



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

258789

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 149/273

(22) Přihlášeno 09 12 86

(21) PV 9059-86.C

(40) Zveřejněno 15 01 88

(45) Vydáno 14 04 89

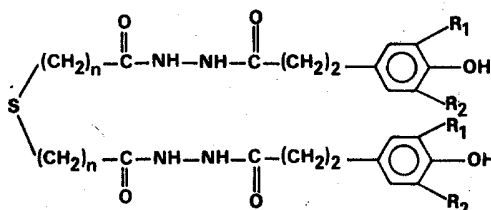
(75)

Autor vynálezu

TOCHÁČEK JIŘÍ RNDr., BRNO

(54) N',N'-bis/3-(3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl)propiono/-thiadialkano
dihydrazidy a způsob jejich přípravy

Vynález se týká N',N'-bis/3-(3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl)propiono/-thiodialkanodihydrazidů obecného vzorce I kde R₁, R₂ je alkyl s 1 až 24 uhlíkovými atomy n je 1 až 24. Tyto sloučeniny, které jsou stabilizátory polymerů, se připraví reakcemi dihydrazidů thiodialkanodikarbonových kyselin s estery nebo halogenidy (3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl)propionové kyseliny.



Vynález se týká N,N'-bis/3-(3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl)propiono/-thiodialkanodihydrazů a způsobu jejich přípravy.

Problém spolehlivého zabezpečení stabilizace plastů proti termooxidační degradaci spočívá ve správné volbě stabilizačního systému. Při jeho výběru je třeba brát v úvahu rozdílné podmínky, jímž je polymer vystaven během zpracování a během své aplikace. Pro zpracování, kde jsou tepelné podmínky nejtvrdější, vyhovuje nejčastěji synergická směs nízkomolekulárního stabilizátoru fenolického se stabilizátorem sirným nebo fosfitovým. Na druhé straně pro dlouhodobou termooxidační stabilitu finálního výrobku, kde je nejdůležitější, aby antioxidant působil v polymeru co nejdéle, je zapotřebí stabilizátoru spíše s vyšší molekulovou hmotností, která mu částečně zajišťuje vyšší resistenci vůči těkání a vůči extrakci kapalinami. Protože každý z uvedených typů stabilizátorů má svou specifickou funkci, je nutné pro většinu polymerů použít stabilizační systém sestávající z více složek.

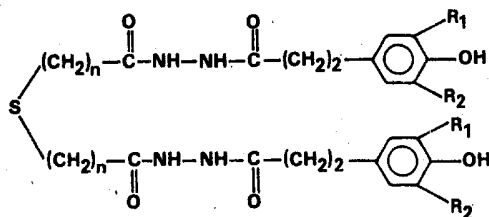
Další problém často vyvstává s přítomností stopových množství katalyzátorů, které zůstávají v polymeru po zpracování a které jsou i přes svou nízkou koncentraci nezanedbatelnými promotory oxidační degradace. Na jejich deaktivaci je nutno do polymeru přidat další stabilizační složku. Takto se stabilizační systém rozšiřuje, což v průmyslu vyžaduje vyšší nároky na kontrolu dávkování jednotlivých složek. Nezanedbatelná je rovněž skutečnost, že čím více bude složek stabilizačního systému, tím více se bude zvyšovat riziko jejich omezené snášlivosti s polymerní matricí. Výsledkem pak může být nehomogenní distribuce aditiv v polymeru, která v extrémním případě může vést k vykvetení stabilizátoru na povrchu polymeru. Z hlediska dlouhodobého uchování užitečných vlastností polymeru jsou tyto skutečnosti nežádoucí.

Byla proto snaha připravit stabilizátory obsahující více stabilizačních funkcí ve své molekule. Výsledkem jsou například stabilizátory obsahující fenol a hydrazid, např. komerční IRGANOX 1 024 N,N'-bis/3-(3,5-ditBu-4-hydroxyfenyl)propiono/hydrazid, stabilizátory obsahující fenol a sulfid jako je komerční IRGANOX 1 035 - bis/3-(3,5-ditBu-4-hydroxybenzyl)methyl karboxyethyl/sulfid a stabilizátory obsahující fenol a aminoskupinu jako je komerční MAUGARD XL-1 - 2,2'-oxamido bis-/ethyl 3-(3,5-ditBu-4-hydroxyfenyl)propionát/.

