

FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

270 707

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 20/60

(21) PV 1226-88.V

(22) Přihlášeno 25 02 88

(40) Zveřejněno 13 12 89

(45) Vydáno 21 06 91

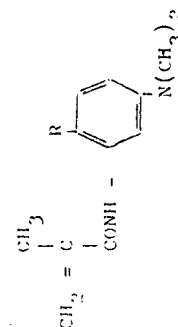
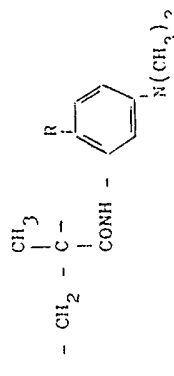
(75) Autor vynálezu LOKAJ JAN Ing. CSc.,
BIĚLÁ JITKA Ing. PRAHA

(54) Homopolymery a kopolymery N-(3-dimethylamino-
fenyl)methakrylamidů a způsob jejich výroby

(57) Řešení se týká homopolymerů a kopoly-
merů N-(3-dimethylamino)fenyl)methakrylamidů
obsahujících opakující se jednotky obecného
vzorce I, v němž R je atom vodíku nebo me-
thylová skupina, s nenasycenými sloučeninami
s terminální skupinou $-CY=CH_2$, kde Y zname-
ná vodík nebo methylovou skupinu, zvolenými
ze souboru zahrnujícího vinylaromatické a akry-
lové monomery, přičemž molární poměr jednotek
vzorce I k vestavěnému komonomeru se může
měnit od 100 do 0,01. Homopolymery a kopoly-
mery lze připravit tím způsobem, že se na mo-
nomer obecného vzorce II, v němž R má výše
uvedený význam, nebo na jeho směs s výše
zmíněnými nenasycenými sloučeninami obsahu-
jícími terminální skupinu $-CY=CH_2$, v níž Y je
atom vodíku či skupina CH_3 , působí iniciátorem
radikálové polymerace při teplotě vzniku ini-
ciačních center, přičemž molární poměr jedno-
tek vzorce II ke komonomeru se může měnit
v rozsahu 0,01 až 100.

(I)

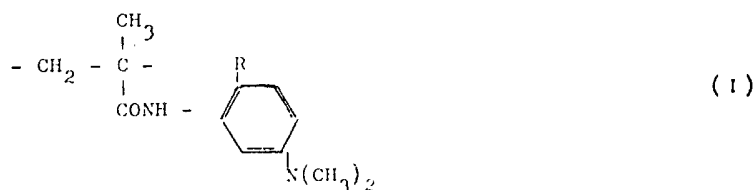
(II)



Vynález se týká homopolymerů a kopolymerů N-(3-dimethylaminofenyl)methakrylamidů a způsobu jejich výroby.

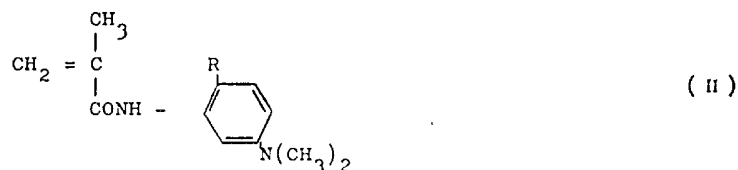
Tyto polymerní látky obsahující funkční terciární aminoskupiny nebyly dosud připraveny.

Podstatou vynálezu jsou homopolymery a kopolymery N-(3-dimethylaminofenyl)methakrylamidů obsahující opakující se jednotky obecného vzorce I,



ve kterém R je atom vodíku nebo skupina CH_3 , s nenasycenými sloučeninami s terminální skupinou $-CY=CH_2$, ve které Y je atom vodíku nebo methylová skupina, zvolenými ze souboru zahrnujícího vinyloaromatické a akrylové monomery, přičemž molární poměr jednotek vzorce I k vestavěnému komonomeru se může měnit od 100 do 0,01. Jako nenasycených sloučenin lze použít například styren, methylmethakrylát, dimethylaminoethylmethakrylát, akrylamid a kyselinu methakrylovou.

Homopolymery a kopolymery podle vynálezu lze připravit tím způsobem, že se na monomer obecného vzorce II,



ve kterém R má výše uvedený význam, nebo na jeho směs s výše zmíněnými nenasycenými sloučeninami obsahujícími terminální skupinu $-CY=CH_2$, ve které Y je atom vodíku nebo skupina CH_3 , působí iniciátorem radikálové polymerace při teplotě vzniku iniciačních center, přičemž molární poměr monomeru vzorce II ke komonomeru se může měnit v rozsahu 0,01 až 100.

Homopolymerace a kopolymerace může být iniciována všemi běžnými iniciátory nebo iniciačními soustavami, používanými při radikálové polymeraci známých monomerů s olefinickými $C=C$ vazbami v molekule. Molární poměr N-(3-dimethylaminofenyl)methakrylamidu ke komonomeru se může měnit od 100 do 0,01. Homogenizace reakční směsi se dosáhne přidávkou rozpouštědla, například benzenu, acetonu nebo dioxanu. Podle charakteru použitého iniciátoru se volí taková teplota polymerace, aby aktivní polymerační centra vznikala dostatečnou rychlostí.

