



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

⑫ OPIS PATENTOWY ⑰ PL ⑪ 177838

⑬ B1

⑳ Numer zgłoszenia: 306389

⑤① IntCl⁶
C08F 12/08
C08F 4/46

㉑ Data zgłoszenia: 20.12.1994

CZYTELNIA
OGÓLNA

⑤④ Sposób polimeryzacji anionowej styrenu oraz jego kopolimeryzacji z laktonami

④③ Zgłoszenie ogłoszono:
24.06.1996 BUP 13/96

④⑤ O udzieleniu patentu ogłoszono:
31.01.2000 WUP 01/00

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

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

⑦④ Pełnomocnik:
Brodowska Iwona, LEX-PAT Biuro Prawno-
Patentowe s.c.

⑤⑦ 1. Sposób polimeryzacji anionowej styrenu oraz jego kopolimeryzacji z laktonami, **znamienny tym**, że polimeryzację lub kopolimeryzację prowadzi się w roztworach supramolekularnych kompleksów sodu i potasu z eterami koronowymi lub kryptandami, korzystnie z eterami koronowymi 18-crown-6 lub 15-crown-5 w środowisku aprotycznego rozpuszczalnika organicznego.

Sposób polimeryzacji anionowej styrenu oraz jego kopolimeryzacji z laktonami

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polimeryzacji anionowej styrenu oraz jego kopolimeryzacji z laktonami, **znamienny tym**, że polimeryzację lub kopolimeryzację prowadzi się w roztworach supramolekularnych kompleksów sodu i potasu z eterami koronowymi lub kryptandami, korzystnie z eterami koronowymi 18-crown-6 lub 15-crown-5 w środowisku aprotycznego rozpuszczalnika organicznego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przygotowanie roztworu katalizatora oraz polimeryzację lub kopolimeryzację prowadzi się w środowisku bezwodnym, przy czym do roztworu katalizatora wprowadza się roztwory monomerów, a polimeryzację przerywa się przez dodanie metanolu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się tetrahydrofuran, a jako związek kompleksujący eter koronowy 18-crown-6.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w temperaturze od -20° do 25°C .

* * *

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polimerów styrenu oraz kopolimerów blokowych styrenu z laktonami, na drodze polimeryzacji lub kopolimeryzacji anionowej styrenu z laktonami.

Znany jest sposób prowadzenia polimeryzacji styrenu i innych monomerów winylowych wobec katalizatorów kationowych i anionowych, takich jak metale alkaliczne, alkilki metali, jak na przykład związki litoorganiczne, amidki metali alkalicznych w roztworze amoniaku. Jednak tymi metodami otrzymuje się polimery zazwyczaj o małych masach cząsteczkowych [O. Nuyken, Polystyrens and other aromatic poly(vinyl compound)s in Handbook of Polymer Synthesis, Part A, H.R. Kricheldorf Ed., Dekker, New York, 1992, 81 - 85; J.E. Roovers and S. Bywater, Macromolecules 8, 1975, 251]. Styren polimeryzuje łatwo także pod wpływem katalizatorów rodniowych [O. Nuyken, Polystyrens and other aromatic poly(vinyl compound)s in Handbook of Polymer Synthesis, Part A, H.R. Kricheldorf Ed., Dekker, New York, 1992, 78 - 81].

Jako inicjatory polimeryzacji stosowano także roztwory naftalenidków metali alkalicznych (M. Szwarc, Nature, 178, 1956, 1168; R. Milkovich, R. Levy, M. Szwarc, J. Am. Chem. Soc., 78, 1956, 2656), roztwory metali alkalicznych w THF w obecności kryptandu C(222) (J. Lactose, F. Schue, S. Bywater, B. Kaempf, J. Polym. Sci., Polym Lett. Ed., 14, 1976, 201), oraz roztwory naftalenidków metali alkalicznych w benzenie w obecności kryptandu C(222) (S. Boileau, B. Kaempf, S. Raynall, J. Lactose, F. Schue, J. Polym. Sci., Polym, Lett. Ed., 12, 1974, 217).

We wszystkich tych metodach stosowano polimeryzację w bardzo niskich temperaturach, co ogranicza przydatność tych metod do zastosowania w warunkach przemysłowych.

