

Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **7908268**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Werkwijze voor het stabiliseren van polymeren met behulp van gesubstitueerde pyrrolidinedithiocarbonaten.**
- ⑤1 Int.Cl.: C08K5/39// C08L23/12, C07D207/06.
- ⑦1 Aanvrager: ANIC S.p.A. te Palermo, Italië.
- ⑦4 Gem.: Ir. H. Mathol c.s.
Octrooi- en Merkenbureau van Exter
Willem Witsenplein 3 & 4
2596 BK 's-Gravenhage.

- ②1 Aanvraag Nr. 7908268.
- ②2 Ingediend 12 november 1979.
- ③2 Voorrang vanaf 10 november 1978.
- ③3 Land van voorrang: Italië (IT).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 2969778 .
- ②3 --
- ⑥1 --
- ⑥2 --

- ④3 Ter inzage gelegd 13 mei 1980.

De aan dit blad gehechte afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en) bevat afwijkingen ten opzichte van de oorspronkelijk ingediende stukken; deze laatste kunnen bij de Octrooiraad op verzoek worden ingezien.

Aanvraagster: Anic S.p.A., te Palermo, Italië

Titel: Werkwijze voor het stabiliseren van polymeren met behulp van gesubstitueerde pyrrolidinedithiocarbonaten.

- 1 De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het stabiliseren van thermoplastische polymeren, die door zuurstof en/of door stoffen in de atmosfeer worden aangetast door toevoegen van nikkeltetraalkylpyrrolidinedithiocarbonaten met de algemene
- 5 formule van het formuleblad, waarin R, R₁, R₂, R₃ en R₄ al dan niet aan elkaar gelijk zijn en een alkylgroep voorstellen.

Polymeren die volgens de werkwijze der uitvinding gestabiliseerd kunnen worden zijn o.a. polyalkenen (polyetheen, polypropeen, polystyreen enz.), vinylpolymeren, acrylpolymeren enz.

- 10 Men voegt de stabiliserende verbinding op bekende wijze aan het polymeermengsel toe, waarbij men uit economische overwegingen en om bestaande eigenschappen van de daaruit vervaardigde voorwerpen, bijvoorbeeld de optische of mechanische eigenschappen, kleur enz. niet te beïnvloeden, de kleinst mogelijke hoeveelheid toevoegt,
- 15 d.w.z. 0,5 gew.% of nog minder.

Volgens de werkwijze der uitvinding bereikt men bij toevoeging van zeer kleine hoeveelheden een verregaande stabilisatie wat dus zeer economisch is, waarbij de eigenschappen van het eindprodukt onaangetast blijven.

- 20 In de volgende voorbeelden wordt de werkwijze der uitvinding aan de hand van de bereiding van nikkel-2,5,5-trimethyl-3-isopropylpyrrolidine-dithiocarbamaat en de toepassing als stabilisator in polypropeen nader toegelicht.

Voorbeeld I

- 25 Bereiding van 2,5,5-trimethyl-3-isopropylideen-1-pyrrolidine.

Onder toepassing van de werkwijze van Ritter en Mayer (J.O.C.23 (1953)- 1919), brengt men 450 gr 96% 15H₂SO₄ in één literkolf voorzien van een thermometer, druppeltrechter en een goede roerinrichting.

- 30 Via de druppeltrechter voegt men 70cc CH₃CN zodanig toe dat

7908268

1 de temperatuur van het reactiemengsel niet boven 5 tot 6°C stijgt.

Na toevoegen van aceto nitril wordt 170gr 2,5-dimethyl-hexaan-2,5-diol in kleine hoeveelheden toegevoegd, waarbij de temperatuur van het reactiemengsel beneden de 10°C gehouden wordt.

5 Nadat 2,5-dimethyl-hexaan-2,5-diol toegevoegd is, roert men het mengsel één uur bij een temperatuur van 10-15°C, maakt alkalisch met een geconcentreerde NaOH-oplossing en extraheert enige malen met ether, De organische extracten voegt men bij elkaar droogt boven NaOH en destilleert.

10 Men verkrijgt het produkt met een opbrengst van 75% (kookpunt 78-79°C bij 14 mm kwikdruk).

Voorbeeld II

Bereiding van 2,5,5-trimethyl-3-isopropylpyrrolidine.

Men bereidt dit produkt door de overeenkomstige, op de boven
15 beschreven wijze bereide pyrrolidine op te lossen in ijsazijn en bij een temperatuur van 30-40°C onder een waterstofdruk van minder dan 15 kg/cm² met Pd/C als katalysator te hydrogeneren.

Na de reactie wordt de reactievloeistof gefiltreerd om de katalysator te verwijderen, met NaOH geneutraliseerd en enige malen
20 met ether geëxtraheerd.

Men voegt de etherextracten bij elkaar, droogt en destilleert.

