RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **160092**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **279466**

(51) IntCl[5]: **C08G 63/08**

(22) Data zgłoszenia: **15.05.1989**

CZYTELNIA OGÓLNA

(54) **Sposób wytwarzania makromonomerów poliestrowych**

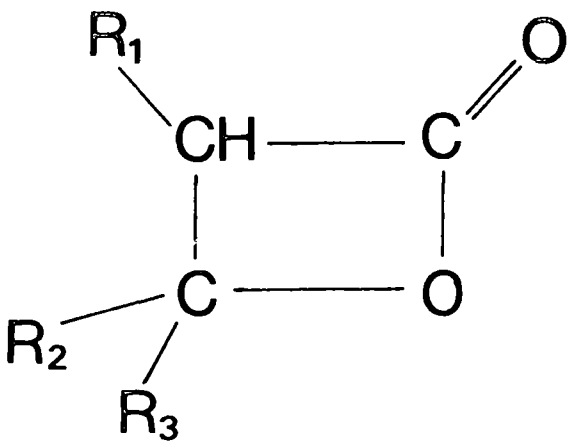
(43) **Zgłoszenie ogłoszono:**
26.11.1990 BUP 24/90

(45) **O udzieleniu patentu ogłoszono:**
26.02.1993 WUP 02/93

(73) **Uprawniony z patentu:**
Polska Akademia Nauk, Zakład Polimerów, Zabrze, PL

(72) **Twórcy wynalazku:**
Zbigniew Jedliński, Gliwice, PL
Marek Kowalczuk, Zabrze, PL
Piotr Kurcok, Gliwice, PL

(57) 1. Sposób wytwarzania makromonomerów poliestrowych na drodze polimeryzacji lub kopolimeryzacji monomerów β-laktonowych, **znamienny tym,** że polimeryzację lub kopolimeryzację monomerów β-laktonowych o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R_1, R_2, R_3 oznaczają niezależnie atom wodoru lub grupę alkilową o wzorze C_nH_{2n+1}, w którym n oznacza liczbę całkowitą od 1 do 7, prowadzi się wobec metali alkalicznych, ich stopów lub ich związków z węglowodorami aromatycznymi, korzystnie w obecności związków koordynujących kationy metali.



PL 160092 B1

Sposób wytwarzania makromonomerów poliestrowych

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania makromonomerów poliestrowych na drodze polimeryzacji lub kopolimeryzacji monomerów β-laktonowych, **znamienny tym,** że polimeryzację lub kopolimeryzację monomerów β-laktonowych o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R_1, R_2, R_3 oznaczają niezależnie atom wodoru lub grupę alkilową o wzorze C_nH_{2n+1}, w którym n oznacza liczbę całkowitą od 1 do 7, prowadzi się wobec metali alkalicznych, ich stopów lub ich związków z węglowodorami aromatycznymi, korzystnie w obecności związków koordynujących kationy metali.

2. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym,** że polimeryzację lub kopolimeryzację prowadzi się wobec uprzednio sporządzonego lustra metalu alkalicznego lub stopu metali alkalicznych dodając monomer z dodatkiem eteru koronowego lub kryptandu i ewentualnym dodatkiem rozpuszczalnika organicznego.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym,** że polimeryzację lub kopolimeryzację prowadzi się wobec uprzednio sporządzonego lustra metalu alkalicznego lub stopu metali alkalicznych dodając monomer z dodatkiem węglowodoru aromatycznego, korzystnie naftalenu i ewentualnym dodatkiem eteru koronowego lub kryptandu oraz rozpuszczalnika organicznego.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania makromonomerów poliestrowych na drodze polimeryzacji lub kopolimeryzacji monomerów β-laktonowych.

Znany jest sposób otrzymywania poliestrów z β-laktonów w rozpuszczalnikach organicznych zawierających roztwory metali alkalicznych jako inicjatory (opis patentowy PRL nr 140 289). Sposób ten pozwala na uzyskanie poliestrów niezawierających końcowych grup funkcyjnych.

Nieoczekiwanie okazało się, że sposobem według wynalazku można otrzymać makromonomery zawierające końcową grupę funkcyjną.