Každá z těchto sloučenin však obsahuje maximálně dvě stabilizační funkce. Pro rozšíření stabilizační působnosti je tedy opět nezbytný přídavek další složky.

Tyto nevýhody jsou odstraněny u sloučenin podle tohoto vynálezu:

Předmětem vynálezu jsou N,N'-bis/3-(3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl)propiono/-thiodialkanodihydrazidy obecného vzorce (I):

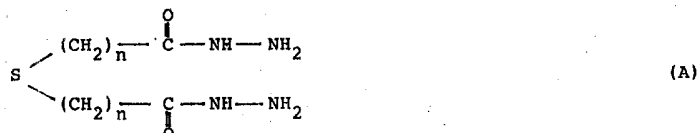


kde

R₁, R₂ = alkyl s 1 až 24 uhlíkovými atomy

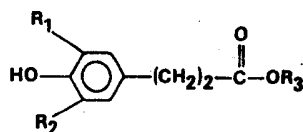
n = 1 až 24

Dále je předmětem vynálezu způsob výroby dihydrazidů obecného vzorce (I) reakcí sloučeniny obecného vzorce (A):



kde

n je 1 až 24
s esterem kyseliny vzorce (B)

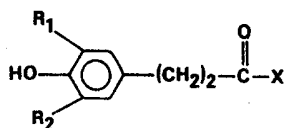


(B)

kde

R₁, R₂ mají shora uvedený význam a
R₃ je alkyl s 1 až 12 uhlíkovými atomy
při teplotách 20 až 300 °C po dobu 0,1 až 10 hodin.

Rovněž je předmětem vynálezu způsob výroby dihydrazidů obecného vzorce (I) reakcí sloučeniny obecného vzorce (A) s halogenidem kyseliny obecného vzorce (C):



(C)

kde

R₁, R₂ mají shora uvedený význam a
X je halogen

při teplotách 0 až 200 °C po dobu 0,1 až 10 hodin přičemž sloučeniny obecného vzorce (A) se použijí buď v dvojnásobném molárním přebytku vzhledem k sloučenině obecného vzorce (C) nebo se reakce provádí v přítomnosti ekvimolekulárního množství trialkylaminu či pyridinu.

N⁻,N⁻-bis/3-(3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl)propiono/-thiodialkanodihydrazidy jsou sloučeniny obsahující ve své molekule tři důležité stabilizační funkce. Nejdůležitější z nich je funkce fenolická, působící v polymeru jako lapač radikálů. Funkce sirná je charakteristická svou schopností rozkládat hydroperoxydy a může být tedy dobrým synergistou pro přítomný fenol. Poslední z trojice je acylhydrazidové seskupení - CO - NH - CO - . Jeho volné elektro-nové páry na dusíku a kyslíku mají schopnost koordinace s neobsazenými orbity některých kovových iontů a působí tedy jako účinný deaktivátor stop katalytických kovů v polymeru.

Přítomnost všech tří stabilizačních funkcí v jedné molekule a velikost molekulové hmotnosti (od 700 výše) tak činí z N⁻,N⁻-bis/3-(3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl)propiono/-thiodialkanodihydrazidů vysoce účinné inhibitory termooxidační degradace pro polyolefiny.

Jsou účinné jak při procesu zpracování, tak při dlouhodobé stabilizaci polymeru, protože díky své molekulové hmotnosti mají částečně potlačenou těkavost i rozpustnost v nepolárních uhlovodících. Jsou nerozpustné ve vodě a hexanu, rozpouští se dobře v toluenu nebo acetonu.

