



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

226303

(11) (B1)

(22) Prihlásené 10 05 82
(21) (PV 3370-82)

(51) Int. Cl.³
C 08 F 220/34,
C 08 F 220/18

(40) Zverejnené 29 07 83

(45) Vydané 15 10 85

(75)
Autor vynálezu

CHMELA ŠTEFAN prom. chem., NITRA, HRDLÍČ PAVOL RNDr. CSc., MALACKY,
SLÁMA PETER RNDr., LUKÁČ IVAN ing. CSc., ZVÁRA IVAN ing.,
MAŇÁSEK ZDENĚK ing. CSc., ROMANOV ANDREJ ing. DrSc., BRATISLAVA

(54) Kopolyméry alkylesterov kyseliny akrylovej a metakrylovej a spôsob
ich prípravy

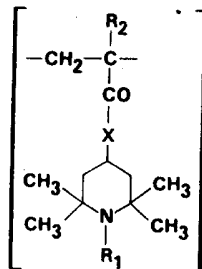
1

Vynález sa týka kopolymérov alkylesterov kyseliny akrylovej a metakrylovej s akrylátmi a metakrylátmi obsahujúcimi v molekule jednotku stéricky bráneného amínu a spôsobu ich prípravy.

Stéricky bránené amíny sú modernou triedou svetelných stabilizátorov plastických látok. Nevýhodou nízkomolekulárnych látok tejto triedy je ich ľahká vypierateľnosť a toxicita.

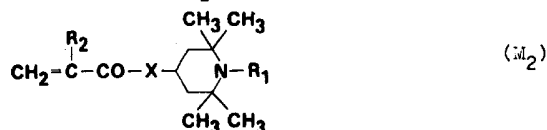
Tieto nedostatky rieši použitie polymérneho stabilizátora. Homopolyméry akrylátov, resp. metakrylátov obsahujúce stéricky bránený amín sú známe z niekoľkých prác /Karrer F. E.: Makromol. Chem., 181, 595 (1980), Kurosaki T., Takahashi O. and Okawara M.: J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 10, 3 295 (1972)/. Ich určitou nevýhodou je dost značná polarita, v dôsledku čoho sa zhoršuje znášateľnosť týchto homopolymérov so stabilizujúcim polymérom.

Uvedenú nevýhodu v podstatnej miere odstraňuje tento vynález. Podstatou vynálezu sú kopolyméry alkylesterov kyseliny akrylovej a metakrylovej obsahujúce 12 až 18 atómov uhlíka v akrylovej skupine obsahujúce opakujúce sa jednotky obecného vzorca I:



(I)

kde R_1 a R_2 je protón alebo metyl a X je kyslík alebo imino skupina. Ďalej je podstatou vynálezu spôsob prípravy týchto kopolymérov, ktorý sa vyznačuje tým, že sa alkylestery kyseliny akrylovej alebo metakrylovej obsahujúce 12 až 18 atómov uhlíka v alkyl skupine kopolymerizujú s derivátmi kyseliny akrylovej alebo metakrylovej obsahujúcimi v molekule jednotku stericky bráneného aminu obecného vzorca M_2 :



kde R_1 a R_2 sú protón alebo metyl a X je kyslík alebo imino skupina, v inertnej atmosfére
za prítomnosti radikálového iniciátora.

Výhodou predmetných zlúčenín je jednak ich zvýšená molekulová hmotnosť, ktorá prispieva k zníženiu ich vypierateľnosti a prítomnosť dlhého alkylového reťazca zlepšuje znášateľnosť stabilizátora s úžitkovým polymérom.

P r í k l a d 1

0,01 mólu oktadecylesteru kyseliny akrylovej, 0,01 mólu 4-metakroxyloxy-2,2,6,6-tetrametylpiiperidínu, 0,5 % hmot. AIBN / α, α' -azobisisobutyronitril/ se rozpustilo v 30 ml benzénu. Polymerizačná ná sada bola striedavo trikrát odvzdušňovaná a prebublávaná dusíkom.

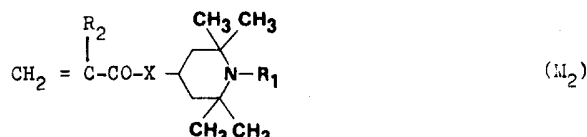
Obsah polymerizačnej ampulky bol nakoniec zatavený pod dusíkom. Polymerizácia prebiehala 90 hodín pri 77 °C. Kopolymér sa čistil prezrážaním benzénového roztoku do metanolu. Kopolymér po vysušení predstavoval biely prášok. Konverzia 51 %.

