



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

261 729

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 11 02 87
(21) PV 879-87.C

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 103/49

(40) Zveřejněno 15 07 88
(45) Vydáno 2.1.1990

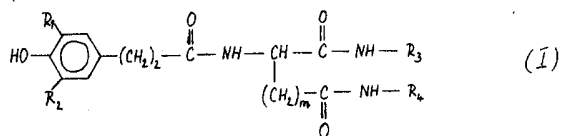
(75)
Autor vynálezu

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

(54)

Dialkylamidy kyselin 2-[3-(3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl)propanamido] alkylen dikarboxylových a způsob jejich přípravy

Dialkylamidy kyselin 2/3-3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl propanamido alkylen dikarboxylových obecného vzorce I kde R_1 , až R_4 je alkyl s 1 až 24 uhlíkovými atomy, m je 1 až 12, jsou účinnými stabilizátory polymerů. Jsou uvedeny dva způsoby jejich výroby z halogenidu a esteru odpovídající kyseliny 4-hydroxyfenylpropanové.

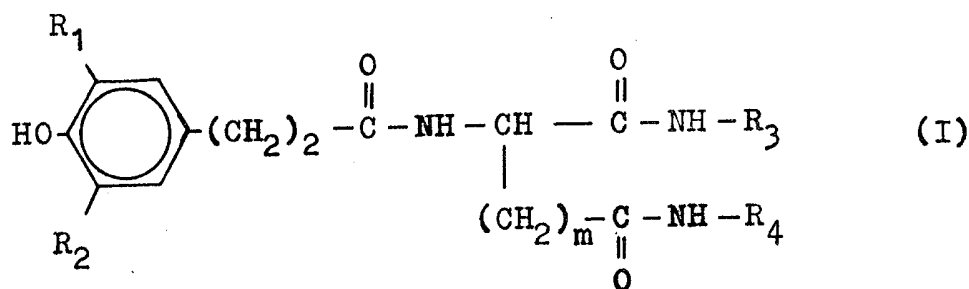


261 729

Vynález se týká dialkylamidů kyselin 2-[3-(3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl) propanamido] alkylen dikarboxylových a způsobu jejich přípravy.

Pro dosažení dlouhodobé stability a uchování užitných vlastností polymerů je neodmyslitelné použití účinných stabilizátorů. Stabilizátory mají mít kromě vysoké stabilizační účinnosti i vysokou rozpustnost v polymeru, schopnost migrace v rámci polymerní matrice, nízkou těkavost a vypíratelnost, nízkou toxicitu, tepelnou stabilitu při zpracování a v rozmezí teplot aplikace, nízkou cenu, vhodnou aplikační formu a dále mají být bezbarvé. Dobrý stabilizátor by měl splňovat co nejvíce z těchto podmínek. Splnit všechny uvedené požadavky je však ve skutečnosti obtížně realizovatelné a tak hledání vhodného stabilizátoru je vlastně hledáním kompromisu mezi skutečností a tímto ideálním stavem.

Předmětem vynálezu jsou dialkylamidy kyselin 2-[3-(3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl) propanamido] alkylen dikarboxylových obecného vzorce I:



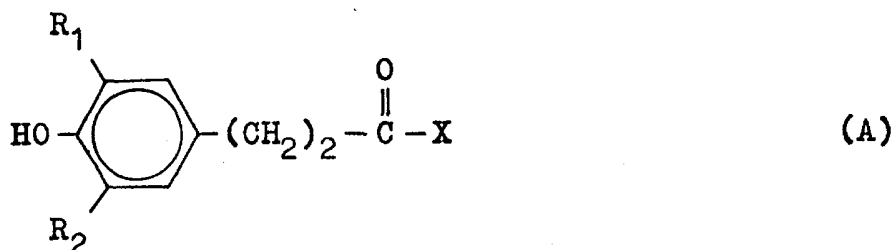
kde

R_1 až R_4 je alkyl s 1 až 24 uhlíkovými atomy

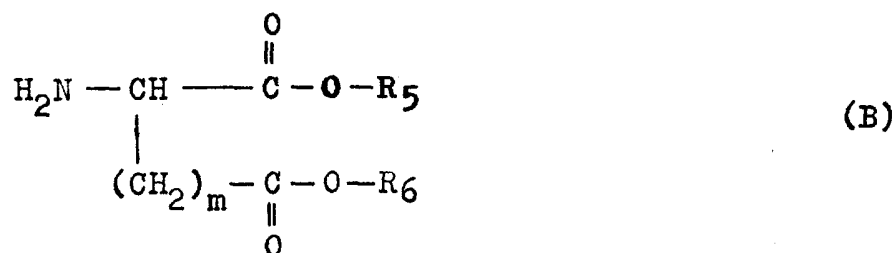
m je 1 až 12

Tyto dialkylamidy je možno vyrobit způsoby, které jsou rovněž předmětem tohoto vynálezu.

