



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

⑫ OPIS PATENTOWY ⑰ PL ⑪ 177438

⑬ B1

⑳ Numer zgłoszenia: 306366

⑤① IntCl⁶:
C08G 65/06

㉒ Data zgłoszenia: 19.12.1994

⑤④

Sposób otrzymywania polieterów

CZYTELNIA
OGÓLNA

④③ Zgłoszenie ogłoszono:
24.06.1996 BUP 13/96

④⑤ O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.11.1999 WUP 11/99

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

⑦② Twórcy wynalazku:
Andrzej Stolarzewicz, Katowice, PL
Zbigniew Grobelny, Katowice, PL
Dorota Neugebauer, Zabrze, PL
Gintaras Buika, Kowno, LT
Juozas Grazulevicius, Kowno, LT

⑦④ Pełnomocnik:
Brodowska Iwona, LEX-PAT Biuro Prawno-
Patentowe S.C.

⑤⑦ 1. Sposób otrzymywania polieterów na drodze anionowej polimeryzacji monomerów oksiranowych, **znamienny tym**, że polimeryzację monomerów oksiranowych prowadzi się w środowisku bezwodnym wobec wodorków metali, ewentualnie z dodatkiem eterów koronowych lub kryptandów jako związków kompleksujących kation metalu.

Sposób otrzymywania polieterów

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania polieterów na drodze anionowej polimeryzacji monomerów oksiranowych, **znamienny tym**, że polimeryzację monomerów oksiranowych prowadzi się w środowisku bezwodnym wobec wodoroków metali, ewentualnie z dodatkiem eterów koronowych lub kryptandów jako związków kompleksujących kation metalu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do suspensji wodoroku metalu w eterze wprowadza się, mieszając, ciekły monomer lub roztwór monomeru w odpowiednim eterze.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako monomery oksiranowe stosuje się, pochodne oksiranu, wybrane z grupy obejmującej metylooksiran, etylooksiran, (9-karbazylometylo)oksiran, pochodne posiadające w podstawniku liniowe wiązania eterowe, takie jak (alliloksymetylo)oksiran, (butoksymetylo)oksiran, (fenoksymetylo)oksiran, (9-karbazylotoksymetylo)oksiran, [1,3-di(9-karbazyl)-2-propoksymetylo]oksiran.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako inicjatory stosuje się wodorek potasu, borowodorek potasu lub wodorek sodu.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako etery stosuje się tetrahydrofuran, dimetoksyetan, eter diizopropylowy.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako związki koronowe, stosuje się 15-crown-5, 18-crown-6, dicykloheksano-18-crown-6, a jako kryptand, kryptand C 2,2,2.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że polimeryzację prowadzi się w szerokim zakresie temperatur, korzystnie w temperaturze od 10°C do 25°C.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania polieterów na drodze polimeryzacji monomerów oksiranowych.

Znane są sposoby prowadzenia polimeryzacji oksiranów wobec inicjatorów anionowych, takich jak wodorotlenki, alkoholany metali alkalicznych, aminy alifatyczne i aromatyczne, rodnikooaniony węglowodorów, nityryli i ketonów aromatycznych.

W zależności od rodzaju monomeru, rodzaju inicjatora i warunków reakcji otrzymuje się produkty o różnej masie cząsteczkowej, jednak w przypadku monomerów z podstawnikami tworzącymi zawadę przestrzenną na przykład z podstawnikami karbazylowymi, są to zwykle związki o stopniu polimeryzacji nie przekraczającym 10. Czynniki ograniczającymi masę cząsteczkową polimeru są także reakcje przeniesienia łańcucha na monomer, na przykład w polimeryzacji metylooksiranu. Polimeryzacja zachodzi na ogół w temperaturach podwyższonych, w zakresie 60-120°C.

Dla jej obniżenia stosowano silnie polarne rozpuszczalniki, jak na przykład dimetylosulfotlenek (P. Banks, R.H. Peters, *J. Polym. Sci. A-1*, 1970, **8**, 2595; C.C. Price, M.K. Akkapeddi, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, **94**, 3972), względnie układy inicjujące zawierające aniony metali alkalicznych (opis patentowy RP nr 117 786 (1978); A. Stolarzewicz, Z. Grobelny, *Makromol. Chem.*, 1992, **193**, 531) lub też dodatki eterów koronowych (G. Buika, J. Gražulevičius, *Eur. Polym. J.*, 1993, **29**, 1689). Polimeryzacja niektórych oksiranów, na przykład z podstawnikami karbazylowymi, prowadziła jednak nadal do niskich mas cząsteczkowych.

Polietery są cennym materiałem w produkcji przemysłowej, stosowanym także w medycynie, w przemyśle farmaceutycznym, a niektóre z nich wykazują również właściwości fotoprzewodzące. Zakres użycia ich w praktyce ograniczać jednak może zbyt niski stopień polimeryzacji.