Príklady 2 až 10

Analogickým spôsobom ako v príklade 1 sa previedol rad polymerizácií s použitím monomérov M_1 :



a M₂:



Význam substituentov v uvedených monóméroch M_1 a M_2 , podmienky polymerizácie a charakteristiky získaných produktov sú uvedené v tabuľke 1. V tabuľke 1 t - predstavuje dobu polymerizácie, T - teplotu a M_n - priemernú hmotnostnú molekulovú hmotnosť.

Pr í k l a d 11

Zmes polypropylénu s 0,1% obsahom antioxidantu 2,6-diterc.butyl-4-metylphenolu, 0,15% obsahom stearátu vápenatého a 0,4% obsahom stabilizátora pripraveného podľa príkladu 1 stála v dichlórmétáne 18 hodín pri laboratórnej teplote. Po oddestilovaní metylénchloridu na rotačnej vakuovej odparke sa získaný prášok ďalej homogenizoval v miešacej komore plastografu 5 minút pri teplote 200 °C. Zo zmesi sa vylisovali fólie hrúbky 0,18 mm pri teplote 190 °C a dobe lisovania 30 sekúnd. Kontrolná fólia sa pripravila rovnakým postupom, len sa nepridal stabilizátor. Fólie sa ožarovali ortuťovou výbojkou 125 W. Rovnomernosť ožarovania sa dosiahla otáčaním vzoriek okolo zdroja žiarenia. Nárast karbonylových skupín v závislosti od času ožarovania je mierou degradácie polyméru vplyvom UV žiarenia. Prírastok karbonylových skupín sa sledoval pomocou IČ-spektrofotometra.

Kontrolná fólia bez svetelného stabilizátora dosiahla nárast karbonylových skupín $\Delta A_{CO} = 0,3$ po 160 hodinách. Fólia obsahujúca svetelný stabilizátor podľa príkladu 1 dosiahla $\Delta A_{CO} = 0,3$ po 760 hodinách. Zlepšenie znášanlivosti sa prevádzalo porovnávaním stabilizačnej účinnosti stabilizátora pripraveného podľa príkladu 1 s homopolymérom od odpovedajúceho monoméru M_2 . Fólia obsahujúca 0,2 % homopolyméru M_2 , pripravená rovnakým postupom, dosiahla hodnotu $\Delta A_{CO} = 0,3$ po 250 hodinách.

Pr í k l a d 12

Analogickým spôsobom ako v príklade 11 sa previedla príprava fólií a ich testovanie v rotačných ožarovacích zariadeniach. Fólia obsahujúca 0,4 % stabilizátora pripraveného podľa príkladu 2 dosiahla $\Delta A_{CO} = 0,3$ po 670 hodinách, bez stabilizátora po 160 hodinách, s 0,4% obsahom odpovedajúceho homopolyméru M_2 po 250 hodinách.

Pr í k l a d 13

Fólia obsahujúca 0,4 % stabilizátora pripraveného podľa príkladu 3 dosiahla danú hodnotu stupňa degradácie po 1 220 hodinách, bez stabilizátora po 190 hodinách a v prítomnosti 0,2 % odpovedajúceho homopolyméru M_2 po 260 hodinách.

Pr í k l a d 14

Fólia obsahujúca 0,4 % stabilizátora pripraveného podľa príkladu 4 dosiahla $\Delta A_{CO} = 0,3$ po 975 hodinách, bez stabilizátora po 190 hodinách.

Pr í k l a d 15

Fólia obsahujúca 0,4 % stabilizátora pripraveného podľa príkladu 5 dosiahla $\Delta A_{CO} = 0,3$ po 710 hodinách, fólia bez svetelného stabilizátora po 140 hodinách a fólia obsahujúca 0,2 % odpovedajúceho homopolyméru M_2 po 240 hodinách.

Pr í k l a d 16

Fólia obsahujúca 0,4 % stabilizátora pripraveného podľa príkladu 6 dosiahla $\Delta A_{CO} = 0,3$ po 475 hodinách a fólia bez stabilizátora po 140 hodinách.

