



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

256205

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 08 G 69/26
C 09 K 15/08

(22) Přihlášeno 29 09 86

(21) PV 6977-86.Z

(40) Zveřejněno 13 08 87

(45) Vydáno 15 12 88

(75)

Autor vynálezu

TOCHÁČEK JIŘÍ RNDr., SEDLÁŘ JIŘÍ ing. CSc., PÁC JIŘÍ ing. CSc., BRNO

(54) **Polyamidy 2-/3-(3,5-dialkyl-4-hydroxy fenyl) propanamido/ alkylen dikarboxylových kyselin s alkylen diaminy a způsob jejich výroby**

Polyamidy 2-/3(3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl propanamido/ alkylen dikarboxylových kyselin připravené reakcí fenolů obecného vzorce
 $(3-R_1, 4-OH, 5-R_2O) - (CH_2)_2 - COX,$

kde R_1, R_2 je alkyl s 1 až 24 uhlíkovými atomy s dialkylestery kyselin obecného vzorce

$R_3-O-CO-CH(NH_2) - (CH_2)_{0-12} - C-OOR_4,$

kde R_3, R_4 je alkyl s 1 až 24 uhlíkovými atomy, a kondenzací s diaminy jsou nevyvíratelné stabilizátory pro polyolefiny.

Vynález se týká polyamidů kyselin 2-/3 (3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl) propanamido/alkylen dikarboxylových s alkylen diaminy.

Za účelem dlouhodobého uchování užitečných vlastností polymerů je nezbytná přítomnost účinného stabilizátoru. Mezi požadavky, které jsou na vlastnosti stabilizátoru kladeny se mimo vysoké stabilizační účinnosti řadí i vysoká rozpustnost v polymeru, schopnost migrace, nízká těkavost a extrahovatelnost, nízká toxicita, tepelná stabilita při zpracování a v rozmezí teplot aplikace, ekonomická cena, vhodná aplikační forma a také snaha, aby stabilizátor byl bezbarvý. Dobrý stabilizátor by měl splňovat maximum z těchto vlastností.

Většina z dosud používaných fenolických antioxidantů jsou však látky relativně těkavé s poměrně nízkou odolností vůči vypírání z polymerní matrice, zejména organickými rozpouštědly a roztoky detergentů. Za účelem potlačení úniku stabilizátoru fyzikální cestou byla proto snaha připravit stabilizátory se sníženou pohyblivostí a s nízkou rozpustností jak ve vodě tak v organických rozpouštědlech.

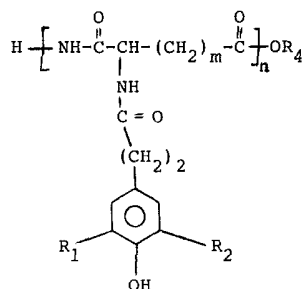
Jednou z možností vedoucích k dosažení požadovaných vlastností je příprava stabilizátoru s poly- nebo oligomerním řetězcem v molekule.

Takovýchto stabilizátorů s fenolickou stabilizační funkcí je znám již větší počet typů. Fenolické antioxidanty jejichž boční řetězce jsou kondenzáty 1,3-di-chlortriazinu a alifatických diaminů jsou popsány např. DE 2 636 130, DE 3 010 749, JA 5 879 033.

Antioxidanty s bočními řetězci tvořenými produkty homopolymerace akrylových, vinylových nebo epoxyskupin v molekule jsou známy z DE 2 835 937, DE 2 829 237, DE 2 143 362, JA 5 984 949. Řetězec stabilizátoru může mít dále povahu polyesteru jako je popsán v EP 31 424, polyamidu jako EP 22 501, EP 128 861 nebo polyesteru kombinovaného s polyamidem např. podle US 4 439 565. Poslední dva z uvedených typů jsou však známy pouze pro stabilizátory typu HALS. Fenolické stabilizátory s polyamidovým skeletem molekuly dosud známy nebyly.

Tuto mezeru vyplňují polymerní stabilizátory fenolického typu se sníženou těkavostí a vypírateností podle toho vynálezu.

Předmětem vynálezu jsou polyamidy kyselin 2-/3-(3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl)propanamido/alkylen dikarboxylových s alkylen diaminy obecného vzorce I:



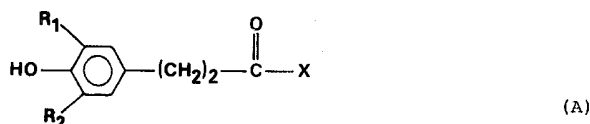
kde R_1 , R_2 a R_4 = alkyl s 1 až 24 uhlíkovými atomy

