



54

Sposób wytwarzania polimetakrylanu metylu

43 Zgłoszenie ogłoszono:  
20.02.1995 BUP 04/95

45 O udzieleniu patentu ogłoszono:  
30.06.1997 WUP 06/97

73 Uprawniony z patentu:  
Polska Akademia Nauk, Centrum Chemii  
Polimerów, Zabrze, PL

72 Twórcy wynalazku:  
Zbigniew Jedliński, Gliwice, PL  
Henryk Janeczek, Ruda Śląska, PL  
Beata Gaska, Zabrze, PL  
Aleksander Czech, Chorzów, PL

74 Pełnomocnik:  
Brodowska Iwona, "Lex-Pat" Biuro Prawno-  
Patentowe Sp z o.o.

57 1. Sposób wytwarzania polimetakrylanu metylu na drodze polimeryzacji metakrylanu metylu wobec katalizatora anionowego, **znamienny tym**, że polimeryzację monomeru metakrylanu metylu prowadzi się wobec roztworów supramolekularnego kompleksu sodu i potasu w obecności środka kompleksującego wybranego z grupy obejmującej etery koronowe lub kryptandy, korzystnie wobec eteru koronowego 18-crown-6, w środowisku rozpuszczalnika organicznego.

# Sposób wytwarzania polimetakrylanu metylu

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polimetakrylanu metylu na drodze polimeryzacji metakrylanu metylu wobec katalizatora anionowego, **znamienny tym**, że polimeryzację monomeru metakrylanu metylu prowadzi się wobec roztworów supramolekularnego kompleksu sodu i potasu w obecności środka kompleksującego wybranego z grupy obejmującej etery koronowe lub kryptandy, korzystnie wobec eteru koronowego 18-crown-6, w środowisku rozpuszczalnika organicznego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zarówno przygotowanie roztworu katalizatora jak i polimeryzację prowadzi się w środowisku bezwodnym, przy czym do roztworu katalizatora wprowadza się roztwór monomeru metakrylanu metylu, a polimeryzację przerywa się przez dodanie wody.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się tetrahydrofuran.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w temperaturze otoczenia, korzystnie w temperaturze 0°C do 25°C.

\* \* \*

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polimetakrylanu metylu na drodze polimeryzacji anionowej monomeru metakrylanu metylu.

Znany jest sposób prowadzenia polimeryzacji metakrylanu metylu wobec katalizatorów rodnikowych, a także anionowych takich jak amidki w roztworze amoniaku (N.S.Wooding and W.C.E.Higginson, J.Chem.Soc. 1958, 1178) alkoholany metali alkalicznych (M.Viguier, A.Collet, F.Schue Polym.J. 1982, 14, 137), niektóre alkilki metali np. związki litoorganiczne (Kitayama T. Shinozaki T. Sakamoto T. Yamamoto M. Hatada K Makromol Chem. Supplement 15:167, 1989; S.K.Varshney, R.Jerome, P.Bayard, C.Jacobs, R.Fayt and P.Teyssie, Macromolecules, 25, 4457, 1992; T.E.Hogen-Esch, B.J.Ladd.-Book of Abstracts of 33<sup>rd</sup> IUPAC Symposium on Macromolecules, Montreal 1.7.5., 1990) związki Grignard'a (Hatada K, Kitayama T, Ute K Prog. Polym. Sci 13:189, 1988). Jako inicjatory używane były również roztwory naftalenidków metali alkalicznych w THF, benzenie i dioksanie w obecności jak i bez kryptandów C(211) i C(222) (M.Viguier, M.Abadie, F.Schue, Europ.Polym.J. 13, 213, 1977). Stosowane były również jako inicjatory roztwory metali alkalicznych w benzenie, toluenie i THF w obecności eteru koronowego dicyclohexyl-18C6 (S.Alev, A.Collet, M.Viguier, F.Schue, J.Polym.Sci., Polym.Chem.Ed. 18, 1155, 1980). We wszystkich znanych dotychczas metodach polimeryzacji w rozpuszczalnikach polarnych takich jak THF w obecności eterów koronowych polimeryzacja biegnie w bardzo niskich temperaturach (-78°C) co ogranicza przydatność tych metod do zastosowania w warunkach przemysłowych.