Znany jest również sposób otrzymywania kopolimerów blokowych styrenu i ϵ -kapolaktanu w reakcji wymiany wobec bimetalicznych (Al, Zn) katalizatorów anionowo-koordynacyjnych (J. Heuschen, R. Jerome and Ph. Teyssie, Macromolecules, 14, 1981, 242) i w reakcji kopolimeryzacji anionowej w obecności butylolitu (H. Keul and H. Höcker, Makromol. Chem., 187, 1986, 2833). Sposoby te są niedogodne, gdyż wymagają prowadzenia reakcji w środowisku toluenu lub benzenu oraz ze względu na małą wydajność procesu rzędu 30%.

Nieoczekiwanie okazało się, że stosując sposób według wynalazku, w obecności odpowiedniego katalizatora anionowego, można przeprowadzić łatwo i szybko syntezę polistyrenu

oraz ich kopolimerów z laktonami, w temperaturze pokojowej, w roztworze, otrzymując polimery o zadanych masach cząsteczkowych.

Sposób polimeryzacji anionowej styrenu oraz ich kopolimeryzacji z laktonami, według wynalazku polega na tym, że polimeryzację lub kopolimeryzację prowadzi się w roztworach supramolekularnych kompleksów sodu i potasu z eterami koronowymi lub kryptandami, korzystnie z eterami koronowymi 18-crown-6 lub 15-crown-5 w środowisku aprotycznego rozpuszczalnika organicznego.

W sposobie według wynalazku, zarówno przygotowanie roztworu katalizatora, jak i polimeryzację lub kopolimeryzację prowadzi się w środowisku bezwodnym, przy czym korzystnie do roztworu katalizatora wprowadza się roztwory monomerów.

Jako rozpuszczalnik korzystnie stosuje się tetrahydrofuran, a jako związek kompleksujący eter koronowy 18-crown-6 lub 15-crown-5.

Proces według wynalazku prowadzi się w szerokim zakresie temperatur, korzystnie w temperaturze -20° do 25°C . Czas trwania procesu jest krótki i wynosi kilka do kilkunastu minut.

Zastosowanie kompleksów metali jako katalizatorów pozwala na polimeryzację w środowisku nie zawierającym benzenu oraz skrócenie czasu reakcji, a także umożliwia otrzymanie produktów o wysokich masach cząsteczkowych, przy jednoczesnej wysokiej wydajności procesu w temperaturach pokojowych.

Produkty reakcji wyodrębnia się znanymi metodami, korzystnie przez wytrącanie polimeru metanolem. Są one, w zależności od wzajemnego udziału monomerów oraz sposobu prowadzenia reakcji, krystalicznymi lub amorficznymi substancjami stałymi. W zależności od stężenia katalizatora uzyskuje się z wysoką wydajnością polistyren o żądanej masie cząsteczkowej od 1000 do około 400 000 i kopolimery blokowe o również wysokich masach cząsteczkowych.

Wytwarzane sposobem według wynalazku kopolimery w zależności od składu ulegają częściowej biodegradacji w wyniku chemicznej lub enzymatycznej hydrolizy i dlatego mogą być stosowane jako ekologiczne materiały opakowaniowe oraz materiały dla zastosowań w medycynie i farmacji.

Poniżej przedstawiono przykłady wykonania wynalazku.

P r z y k ł a d I. W celu przygotowania katalizatora mieszano intensywnie w atmosferze argonu 1 g stopu sodu z potasem (25:75 procent wagowo) z 15 cm^3 THF zawierającego 18-crown-6 o stężeniu 0.01 mol/l w temperaturze 0°C , a następnie przesączone 2 ml tak przygotowanego roztworu katalizatora przeniesiono do reaktora. Do przygotowanego w opisany wyżej sposób katalizatora wprowadzono, w atmosferze argonu, 7 g styrenu w 30 cm^3 THF, w temperaturze 0°C . Po 1 minucie dodano 0.1 g metanolu, wytrącając następnie polimer metanolem. Otrzymano 7 g produktu w postaci białego proszku (wydajność 100%) o masie cząsteczkowej oznaczonej metodą chromatografii żelowej wynoszącej $M_n = 350\ 500$.