Z = alkylen nebo isoalkylen s 1 až 24 uhlíkovými atomy

m = 0 až 12

n = 1 až 50

Dále je předmětem vynálezu způsob výroby polyamidů obecného vzorce I, při kterém se halogenid kyseliny obecného vzorce A



kde R_1 , R_2 mají shora uvedený význam, X je halogen, nechá reagovat s dialkylesterem kyseliny obecného vzorce B



kde R_3 , R_4 jsou alkyly s 1 až 24 uhlíkovými atomy, $m = 0$ až 12, který je buď v přibližném dvojnásobném molárním přebytku vůči halogenidu nebo je až z poloviny nahrazen bezvodým pyridinem a vzniklý produkt se nechá reagovat s alifatickým diaminem obecného vzorce C



kde Z = alkylen nebo isoalkylen s 1 až 24 uhlíkovými atomy v přibližném molárním poměru 1:1.

Polyamidy kyselin 2-/3-(3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl)propanamido/alkylen dikarboxylových s alkylendiaminy jsou stabilizátory s funkční skupinou stericky bráněného fenolu. Vytvořením polyamidového řetězce v molekule bylo dosaženo silného snížení těkavosti stabilizátoru a to při nejvyšších aplikačních teplotách. Polyamidový řetězec dále svou přítomností způsobuje, že stabilizátor je zcela nerozpustný ve vodě a minimálně rozpustný v hexanu a ostatních nepolárních rozpouštědlech. Stabilizátory obecného vzorce I jsou rozpustné v chloroformu. Mají většinou neostrý bod tání, který je závislý především na molekulové hmotnosti.

Pro své vlastnosti jsou použitelné zejména v podmínkách, kde je vyžadována dlouhodobá stabilita polymeru vystaveného působení extrakčních médií, jako je vodný roztok saponátů, nepolární uhlovodíky nebo vodný roztok organických kyselin. Zejména dvěma posledním z uvedených vlivů odolávají tyto sloučeniny velmi dobře, neboť vůči hydrolytickému působení kyselin jsou amidy velmi resistantní.

První krok syntézy polyamidových stabilizátorů spočívá v přípravě bifunkční polymerizovatelné molekuly. Jako základní prvek zde byl použit ester dikarboxylové alifatické amino kyseliny. Využitím přítomné aminoskupiny byla na něj připojena fenolická funkce, která je nositelem vlastního stabilizačního účinku stabilizátoru. Reakce sloučenin A a B je obecně známa, jedná se o reakci chloridu kyseliny s aminem. Je prováděna v bezvodém rozpouštědle, např. etheru nebo dioxanu, pouhým smísením roztoků obou komponent při laboratorní teplotě.

Důležitý je však molární poměr látek A a B. Chlorovodík vznikající při reakci reaguje s přítomným aminem za tvorby hydrochloridu, čímž polovinu jeho množství činí nevhodnou pro reakci s chloridem. Z toho důvodu je nezbytné buď přidávat amin ve dvojnásobném molárním množství než vyžaduje stechiometrie nebo přidat odpovídající množství bezvodého pyridinu, který na sebe váže chlorovodík přednostně. Kondenzaci meziprojektu vzniklého reakcí látek A a B s alifatickým diaminem obecného vzorce C lze provést dvěma způsoby. Buď reakcí v tavenině nebo v rozpouštědle. Reakce probíhá v tavenině při teplotách 50 až 300 °C za stálého míchání pod ochrannou atmosférou dusíku po dobu 0,1 až 10 hodin.

Vzniklý polyamid je rozpuštěn v chloroformu a vysrážen hexanem. Reakci lze vést i ve výševroucím rozpouštědle např. bezvodovém xylenu, při teplotě varu rozpouštědla pod zpětným chladičem, kde se polyamid vysráží v podobě vloček. Oddělená pevná fáze je pak opět rozpuštěna v chloroformu a srážena hexanem. Reakce v tavenině je vhodná pro nižší hodnoty η , reakce v rozpouštědle vede k hodnotám vyšším. Reakce v tavenině je vhodná pro dosažení relativně nízkomolekulárních produktů, tj. hodnoty η se u produktů pohybují v rozmezí od 3 do 15.

Reakce ve vysokovroucím rozpouštědle je výhodnější zejména pro dosažení vyšší molekulové hmotnosti, zde se η pohybuje do 15 do 50. Volbou podmínek je proto určena povaha a účinnost stabilizátoru. Se vzrůstající délkou polyamidového řetězce se zvyšuje jeho odolnost vůči extrakci, afinita k polymeru, ale zároveň silně klesá schopnost migrace v rámci polymerní matrice. Maximálně potlačená migrace má za následek snížení stabilizační účinnosti. V praxi je proto nutné nalézt kompromis mezi mírou těchto vlastností. To znamená, že délku polyamidového řetězce je nutno volit podle účelu a podmínek předpokládané aplikace polymeru, který má být tímto druhem antioxidantu stabilizován. Vynález osvětlí následující příklady. Procenta v příkladech uváděná jsou hmotnostní.