Nieoczekiwanie okazało się, że metodą według wynalazku w obecności odpowiedniego katalizatora anionowego można przeprowadzić reakcję polimeryzacji metakrylanu metylu w temperaturze pokojowej otrzymując polimery o zadanych masach cząsteczkowych i odpowiedniej taktyczności.

Sposób wytwarzania polimetakrylanu metylu na drodze polimeryzacji monomeru metakrylanu metylu wobec katalizatora anionowego polega według wynalazku na tym, że polimeryzację prowadzi się wobec roztworu metali alkalicznych zawierających dodatek związku koordynującego kationy metali alkalicznych wybranego z grupy obejmującej etery koronowe lub kryptandy, korzystnie wobec eteru koronowego 18-crown-6, w środowisku rozpuszczalnika organicznego.

Jako rozpuszczalnik organiczny w sposobie według wynalazku korzystnie stosuje się tetrahydrofuran.

W sposobie według wynalazku zarówno przygotowanie roztworu katalizatora jak i polimeryzację metakrylanu metylu prowadzi się w środowisku bezwodnym, przy czym do eteru koronowego oraz roztworu katalizatora wprowadza się roztwór monomeru. Polimeryzacja przebiega w szerokim zakresie temperatur, korzystnie w temperaturze 0 do 25°C. Czas trwania procesu jest bardzo krótki, wynosi kilka minut.

W celu przerwania polimeryzacji do mieszaniny reakcyjnej dodaje się niewielką ilość wody. Produkty reakcji wyodrębnia się przez wytrącenie polimeru alkoholem.

W sposobie według wynalazku jako anionowy katalizator polimeryzacji metakrylanu metylu stosuje się roztwór stopu sodu i potasu zawierający środek kompleksujący kationy metalu to jest eter koronowy lub kryptand. Katalizator ten w porównaniu z innymi dotychczas stosowanymi katalizatorami pozwala na znaczne skrócenie czasu reakcji jak też umożliwia uzyskanie produktu o masie przekraczającej 100 000.

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymanie polimetakrylanu metylu o niskich, średnich i wysokich masach cząsteczkowych w temperaturze pokojowej i w krótkim czasie.

W zależności od stężenia katalizatora uzyskuje się z odpowiednio wysoką wydajnością polimery o żądanej masie cząsteczkowej od 1000 do około 100 000.

Poniżej przedstawiono przykłady wykonania wynalazku nie ograniczające jego zakresu.

**P r z y k ł a d I.** W celu przygotowania roztworu katalizatora mieszano intensywnie w atmosferze argonu 1 g stopu sodu z potasem (75:25% wagowo) z 15 cm<sup>3</sup> THF zawierającego 18-crown-6 o stężeniu 0,05 mol/l w temperaturze 0°C, a następnie przeniesiono 2 ml tak przesączonego roztworu katalizatora do reaktora. Do przygotowanego w wyżej opisany sposób katalizatora wprowadzono w atmosferze argonu 5,64 g metakrylanu metylu w 10 cm<sup>3</sup> THF w temperaturze 0°C. Po 1 minucie dodano 0,1 g wody, a polimer wytrącono metanolem. Otrzymano 5,4 g produktu w postaci białego proszku (wydajność około 96%), o masie cząsteczkowej oznaczonej metodą chromatografii żelowej wynoszącej  $M_n = 47500$ .

**P r z y k ł a d II.** W celu przygotowania roztworu katalizatora mieszano intensywnie w atmosferze argonu 1 g stopu sodu a potasem (75:25% wagowo) z 15 cm<sup>3</sup> THF zawierającego 18-crown-6 o stężeniu 0,0205 mol/l w temperaturze 0°C, a następnie dano 2,5 ml przesączonego roztworu katalizatora do reaktora. Do przygotowanego w wyżej opisany sposób katalizatora wprowadzono w atmosferze argonu 5,0 g metakrylanu metylu w 20 cm<sup>3</sup> THF w temperaturze 20°C. Po 1 minucie dodano 0,1 g wody, a polimer wytrącono metanolem. Otrzymano 5,0 g produktu o konsystencji białego proszku (wydajność 100%) o masie cząsteczkowej oznaczonej metodą chromatografii żelowej, wynoszącej  $M_n = 37\ 700$ .

171 679