



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

204882

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 29 05 79
/21/ /PV 3697-79/

(51) Int. Cl.³
C 08 F 20/34
C 08 F 20/18
C 08 F 20/30
C 08 F 20/22

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 15 12 82

(75)

Autor vynálezu

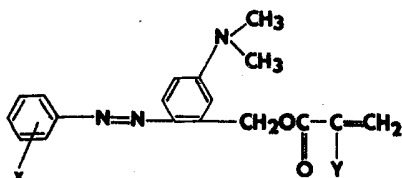
HRABÁK FRANTIŠEK ing. DrSc. a LOKAJ JAN ing. CSc., PRAHA

(54) Homopolymery a kopolymery 2-arylazo-5-dimethylaminobenzylakrylátů a methakrylátů a způsob jejich výroby

1

Vynález se týká homopolymerů 2-arylazo-5-dimethylaminobenzylakrylátů a metakrylátů a způsobu jejich výroby.

Předmětem vynálezu jsou homopolymery 2-arylazo-5-dimethylaminobenzylakrylátů a metakrylátů obecného vzorce I,

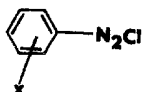


(I),

v němž x je Cl, Br nebo NO₂ a Y je H nebo CH₃ a kopolymery látek obecného vzorce I s jinými etylenicky nenasycenými sloučeninami obsahujícími koncovou skupinu -CZ=CH₂, v níž Z je H, Cl nebo CH₃, a způsob jejich výroby.

Homopolymery látek obecného vzorce I ani jejich kopolymery nebyly dosud připraveny. Způsobem podle vynálezu je lze vyrobit tak, že se na monomer obecného vzorce I nebo na jeho směs s jinými etylenicky nenasycenými sloučeninami obsahujícími v molekule koncovou skupinu -CZ=CH₂, v níž Z má výše uvedený význam, přičemž se molární poměr látky obecného vzorce I k ostatním monomerům může měnit od 0,01 do 50, působí iniciátorem radikálové polymerace při teplotě rozkladu iniciátoru na iniciační polymerační centra.

Jiným způsobem přípravy homopolymerů a kopolymerů látek obecného vzorce I podle vynálezu je kopulace homopolymerů nebo kopolymerů 3-dimetylamino-benzylakrylátu nebo metakrylátu, připravených podle čs. autorského osvědčení č. 192912; s roztokem diazoniové soli obecného vzorce II,



(II),

v němž x má výše uvedený význam.

Při kopolymeraci esterů obecného vzorce I je obecně možné použít jako komonomerů všech dosud známých sloučenin s koncovou skupinou $-CZ=CH_2$, o nichž je známo, že radikálově homopolymerují nebo kopolymerují s jinými olefinicky nenasycenými sloučeninami, zejména s estery kyseliny akrylové nebo metakrylové. Takovými sloučeninami jsou například metylmetakrylát, styren, akrylonitril, butadien, isopren, chloropren, akrylamid, vinylchlorid, vinylidenchlorid, 1,2,2,2-tetrachloretylakrylát. Ve výchozí polymerační směsi se může molární poměr látek obecného vzorce I ke komonomerům měnit v rozmezí od 0,01 až do 50. K dosažení dostatečného zbarvení výsledného kopolymeru obvykle postačuje molární poměr 0,03 až 0,15. Homopolymery i kopolymery látek obecného vzorce I lze připravit běžnými technologickými způsoby polymerace v bloku, roztoku, vodní emulzi nebo suspenzi.

K iniciaci polymerizace monomerů obecného vzorce I lze použít všech běžných iniciátorů nebo iniciačních soustav užívaných při radikálové polymeraci známých monomerů s olefinicky nenasycenými vazbami v molekule. Peroxidické sloučeniny vyvolávají vedle polymerace esterů obecného vzorce I zesíťování vznikajícího polymeru. Princip síťování polymerních molekul s vázanými terciárními aminoskupinami vlivem peroxidů je objasněn v publikaci: V. Hynková, J. Lokaj, F. Hrabák; Makromol. Chemie 161, 285 (1972). K přípravě nezesíťovaných homopolymerů nebo kopolymerů esterů obecného vzorce I je proto vhodnější použít neperoxidických iniciátorů radikálové polymerace, například azosloučenin.

