

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

307 994

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C08F 2/18 (2006.01)
C08F 212/36 (2006.01)
C08J 9/20 (2006.01)
C08L 25/04 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2014-394**
(22) Přihlášeno: **09.06.2014**
(40) Zveřejněno: **16.12.2015**
(Věstník č. 50/2015)
(47) Uděleno: **28.08.2019**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **09.10.2019**
(Věstník č. 41/2019)

(56) Relevantní dokumenty:
Sterchele S., Centomo P., Zecca M., Hankova L., Jerabek K.: "Dry- and Swollen-State Morphology of Novel High Surface Area Polymers"; (Eng) Micropor. Mesopor. Mat. 185, 26-29 (2014) -available online 12.10.2013.
US 4782098 A; US 2888410 A; CN 102600810 A; EP 2055724 A; WO 9317055 A.

(73) Majitel patentu:
Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Praha 6,
CZ

(72) Původce:
Ing. Karel Jeřábek, CSc., Praha 8, CZ
Ing. Libuše Hanková, Praha 6, CZ
Ing. Ladislav Holub, Praha 10, CZ

(74) Zástupce:
HARBER IP s.r.o., Dukelských hrdinů 567/52,
170 00 Praha 7, Holešovice

(54) Název vynálezu:
Styrenický polymer a způsob jeho přípravy

(57) Anotace:
Styrenický polymer ve formě kulových částic s mezoporézní morfologickou strukturou se středním průměrem pórů od 10 do 100 nm a s podílem pórů přesahujícím 60 % objemu kulových částic. Způsob přípravy styrenického polymeru je prováděn suspenzní radikálovou polymerizací z monomerní směsi obsahující nejméně jeden styrenický monomer schopný vytvářet zesilující vazby a rozpouštědlo nemísitelné s vodou a schopné dobře botnat styrenické monomery v objemovém množství odpovídajícím dvojnásobku až desetinásobku objemového množství monomeru.

CZ 307994 B6

Styrenický polymer a způsob jeho přípravy

Oblast techniky

5

Vynález se týká styrenického polymeru ve formě kulových částic s porézní strukturou a způsobu jeho přípravy.

10 Dosavadní stav techniky

Porézní styrenické kopolymery se běžně připravují polymerací směsí styrenu a divinylbenzenu v přítomnosti rozpustidla mísitelného s monomery, ve kterém je však vznikající polymer nerozpustný. Separací polymerní a rozpustidlové fáze během polymerace pak dochází k tvorbě porézní morfologie výsledného materiálu (např. A. Guyot v „Synthesis and Separations using Functional Polymers“ D. C. Sherrington, P. Hodge, Eds.; Wiley, New York, 1988, str. 1 - 42.). Objem porogenního rozpustidla přidávaného do polymerační směsi bývá obvykle přibližně stejný jako objem použitých monomerů nebo maximálně do 1,5 násobku objemu monomerů. Vyšší naředění bylo dosud považováno za nevhodné, protože morfologie takto připravovaných porézních materiálů má charakter hierarchických shluků kulových částic vytvořených makrosyneresním mechanismem separace fází během polymerace, při kterém pevná polymerní fáze je vylučována ve formě částic obklopených kapalinou vytvářející budoucí póry. V takovémto uspořádání nemohou ve výsledném materiálu póry zaujímat výrazně větší objem než pevný skelet, protože by výsledný materiál ztrácel soudržnost. Dosažení vysokých specifických povrchů pórů tvořených mezerami mezi částicemi je spojeno s nutností velmi malých rozměrů pórů, takže v porézních polymerech se specifickým povrchem vyšším než několik set m²/g je valná část tohoto povrchu tvořena velmi úzkými póry (mikropóry), které jsou pro interakci s okolním fluidním prostředím obtížně dostupné.

30 V poslední době byly popsány způsoby přípravy porézních polymerních materiálů s vysokým specifickým povrchem a neobsahujících mikropóry tzv. hydrotermální syntézou (např. Yonglai Zhang, Shu Wei, Fujian Liu, Yunchen Du, Sen Liu, Yanyan Ji, Toshiyuki Yokoi, Takashi Tatsumi, Feng-Shou Xiao, Nano Today 2009, 4, 135) spočívající v polymeraci styrenických monomerů s vysokým obsahem divinylbenzenu v přítomnosti směsi tetrahydrofuranu a vody v množství dosahujícím desetinásobku objemu monomerů při teplotě 100 °C pod tlakem. Bylo ukázáno (Sterchele S., Centomo P., Zecca M., Hanková L., Jeřábek K., Micropor. Mesopor. Mat. 2014, 185, 26-29), že za těchto podmínek působí mikrosyneresní mechanismus separace fází kdy jsou v polymerním gelu vylučovány kapičky kapaliny a výsledkem je geometrie porézní struktury mající charakter pěny, ve které tenké stěny polymerní hmoty obklopují dutiny vytvořené vylučováním kapiček kapaliny během polymerace. Tato „hydrotermální“ syntéza používající s vodou mísitelné porogeny, příkladně tetrahydrofuran, však má omezené využití, neboť umožňuje vytvářet materiály pouze v monolitické formě a nelze ji použít pro suspenzní polymeraci produkující kulové částice, což je pro funkcionální polymery preferovaná forma.

