



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

257380

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 24 11 86

(21) (PV 8574-86.N)

(40) Zverejnené 17 09 87

(45) Vydané 15 12 88

(51) Int. Cl.⁴
C 08 F 210/02
C 08 F 218/08
C 08 F 8/30

(75)

Autor vynálezu

MAŇÁSEK ZDENĚK ing. CSc., PAJCHORTOVÁ ALŽBETA ing.,
VAŠŠOVÁ GABRIELA ing., VAŠŠ FRANTIŠEK RNDr., BRATISLAVA

(54) Etylén-vinylacetátový kopolymér obsahujúci 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]-hexadecyl skupiny

1

Vynález sa týka etylén-vinylacetátového kopolyméru obsahujúceho 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecyl skupiny.

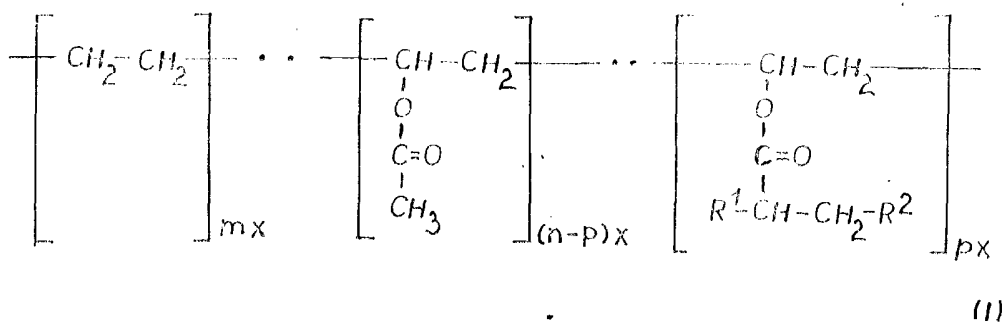
Stéricky tienené amíny sa v súčasnosti považujú za najúčinnnejšie svetelné stabilizátory polymérov [F. Gugumus, Kunststoffe 1984, 74 (10), 620, F. E. Karrer, Makromol. Chem., 181, 595 (1980)]. Sú to rôzne deriváty 2,2,6,6-tetrametyl- alebo 1,2,2,6,6-pentametylpiperidínu, 2,2,6,6-tetraalkylpiperazínu, 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadekánu, 2,2,5,5-tetraalkylpyrolidínu.

Stéricky tienené amíny inhibujú s vysokou účinnosťou degradačné reakcie polymérov, ktoré prebiehajú pri interakcii s kys-

2

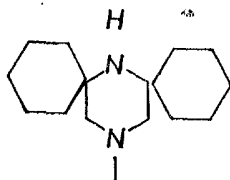
líkom a slnečným žiarením. Nevýhodou nízkomolekulových derivátov stéricky tienených amínov je ich prchavosť a extrahovateľnosť z úžitkových polymérov. Prípravou kopolyméru podľa predmetu vynálezu sa eliminujú straty stabilizátora prchavosťou a znižuje sa jeho extrahovateľnosť najmä v polyolefínoch. Zlúčenina na báze chemicky modifikovaného etylén-vinylacetátového kopolyméru, ktorá je predmetom vynálezu, nebola doteraz popísaná v odbornej literatúre.

Podstatou vynálezu je etylén-vinylacetátový kopolymér obsahujúci 7,15-diazadispiro[5,1,5,3]hexadecyl skupiny vzorca I



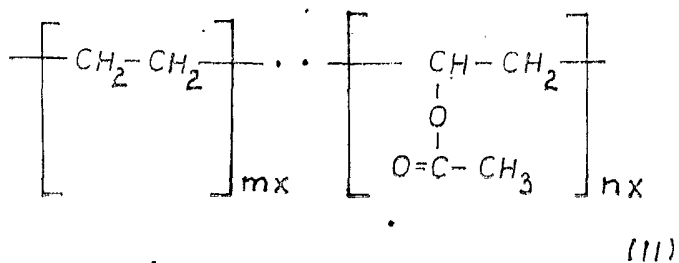
kde

R^1 je H alebo $-\text{CH}_3$, R^2 je



$m = 4$ až 60 , $n = 2$ až 4 , $p = 1$ až 3 a x má hodnotu v rozmedzí od 40 do 2 . Podstatou vynálezu je ďalej spôsob prí-