P ř í k l a d 1

50 g chloridu kyseliny 3-(3,5-ditbutyl-4-hydroxyfenyl)propionové (A-1) rozpuštěného v 200 ml bezvodého etheru bylo po kapkách přidáváno k 28 g dimetylesteru kyseliny asparagové (B-1) a 16 ml pyridinu, rozpuštěného rovněž v 200 ml bezvodého etheru. Po smísení byla reakční směs ponechána hodinu v klidu a potom 3x promyta 100 ml 1% roztoku kyseliny chlorovodíkové. Po odpaření etheru byla pevná fáze krystalována ze směsi toluen - hexan.

50 g takto připraveného dimetylesteru kyseliny 2-/3-(3,5-dibutyl-4-hydroxyfenyl)propanamido/ jantarové bylo zahříváno 35 minut se 14 g hexametylendiaminu (C-1) v tavenině za stálého míchání pod ochrannou atmosférou dusíku při teplotě 150 °C. Po skončení zahřívání byla tavenina rozpuštěna v chloroformu a produkt vysrážen hexanem.

Připravený polyamid kyseliny 2-/3-(3,5-dibutyl-4-hydroxyfenyl)propanamido/ jantarové a hexametylendiaminu (Ia) měl teplotu tání 112 až 115 °C, charakteristické absorpční pásy v IR spektru: fenolický -OH 3 630 cm^{-1} , -CONH- 1 655, 1 670 cm^{-1} , metodou VPO (vapor pressure osmometry) naměřená hodnota molekulové hmotnosti byla 1 895, což odpovídá $n = 4$ (tetramer).

P ř í k l a d 2

50 g dimetylesteru kyseliny 2-/3-(3-tbutyl-5-dodecyl-4-hydroxyfenyl)propanamido/dekametylen dikarboxylové připraveného stejným způsobem jako v příkladě 1 bylo rozpuštěno s 82 g hexametylendiaminu v bezvodém xylenu. Reakční směs refluxována 20 min. Po skončení byla na fritě odsáta vyloučená pevná fáze a rozpuštěna v chloroformu. Produkt - polyamid kyseliny 2-/3-(3-tbutyl-5-dodecyl-4-hydroxyfenyl)propanamido/dekametylen dikarboxylové a hexametylendiaminu (Ib) byl z roztoku srážen hexanem. Měl teplotu tání 105 až 109 °C, charakteristické absorpční pásy v IR spektru fenolický OH 3 630 cm^{-1} , -CONH- 1 655 cm^{-1} 1 670 cm^{-1} . Viskosimetrickou metodou naměřená hodnota molekulová hmotnosti byla 28 800 což odpovídá cca $n = 41$.

P ř í k l a d 3

Postupem uvedeným v příkladě 1 byl připraven polyamid kyseliny 2-/3-(3-metyl-5-tbutyl-4-hydroxyfenyl)propanamido/ jantarové a hexametylendiaminu (Ic). Jako výchozí látka byl použit chlorid kyseliny 3-(3-metyl-5-tbutyl-4-hydroxyfenyl) propionové namísto (A-1), ostatní složky zůstaly stejné jako v příkladě 1. Takto získaný polyamid byl přidán v koncentraci 0,1 nebo 0,2 % k práškovitému nestabilizovanému polypropylenu, isotaktickému homopolymeru o indexu toku 4. Zde směsí připravené fólie 0,5 mm měla hodnoty indukčních period IP při 130 °C a relativní snížení obsahu stabilizátoru po extrakci heptanem při 25 °C uvedené v tab I. Pro srovnání jsou zde uvedeny i příslušné hodnoty veličin naměřené pro komerční stabilizátor IRGANOX 1 010 - pentaerythryl ester kyseliny 3-(3,5-ditbutyl-4-hydroxyfenyl) propionové (II).

P ř í k l a d 4

Postupem uvedeným v příkladě 1 byl připraven polyamid kyseliny 2-/3-(3-metyl-5-t-butyl-4-hydroxyfenyl)propanamido/ dodekametylendikarboxylové a nonametylendiaminu (Id). Jako výchozí látky bylo použito chloridu kyseliny 3-(3-metyl-5-tbutyl-4-hydroxyfenyl) propionové namísto (A1), nonametylen diaminu namísto (C1) a dietylésteru kyseliny 2-amino-dodekametylen-dikarboxylové namísto (B1). Produkt (Id) byl hodnocen stejným způsobem jako v příkladě 3.

P ř í k l a d 5

Postupem uvedeným v příkladě 1 byl připraven polyamid kyseliny 2-/3-(3,5-ditbutyl-4-hydroxyfenyl)propanamido/ glutarové a nonametylendiaminu (Ie). Jako výchozí látky bylo použito dimetylésteru kyseliny glutamové namísto (B1) a nonametyldiaminu namísto (C1). Produkt (Ie) byl hodnocen stejným způsobem jako v příkladě 3.