Sposób wytarzania makromonomerów poliestrowych polega według wynalazku na tym, że prowadzi się polimeryzację lub kopolimeryzację β-laktonów o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, gdzie R_1, R_2 i R_3 oznaczają niezależnie atom wodoru lub grupę alkilową o wzorze C_nH_{2n+1} w którym n oznacza liczbę całkowitą od 1 do 7, w obecności jako inicjatorów polimeryzacji metali alkalicznych jak lit, sód, potas lub rubid, stopów metali alkalicznych jak stop sodu z potasem lub kompleksów metali alkalicznych z węglowodorami aromatycznymi jak naftalenopotas, naftalenosód, antracenopotas.

Obecnie okazało się, że zastąpienie roztworu metalu alkalicznego związkiem tego metalu z węglowodorem aromatycznym lub zastosowanie samego metalu, korzystnie w postaci uprzednio sporządzonego lustra metalu jako inicjatora, poprzez zmianę mechanizmu reakcyjnego prowadzi nieoczekiwanie do nowych produktów - makromonomerów mogących mieć całkowicie różne zastosowania w porównaniu z poliestrami otrzymanymi według opisu patentowego PRL nr 140 289.

Stwierdzono, że prowadząc reakcję polimeryzacji monomerów β-laktonowych, zawierających przynajmniej jeden atom wodoru w pozacji α w stosunku do grupy karbonylowej i stosując jako inicjatory metale alkaliczne względnie ich stopy, ewentualnie również związki z węglowodorami, w obecności czynników kompleksujących kation jak np. etery koronowe lub kryptaty, z ewentualnym dodatkiem rozpuszczalnika organicznego, można otrzymać makromonomery poliestrowe zawierające nienasyconą grupę końcową. Masę cząsteczkową makromonomerów można kontrolować regulując stosunek stężeń inicjatora i monomeru.

Jako czynniki kompleksujące kation metalu korzystnie stosowane sę etery koronowe jak 18-crown-6, 15-crown-5, dibenzo-18-crown-6 lub inne, kryptandy jak kryptand (222) albo związki koordynujące kation metalu takie jak np. wysokocząsteczkowy politlenek etylu, oligoglimy lub diglimy.

Polimeryzację lub kopolimeryzację monomerów β-laktonowych prowadzi się w środowisku bezwodnym korzystnie w temperaturze od 0°C do + 30°C. Czas prowadzenia polimeryzacji zależy od pożądanej masy cząsteczkowej produktu i wyjściowego stężenia monomeru.

Polimeryzację przerywa się przez dodanie wody, kwasu lub innych związków reagujących z anionem karboksylowym, a inertnych w stosunku do nienasyconej grupy końcowej. Otrzymane produkty w zależności od rodzaju monomeru oraz sposobu prowadzenia reakcji są substancjami stałymi lub lepkimi cieczami. Produkty te mogą następnie być poddawane dalszym reakcjom z wykorzystaniem zawartych w nich nienasyconych grup końcowych, jak na przykład kopolimeryzacji z monomerami winylowymi jak styren lub metakrylan metylu w obecności inicjatorów rodnikowych lub jonowych.

Wytwarzane sposobem według wynalazku produkty ulegają degradacji pod wpływem czynników hydrolizujących wiązanie estrowe lub enzymów i z tych względów mogą znaleźć zastosowanie w biologii i medycynie np. jako polimerowe matryce dla leków, implanty itp. Produkty te mogą być również stosowane dla produkcji różnego rodzaju kompozytów.

Przykłady podane poniżej ilustrują sposób według wynalazku.

Przykład I. Do reaktora zawierającego 0,65 g metalicznego potasu w formie lustra wprowadza się w atmosferze suchego argonu roztwór 4,4 g eteru koronowego 18-crown-6 w 164 cm^3 β-butyrolaktonu. Reakcję prowadzi się w temperaturze 20°C w nadmuchu suchego argonu przy intensywnym mieszaniu.