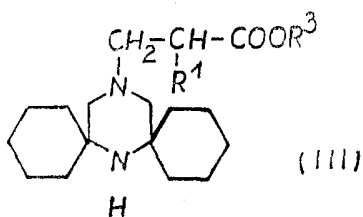
pravy kopolyméru vzorca I, vyznačujúceho sa tým, že sa na etylén-vinylacetátový kopolymér vzorca II



kde

$m = 4$ až 60 , $n = 2$ až 4 a x má hod-

notu v rozmedzí od 40 do 2 pôsobí alkyles-terom kyseliny 3-[15-[7,15-diazadispéro(5,1-5,3)hexadecyl]]propánovej vzorca III



kde

R^1 je vodík alebo metylová skupina a R^2 je metylová alebo etylová skupina, v suchoch toluéne alebo xyléne pri teplote spätného toku v atmosfére dusíka za katalýzy amidu lítneho alebo zmesi amidu lítneho a amidu sodného.

Príklad 1

15 g granulovaného etylén-vinylacetátového kopolyméru (II) ($M_n = 17\,800$), obsahujúceho 23,5 % hmot. (0,041 mólu) vinylacetátu sa po vysušení za použitia vákuu 0,1–0,3 kPa (pri teplote 50 °C po dobu 4 h) rozpustí v 120 ml xylénu (zmes xylénov po destilácii za prítomnosti sodíka). Po rozpustení pri teplote 100 °C za miešania a prietoku sušeného dusíka sa pridá 0,6 g (0,026 mólu) amidu lítneho suspendovaného v práškovitej forme v 10 ml sušeného xylénu. V časovom intervale 40 min. sa potom za miešania pridá 12,5 g (0,039 mólu) metylesteru kyseliny 2-metyl-3-[15-[7,15-diazadispíro(5,1,5,3)hexadecyl]]propánovej (III).

Teplota sa zvýši na 125 °C a po 20 min. sa pridá 2,5 g (0,008 mólu) metylesteru III a v inertnej atmosfére pokračuje polymér-analogickou reakciou za miešania po dobu 110 min. pri teplote spätného toku. Roztok sa ochladí a postupne sa za miešania pridáva do 500 ml 90 %-ného vodného etanolu. Vyzrážaný kopolymér sa filtráciou separuje a potom extrahuje v 200 ml 90 %-ného vodného etanolu po dobu 10 h. Po izolácii sa nažltlý produkt suší na vzduchu pri teplote 20 až 25 °C a potom sa práškovitej forme vysuší vo vákuovej sušiarňi pri 45 °C za tlaku 0,2–0,4 kPa. Vysušený produkt s číselným priemerom molekulovej hmotnosti 19 200 (stanovenie M_n metódou VPO), obsahuje 4,2 % hmot. dusíka.

Príklad 2

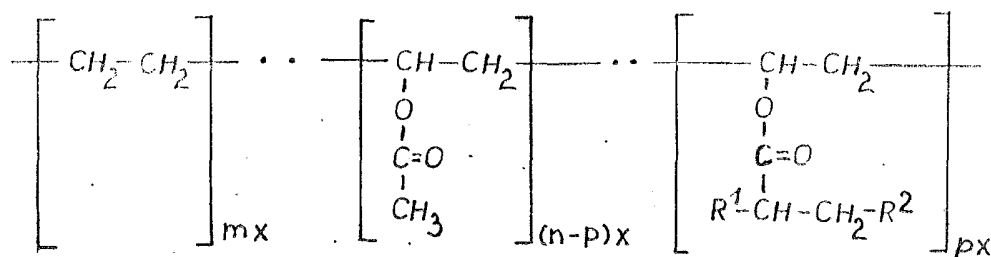
Použije sa analogický postup ako v príklade 1 s tým rozdielom, že sa na polymér-analogickú reakciu použije 15 g etylénvinylacetátového kopolyméru ($M_n = 27\,400$) o obsahu vinylacetátovej zložky 18 % hmot. (0,031 mólu), 12,9 g (0,04 mólu) etylesteru kyseliny 3-[15-[7,15-diazadispíro(5,1,5,3)hexadecyl]]propánovej a ako katalyzátor sa použije zmesný systém 0,4 g (0,0174 mólu) amidu lítneho a 0,3 g (0,0065 mólu) amidu sodného, pričom tieto zložky sú suspendované v práškovitej forme v 15 ml absolútneho o-xylénu. Po izolácii sa získa nažltlý produkt s obsahom dusíka 3,92 % hmot. a M_n 29 500.