De verkregen vloeistof is kleurloos met een onaangename geur en bezit een kookpunt van 58-60°C bij 9mm kwik, n_D^{25} 1.438 (afl. n_D^{22} 1.4392).

25 Het I.R.-spectrum toont de voor de N-H-groepen kenmerkende banden terwijl de structuur van het produkt door N.M.R. analyse kan worden bepaald.

Elementanalyse:

	C%	H%	N%
30 Gevonden :	78	13.2	8.7
Theoretisch:	77.5	13.5	9

7908268

Voorbeeld III

- 1 Bereiding van nikkel-2,5,5-trimethyl-3-isopropyl-pyrrolidine-dithiocarbamaat.

Men lost 10 gr 2,5 5-trimethyl-3-isopropylpyrrolidine op in een kolf die 4 cc zwavelkoolstof en 10 cc ethylalcohol bevat.

- 5 Men roert het reactiemengsel 20 minuten bij 50°C waarna men een oplossing van 7 gr $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 50 cc alcohol toevoegt.

Er slaat onmiddellijk een groen kristallijn produkt neer dat men van de moederloog scheidt en overvloedig met alcohol wast.

De gevormde vaste stof smelt bij 263-265°C.

- 10 De elementanalyse komt vrijwel overeen met de theoretische analyse.

	C%	H%	N%	Ni%	S%
Gevonden:	50.2	7.5	5.2	11.8	24.3
Berekend:	50.9	7.7	5.2	11.2	24.7

Voorbeeld IV

- 15 Stabilisatie van polypropreen ten opzichte van ultraviolette stralen.

Men voegt verschillende hoeveelheden van het volgens voorbeeld III bereide produkt toe aan polypropreen voor algemene toepassingen dat reeds met normale stabilisatiemiddelen en toevoegsels is ver-
20 mengd. De toevoeging van het stabilisatiemiddel aan polyalkenen vindt op de bekende wijze door mengen plaats (180° cilindermenger enz.) .

Men vervaardigt 0,5 mm dikke platen en stelt die in een "weatherometer" bloot aan twee booglampen met emissimaxima van
25 3600, 3850 en 4200 Å.

Het weerstandsvermogen van polypropreen ten opzichte van ultravioleto licht bepaalt men door het meten van de viscositeit (smeltvloeindex MFI) volgens ASTM D 1238 bij verschillende bestralingsperioden.

- 30 De resultaten van proeven met polypropreen die het produkt van

7908268

- 1 van voorbeeld III bevat en, ter vergelijking, polypropeen die de in de handel verkrijgbare stabilisatiemiddelen UV 531, een benzo-fenonderivaat, resp. UV770, een multigesubstitueerde amine bevat, zijn in de volgende tabel samengevat.

5				MFI	MFI	MFI
				begin	na 400 uren	na 800 uren
	Polypropeen op zichzelf			3.8	6	15
	Polypropeen met	0,5%				
		UV 531		4	5	6
10	"	"	0,5%			
			UV 770	4	4.5	5
	"	"	0,5%			
			prod.ex.3	3.7	3.4	3.5
	"	"	0 3%			
15			prod.ex.3	3.7	3.4	3.5

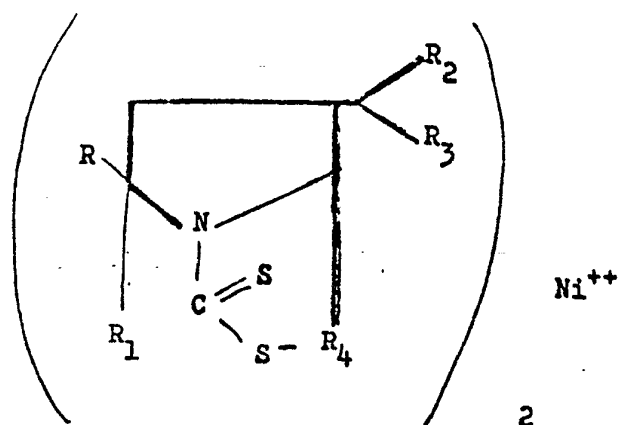
De betere stabiliserende werking van het onderzochte produkt volgens de uitvinding ten opzichte van de in de handel verkrijgbare produkten is duidelijk, zelfs bij een veel lager gehalte.



7908268

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het stabiliseren van polymeren, met het kenmerk, dat men aan het polymeer een nikkeltetraalkylpyrrolidine-dithiocarba-
maat met de formule van het formuleblad toevoegt, waarin R, R₁, R₂, R₃
en R₄ al of niet aan elkaar gelijk zijn en een alkylgroep voorstel-
len.
2. Werkwijze voor het stabiliseren van polymeren volgens conclusie
1, met het kenmerk, dat het nikkelzout in een hoeveelheid van
0,5 gew.% of minder, berekend op het polymeer gewicht, wordt toege-
voegd.
3. Gestabiliseerde polymeren verkregen onder toepassing van de
werkwijze volgens conclusies 1 en 2.



7908268