V závislosti na charakteru použitého iniciátoru nebo iniciační soustavy se volí taková teplota polymerace, aby při ní nastával dostatečně rychlý rozpad iniciátoru na volné radikály. Například, při použití běžných iniciačních redox-systémů, je rychlost polymerace dostatečná už v teplotním rozmezí od 0 do 30 °C, zatímco při suspenzní kopolymeraci esterů I iniciované 2,2-azobis(isobutyronitrilem) se polymerační směs zahřívá na teplotu 70 až 75 °C.

Při roztokové polymeraci esterů obecného vzorce I nejsou vhodná halogenovaná rozpouštědla, zejména rozpouštědla s dvěma a více halogeny vázanými na jeden atom uhlíku. Jejich působením na polymery s terciárními aminoskupinami dochází, podobně jako vlivem peroxidů a vzdušného kyslíku, k sešívání polymerních řetězců. Vliv halogenových sloučenin na polymery obsahující terciární aminoskupiny je objasněn v publikaci: M. Bezděk, V. Hynková, K. Bouchal, F. Hrabák; Europ. Polymer J. 8, 1333 (1972). Při kopulaci homopolymerů nebo kopolymerů 3-dimetylamino-benzylakrylátu, respektive metakrylátu s diazoniovou solí obecného vzorce II je třeba použít taková rozpouštědla obou reakčních složek, která jsou vzájemně mísitelná, například vodný nebo vodně alkoholický roztok diazoniové soli a dimetylformamidový nebo dioxanový roztok polymeru.

Způsoby přípravy výše popsaných homopolymerů a kopolymerů jsou objasněny v následujících příkladech:

P ř í k l a d 1

Skleněná ampule s roztokem 1 g 2-(2-chlorfenyl)azo-5-dimetylamino-benzylmetakrylátu a 0,005 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu) v 10 cm³ benzenu se střídavou evakuací a proplachováním dusíkem zbaví vzduchu, ampule se zataví a ponechá 24 hodin v termostatu při teplotě 70 °C. Šestinásobným množstvím etanolu se potom z roztoku vysráží cihlově červený homopolymer (0,49 g, tj. 49 % konverze), který po přesrážení etanolem z chloroformového roztoku obsahuje 63,22 % C, 5,86 % H a 11,53 % N (teoretické složení výchozího monomeru odpovídá 63,77 % C, 5,63 % H a 11,74 % N). Limitní viskozitní číslo zpolymerovaného azobarviva stanovené při 20 °C v benzenu má hodnotu 5,7 cm³/g.

P ř í k l a d 2

Roztok 0,5 g 2-(2-chlorfenyl)azo-5-dimetylamino-benzylmetakrylátu, 0,5 g styrenu a 0,005 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu) v 10 cm³ benzenu se zbaví vzdušného kyslíku jako v příkladu 1 a polymeruje 24 hodin v zatavené ampuli při 70 °C. Viskózní roztok se potom vlije do šestinásobného množství etanolu a vyloučený (0,189 g, 18,9 % konverze) oranžový polymer se přesráží etanolem z chloroformového roztoku. Podle nalezeného složení 75,14 % C, 6,70 % H a 6,85 % N obsahuje získaný kopolymer 58,35 % azobarviva a 41,65 % styren (vypočteno ze stanoveného obsahu N). Jeho limitní viskozitní číslo při 20 °C v benzenu odpovídá 6,6 cm³/g.