Príklad 3

100 hmotnostných dielov nestabilizovaného práškovitého polypropylénu sa zmieša s 0,1 hmot. dielmi 2,6-di-terc.butyl-4-metyl-fenolu, 0,5 hmot. dielmi kopolyméru pripraveného podľa príkladu 1 a 0,15 hmot. dielmi stearanu vápenatého a zmes sa homogenizuje v tavenine v miešacej komore plastografu Brabender v dusíkovej atmosfére pri teplote 190 °C po dobu 5 min. Zo získanej zmesi sa vylisuje fólia o hrúbke 0,15 milimetrov pri tlaku 5 MPa a teplote 220 stupňov Celsia. Vzorky pripravené z tejto fólie sa potom ožarujú ortuťovou výbojkou o výkone 125 W vo vzdialenosti 7 cm od zdroja. Degradácia vzorky sa sleduje vývojom karbonylového pásu v infračervených spektrách. Doba dosiahnutia karbonylového indexu 0,2 pri týchto podmienkach u polypropylénovej fólie neobsahujúcej svetelný stabilizátor sa dosahuje za 140 hodín, zatiaľ čo u stabilizovanej fólie sa dosiahne táto hodnota za 1 660 hodín.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Etylén-vinylacetátový kopolymér obsahujúci 7,15-diazadispíro[5,1,5,3]hexadecyl skupiny vzorca I

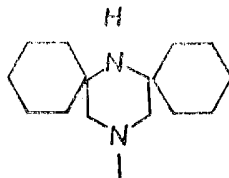


(I)

kde

R^1 je vodík alebo metylová skupina

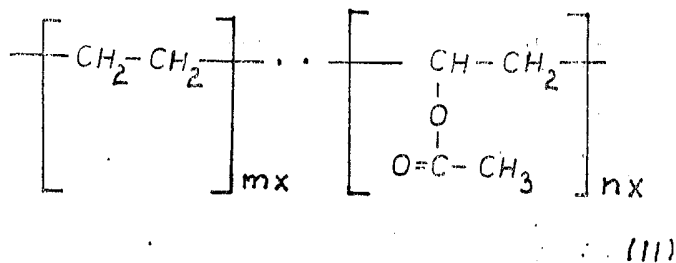
R^2 je



$m = 4$ až 60 , $n = 2$ až 4 , $p = 1$ až 3 a x má hodnotu v rozmedzí od 40 do 2 .

2. Spôsob prípravy zlúčeniny I podľa bo-

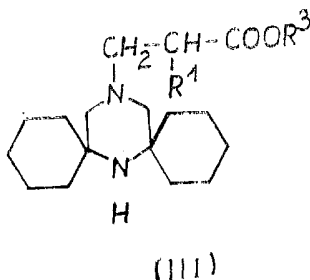
du 1, vyznačujúci sa tým, že sa na etylén-vinylacetátový kopolymér vzorca II



kde

$m = 4$ až 60 , $n = 2$ až 4 , x má hodnotu

v rozmedzí od 40 do 2 , pôsobí alkylesterom kyseliny 3-[15-[7,15-diazadispiro(5,1,5,3)hexadecyl]]propánovej vzorca III



kde

R^1 je vodík alebo metylová skupina a R^3 je metylová alebo etylová skupina, v su-

chom toluéne alebo xyléne pri teplote spätného toku a v atmosfére dusíka za katalýzy amidu lítneho alebo zmesi amidu lítneho a amidu sodného.