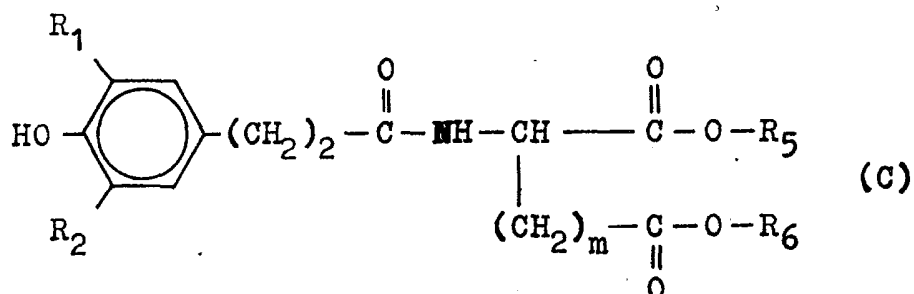
Podle prvního způsobu se nechá reagovat halogenid kyseliny obecného vzorce A



kde R_1 , R_2 mají shora uvedený význam, X je halogen, s dialkyl esterem kyseliny obecného vzorce B

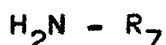


kde R_5, R_6 je alkyl s 1 až 6 uhlíkovými atomy, m má shora uvedený význam, který je buď v dvojnásobném molárním přebytku vůči halogenidu A, nebo je z poloviny nahrazen trialkylaminy či pyridinem. Vzniklá sloučenina obecného vzorce C



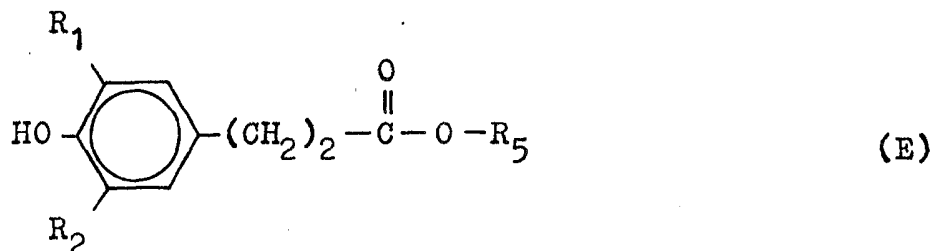
kde R_1 , R_2 , R_5 , R_6 a m mají shora uvedený význam se dále nechá reagovat s aminem obecného vzorce D

261 729
(D)

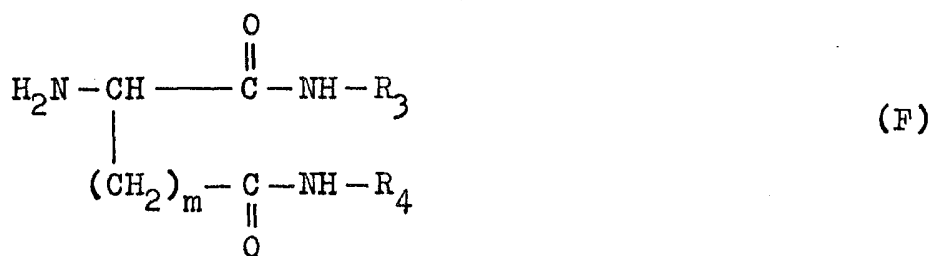


kde R_7 je R_3 nebo R_4 , při teplotách od 20 do 300 °C po dobu 0,1 až 10 hodin.

Podle druhého způsobu reaguje ester kyseliny obecného vzorce E



kde R_1 , R_2 , R_5 mají shora uvedený význam, dialkylamidem obecného vzorce F



kde R_3 , R_4 a m mají shora uvedený význam, při teplotách 20 až 300 °C po dobu 0,1 až 10 hodin.

Dialkylamidy alkylendikarboxylových kyselin obecného vzorce I jsou vysoce účinnými stabilizátory pro polyolefiny. Jsou účinnými inhibitory termooxidační degradace se schopností dlouhodobého stabilizačního účinku. Povaha jejich molekulárního skeletu jim umožňuje setrvávat v polymerní matrici dlouhodobě, i přes nepříznivé vlivy okolního prostředí, v němž se může polymer během své aplikace nacházet. Mají silně potlačenou těkavost a jsou relativně velmi odolné vůči extrakci jak polárními (vodný roztok detergentů, kyselina octová), tak nepolárními rozpouštědly (n-heptan). Ke schopnosti setrvat v matrici dále přispívá i dostatečná rozpustnost v polymeru.