Pr í k l a d 17

Fólia obsahujúca 0,4 % stabilizátora pripraveného podľa príkladu 7 dosiahla $\Delta A_{CO} = 0,3$ po 880 hodinách, fólia obsahujúca 0,2 % homopolyméru odpovedajúceho monoméru M_2 po 250 hodinách a fólia bez svetelného stabilizátora po 150 hodinách.

Pr í k l a d 18

Fólia obsahujúca 0,4 % stabilizátora pripraveného podľa príkladu 8 dosiahla $\Delta A_{CO} = 0,3$ po 310 hodinách a fólia bez svetelného stabilizátora po 150 hodinách.

Pr í k l a d 19

Fólia obsahujúca 0,4 % stabilizátora pripraveného podľa príkladu 9 dosiahla $\Delta A_{CO} = 0,3$ po 1 200 hodinách, fólia bez stabilizátora po 150 hodinách a fólia obsahujúca 0,2 % homopolyméru odpovedajúceho monoméru M_2 po 530 hodinách.

Pr í k l a d 20

Fólia obsahujúca 0,4 % stabilizátora pripraveného podľa príkladu 10 dosiahla $\Delta A_{CO} = 0,3$ po 830 hodinách a fólia bez svetelného stabilizátora po 150 hodinách.

Uvedené zluččeniny sa môžu použiť ako svetelné stabilizátory polymérov, predovšetkým polyolefínov. Ich zvýšená molekulová hmotnosť znižuje ich vypierateľnosť a prítomnosť dlhého alkylu v bočnom reťazci zlepšuje ich znášateľnosť so stabilizujúcim polymérom.

T a b u l k a 1

Podmienky kopolymerizácie a charakteristiky pripravených kopolymérov

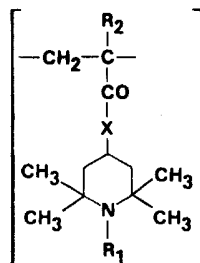
Príklad	R_3	M_1 m	R_2	M_2 R_1	X	t [h]	T [°C]	Konv. %	M_n^a ·10 ⁻³	% N ^b v náseade	v kopel.
1	H	17	CH ₃	H	O	90	77	51	6,7	2,54	2,09
2	CH ₃	11	CH ₃	H	O	90	77	95	3,4	2,96	2,56
3	H	17	CH ₃	CH ₃	O	90	77	96	5,2	2,48	2,02
4	CH ₃	11	CH ₃	CH ₃	O	90	77	87	9,5	2,84	2,79
5	H	17	CH ₃	H	NH	90	77	41	6,8	5,10	4,33
6	CH ₃	11	CH ₃	H	NH	48	77	94	2,5	5,85	6,06
7	H	17	H	H	O	90	77	82	9,2	2,63	1,36
8	CH ₃	11	H	H	O	90	77	46	25,1	3,00	2,51
9	H	17	H	CH ₃	O	90	70	74	9,7	2,54	2,73
10	CH ₃	11	H	CH ₃	O	90	70	77	18,6	2,92	2,43

a - stanovené osmometricky

b - stanovené elementárnou analýzou

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

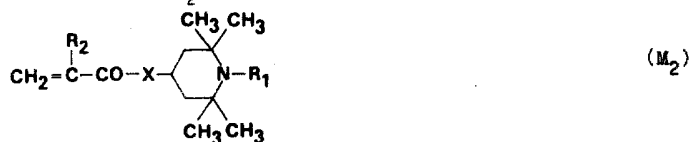
1. Kopolyméry alkylesterov kyseliny akrylovej a metakrylovej, obsahujúce 12 až 18 atómov uhlíka v alkylvej skupine, obsahujúce opakujúce sa jednotky obecného vzorca I:



kde R_1 a R_2 je protón alebo metyl skupina

X je kyslík alebo imino skupina.

2. Spôsob prípravy kopolymérov podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že alkylestery kyseliny akrylovej a metakrylovej obsahujúce 12 až 18 atómov uhlíka v alkyl skupine sa kopolymerizujú s derivátmi kyseliny akrylovej alebo metakrylovej obsahujúcimi v molekule jednotku stéricky bráneného amínu obecného vzorca M_2 :



kde R_1 a R_2 je protón alebo metylskupine
X je kyslík alebo imino skupina

v inertnej atmosfére za prítomnosti radikálového iniciátora.