i umieszcza w reaktorze wraz z układem katalitycznym i monomerem drugiego bloku i rozpuszczalnikiem, usuwa się powietrze np. poprzez zastosowanie przepływu gazu obojętnego, ustala się temperaturę procesu, po czym inicjuje się reakcję polimeryzacji rodnikowej bloku drugiego,
 - prowadzi się polimeryzację bloku drugiego, przy czym czas prowadzenia polimeryzacji dobiera się w zależności od planowanej długości tego łańcucha,
 - zatrzymuje się polimeryzację bloku drugiego,
 - oddziela się produkt polimeryzacji, czyli kopolimer blokowy BLOK1-*block*-BLOK2.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym, że w pierwszej kolejności prowadzi się polimeryzację bloku PNIPAM, a następnie prowadzi się polimeryzację bloku PS, przy czym**
- formowanie bloku PNIPAM prowadzi się z użyciem NIPAM jako monomeru, dwufunkcyjnego inicjatora z aktywną grupą chlorkową, korzystnie NCPAE, a reakcję prowadzi się w izopropanolu z użyciem CuCl/Me₆TREN jako układu katalitycznego, korzystnie w temperaturze pokojowej, przy czym czas prowadzenia polimeryzacji wynosi od kilku do kilkunastu godzin w zależności od planowanej długości łańcucha pierwszego,
 - zatrzymuje się polimeryzację bloku pierwszego PNIPAM poprzez wprowadzenie powietrza do układu reakcyjnego,
 - a otrzymane w ten sposób polimery poddawane są dehalogenacji, a następnie estryfikacji z użyciem bromku α -bromoizobutyrylu i trietyloaminy w bezwodnym THF,
 - nieaktywną grupę funkcyjną inicjatora połączonego z blokiem PNIPAM podstawia się bromem tworząc makroinicjator PNIPAM-Br,
 - formowanie bloku PS prowadzi się z użyciem styrenu jako monomeru, makroinicjatora PNIPAM-Br, CuCl₂/PMDETA jako układu katalitycznego, Sn(EH)₂ jako czynnika redukującego, a polimeryzację styrenu prowadzi się w DMF w podwyższonej temperaturze, korzystnie 90°C, przy czym czas prowadzenia polimeryzacji wynosi od kilku do kilkunastu godzin w zależności od planowanej długości łańcucha pierwszego.
 - zatrzymuje się polimeryzację bloku drugiego PS poprzez schłodzenie układu reakcyjnego do temperatury pokojowej,
 - oddziela się produkt polimeryzacji, czyli kopolimer blokowy PNIPAM-*block*-PS.
10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym, że w pierwszej kolejności prowadzi się polimeryzację bloku PS, a następnie prowadzi się polimeryzację bloku PNIPAM, przy czym**
- formowanie bloku PS prowadzi się z użyciem styrenu jako monomeru, dwufunkcyjnego inicjatora z aktywną grupą bromkową, a reakcję polimeryzacji prowadzi się w DMF, z użyciem CuBr₂/PMDETA jako układu katalitycznego, podwyższonej temperaturze, korzystnie 90°C.
 - zatrzymuje się formowanie bloku PS przez schłodzenie mieszaniny polimeryzacyjnej do temperatury pokojowej,
 - otrzymane polimery poddawane są dehalogenacji, a następnie estryfikacji z użyciem chlorku α -chloroizobutyrylu i trietyloaminy w bezwodnym THF,
 - nieaktywną grupę funkcyjną inicjatora połączonego z blokiem PS podstawia się chlorem tworząc makroinicjator PS-Cl,

- formowanie bloku PNIPAM prowadzi się z użyciem NIPAM jako monomeru, makroinicjatora PS-Cl, CuCl/Me₆TREN jako układu katalitycznego, Sn(EH)₂ jako czynnika redukującego, a polimeryzację NIPAM prowadzi się w DMF w temperaturze pokojowej, przy czym czas prowadzenia polimeryzacji wynosi od kilku do kilkunastu godzin w zależności od planowanej długości łańcucha.
- zatrzymuje się polimeryzację bloku drugiego PNIPAM poprzez wprowadzenie powietrza do mieszaniny polimeryzacyjnej,
- oddziela się produkt polimeryzacji, czyli kopolimer blokowy PS-*block*-PNIPAM.