Způsob přípravy lze volit podle povahy kyseliny dialkylhydroxyfenylpropionové. Pro kyseliny které tvoří snadno halogenid obecného vzorce (C), lze použít kterýkoliv z uvedených způsobů, u kyselin, u nichž by halogen mohl reagovat s fenolickou skupinou vlastní molekuly (např. kyselina 3-(3,5-dimethyl-4-hydroxyfenyl)propionová) je vhodnější použít pouze způsob první, tedy reakci sloučeniny obecného vzorce (A) s alkylesterem obecného vzorce (B). Příprava stabilizátoru v obou případech vychází z dihydrazidu kyseliny dialkanové (A), tedy sloučeniny která je dostupná běžnými syntetickými postupy. Např. je znám způsob přípravy, kdy se vychází z diethylesteru thiodikarboxylové kyseliny, který zahříváním při teplotách od 70 do 120 °C s monohydrátem hydrazinu přechází na dihydrazid kyseliny. Reakce je téměř kvantitativní a tvoří se při ní téměř výlučně pouze monosubstituovaný hydrazid. Volný druhý atom dusíku je pak vhodný pro reakci s dalším substituentem. V tomto případě je to acyl kyseliny fenylpropionové který je sem připojen reakcí jejího alkylesteru (nejčastěji methyl)

nebo halogenidu (nejčastěji chloridu). Vzhledem k tomu, že reakce thiodikarboxylové kyseliny s hydrazinem probíhá téměř kvantitativně, lze v některých případech provést acylaci druhého dusíku hydrazinu přímo v reakční směsi, bez nutnosti izolovat sloučeninu (A). Tento způsob však není proveditelný obecně a jeho použití závisí na individuální povaze použité kyseliny. Reakce dihydrazidu (A) s esterem kyseliny vzorce (B) probíhá nejčastěji při teplotách okolo 150 °C. Je vedena za stálého míchání, v ochranné atmosféře dusíku po dobu 3 až 5 hodin. Je-li použito chloridu kyseliny vzorce (C), stačí pouhé smísení roztoků obou komponent v bezvodém rozpouštědle a ponechání při laboratorní teplotě 0,5 až 2 hodiny.

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

P ř í k l a d 1

100 g dihydrazidu kyseliny thiodipropionové (A_a) a 275 g methylesteru kyseliny 3-(3-methyl-5-tBu-4-hydroxyfenyl)propionové (B_a) bylo za stálého míchání zahříváno v tavenině při 150 °C pod ochrannou atmosférou dusíku po dobu 3 hodin. Výsledný produkt N,N' -bis/3-(3-methyl-5-tBu-4-hydroxyfenyl)propiono/-thiodipropionodihydrazid (I_a) byl krystalován ze směsi toluen - hexan 1:1. Měl teplotu tání 165 až 167 °C, charakteristické absorpční pásy v IR oblasti: fenolický OH 3 620 cm^{-1} , thio 2 850 cm^{-1} , hydrazido 1 645 cm^{-1} .

P ř í k l a d 2

100 g dihydrazidu kyseliny thiodipentanové (A_b) bylo rozpuštěno v bezvodém morfolinu spolu s 50 ml pyridinu. K roztoku bylo přidáno 280 g chloridu kyseliny 3-(3-oktadecyl-5-tBu-4-hydroxyfenyl)propionové (C_a) rovněž rozpustné v bezvodém morfolinu. Po 60 minutách míchání byla přidána do morfolinového roztoku voda a vysrážený produkt byl odsát na fritě. Po krystalizaci z hexanu byl vzniklý N,N' -bis/3-(3-oktadecyl-5-tBu-4-hydroxyfenyl)propiono/-thiodipentanodihydrazid (I_b) charakterizován teplotou tání 109 až 111 °C a měl charakteristické absorpční pásy v IR oblasti: fenolický OH 3 640 cm^{-1} , thio 2 850 cm^{-1} , hydrazido 1 645 cm^{-1} .

P ř í k l a d 3

Postupem uvedeným v příkladě 1 byl připraven N,N' -bis/3-(3,5-ditBu-4-hydroxyfenyl)propiono/-thio dipropionodihydrazid (I_c), kde namísto (B_a) byl použit methylester kyseliny 3-(3,5-ditBu-4-hydroxyfenyl)propionové ve stejném molárním množství. Produkt (I_c) byl přidán v koncentraci 0,1 a 0,2 % k práškovitému nestabilizovanému polypropylenu o indexu toku 4. Ze směsi připravená folie měla hodnoty indukčních period IP 130 °C uvedené v tabulce I.

