



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

21 Numer zgłoszenia: 300057

51 IntCl⁶
C08F 220/06

22 Data zgłoszenia: 12.08.1993

CZYTELNIA
OGÓLNA

54 Sposób wytwarzania kopolimerów blokowych metakrylanu metylu z δ -walerolaktonem lub ϵ -kaprolaktonem

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
Aleksander Czech, Chorzów, PL
Beata Gaska, Zabrze, PL
Henryk Janeczek, Ruda Śląska, PL

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

57 1. Sposób wytwarzania kopolimerów blokowych metakrylanu metylu z δ -walerolaktonem lub ϵ -kaprolaktonem na drodze polimeryzacji anionowej monomerów metakrylanu metylu z laktonami wobec katalizatora anionowego, **znamienny tym**, że polimeryzację monomeru metakrylanu metylu z δ -walerolaktonem lub ϵ -kaprolaktonem prowadzi się wobec roztworu supramolekularnego kompleksu sodu i potasu powstającego w obecności związków kompleksujących kationy metali alkalicznych wybranych z grupy obejmującej etery koronowe, kryptandy i pokrewne makrocykliczne lub liniowe polietera, korzystnie wobec eteru koronowego 18-crown-6, w środowisku rozpuszczalnika organicznego.

Sposób wytwarzania kopolimerów blokowych metakrylanu metylu z δ -walerolaktonem lub ϵ -kaprolaktonem

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kopolimerów blokowych metakrylanu metylu z δ -walerolaktonem lub ϵ -kaprolaktonem na drodze polimeryzacji anionowej monomerów metakrylanu metylu z laktonami wobec katalizatora anionowego, **znamienny tym**, że polimeryzację monomeru metakrylanu metylu z δ -walerolaktonem lub ϵ -kaprolaktonem prowadzi się wobec roztworu supramolekularnego kompleksu sodu i potasu powstającego w obecności związków kompleksujących kationy metali alkalicznych wybranych z grupy obejmującej etery koronowe, kryptandy i pokrewne makrocycliczne lub liniowe polietyry, 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 kopolimeryzację prowadzi się w środowisku bezwodnym, przy czym do roztworu katalizatora wprowadza się roztwory monomerów metakrylanu metylu i odpowiednich laktonów: δ -walerolaktonu lub ϵ -kaprolaktonu, a kopolimeryzację przemywa 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 kopolimerów blokowych metakrylanu metylu i δ -walerolaktonu oraz metakrylanu metylu i ϵ -kaprolaktonu na drodze polimeryzacji anionowej monomerów metakrylanu metylu, δ -walerolakton oraz ϵ -kaprolaktonu.

Znany jest sposób otrzymywania kopolimerów blokowych metakrylanu metylu i δ -walerolaktonu wobec glino-porfiryn (M.Kuroki, S.Nashimoto, Aida T. and S.Inoue, *Macromolecules* 1988, 21, 3114). Jednakże jest to sposób czasochłonny (reakcja powolna trwająca kilka dni), a uzyskane masy cząsteczkowe są rzędu $M_w = 5000$, co podwyższa przydatność tej metody do zastosowania w warunkach przemysłowych. Podobnie w przypadku metakrylanu metylu i ϵ -kaprolaktonu znany jest sposób otrzymywania kopolimerów blokowych tych monomerów wobec butylo litu (G.Huynh-ba, J.E.McGrath in "Recent Advances in Anionic polymerization" p.173 edited by T.E.Hogen-Esch and J.Smid, 1987). Jednakże jest to sposób niewygodny, gdyż reakcja biegnie w niskich temperaturach poniżej -45°C w układzie toluen - pirydyna z konwersją rzędu 34%.

Obecnie stwierdzono, że przez zastosowanie odpowiedniego katalizatora anionowego można przeprowadzić łatwo syntezę kopolimerów blokowych metakrylanu metylu i δ -walerolaktonu oraz metakrylanu metylu i ϵ -kaprolaktonu w roztworze, w temperaturze pokojowej, otrzymując kopolimery o zadanych masach cząsteczkowych i odpowiedniej taktyczności.

Sposób wytwarzania kopolimerów blokowych na drodze polimeryzacji monomerów metakrylanu metylu oraz δ -walerolaktonu lub ϵ -kaprolaktonu wobec katalizatora anionowego, według wynalazku polega na tym, że polimeryzację prowadzi się wobec roztworu supramolekularnego kompleksu sodu i potasu powstającego w obecności związków kompleksujących kationy metali alkalicznych wybranych z grupy obejmującej etery koronowe, kryptandy i pokrewne makrocycliczne lub liniowe polietyry, korzystnie wobec eteru koronowego 18-crown-6, w środowisku rozpuszczalnika organicznego.

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymanie kopolimerów blokowych metakrylanu metylu i δ -walerolaktonu oraz metakrylanu metylu i ϵ -kaprolaktonu o zamierzonych masach cząsteczkowych, w temperaturze pokojowej i w krótkim czasie około kilku minut.