45

Podstata vynálezu

Podstata vynálezu styrenického polymeru spočívá v tom, že má formu kulových částic s mezoporézní morfologickou strukturou se středním průměrem pórů od 10 do 100 nm a s podílem pórů přesahujícím 60 % objemu kulových částic, a je připravitelný postupem popsáním zde níže.

50

Podstata způsobu přípravy styrenického polymeru spočívá v tom, že se provádí suspenzní radikálovou polymerizací z monomerní směsi obsahující nejméně jeden styrenický monomer schopný vytvářet zesíťující vazby a rozpouštědlo nemísitelné s vodou a schopné dobře bobtnat

styrenické monomery v objemovém množství odpovídajícím dvojnásobku až desetinásobku objemového množství monomeru.

5 Dále jsou uvedena některá možná provedení způsobu podle vynálezu, která jeho podstatné znaky dále výhodně rozvíjejí nebo konkretizují.

Rozpouštědlo je vybráno ze skupiny sestávající z aromatických a halogenovaných uhlovodíků a s výhodou ze skupiny obsahující benzen, toluen, xylen, chloroform, tetrachlormetan, dichloreten a perchloretylen.

10 Rozpouštědlo obsahuje 0 až 20 % obj. složky nebobotnající styrenické polymery.

Složka nebobotnající styrenické polymery je vybrána ze skupiny obsahující alkany a mastné kyseliny.

15 Styrenický polymer podle vynálezu má formu kulových částic a přitom se vyznačuje mezoporézní strukturou. Styrenický polymer s touto strukturou se dosud nepodařilo vytvořit, neboť dosud známé způsoby polymerace to neumožňují. Způsob podle vynálezu založený na suspenzní radikálové polymerizaci umožňuje právě vytvoření této struktury a to ve formě
20 kulových částic, která je pro dále uvedené aplikace polymeru zvláště výhodná. Důležitou vlastností mezoporézní struktury je, že je v podstatě nezávislá na povaze okolní kapaliny, což umožňuje využít tento polymer jako nosič reagentů, katalyzátorů nebo syntéz v pevné fázi i v takových podmínkách, kdy konvenční polymerní materiály kvůli špatné kompatibilitě s reakčním prostředím ztrácejí schopnost bobtnat a tím i zprostředkovat přístup k reakčním
25 centrům polymerního nosiče.

Pod pojmem mezoporézní morfologická struktura se zde rozumí střední průměr pórů v polymeru v rozsahu od 10 do 100 nm, tj. výrazně nad hranicí 2 nm vymežující oblast mikropórů a mírně
30 přesahující hranici 50 nm vymežující oblast makropórů podle oficiální definice IUPAC (J. Rouquerol a ost.. "Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)" Pure & Appl. Chem 66 (8): 1739–1758 (1994)).

Mezoporézní struktura se vytvoří tak, že směs styrenických monomerů s vysokým obsahem zesítujících složky, tj. monomeru s více než jednou vinylovou skupinou, je před polymerací
35 naředěna rozpustidlem s dobrou afinitou k budoucím polymerním řetězcům v objemu vyšším než dvojnásobek objemu monomerů. Pod rozpouštědlem definovaným jako rozpouštědlo nemísitelné s vodou a schopné dobře bobtnat styrenické monomery se pro účely této přihlášky rozumí rozpustidla, ve kterých jsou nezesítěné styrenické polymery, jako běžný polystyren, rozpustné. V literatuře jsou popisována jako tzv. „dobrá“ rozpustidla (viz Polymer Handbook, Brandrup J.,
40 Immergut E. H. eds., John Wiley and Sons, New York 1975). Pro styrenické polymery jsou vhodnými tzv. „dobrymi“ rozpouštědly například aromatické uhlovodíky, jako benzen, toluen, xylen nebo etylbenzen nebo chlorované alifatické uhlovodíky jako chloroform, tetrachlormetan nebo dichlormetan.