P ř í k l a d 3

Stejným způsobem jako v příkladu 1 se polymeruje roztok 0,5 g 2-(2-chlorfenyl)azo-5-dimetylamino-benzylmetakrylátu, 0,5 g metylmetakrylátu a 0,005 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu) v 10 cm³ benzenu. Připravený červený polymer (0,69 g, 69 % konverze) se dvakrát přesráží hexanem z roztoku chloroformu. Nalezený obsah 6,03 % N odpovídá 51,4 % azoesteru v kopolymeru. Limitní viskozitní číslo kopolymeru v roztoku benzenu při 20 °C je 12,5 cm³/g.

P ř í k l a d 4

Polymerační ná sada obsahující 1 g akrylonitrilu, 0,05 g 2-(2-chlorfenyl)azo-5-dimetylamino-benzylmetakrylátu a 0,005 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu) se ve skleněné ampuli zbaví vzdušného kyslíku a polymeruje 24 hodin při teplotě 70 °C jako v příkladu 1. Vznikne světle hnědý drobný bloček, který se přesráží etanolem z roztoku dimetylformamidu. Nalezený obsah dusíku činí 24,67 %, což odpovídá 11,8 % azobarviva v získaném kopolymeru. Limitní viskozitní číslo v roztoku dimetylformamidu při 20 °C je 79,5 cm³/g.

P ř í k l a d 5

Stejným způsobem jako v příkladu 4 se zpolymeruje směs 1 g styrenu, 0,05 g 2-(2-chlorfenyl)azo-5-dimetylamino-benzylmetakrylátu a 0,005 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu). Vzniklý viskózní bloček se přesráží etanolem z chloroformového roztoku. Přesrážený oranžový polymer (60 % hmot.) obsahuje 0,70 % N, tj. 6 % azobarviva a 94 % styrenu. Limitní viskozitní číslo polymeru stanovené při 20 °C v benzenovém roztoku odpovídá 79,8 cm³/g.

P ř í k l a d 6

Stejným způsobem jako v příkladu 4 se polymeruje směs 1 g metylmetakrylátu, 0,05 g 2-(2-chlorfenyl)azo-5-dimethylaminobenzylmetakrylátu s 0,005 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu). Získá se červený zesíťovaný bloček. V podílu, rozpustném v dimetylformamidu a přesráženém etanolem z tohoto rozpouštědla, se nachází 0,86 % N, tj. 7,3 % azobarviva a 92,7 % metylmetakrylátu.

P ř í k l a d 7

Stejným způsobem jako v příkladu 1 se polymeruje roztok 1 g 2-(2-nitrofenyl)azo-5-dimethylaminobenzylmetakrylátu a 0,005 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu) v 10 cm³ benzenu. Získaný červený homopolymer obsahuje po přesrážení etanolem z chloroformového roztoku 62,02 % C, 5,50 % H a 15,28 % N (vypočteno pro monomer: 61,95 % C, 5,47 % H a 15,21 % N). Konverze: 75,9 %; limitní viskozitní číslo při 20 °C v roztoku dimetylformamidu: 4,4 cm³/g.

P ř í k l a d 8

Stejným způsobem jako v příkladu 2 se polymeruje směs 0,45 g 2-(2-nitrofenyl)azo-5-dimethylaminobenzylmetakrylátu, 0,55 g styrenu a 0,005 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu) v 10 cm³ benzenu. Získá se 0,113 g kopolymeru (11,3 % konverze), který se přesráží etanolem z chloroformového roztoku. Červený kopolymer obsahuje podle nalezeného množství dusíku (8,98 % N) 59 % azoesteru a 41 % styrenu. Limitní viskozitní číslo při 20 °C v roztoku dimetylformamidu je 4,1 cm³/g.