P r z y k ł a d II. W celu przygotowania katalizatora mieszano intensywnie w atmosferze argonu 1 g stopu sodu z potasem (25:75 procent wagowo) z 15 cm^3 THF zawierającego 18-crown-6 o stężeniu 0.05 mol/l w temperaturze 0°C , a następnie przesączone 2.5 ml tak przygotowanego roztworu katalizatora przeniesiono do reaktora. Do przygotowanego w opisany wyżej sposób katalizatora wprowadzono, w atmosferze argonu, 5 g styrenu w 30 cm^3 THF, w temperaturze 20°C . Po 1 minucie dodano 0.1 g metanolu, wytrącając następnie polimer metanolem. Otrzymano 5 g produktu w postaci białego proszku (wydajność 100%) o masie cząsteczkowej oznaczonej metodą chromatografii żelowej wynoszącej $M_n = 44\ 700$.

P r z y k ł a d III. W celu przygotowania katalizatora mieszano intensywnie w atmosferze argonu 1 g stopu sodu z potasem (25:75 procent wagowo) z 15 cm^3 THF zawierającego 18-crown-6 o stężeniu 0.04 mol/l w temperaturze 0°C , a następnie przesączone 2 ml tak przygotowanego roztworu katalizatora przeniesiono do reaktora. Do przygotowanego w opisany wyżej sposób katalizatora wprowadzono, w atmosferze argonu, 3 g styrenu w 30 cm^3 THF, w temperaturze 0°C . Po 2 minutach do mieszaniny reakcyjnej dodano 3 g ϵ -kapolaktonu w 3 cm^3 THF. Po 6 minutach do reaktora dodano 0.1 g metanolu, wytrącając następnie polimer metanolem. Otrzymano 5.1 g produktu w postaci białego proszku (wydajność 85%) o masie cząsteczkowej

oznaczonej metodą chromatografii żelowej wynoszącej 62000 i o udziale molowym ϵ -kapolaktonu wynoszącym 41%.

P r z y k ł a d IV. W celu przygotowania katalizatora mieszano intensywnie w atmosferze argonu 1 g stopu sodu z potasem (25:75 procent wagowo) z 15 cm³ THF zawierającego 18-crown-6 o stężeniu 0.03 mol/l w temperaturze 0°C, a następnie przesączone 6 ml tak przygotowanego roztworu katalizatora przeniesiono do reaktora. Do przygotowanego w opisany wyżej sposób katalizatora wprowadzono, w atmosferze argonu, 3 g styrenu w 30 cm³ THF, w temperaturze 20°C. Po 2 minutach do mieszaniny reakcyjnej dodano 3 g δ -walerolaktonu w 3 cm³ THF. Po 6 minutach do reaktora dodano 0.1 g metanolu, wytrącając następnie polimer metanolem. Otrzymano 5.1 g produktu w postaci białego proszku (wydajność 85%) o masie cząsteczkowej oznaczonej metodą chromatografii żelowej wynoszącej 20000 i o udziale molowym δ -walerolaktonu wynoszącym 40%.

P r z y k ł a d V. W celu przygotowania katalizatora mieszano intensywnie w atmosferze argonu 1 g stopu sodu z potasem (25:75 procent wagowo) z 15 cm³ THF zawierającego 18-crown-6 o stężeniu 0.02 mol/l w temperaturze 0°C, a następnie przesączone 4 ml tak przygotowanego roztworu katalizatora przeniesiono do reaktora. Do przygotowanego w opisany wyżej sposób katalizatora wprowadzono, w atmosferze argonu, 4 g styrenu w 40 cm³ THF, w temperaturze 20°C. Po 2 minutach do mieszaniny reakcyjnej dodano 4.1 g δ -walerolaktonu w 4 cm³ THF. Po 6 minutach do reaktora dodano 0.1 g metanolu, wytrącając następnie polimer metanolem. Otrzymano 5.7 g produktu w postaci białego proszku (wydajność 70%) o masie cząsteczkowej oznaczonej metodą chromatografii żelowej wynoszącej 67500 i o udziale molowym δ -walerolaktonu wynoszącym 24%.