P ř í k l a d 6

Postupem uvedeným v příkladě 1 byl připraven polyamid kyseliny 2-/3-(3,5-ditbutyl-4-hydroxyfenyl)propanamido/ glutarové a hexametylendiaminu (If). Jako výchozích látek bylo použito dimetylésteru kyseliny glutamové namísto (B1), ostatní složky byly stejné jako v příkladě 1. Produkt (If) byl hodnocen stejným způsobem jako v příkladě 3.

P ř í k l a d 7

Postupem uvedeným v příkladě 1 byl připraven polyamid kyseliny 2-/3-(3-metyl-5-tbutyl-4-hydroxyfenyl)propanamido/ jantarové s tetrametylen diaminem (Ig). Jako výchozích látek bylo použito chloridu kyseliny 3-(3-metyl-5-tbutyl-4-hydroxyfenyl) propionové namísto (A1) a tetrametylendiaminu namísto (C1). Produkt Ig byl hodnocen stejným způsobem jako v příkladě 3.

Z hodnot v tab. 1 vyplývá, že i když jsou hodnoty IP 130 °C v polypropylenu u polyamidů popsaného typu nižší než u komerčního IRGANOXU 1 010 (II), odolnost těchto sloučenin vůči extrakci heptanem je v některých případech až 40x vyšší. Vysoká odolnost vůči extrakci tak činí z polyamidů obecné struktury (I) velmi účinné stabilizátory pro polyolefiny, zvláště vhodné pro aplikace, kde polymer přichází dlouhodobě do styku s kapalinou.

T a b u l k a I

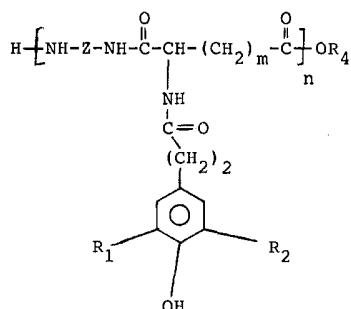
Sloučenina	Koncentrace %	Odolnost stabilizátorů proti vypírání		
		IP 130 °C /dny/	Zbytkové množství stabilizátoru po 12 dnech extrakce heptanem 25 °C /%/	Zbytková stabilita po extrakci IP 130 °C /dny/
Ia	0,1	60	91	55
	0,2	116	93	105
Ib	0,1	75	90	70
	0,2	131	94	120
Ic	0,1	70	75	51
	0,2	120	86	107
Id	0,1	56	87	46
	0,2	110	91	98
Ie	0,1	58	89	50
	0,2	105	89	100
If	0,1	69	85	56
	0,2	121	93	115

T a b u l k a pokračování:

Sloučenina	Koncentrace %	Odolnost stabilizátorů proti vypírání		
		IP 130 °C /dny/	Zbytkové množství stabilizátoru po 12 dnech extrakce heptanem 25 °C /%/	Zbytková stabilita po extrakci IP 130 °C /dny/
I _g	0,1	169	92	88
	0,2	210	93	99
II	0,1	169	2	4
	0,2	210	3	4,5

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Polyamidy kyselin 2-/3-(3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl)propanamido/ alkylendikarboxylových s alkylendiaminy obecného vzorce I



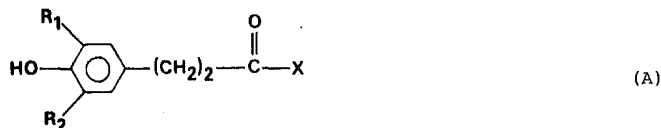
kde R_1 , R_2 a R_4 = alkyl s 1 až 24 uhlíkovými atomy

Z = alkylen, isoalkylen s počtem 1 až 24 uhlíkových atomů

m = 0 až 12

n = 1 až 50

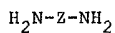
2. Způsob výroby sloučenin obecného vzorce I podle bodu 1, vyznačený tím, že se nechá reagovat halogenid kyseliny vzorce (A)



kde R_1, R_2 mají shora uvedený význam, X je halogen s dialkylesterem kyseliny vzorce (B)



kde R_3 , R_4 jsou alkyly s 1 až 24 uhlíkovými atomy a m = 0 až 12, který je buď v dvojnásobném molárním přebytku vůči halogenidu nebo je až z poloviny nahrazen pyridinem a vzniklý produkt se nechá reagovat s alifatickým diaminem obecného vzorce C



kde Z = alkylen nebo isoalkylen s 1 až 24 uhlíkovými atomy v molárním poměru 1:1 v tavenině nebo rozpouštědle při teplotách 50 až 350 °C.