Způsob výroby homopolymerů a kopolymerů N-(3-dimethylaminofenyl)methakrylamidů je objasněn na následujících příkladech.

Příklad 1

Roztok 0,5 g N-(3-dimethylaminofenyl)methakrylamidu s teplotou tání 104 až 105 °C a 0,003 g 2,2'-azo-bis-(isobutyronitrilu) v 5 cm³ dioxanu se ve skleněné ampuli zbaví vzduchu střídací vakuační a proplachováním dusíkem, ampule se zataví a ponechá 22 hodin v termostatu při 50 °C. Z reakční směsi se potom pětinašobným množstvím hexanu vyextrahuje kopolymer (0,21 g, tj. 42 % konverze), který se přesráží hexanem z chloroformového roztoku. Limitní viskozitní číslo homopolymeru stanovení při 20 °C v dimethylformamidu má hodnotu 25,6 cm³ g⁻¹.

Příklad 2

Stejným způsobem jako v příkladu 1 se polymeruje ná sada obsahující 0,5 g N-(3-dimethylamino-6-methylfenyl)methakrylamidu s teplotou tání 103 až 104 °C a 0,003 g 2,2'-azo-bis-(isobutyronitrilu) v 5 cm³ benzenu při 50 °C po dobu 22 hodin. Pětinásobným množstvím hexanu se potom vysráží 0,29 g (58 % konverze) homopolymeru. Ten se rozpustí v chloroformu a přesráží hexanem. Limitní viskozitní číslo získaného poly[N-(3-dimethylamino-6-methylfenyl)methakrylamidu] v dimethylformamidu při 20 °C odpovídá 25,8 cm³ g⁻¹.

Příklad 3

Stejným způsobem jako v příkladu 1 se polymeruje roztok 0,5 g N-(3-dimethylamino-6-methylfenyl)methakrylamidu, 1,0 g styrenu a 0,01 g 2,2'-azo-bis-(isobutyronitrilu) v 5 cm³ acetonu po dobu 24 hodin při 50 °C. Reakční směs se potom nalije za míchání do šestinásobného množství ethanolu. Získá se 0,15 g (10 % konverze) statistického kopolymeru, který se přesráží ethanolom z chloroformového roztoku. Podle stanoveného obsahu dusíku (3,17 %) je v kopolymeru vestavěno 23,12 % hmot. (13,29 % molárních) N-(3-dimethylamino-6-methylfenyl)methakrylamidu. Limitní viskozitní číslo kopolymeru v dimethylformamidu při 20 °C odpovídá 18,0 cm³ g⁻¹.

Příklad 4

Stejným způsobem jako v příkladu 1 se polymeruje ná sada obsahující 0,5 g N-(3-dimethylamino-6-methylfenyl)methakrylamidu, 0,5 g methylmethakrylátu, 0,01 g 2,2'-azo-bis-(isobutyronitrilu) a 5 cm³ acetonu při 50 °C. Po 24 hodinách se šestinásobným množstvím ethanolu vysráží 0,74 g (74 % konverze) statistického kopolymeru. Ten se přesráží ethanolom z chloroformového roztoku. Obsahuje 4,98 % dusíku, což odpovídá 36,12 % hmot. (21,85 % molárních) N-(3-dimethylamino-6-methylfenyl)methakrylamidu v kopolymeru. Limitní viskozitní číslo získaného kopolymeru má hodnotu 45,5 cm³ g⁻¹ (v dimethylformamidu při 20 °C).

Příklad 5

Stejným způsobem jako v příkladu 1 se polymeruje roztok 0,5 g N-(3-dimethylamino-6-methylfenyl)methakrylamidu, 0,5 g dimethylaminoethylmethakrylátu a 0,01 g 2,2'-azo-bis-(isobutyronitrilu) v 5 cm³ acetonu po dobu 25 hodin při 50 °C. Reakční směs se potom zahustí na vakuové odparce a pětinásobným množstvím hexanu se vysráží statistický kopolymer (0,47 g, tj. 47 % konverze), který se přesráží hexanem z chloroformového roztoku. Podle nalezeného množství uhlíku (63,51 %) obsahuje 22,96 % hmot. (17,67 % molárních) N-(3-dimethylamino-6-methylfenyl)methakrylamidu. Limitní viskozitní číslo kopolymeru v dimethylformamidu při 20 °C odpovídá 24,5 cm³ g⁻¹.