P ř í k l a d 9

Stejným způsobem jako v příkladu 3 se polymeruje směs 0,5 g 2-(2-nitrofenyl)azo-5-dimethylaminobenzylakrylátu, 0,5 g metylmetakrylátu a 0,005 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu) v 10 cm³ benzenu. Připravený tmavočervený polymer se přesráží hexanem z chloroformového roztoku. Nalezený obsah 6,52 % N odpovídá 41,24 % azoesteru v kopolymeru. Konverze: 67,6 %; limitní viskozitní číslo při 20 °C v roztoku dimetylformamidu: 13,1 cm³/g.

P ř í k l a d 10

Stejným způsobem jako v příkladu 3 se polymeruje roztok 0,5 g 2-(2-chlorfenyl)azo-5-dimethylaminobenzylakrylátu, 0,5 g metylmetakrylátu a 0,005 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu) v 10 cm³ benzenu. Získá se 0,657 g kopolymeru, tj. 65,7 % konverze. Po přesrážení etanolem z chloroformového roztoku obsahuje červený polymer 5,03 % N, což odpovídá 41,2 % azobarviva v kopolymeru. Limitní viskozitní číslo při 20 °C v roztoku dimetylformamidu je 11,9 cm³/g.

P ř í k l a d 11

K práškové směsi 0,5 g poly(1,2,2,2-tetrachlorethylmetakrylátu) a 0,01 g dibenzoylperoxidu se přidá roztok 0,05 g 2-(2-chlorfenyl)azo-5-dimethylaminobenzylmetakrylátu v 0,5 g metylmetakrylátu. Směs se prohněte a ponechá v uzavřené skleněné ampuli naplněné dusíkem při teplotě 23 °C. Za 5 hodin ztvrdne v červeně zbarvený čirý bloček.

P ř í k l a d 12

Směs 7 g styrenu, 1,4 g chloroprenu (2-chlor-1,3-butadienu), 0,06 g 2,2'-azobis(isobutyronitrilu), 0,36 g 2-(2-chlorfenyl)-azo-5-dimethylaminobenzylmetakrylátu, 0,19 g poly(vinylpyrolidonu) a 30 cm³ vody se probublá dusíkem za účelem odstranění vzdušného kyslíku. Potom se směs zahřívá v atmosféře dusíku za míchání na teplotu 70 až 75 °C po dobu 23 hodin. Po této době se nalije do pětinasobného množství etanolu a vyloučený polymer (2,8 g, 32 %) se přesráží etanolem z chloroformového roztoku. Získaný oranžový produkt obsahuje 75,67 % C, 7,03 % H a 0,80 % N. Jeho složení odpovídá 54,6 % styrenu, 38,6 % chloroprenu a 6,8 % 2-(2-chlorfenyl)azo-5-dimethylaminobenzylmetakrylátu.

P ř í k l a d 13

K roztoku 1,28 g 2-chloranilinu ve směsi 17 cm³ vody a 2,5 cm³ koncentrované kyseliny chlorovodíkové se při 0 °C přidá roztok 0,69 g NaNO₂ v 1,5 cm³ H₂O. Potom se pH roztoku diazoniové soli upraví nasyceným vodným roztokem Na₂CO₃ na pH 6,5 až 7 a zfiltruje se. K filtrátu se přidá 10 cm³ 1,2 % dimetylformamidového roztoku kopolymeru 3-dimethylaminobenzylmetakrylátu se styrenem (hmotnostní poměr komonomerních jednotek = 4:1). Druhý den se odfiltruje hnědý modifikovaný polymer, který se již v dimetylformamidu nerozpouští. Práškový polymer se extrahuje 24 hodin v pětinasobném množství etanolu a potom se odfiltruje a vysuší ve vakuu olejové vývěvy. Jeho obsah dusíku (7,28 %) odpovídá kopulaci 33,4 % 3-dimethylaminobenzylmetakrylátových jednotek ve výchozím polymerním řetězci s diazoniovou solí a jejich přeměně v 2-(2-chlorfenyl)azo-5-dimethylaminobenzylmetakrylátové jednotky.