Sloučeniny obecného vzorce I jsou pevné látky s body tání pohybujícími se vesměs od 50 do 150 °C. Jsou bezbarvé a jsou rozpustné v toluenu, hexanu nebo acetonu.

Svou stabilizační účinností jsou srovnatelné s některými úspěšnými komerčními antioxidanty, svou resistencí vůči extrakci zejména n-heptanem, je však několikanásobně předčí. Z hlediska dlouhodobého uchování fyzikálních vlastností polymeru má tato skutečnost zásadní význam.

Způsoby, kterými se sloučeniny obecného vzorce I dají připravit, závisí na typu kyseliny 3-(3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl) propionové, která je nositelkou stabilizační funkce. Pro kyseliny, které mají fenolickou funkci stíněnou natolik, že nedochází k reakci s přítomným acylhalogenidem, jsou vhodné způsoby oba, pro kyseliny s nižším stupněm sterického bránění fenolu, např. kyselina 3-(3-methyl-5-tBu-4-hydroxyfenyl) propionová, je použitelný výhradně způsob druhý. První způsob je realizován nejčastěji v bezvodém rozpouštědle bez aktivního vodíku, např. diethylether nebo dioxan. Pro druhý způsob je charakteristické provedení v tavenině za zvýšené teploty, pod ochrannou atmosférou inertního plynu. V případě potřeby je však rovněž možno tuto reakci provést ve výševroucím rozpouštědle.

Vynález osvětlí následující příklady (% v příkladech jsou hmotnostní).

Příklad 1:

125 g chloridu kyseliny 3-(3,5-ditBu-4-hydroxyfenyl) propionové (A_g) rozpuštěného v 400 ml bezvodého etheru bylo za stálého míchání po kapkách přidáváno do bezvodého etherového roztoku 70 g dimethylesteru kyseliny asparagové (B_g) a 40 ml pyridinu. Po smísení byla reakční směs ponechána 1 hodinu v klidu, pak promyta 3 x 400 ml vody okyselené 5 ml kyseliny solné 34%. Po oddělení vodné fáze byl ether odpařen. Získaný produkt byl krystalován ze směsi toluen-hexan. 50 g takto získaného meziproductu bylo zahříváno v tavenině s 70 g okta decylaminu (D_g) při 150 °C, za stálého míchání pod ochrannou atmosférou dusíku po dobu 1 hod. Po skončení byl produkt - diokta decylamid kyseliny 2-[3-(3,5-ditBu-4-hydroxyfenyl)propanamido] jantarové (I_g) rozpuštěn a krystalován z hexanu. Má teplotu tání 103 - 6 °C, charakteristické absorpční pásy v IR oblasti: fenolický OH 3630 cm^{-1} , -CONH- 1675, 1655 cm^{-1} , -CH₂- 2920 cm^{-1} , je rozpustný v hexanu a toluenu.

Příklad 2:

261 729

50 g metylesteru kyseliny 3-(3-methyl-5-tBu-4-hydroxyfenyl) propionové (E_a) bylo zahříváno v tavenině spolu s 86 g 1-dodecyl-4-oktadecylamidem kyseliny asparagové (F_a) při teplotě 150 °C po dobu 50 minut, za stálého míchání pod ochrannou atmosférou dusíku. Po skončení zahřívání byl získaný produkt 1-dodecyl-4-oktadecyl amid kyseliny 2-[3-(3-methyl-5-tBu-4-hydroxyfenyl) propanamido] jantarové (I_b) krystalován ze směsi toluen-hexan. Má teplotu tání 78 - 80 °C, charakteristické absorbní pásy v IR oblasti fenolický OH cm^{-1} , -CONH- 1675, 1655 cm^{-1} , -CH₂- 2920 cm^{-1} , je rozpustný v toluenu a hexanu.