P ř í k l a d 4

Postupem uvedeným v příkladě 2 byl připraven N,N' -bis/3-(3,5-ditBu-4-hydroxyfenyl)propiono/thiodioktadekanodihydrazid (I_d), kde namísto (A_b) bylo použito dihydrazidu kyseliny 3-(3,5-ditBu-4-hydroxyfenyl)propionové. Stabilizační účinnost (I_d) byla sledována stejným způsobem jako v příkladě 3 a hodnoty jsou uvedeny v tab I.

P ř í k l a d 5

Stejným postupem jako v příkladě 3 byla sledována stabilita polypropylenu stabilizovaného 0,1 a 0,2 % IRGANOXU 1 076 1 076 (oktadecylesteru kyseliny 3-(3,5-ditBu-4-hydroxyfenyl)propionové a 0,1 a 0,2 % DSTDP (dioktadecylthiodipropionátu). Výsledky jsou uvedeny v tab I.

P ř í k l a d 6

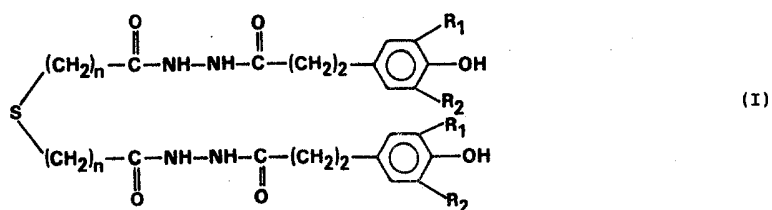
Sloučenina (I_a) připravená v příkladě 1 byla stejným způsobem jako v příkladě 3 ve směsi s komerčními stabilizátory hodnocena z hlediska stabilizační účinnosti. Výsledky uvádí tab I.

T a b u l k a

Příklad	Sloučenina %	IRGANOX 1 076 %	DSTDP %	Indukční perioda /dny/ IP 130 °C
1	0,1 I _a	-	-	170
	0,2			210
2	0,1 I _b	-	-	132
	0,2			185
3	0,1 I _c	-	-	160
	0,2			208
4	0,1 I _d	-	-	170
	0,2			201
5	0,1 -	-	-	105
	0,2			150
	-		0,1	64
	-		0,2	90
6	0,1 I _a	0,1	0,1	135
	0,2	0,2	0,2	161

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

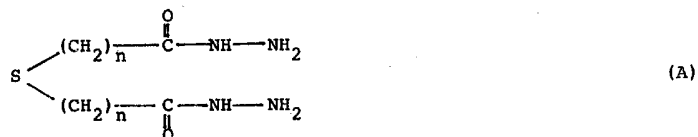
1. N⁻,N⁻-bis/3-(3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl)propiono/-thiodialkanodihydrazidy, obecného vzorce (I):



kde

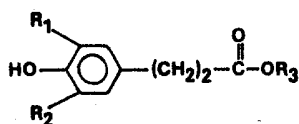
R₁, R₂ = alkyl s 1 až 24 uhlíkovými atomy
n = 1 až 24

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



kde n má význam uvedený v bodu 1

s alkylesterem kyseliny 3-(3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl)propionové vzorce (B)



(B)

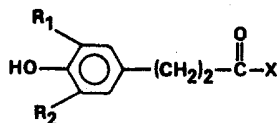
kde

R_1, R_2 mají význam uvedený v bodě 1

R_3 = alkyl s 1 až 12 uhlíkovými atomy

při teplotách 20 až 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 dihydrazid kyseliny thiodialkanové vzorce (A) s halogenidem kyseliny 3-(3,5-dialkyl-4-hydroxyfenyl)propionové vzorce (C):



(C)

kde

R_1, R_2 mají význam uvedený v bodě 1,

X je halogen

při teplotách 0 až 200 °C po dobu 0,1 až 10 hodin

sloučenina (A) je buď v dvojnásobném molárním přebytku vzhledem k (C) nebo je až jeho polovina nahrazena trialkylaminy či pyridinem.