Homopolymery látek obecného vzorce I jsou červeně zbarveny. Podle stanoveného limitního viskozitního čísla (příklady 1 a 7) jsou nízkomolekulární a dobře rozpustné v chloroformu, benzenu a dimetylformamidu. Kopolymery esterů obecného vzorce I jsou v závislosti na charakteru komonomeru a jeho obsahu ve výchozí polymerační směsi oranžové (příklady 2,5), červené (příklady 3, 6, 8, 9, 10) nebo hnědé (příklady 4, 11).

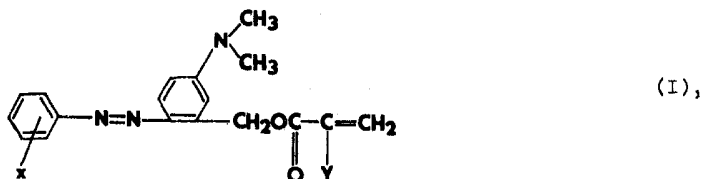
Homopolymerů a kopolymerů látek obecného vzorce I může být využito k různým účelům pro jejich přirozené zbarvení. Jejich použití je výhodné zejména v případech, kdy má být dosaženo zbarvení polymerního bloku nebo suspenze už v průběhu polymerace. Kopolymery látek I jsou vhodné i k výrobě barevných nátěrových, lakových nebo lubrikačních kompozic. Molekuly barviv jsou zabudovány v polymerním řetězci a proto se na rozdíl od nízkomolekulárních barviv z polymeru neextrahují rozpouštědly ani nedifundují na povrch polymeru.

Homopolymerů a kopolymerů látek obecného vzorce I obsahujících terciární aminoskupiny v polymerních řetězcích lze využít také jako složek iniciačních soustav "peroxid-terciární amin" při vytvrzování kompozic s olefinicky nenasycenými polymerizovatelnými sloučeninami v teplotním rozmezí od 15 do 30 °C. (Využití polymerů s terciárními aminoskupinami jako složek iniciačních soustav polymerace je předmětem čs. autorského osvědčení č. 159365, USA pat. 3 998 910, USA pat. 4 036 909 a brit. pat. 1 312 172).

Homopolymery a kopolymery nenasycených esterů obecného vzorce I mohou být vzhledem k obsahu terciárních aminoskupin modifikovány přidavkem nízkomolekulární nebo vysokomolekulární sloučeniny reagující s terciární aminoskupinou. Příkladem takové modifikace může být výše zmíněné spojování polymerních molekul účinkem peroxidů a halogenových sloučenin.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

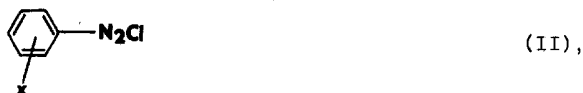
1. Homopolymery 2-arylazo-5-dimetylamino-benzylakrylátů a metakrylátů obecného vzorce I,



v němž x je Cl, Br nebo NO₂ a Y je H nebo CH₃ a kopolymery látek obecného vzorce I s jinými etylenicky nenasycenými sloučeninami obsahujícími koncovou skupinu -CZ=CH₂, v níž Z je H, Cl nebo CH₃.

2. Způsob výroby homopolymerů a kopolymerů podle bodu 1, vyznačený tím, že se na monomer obecného vzorce I nebo na jeho směs s jinými etylenicky nenasycenými sloučeninami obsahujícími v molekule koncovou skupinu -CZ=CH₂, v níž Z má výše uvedený význam, přičemž se molární poměr esterů obecného vzorce I může měnit od 0,01 do 50, působí iniciátorem radikálové polymerace při teplotě rozkladu iniciátoru na iniciační polymerační centra.

3. Způsob výroby homopolymerů a kopolymerů podle bodu 1, vyznačený tím, že se na homopolymer nebo kopolymer 3-dimetylamino-benzylakrylátu nebo metakrylátu působí diazoniovou solí obecného vzorce II,



v němž x má výše uvedený význam.