Příklad 3:

Stejným postupem jako v příkladě 1 byl připraven dioktadecyl amid kyseliny 2-[3-(3-dodecyl-5-tBu-4-hydroxyfenyl) propanamido] jantarové (I_c), kdy namísto (A_a) bylo použito chloridu kyseliny 3-(3-dodecyl-5-tBu-4-hydroxyfenyl) propionové. Takto získaná sloučenina (I_c) byla přidána v koncentraci 0.1 a 0.2 % k práškovitému nestabilizovanému isotaktickému polypropylenu o indexu toku 4. Ze směsi připravené folie 0.5 mm, měly hodnoty indukčních period (IP) při 130 °C a relativní snížení obsahu stabilizátoru po extrakci n-heptanem při 25 °C uvedené v tabulce 1. Pro srovnání jsou zde dále uvedeny i příslušné hodnoty veličin naměřených pro komerční stabilizátor IRGANOX 1010 - pentaerythrityl ester kyseliny 3-(3,5-ditBu-4-hydroxyfenyl) propionové (II).

Příklad 4:

Postupem stejným jako v příkladě 1 byl připraven didodecyl amid kyseliny 2-[3-(3,5-ditBu-4-hydroxyfenyl) propanamido] jantarové (I_d), kde namísto (D_a) bylo použito dodecylaminu. Produkt (I_d) byl zkoušen stejným způsobem jako v příkladě 3, (tabulka 1).

Příklad 5:

Stejným postupem jako v příkladě 2 byl připraven 1-hexyl-4-dodecylamid kyseliny 2-[3-(3-methyl-5-tBu-4-hydroxyfenyl) propanamido] adipové (I_e), kde namísto (F_a) bylo použito

1-hexyl-4-dodecylamidu kyseliny 2-amino-adipové. Produkt (I_g) byl zkoušen stejně jako v příkladě 3 (tabulka 1).

Příklad 6:

Stejným postupem jako v příkladě 2 byl připraven dioktadecylamid kyseliny 2-[3-(3,5-ditBu-4-hydroxyfenyl) propanamido] pimelové (I_f), kdy namísto (E_g) bylo použito ethylesteru kyseliny 3-(3,5-ditBu-4-hydroxyfenyl) propionové a namísto (F_g) dioktadecylamidu kyseliny 2-aminopimelové. Produkt I_f byl zkoušen stejně jako v příkladě 3 (tabulka 1).

Tabulka 1: Stabilita vzorků polypropylenu

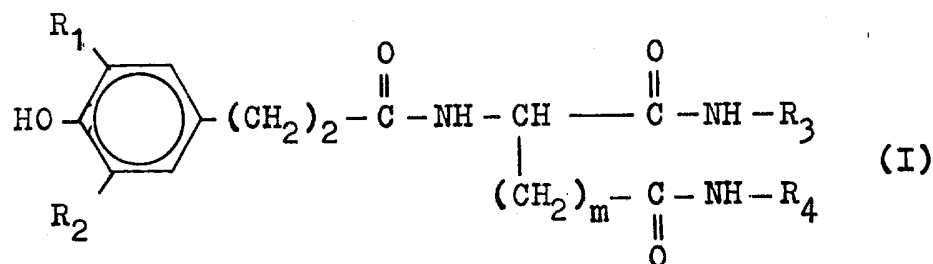
STABILIZÁTOR	KONCENTRACE	PŘED EXTRAKCÍ		PO EXTRAKCI	
		IP 130°C dny		zbytkové množství stabilizátoru po 12 dnech extrakce heptanem při 25°C	zbytková stabilita IP 130°C dny
I _a	0.1 %	195		71 %	138
	0.2 %	221		76 %	203
I _b	0.1 %	180		70 %	150
	0.2 %	220		72 %	195
I _c	0.1 %	192		74 %	135
	0.2 %	222		75 %	201
I _d	0.1 %	160		69 %	120
	0.2 %	191		69 %	163
I _e	0.1 %	111		55 %	67
	0.2 %	135		54 %	83
I _f	0.1 %	174		78 %	141
	0.2 %	225		81 %	208
II	0.1 %	169		2 %	4
	0.2 %	210		3 %	5

261 729

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

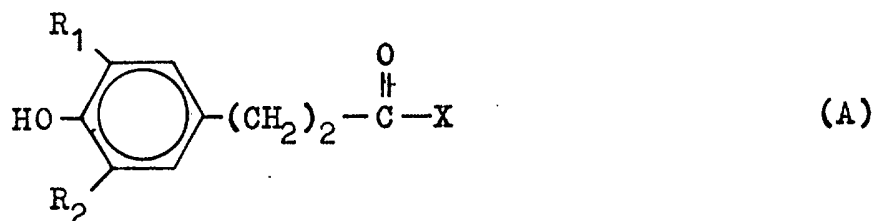
261 729

1. Dialkylamidy kyselin 2-[3-(3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl)propanamido]alkylen dikarboxylových obecného vzorce I:

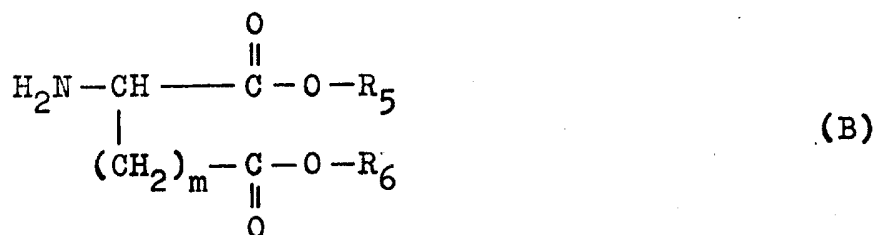


kde R_1 až R_4 je alkyl s 1 až 24 uhlíkovými atomy
 m je 1 až 12

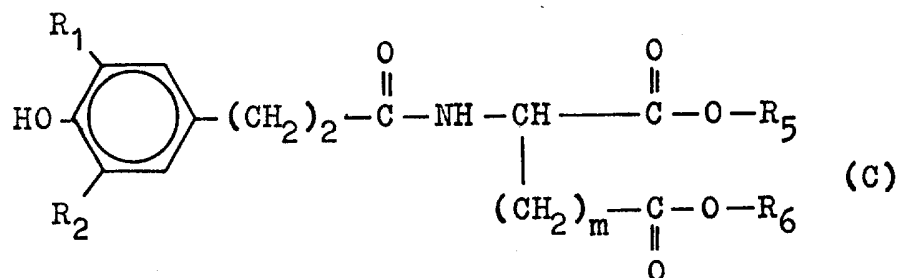
2. Způsob výroby sloučenin obecného vzorce I podle bodu 1, vyznačující se tím, že se nechá reagovat halogenid kyseliny vzorce A



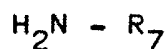
kde R_1 , R_2 mají shora uvedený význam, X je halogen s dialkylesterem kyseliny obecného vzorce B



kde R_5 , R_6 je alkyl s 1 až 6 uhlíkovými atomy, m má význam shora uvedený, který je buď v dvojnásobném molárním přebytku vůči halogenidu A anebo je z poloviny nahrazen trialkylaminy či pyridinem a vzniklá sloučenina obecného vzorce C

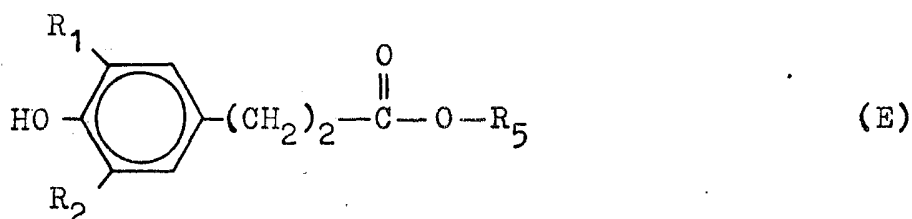


kde R_1 , R_2 , R_5 , R_6 a m mají shora uvedený význam, se dále nechá reagovat s aminem obecného vzorce D

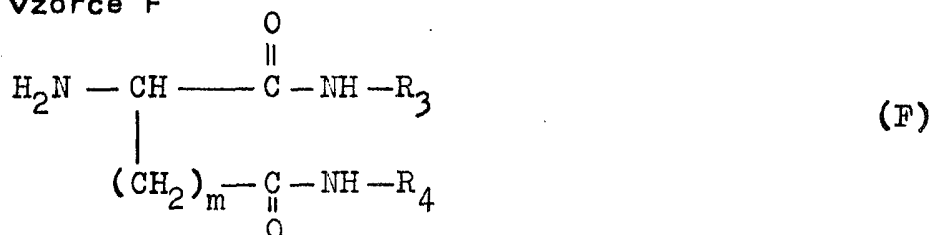


kde R_7 je R_3 nebo R_4 při teplotách od 20 do 300 °C po dobu 0.1 až 10 hodin.

3. Způsob výroby sloučenin obecného vzorce I podle bodu 1, vyznačující se tím, že se nechá reagovat ester kyseliny obecného vzorce E



kde R_1 , R_2 , R_5 mají shora uvedený význam s dialkyl amidem obecného vzorce F



kde R_3 , R_4 a m mají význam shora uvedený při teplotách 20 až 300 °C po dobu 0.1 až 10 hodin.