45 V počáteční fázi polymerace pak díky výrazné separaci rostoucích polymerních řetězců přidaným rozpustidlem dochází přednostně k prodlužování řetězců napojováním nových monomerních jednotek před jejich zesítujícím propojením s vedlejšími polymerními řetězci. Při dosažení hustoty polymerní sítě prahové pro start synereze, tj. vylučování kapaliny z polymerní sítě, je pak síť natolik rozsáhlá, že nedojde k tvorbě nanočástic gelu obklopených kapalinou (makrosynereze)
50 jako při přípravě konvenčních makroretikulárních polymerů, ale k vylučování nanokapek kapaliny obklopených kontinuální polymerní gelovou fází (mikrosynereze). Výsledkem je pak porézní struktura nabízející vysoký specifický povrch až 700 m²/g a velký objem dobře dostupných mesopórů a téměř nulový objem mikropórů, tj. pórů se středním průměrem pod hranicí 10 nm. Jsou-li zvolena porogenní rozpustidla nemísitelná s vodou, pak lze polymeraci
55 provést v suspenzním režimu a získat tak výsledný produkt ve formě kulových částic. Okamžik

nástupu mikrosynerese, tj. vylučování nanokapek kapaliny v polymerním gelu, který může ovlivňovat konečnou velikost vytvářených pórů, lze kontrolovat přísadou menšího množství složky, která na styrenické polymery působí jako srážedlo a tím nástup mikrosynerese urychlí. Takovou přísadou mohou být například nasycené uhlovodíky nebo mastné kyseliny.

5

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1

10

Do míchaného vzduchotěsného reaktoru opatřeného duplikátorovým pláštěm bylo předloženo 700 cm³ vody, ve které bylo rozpuštěno 40 g chloridu sodného a 9 g škrobu. Obsah reaktoru byl zahřát na 93 °C a pomocí kotvového míchadla míchán rychlostí 300 otáček/min. Teflonovou kapilárou napojenou na pístové čerpadlo byla do reaktoru nastříknuta směs 16 g technického divinylnbenzenu s obsahem 80 % divinylnbenzenu (zbytek etylstyren), 160 cm³ toluenu a 0,5 g AIBN (azobisisobutyronitril). Obsah reaktoru byl za této teploty míchán po dobu 4 hodin a pak byl bez míchání udržován na stejné teplotě po dalších 70 hodin. Produkt ve formě bílých kuliček o průměru 0,2 až 0,4 mm byl odfiltrován a promyt metanolem. Po vysušení a opětovném zbobtnání v THF (tetrahydrofuran) byl metodou inverzní sterické exkluzní chromatografie zjištěn objem pórů 5,3 cm³/g pórů o středním průměru 33 nm a specifickém povrchu 690 m²/g.

20

Příklad 2

Do míchaného vzduchotěsného reaktoru opatřeného duplikátorovým pláštěm bylo předloženo 800 cm³ vody, ve které bylo rozpuštěno 40 g chloridu sodného a 5 g polyvinylalkoholu. Obsah reaktoru byl zahřát na 85 °C a pomocí kotvového míchadla míchán rychlostí 300 otáček/min. Teflonovou kapilárou napojenou na pístové čerpadlo byla do reaktoru nastříknuta směs 20 g technického divinylnbenzenu s obsahem 80 % divinylnbenzenu (zbytek etylstyren), 150 cm³ toluenu, 30 cm³ n-heptanu a 0,5 g AIBN. Obsah reaktoru byl za této teploty míchán po dobu 4 hodin a pak byl bez míchání udržován na stejné teplotě po dalších 70 hodin. Produkt ve formě bílých kuliček o průměru 0,2 až 0,4 mm byl odfiltrován a promyt metanolem. Po vysušení a opětovném zbobtnání v THF byl metodou inverzní sterické exkluzní chromatografie zjištěn objem pórů 8,35 cm³/g pórů o středním průměru 55 nm a specifickém povrchu 640 m²/g.

25

30

Příklad 3

Do míchaného vzduchotěsného reaktoru opatřeného duplikátorovým pláštěm bylo předloženo 800 cm³ vody, ve které bylo rozpuštěno 40 g chloridu sodného a 5 g polyvinylalkoholu. Obsah reaktoru byl zahřát na 85 °C a pomocí kotvového míchadla míchán rychlostí 300 otáček/min. Teflonovou kapilárou napojenou na pístové čerpadlo byla do reaktoru nastříknuta směs 20 g technického divinylnbenzenu s obsahem 80 % divinylnbenzenu (zbytek etylstyren), 150 cm³ dichlorethanu, 30 cm³ n-heptanu a 0,5 g AIBN. Obsah reaktoru byl za této teploty míchán po dobu 4 hodin a pak byl bez míchání udržován na stejné teplotě po dalších 70 hodin. Produkt ve formě bílých kuliček o průměru 0,2 až 0,4 mm byl odfiltrován a promyt metanolem. Po vysušení a opětovném zbobtnání v THF byl metodou inverzní sterické exkluzní chromatografie zjištěn objem pórů 5,3 cm³/g pórů o středním průměru 34 nm a specifickém povrchu 640 m²/g.

