

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **230436**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **411845**

(51) Int.Cl.

C08F 8/26 (2006.01)

C08F 114/06 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **31.03.2015**

(54) **Nowy polimer z grupami diketonowymi oraz sposób jego otrzymywania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

10.10.2016 BUP 21/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

31.10.2018 WUP 10/18

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIWERSYTET
TECHNOLOGICZNO-PRZYRODNICZY
IM. JANA I JĘDRZEJA ŚNIADECKICH
W BYDGOSZCZY, Bydgoszcz, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**KATARZYNA WITT, Bydgoszcz, PL
ELŻBIETA RADZYMIŃSKA-LENARCIK,
Bydgoszcz, PL
KRYSTIAN EITNER, Bogdanowo, PL
WŁODZIMIERZ URBANIAK, Poznań, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Janina Majchrzak

PL 230436 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest nowy polimer z grupami diketonowymi oraz sposób jego otrzymywania, w którym modyfikacji poddaje się poli(chlorek winylu).

Poli(chlorek winylu) powszechnie opisywany jako PVC (od angielskiej nazwy poly-vinyl-chloride) należy do polimerów produkowanych masowo, a ze względu na relatywnie niską cenę i bardzo dobre właściwości przetwórcze, jest bardzo szeroko wykorzystywany w różnorodnych zastosowaniach. Otrzymywany jest metodą polimeryzacji blokowej lub emulsyjnej (suspensyjnej). PVC otrzymywany metodą suspensyjną w postaci handlowej występuje w formie bardzo drobnego proszku o średnicy ziaren około 0,05–0,250 mm. W takiej formie może być bezpośrednio poddawany powierzchniowej modyfikacji chemicznej polegającej na podstawieniu (wymianie) chloru z łańcucha polimerowego innymi podstawnikami organicznymi i nieorganicznymi. W ten sposób można praktycznie ilościowo wymienić chlor na jod [S. Moulay, Z. Zeffouni, J. Polymer Research (2006), 13, str. 267–275]. Znane są także sposoby podstawienia chloru różnymi grupami nukleofilowymi, np. aminowanie PVC za pomocą etylenodiaminy (EDA) poprzez ogrzewanie PVC z dużym nadmiarem wodnego roztworu (80%) EDA w temp. 80°C przez 1 godzinę. Do reakcji wykorzystano suspensyjny PVC o masie cząsteczkowej powyżej 50 000,0 i uziarnieniu 0,063–0,09 mm [C. Lazaroaie, E. Rusen, B. Marculescu, T. Zecheru, G. Hubca, UPB Sci. Bull, Ser. B, Vol. 72 (2010) 127–140]. Zazwyczaj reakcje te nie przebiegają do końca, czyli nie wszystkie atomy chloru zostają wymienione na inne grupy. Należy także kontrolować warunki reakcji, w szczególności temperaturę, aby nie dochodziło do eliminacji chloru i degradacji polimeru. Modyfikowane powierzchniowo polimery, w tym PVC, mogą być wykorzystywane np. jako nośniki katalizatorów czy sorbenty metali [polski opis patentowy PL-166376].

Istotą wynalazku jest nowy polimer z grupami β -diketonowymi, którym jest poli(chlorek winylu), mający do 80% grup chlorowych podstawionych grupami β -diketonowymi. Istotną cechą nowego polimeru jest to, że zdecydowana większość grup β -diketonowych przyłącza się do łańcucha polimerowego poprzez grupę metylenową β -diketonu (C-podstawienie), a nie poprzez tlen grupy karbonylowej (O-podstawienie), dzięki czemu polimer posiada właściwości kompleksowania (chelatowania) jonów metali.

Sposób otrzymywania nowego polimeru z grupami diketonowymi, w pierwszej odmianie wynalazku polega na tym, że w suspensyjnym poli(chloroku winylu) w postaci proszku o uziarnieniu 0,05–0,25 mm, korzystnie 0,08–0,18 mm dokonuje się w znany sposób wymiany grup chlorowych na jod, następnie otrzymany jodowany poli(chlorek winylu) suspenduje się w niskowrzącym ketonie, korzystnie acetonie lub metylo-etylo ketonie (MEK), po czym dodaje się acetyloacetonian sodu lub potasu i mieszając prowadzi się reakcję w temperaturze od około 20°C do 50°C przez co najmniej 24 h. Po zakończeniu reakcji produkt odsącza się oraz przemywa wodą destylowaną celem usunięcia soli jodkowych.

W drugiej odmianie wynalazku sposób otrzymywania nowego polimeru z grupami diketonowymi, polega na tym, że suspensyjny poli(chlorek winylu) w postaci proszku o wielkości ziaren 0,05–0,25 mm, korzystnie 0,08–0,18 mm, jodek sodu lub potasu oraz aceton lub metylo-etylo keton (MEK) i mieszając ogrzewa w temperaturze od 20°C do 50°C od 1 do 24 godzin, korzystnie 2 godziny w temp. 40°C, a następnie dodaje się zawiesinę acetyloacetonianu sodu lub potasu w acetonie lub MEK i dalej mieszając ogrzewa się w temperaturze 20°C do 50°C, korzystnie 40°C pod chłodnicą zwrotną od 1 do 24 godzin, korzystnie przez 4 godziny. Po zakończeniu reakcji produkt odsącza się oraz przemywa wodą destylowaną celem usunięcia jodków.