Nie udało się dotychczas znaleźć sposobu polimeryzacji takich monomerów oksiranowych, w przypadku których zachodzą reakcje przeniesienia łańcucha na monomer lub mono-

merów z podstawnikiem tworzącym zawadę przestrzenną, umożliwiającego otrzymanie polieterów o wyższych masach cząsteczkowych, w temperaturach nie przekraczających 50°C.

Nieoczekiwanie okazało się, że sposobem według wynalazku, przez odpowiedni dobór inicjatora anionowego można wpłynąć na przebieg polimeryzacji oksiranów i ograniczyć reakcje przeniesienia łańcucha.

Sposób wytwarzania polieterów, według wynalazku, polega na tym, że polimeryzację monomerów oksiranowych prowadzi się w środowisku bezwodnym wobec wodorków metali, ewentualnie z dodatkiem eterów koronowych lub kryptandów jako związków kompleksujących kation metalu.

W sposobie według wynalazku, korzystnie do suspensji wodorku metalu w eterze wprowadza się, mieszając, ciekły monomer lub roztwór monomeru w odpowiednim eterze.

W sposobie według wynalazku jako monomery oksiranowe stosuje się, korzystnie pochodne oksiranu wybrane z grupy obejmującej metylooksiran, etylooksiran, (9-karbazylometrylo)oksiran, pochodne posiadające w podstawniku liniowe wiązania eterowe, takie jak (alliloksymetylo)oksiran, (butoksymetylo)oksiran, (fenoksymetylo)oksiran, (9-karbazyloetoksymetylo)oksiran, [1,3-di(9-karbazylo)-2-propoksymetylo]oksiran.

Jako inicjatory stosuje się, korzystnie wodorek potasu, borowodorek potasu lub wodorek sodu.

Jako etery stosuje się, korzystnie tetrahydrofuran, dimetoksyetan, eter diizopropylowy.

Jako związki koronowe, korzystnie stosuje się 15-crown-5, 8-crown-6, dicykloheksano-18-crown-6, a jako kryptandy, korzystnie kryptand C 2,2,2.

Polimeryzację można prowadzić w szerokim zakresie temperatur, korzystnie w temperaturze od 10°C do 25°C.

Czas trwania procesu dobiera się w zależności od żądanego stopnia polimeryzacji. W celu zakończenia procesu do mieszaniny dodaje się metanolu i neutralizuje roztworem kwasu lub zadaje jodkiem metylu. Produkty reakcji wyodrębnia się w znany sposób, przez oddzielenie wytrącających się soli i następne wytrącenie polimeru alkoholem lub heksanem, lub przez próżniowe oddestylowanie z mieszaniny reakcyjnej nieprzereagowanych składników. Otrzymane produkty w zależności od rodzaju monomeru i sposobu prowadzenia reakcji mają konsystencję bezbarwnych syropów lub żywic, ewentualnie są ciałami stałymi, a ich masa cząsteczkowa wynosi 1 000 do 200 000.

W sposobie według wynalazku, dzięki zastosowaniu wodorków metali jako inicjatorów, uzyskuje się wyraźne zwiększenie mas cząsteczkowych polimerów, w niektórych przypadkach nawet kilkakrotnie. Obecność związków kompleksujących kation metalu pozwala na regulowanie szybkości reakcji, jak również stopnia polimeryzacji.

Poniżej przedstawiono przykłady wykonania wynalazku.

P r z y k ł a d I.

Do 10 g suspensji wodorku potasu w 100 cm³ tetrahydrofuranu wprowadzono w atmosferze argonu, przy temperaturze 20°C, mieszając, roztwór 260 g (9-karbazyloetoksymetylo)oksiranu w 900 cm³ tetrahydrofuranu. Po 140 godzinach dodano 10 cm³ jodku metylu, przesączono i z roztworu strącono polimer przez dodanie 200 cm³ metanolu. Po osuszeniu otrzymano 250 g stałego polimeru o masie cząsteczkowej oznaczonej metodą chromatografii żelowej wynoszącej 16 700 (stopień polimeryzacji 62).

P r z y k ł a d II.

Do 1 g suspensji potasu w 100 cm³ tetrahydrofuranu, zawierającej 3,2 g 18-crown-6, wprowadzono w atmosferze argonu, przy temperaturze 25°C mieszając 43 cm³ (butoksymetylo)oksiranu. Po 6 godzinach do układu dodano 5 cm³ jodku metylu. po odsączeniu i odparowaniu rozpuszczalnika otrzymano 36 g polimeru o masie cząsteczkowej oznaczonej metodą osmometryczną wynoszącej 5 300 (stopień polimeryzacji 40).

177 438