35

40

45

Příklad 4

Do míchaného vzduchotěsného reaktoru opatřeného duplikátorovým pláštěm bylo předloženo 800 cm³ vody, ve které bylo rozpuštěno 40 g chloridu sodného a 5 g polyvinylalkoholu. Obsah reaktoru byl zahřát na 85 °C a pomocí kotvového míchadla míchán rychlostí 300 otáček/min. Teflonovou kapilárou napojenou na pístové čerpadlo byla do reaktoru nastříknuta směs 12,5 g technického divinylnbenzenu s obsahem 80 % divinylnbenzenu (zbytek etylstyren), 7,5 g styrenu, 150 cm³ toluenu, 30 cm³ n-heptanu a 0,5 g AIBN. Obsah reaktoru byl za této teploty míchán po

55

dobu 4 hodin a pak byl bez míchání udržován na stejné teplotě po dalších 70 hodin. Produkt ve formě bílých kuliček o průměru 0,2 až 0,4 mm byl odfiltrován a promyt metanolem. Po vysušení a opětovném zbobtnání v THF byl metodou inverzní sterické exkluzní chromatografie zjištěn objem pórů 5,1 cm³/g pórů o středním průměru 30 nm a specifickém povrchu 700 m²/g.

5

Příklad 5

Do míchaného vzduchotěsného reaktoru opatřeného duplikátorovým pláštěm bylo předloženo 800 cm³ vody, ve které bylo rozpuštěno 40 g chloridu sodného a 5 g polyvinylalkoholu. Obsah reaktoru byl zahřát na 85 °C a pomocí kotvového míchadla míchán rychlostí 300 otáček/min. Teflonovou kapilárou napojenou na pístové čerpadlo byla do reaktoru nastříknuta směs 8 g technického divinylbenzenu s obsahem 80 % divinylbenzenu (zbytek etylstyren), 80 cm³ toluenu, 5 g kyseliny stearové a 0,5 g AIBN. Obsah reaktoru byl za této teploty míchán po dobu 4 hodin a pak byl bez míchání udržován na stejné teplotě po dalších 70 hodin. Produkt ve formě bílých kuliček o průměru 0,2 až 0,4 mm byl odfiltrován a promyt metanolem. Po vysušení a opětovném zbobtnání v THF byl metodou inverzní sterické exkluzní chromatografie zjištěn objem pórů 9,9 cm³/g pórů o středním průměru 67 nm a specifickém povrchu 605 m²/g.

20 Průmyslová využitelnost

Styrenický polymer podle vynálezu lze využít jako nosič reagentů, katalyzátorů nebo syntéz v pevné fázi, zejména v takových podmínkách, kdy konvenční polymerní materiály kvůli špatné kompatibilitě s reakčním prostředím ztrácejí schopnost bobtnat a tím i zprostředkovat přístup k reakčním centrům polymerního nosiče.

25

PATENTOVÉ NÁROKY

30

1. Styrenický polymer ve formě kulových částic s mezoporézní morfologickou strukturou se středním průměrem pórů od 10 do 100 nm a s podílem pórů přesahujícím 60 % objemu kulových částic připravitelný suspenzní radikálovou polymerizací z monomerní směsi obsahující nejméně jeden styrenický monomer schopný vytvářet zesíťující vazby a rozpouštědlo nemísitelné s vodou a schopné dobře bobtnat styrenické monomery v objemovém množství odpovídajícím dvojnásobku až desetinásobku objemového množství monomeru.

35

2. Způsob přípravy styrenického polymeru podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že se provádí suspenzní radikálovou polymerizací z monomerní směsi obsahující nejméně jeden styrenický monomer schopný vytvářet zesíťující vazby a rozpouštědlo nemísitelné s vodou a schopné dobře bobtnat styrenické monomery v objemovém množství odpovídajícím dvojnásobku až desetinásobku objemového množství monomeru.

40

3. Způsob přípravy styrenického polymeru podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že rozpouštědlo je vybráno ze skupiny sestávající z aromatických a halogenovaných uhlovodíků.

45

4. Způsob přípravy styrenického polymeru podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že rozpouštědlo je vybráno ze skupiny obsahující benzen, toluen, xylen, chloroform, tetrachlormetan, dichloreten a perchloretylen.

50

5. Způsob přípravy styrenického polymeru podle kteréhokoli z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že rozpouštědlo obsahuje 0 až 20 obj. % složky nebobtnající styrenické polymery.

55

6. Způsob přípravy styrenického polymeru podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že složka nebobtnající styrenické polymery je vybrána ze skupiny obsahující alkany a mastné kyseliny.