Wynalazek polega na wstępnym podstawieniu grupami jodkowymi grup chlorowych w PVC suspendowanym w acetonie lub MEK, w wyniku reakcji z jodkiem sodu lub potasu, a następnie grupy jodkowe podstawia się grupą diketonową za pomocą reakcji z acetyloacetonianem sodu lub potasu. Jakkolwiek syntezy pochodnych β -diketonów na drodze reakcji związków chlorowcopochodnych z solą acetyloacetonu w obecności jodków są znane [np. opis patentowy PL – 210892] to zawsze były prowadzone w roztworze, gdzie wszystkie reagenty były rozpuszczone. Reakcja taka, prowadząca do otrzymania polimeru z chelatującymi grupami diketonowymi nie była jednak dotychczas prowadzona w przypadku gdy polimer występuje w formie nierozpuszczonej (suspensji). Dotychczas nie opisano polimerów zawierających chelatujące grup diketonowe otrzymanych w wyniku modyfikacji PVC. Znane są natomiast związki wielkocząsteczkowe z chelatującymi grupami diketonowymi otrzymywane w wyniku polimeryzacji lub kopolimeryzacji monomerów zawierających grupy diketonowe [np. V. Ya. Zub i współpr., *Russ. J. Coord. Chem.* (2004), 30, 10, 709–712 lub polski opis patentowy PL 214515].

Polimer według wynalazku charakteryzuje się silnymi właściwościami sorpcyjnymi. Może być stosowany do wiązania jonów metali, zwłaszcza cynku oraz miedzi. Wpływ na właściwości kompleksujące ma także zastosowanie sposobu otrzymywania polimeru. Druga odmiana sposobu według wynalazku jest efektywniejsza bo otrzymany polimer wiąże więcej jonów metali. Wychwytywanie z roztworów jonów metali przez modyfikowany PVC jest reakcją odwracalną. Jony metali są bardzo dobrze wyłapywane z roztworów alkalicznych, amoniakalnych, natomiast w roztworach kwaśnych metale są uwalniane, co umożliwia wielokrotne wykorzystanie modyfikowanego polimeru.

Przeprowadzona próba modyfikacji PVC grupami diketonowymi bez etapu jodowania pozwoliła także uzyskać polimer modyfikowany, ale stopień podstawienia grup chlorowych był bardzo niski, a właściwości kompleksujące bardzo słabe co jest związane prawdopodobnie z powstawaniem głównie produktów przyłączenia grupy diketonowej poprzez tlen (O-podstawienie), które to połączenia nie wykazują właściwości chelatujących jony metali.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I

W kolbie okrągłodennej o pojemności 750 cm³ zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, umieszczono 10 g suspensyjnego poli(chloroku winylu) (POLANVIL) w postaci proszku o wielkości ziaren 0,08–0,18 mm oraz 250 cm³ acetonu. Do otrzymanej zawiesiny dodano roztwór 36 g jodku sodu w 250 cm³ acetonu i mieszając utrzymywano w temperaturze około 25°C przez 24 godziny. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano 200 ml wody, przesączono zawartość kolby i przemyto osad około 500 ml wody. Przemyty osad suszono na powietrzu co najmniej przez 24 godziny. W otrzymanym produkcie, barwy lekko cielistej, metodą XRF stwierdzono, że znaczna część (ponad 80%) atomów chloru została podstawiona jodem. Następnie otrzymany jodowany polimer suspendowano w 400 ml acetonu oraz dodano 30 g acetyloacetonianu sodu mieszając w temperaturze około 25 stopni C przez 24 h. Produkt odsączono oraz przemywano wodą destylowaną celem usunięcia jodku sodu.

W widmie XRF nie obserwowano jodu. W widmie IR pasmo charakterystyczne dla wiązania C-Cl (693 cm⁻¹) wyraźnie ulega zmniejszeniu oraz pojawiają się charakterystyczne pasma dla grupy karbonylowej (1723 cm⁻¹) oraz grupy OH (1770 cm⁻¹) formy enolowej diketonu wskazujące, że atomy jodu zostały podstawione grupą diketonową.