Příklad 6

Stejným způsobem jako v příkladu 1 se polymeruje ná sada obsahující 0,68 g N-(3-dimethylamino-6-methylfenyl)methakrylamidu, 0,71 g akrylamidu, 0,01 g 2,2'-azo-bis-(isobutyronitrilu) a 6 cm³ acetonu při 50 °C. Během 24 hodin se vylučuje bílý práškový produkt. Získá se 1,03 g (74,1 % konverze) statistického kopolymeru, který se extrahuje ethanolom. Stanovený obsah dusíku (15,66 %) odpovídá 30,95 % hmot. (13,49 % molárních) N-(3-dimethylamino-6-methylfenyl)methakrylamidu v kopolymeru. Jeho limitní viskozitní číslo v dimethylformamidu při 20 °C má hodnotu 17,2 cm³ g⁻¹.

Příklad 7

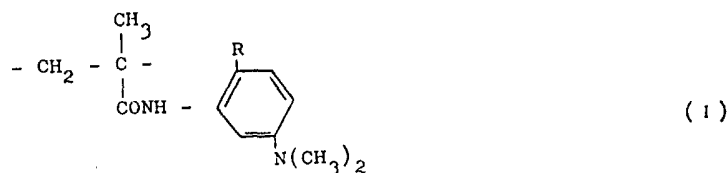
Stejným způsobem jako v příkladu 1 se polymeruje směs sestávající z 0,68 g N-(3-dimethylamino-6-methylfenyl)methakrylamidu, 0,86 g kyseliny methakrylové, 0,01 g 2,2'-azo-bis-(isobutyronitrilu) a 6 cm³ acetonu po dobu 24 hodin při 50 °C. Vzniklý bílý práškový produkt (1,33 g, tj. 86,4 % konverze) se rozpustí v ethanolu a hexanem se vysráží statistický kopolymer. Obsahuje 4,86 % dusíku, což odpovídá 35,45 % hmot. (18,79 % molárních) N-(3-dimethylamino-6-methylfenyl)methakrylamidu vestavěného v kopolymeru. Jeho redukovaná viskozita měřená při 20 °C v dimethylformamidu se

zvyšuje se zředěním roztoku. Při koncentraci kopolymeru $5 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$ má hodnotu $149,0 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Připravené homopolymery a kopolymery N-(3-dimethylaminofenyl)methakrylamidů obsahují v polymerních řetězcích terciární aminoskupiny, jejichž reakce s vhodnými nízkomolekulárními nebo vysokomolekulárními sloučeninami poskytuje možnost praktického využití. Tyto nové polymerní látky se mohou například použít jako složky iniciačních soustav „peroxid - terciární amin“ při vytvrzování kompozic s olefinicky nenasycenými polymerizovatelnými sloučeninami při teplotě místnosti. Reakcí peroxidů nebo halogenových sloučenin s vázanými terciárními aminoskupinami lze dosáhnout sítěvání polymerních molekul, a tím i modifikaci vlastností výchozích polymerů. Princip zmíněného sítěvání je objasněn v publikacích: V. Hynková, J. Lokaj, F. Hrabák: Makromol. Chemie **161**, 285 (1972); M. Bezděk, V. Hynková, K. Bouchal, F. Hrabák: Europ. Polymer J. **8**, 1333 (1972).

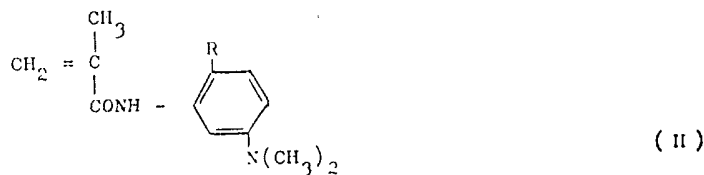
P Ř E D M Ě T V Ý N Ā L E Z U

1. Homopolymery a kopolymery N-(3-dimethylaminofenyl)methakrylamidů, obsahující opakující se jednotky obecného vzorce I,



ve kterém R je atom vodíku nebo methylová skupina s nenasycenými sloučeninami s terminální skupinou $-\text{CY}=\text{CH}_2$, kde Y znamená vodík nebo methylovou skupinu, zvolenými ze souboru zahrnujícího vinylaromatické a akrylové monomery, přičemž molární poměr jednotek vzorce I k vestavěnému komonomeru se může měnit od 100 do 0,01.

2. Způsob výroby homopolymerů a kopolymerů podle bodu 1, obsahujících opakující se jednotky obecného vzorce I, kde R má význam uvedený v bodu 1, vyznačující se tím, že se na monomer obecného vzorce II,



kde R má shora uvedený význam, nebo na jeho směs s nenasycenými sloučeninami obsahujícími terminální skupinu $-\text{CY}=\text{CH}_2$, ve které Y je atom vodíku nebo skupina CH_3 , zvolenými ze souboru zahrnujícího vinylaromatické a akrylové monomery, působí iniciátorem radikálové polymerace při teplotě rozkladu iniciátoru na iniciační polymerační centra, přičemž molární poměr monomeru vzorce II ke komonomeru se může měnit v rozsahu 0,01 až 100.