Po 18 godzinach produkt rozpuszcza się w zakwaszonym chloroformie i wytrąca w heksanie. Otrzymuje się 170 g produktu (wydajność 99%) o konsystencji lepkiej masy. Ciężar cząsteczkowy produktu wyznaczony metodą osmometrii parowej wynosi 10000 a liczba jodowa wyznaczona metodą. Wijsa według polskiej normy PN-78/C-04281 wynosi 2,5 g J_2/100 g produktu.

Przykład II. Do reaktora zawierającego 0,33 g metalicznego potasu wprowadza się w atmosferze suchego argonu roztwór 3,2 g kryptatu (22) w 123 cm^3 β-butyrolaktonu. Po 24 godzinach reakcji prowadzonej w temperaturze 20°C produkt rozpuszcza się w zakwaszonym chloroformie i wytrąca w heksanie. Otrzymuje się 125 g produktu o konsystencji lepkiego proszku (wydajność 97%), ciężarze cząsteczkowym wyznaczonym metodą osometrii parowej równym 15000 oraz liczbie jodowej wyznaczonej metodą podaną w przykładzie I wynoszącej 1,7 g J_2/100 g produktu.

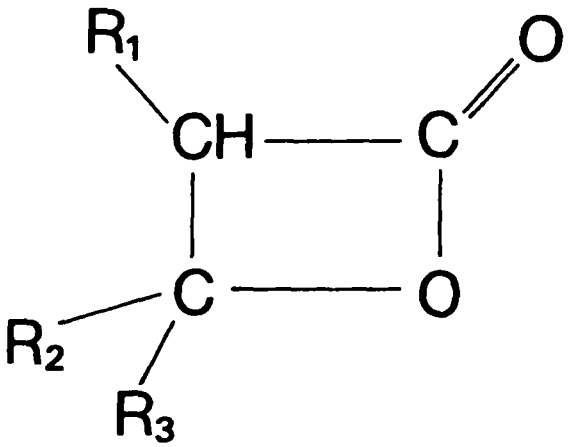
Przykład III. Do reaktora zawierającego 3,0 g eteru koronowego 18-crown-6 w 86 g α-metylo-β-propiolaktonu wprowadza się w atmosferze suchego argonu, przy intensywnym mieszaniu, 0,4 g stopu sodu z potasem (25:75% wagowo).

Po 4 godzinach reakcji prowadzonej w temperaturze 25°C produkt rozpuszcza się w zakwaszonym chloroformie i wytrąca w zimnym metanolu. Otrzymuje się 85 g produktu (wydajność 98%) o konsystencji białego proszku. Ciężar cząsteczkowy oznaczony metodą osmometrii parowej wynosi 7500 a liczba jodowa 3,5 g J_2/100 g produktu.

Przykład IV. Do reaktora zawierającego 8,2 g eteru koronowego 18-crown-6 w 103 cm^3 β-butyrolaktonu wprowadza się przy intensywnym mieszaniu w atmosferze suchego argonu roztwór 5,2 g naftalenopotasu w 10 cm^3 czterowodorofurenu. Reakcję prowadzi się w ciągu 5 godzin w temperaturze 20°C. Produkt po rozpuszczeniu w zakwaszonym chloroformie wytrąca się w zimnym heksanie. Otrzymuje się 107 g produktu (wydajność 99%) o konsystencji lepkiego oleju, ciężarze cząsteczkowym metodą osmometrii parowej wynoszącym 3400 i liczbie jodowej 7,5 g J_2/100 g produktu.

Przykład V. Do reaktora zawierającego 1,3 g metalicznego potasu w formie lustra wprowadza się w atmosferze suchego argonu roztwór 8,8 g eteru koronowego 18-crown-6 w 82 cm^3 β-butyrolaktonu i 62,5 cm^3 β-propiolaktonu.

Po 10 godzinach reakcji prowadzonej w temperaturze 20°C uzyskany produkt rozpuszcza się w zakwaszonym chloroformie i wytrąca w heksanie. Otrzymuje się 157 g produktu (wydajność 98%) o konsystencji proszku. Ciężar cząsteczkowy produktu wyznaczony metodą osmometrii parowej wynosi 4600 a liczba jodowa wynosi 5,5 g J_2/100 g produktu.



Zakład Wydawnictw UP RP. Nakład 90 egz.
Cena 10 000 zł