W sposobie według wynalazku jako anionowy katalizator polimeryzacji metakrylanu metylu, δ -walerolaktonu i ϵ -kaprolaktonu stosuje się roztwór supramolekularnego kompleksu stopu sodu i potasu w obecności eterów koronowych lub innych kompleksantów kationów metali. Katalizator ten w porównaniu z innymi dotychczas stosowanymi katalizatorami koordynacyjnymi (M.Kuroki, S.Nashimoto, Aida, T and S.Inoue, *Macromolecules* 1988, 21, 3114) pozwala na znaczne skrócenie czasu reakcji jak też umożliwia uzyskanie produktów o wysokich masach cząsteczkowych w temperaturze -40°C do 25°C .

W sposobie według wynalazku zarówno przygotowanie roztworu katalizatora jak i kopolimeryzację metakrylanu metylu z δ -walerolaktonem lub ϵ -kaprolaktonem prowadzi się w środowisku bezwodnym, przy czym do roztworu katalizatora wprowadza się roztwory monomerów metakrylanu metylu i odpowiednich laktonów: δ -walerolaktonu lub ϵ -kaprolaktonu. Jako rozpuszczalnik organiczny, w sposobie według wynalazku, korzystnie stosuje się tetrahydrofuran.

Polimeryzacja przebiega w szerokim zakresie temperatur, w pobliżu temperatury otoczenia, korzystnie w temperaturze 0°C do 25°C . Czas trwania procesu wynosi kilka do kilkunastu minut.

W celu przerywania polimeryzacji do mieszaniny reakcyjnej dodaje się niewielką ilość wody. Produkty reakcji wyodrębnia się przez wytrącenie polimeru metanolem. Otrzymane produkty w zależności od wzajemnego udziału monomerów oraz sposobu prowadzenia reakcji są krystalicznymi lub amorficznymi substancjami stałymi. W zależności od stężenia katalizatora uzyskuje się z odpowiednio wysoką wydajnością kopolimery o żądanej masie cząsteczkowej od 500 do około 100 000.

Wytwarzane sposobem według wynalazku produkty w zależności od składu ulegają częściowej biodegradacji w wyniku chemicznej lub enzymatycznej hydrolizy i z tych względów mogą być stosowane jako polimery ekologiczne, w medycynie, farmacji, biologii i innych zastosowaniach.

Poniżej podano przykłady ilustrujące sposób według wynalazku, nie ograniczające jego zakresu.

P r z y k ł a d I. W celu przygotowania roztworu katalizatora mieszało intensywnie w atmosferze argonu 1 g stopu sodu z potasem (75:25% wagowo) z 15 cm^3 THF zawierającego 18-crown-6 o stężeniu 0,05 mol/l w temperaturze 0°C , a następnie przesączone 2 ml tak przygotowanego roztworu katalizatora przeniesiono do reaktora. Do przygotowanego w wyżej opisany sposób katalizatora wprowadzono w atmosferze argonu 2 g metakrylanu metylu w 10 cm^3 THF w temperaturze 0°C . Po 2 minutach do mieszaniny reakcyjnej dodano 6 g δ -walerolaktonu w 10 cm^3 THF. Po 6 minutach do reaktora dodano 0,1 g wody, a polimer wytrącano metanolem. Otrzymano 7,3 g produktu o konsystencji białego proszku (wydajność około 91%) o masie cząsteczkowej oznaczonej metodą chromatografii żelowej wynoszącej 32 100 o udziale molowym δ -walerolaktonu 83%.

P r z y k ł a d II. W celu przygotowania roztworu katalizatora mieszało intensywnie w atmosferze argonu 1 g stopu sodu z potasem (75 : 25% wagowo) z 15 cm^3 THF zawierającego 18-crown-6 o stężeniu 0,05 mol/l w temperaturze 0°C , a następnie przesączone 2 ml tak przygotowanego roztworu katalizatora przeniesiono do reaktora. Do przygotowanego w wyżej opisany sposób katalizatora wprowadzono w atmosferze argonu 5 g metakrylanu metylu w 10 cm^3 THF w temperaturze 20°C . Po 2 minutach do mieszaniny reakcyjnej dodano 5 g δ -walerolaktonu w 10 cm^3 THF. Po 6 minutach do reaktora dodano 0,1 g wody, a polimer wytrącono metanolem. Otrzymano 9,6 g produktu o konsystencji białego proszku (wydajność około 96%) o masie cząsteczkowej oznaczonej metodą chromatografii żelowej wynoszącej 34 000 o udziale molowym δ -walerolaktonu 48%.

P r z y k ł a d III. W celu przygotowania roztworu katalizatora mieszało intensywnie w atmosferze argonu 1 g stopu sodu z potasem (75 : 25% wagowo) z 15 cm^3 THF zawierającego

18-crown-6 o stężeniu 0,05 mol/l w temperaturze 0°C, a następnie przesączone 4 ml tak przygotowanego roztworu katalizatora przeniesiono do reaktora. Do przygotowanego w wyżej opisany sposób katalizatora wprowadzono w atmosferze argonu 5 g metakrylanu metylu w 10 cm³ THF w temperaturze 20°C. Po 2 minutach do mieszaniny reakcyjnej dodano 5 g ε-kaprolaktonu w 5 cm³ THF. Po 6 minutach do reaktor dodano 0,1 g wody, a polimer wytrącono metanolem. Otrzymano 9,1 g produktu o konsystencji białego proszku (wydajność około 91%) o masie cząsteczkowej oznaczonej metodą chromatografii żelowej wynoszącej 22 100 o udziale molowym ε-kaprolaktonu 45%.