Przykład II

W kolbie okrągłodennej o pojemności 750 cm³ zaopatrzonej w mieszadło mechaniczne, umieszczono 10 g suspensyjnego poli(chloroku winylu) (POLANVIL) w postaci proszku o wielkości ziaren 0,08–0,18 mm oraz 400 cm³ metylo-etylo ketonu (MEK) oraz 45 g jodku potasu (KI). Mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną w temp. 40°C przez 2 godziny, a następnie dodano zawiesinę 35 g acetyloacetonianu potasu w 100 cm³ metylo-etylo ketonu (MEK) i ogrzewano w temperaturze 45°C pod chłodnicą zwrotną przez 4 godziny. Po zakończeniu reakcji osad odsączono, przemyto wodą i wysuszono analogicznie jak w przykładzie I. Otrzymano polimer o lekko cielistym zabarwieniu, w którym za pomocą XRF stwierdzono, że ok. 60% grup chlorowych uległo podstawieniu, nie stwierdzono obecności jodu, a w widmie IR obserwowano pasma charakterystyczne dla grup diketonowych.

Przykład III

A. Przygotowano amoniakalny roztwór wodny aminakompleksu miedzi oraz aminakompleksu cynku poprzez dodanie do roztworu zawierającego siarczan miedzi oraz siarczan cynku roztworu wody amoniakalnej (10%) w takiej ilości, aby wytrącone w początkowej fazie wodorotlenki uległy całkowitemu rozpuszczeniu, a nad roztworem był wyraźnie wyczuwalny zapach amoniaku. Klarowny, niebiesko zabarwiony roztwór dopełniono w kolbie miarowej wodą destylowaną do 1000 cm³. Otrzymany roztwór zawierał 0,00306 mola jonów cynku oraz 0,00315 mola jonów miedzi.

B. Do 0,12 g suchego, modyfikowanego PVC według przykładu I dodano 7,9 cm³ roztworu miedzi i cynku otrzymanego według opisu z przykładu IIIA i mieszając od czasu do czasu pozostawiono na 96 godzin. Następnie za pomocą sączenia rozdzielono modyfikowany PVC od roztworu, w którym oznaczono stężenie pozostałych w nim jonów cynku i miedzi. Ilość związanych jonów cynku i miedzi, po przeliczeniu wynosiła 2,916x10⁻⁴ g Cu oraz 1,643x10⁻⁴ g Zn na 1 g modyfikowanego polimeru z przykładu I.

Przykład IV

Przeprowadzono próbę analogicznie jak w przykładzie IIIB stosując 0,1 g suchego PVC modyfikowanego według przykładu II. Po 24 godzinach modyfikowany PVC związał 2,660x10⁻⁴ g Cu oraz 3,661x10⁻⁴ g Zn w przeliczeniu na 1 g polimeru z przykładu II. Po 70 godzinach ilości te wynosiły odpowiednio 7,425x10⁻⁴ g Cu oraz 9,202x10⁻⁴ g Zn w przeliczeniu na 1 g polimeru. Następnie modyfikowany

polimer po odsączeniu zalano 10 cm³ 5% roztworu kwasu octowego, mieszając co pewien czas. Po 24 godzinach polimer przesączono, przemyto wodą destylowaną i ponownie zalano roztworem miedzi i cynku, analogicznie jak w przykładzie IVB. Po 48 godzinach ilość związanych jonów metali wynosiła odpowiednio 5,796x10⁻⁴ g Cu oraz 7,560x10⁻⁴ g Zn w przeliczeniu na 1 g polimeru.

Zastrzeżenia patentowe

1. Nowy polimer z grupami diketonowymi, **znamienny tym**, że stanowi go poli(chlorek winylu), w którym do 80% grup chlorowych jest podstawionych grupami β-diketonowymi.
2. Sposób otrzymywania nowego polimeru z grupami diketonowymi, **znamienny tym**, że w suspensyjnym poli(chloroku winylu) w postaci proszku o uziarnieniu 0,05–0,025 mm korzystnie 0,08–0,18 mm, dokonuje się w znany sposób wymiany atomów chloru na atomy jodu, po czym jodowany poli(chlorek winylu) suspenduje się w niskowrzącym ketonie, korzystnie acetonie, a następnie dodaje się acetyloacetonian sodu lub potasu i mieszając prowadzi się reakcję w temperaturze od około 20°C do 50°C przez co najmniej 24 h po czym po zakończeniu reakcji produkt odsącza się oraz przemywa wodą destylowaną celem usunięcia rozpuszczalnych jodków.
3. Sposób otrzymywania nowego polimeru z grupami diketonowymi, **znamienny tym**, że suspensyjny poli(chlorek winylu) w postaci proszku o wielkości ziaren 0,05–0,025 mm, korzystnie 0,08–0,18 mm, jodek sodu lub potasu oraz niskowrzący keton, korzystnie aceton, mieszając ogrzewa się pod chłodnicą zwrotną w temperaturze 20°C do 50°C, korzystnie 40°C, od 1 do 24 godzin, korzystnie 2 godziny, a następnie dodaje się zawiesinę acetyloacetonianu sodu lub potasu w niskowrzącym ketonie, korzystnie acetonie i nadal mieszając ogrzewa w temperaturze 20°C do 50°C, korzystnie 40°C, od 1 do 24 godzin, korzystnie przez 4 godziny, a następnie produkt odsącza się oraz przemywa wodą destylowaną celem usunięcia rozpuszczalnych jodków.