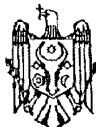




MD 1106 G2

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 1106 (13) G2

(51) Int. Cl.⁶: C 08 F 12/28; C 07 C
335/16; C 08 F 8/30,
8/32; C 08 F 8/34

(12) BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. depozit: 98-0147
(22) Data depozit: 09.07.1998

(42) Data publicării hotărârii
de acordare a brevetului:
30.11.1998, BOPI nr. 11/98

(71) Solicitant: Universitatea de Stat din Moldova, MD

(72) Inventatori: Barbă Nicanor, MD; Liu Van Boi, VN; Florea Victoria, MD

(73) Titular: Universitatea de Stat din Moldova, MD

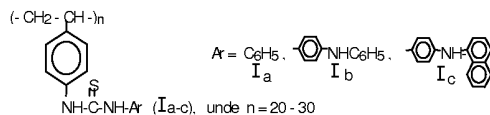
(54) Oligomeri ai 4-(N-ariltioureido)stirenului pentru stabilizarea polimerilor
și procedeu de obținere a lor

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la noi stabilizatori oligomerici, în special la un procedeu de obținere a derivaților 4-aminostirenului, care pot fi utilizați pentru stabilizarea materialelor polimerice, care contactează cu hidrocarburi, uleiuri și alte lichide, la temperaturi ridicate, în vid sau alte condiții, ce înlesnesc eliminarea din polimeri a stabilizatorilor cu masă moleculară mică.

Esența invenției constă în faptul că în structura oligomerilor 4-aminostirenului se introduc, prin intermediul grupării tiocarbonil, amine aromatice cu funcțiuni stabilizatoare, care conferă proprietăți stabilizatoare produșilor formați de 4-(N-ariltioureido)stiren cu formula generală:



2

Acești compuși se obțin prin încălzirea oligomerilor 4-aminostirenului în xilen la temperatura de 90...100°C, timp de 2 h, cu disulfură de tetrametiluram la un raport molar 1:0,6. În continuare se adaugă amină aromatică cu funcțiuni stabilizatoare într-o cantitate echimolară oligomerilor și încălzirea continuă la 140...145°C timp de 4...6 h.

Rezultatul tehnic al invenției constă în transferul proprietăților stabilizatoare ale aminelor aromatice la oligomerii greșiți cu acești compuși și eliminarea completă a extractibilității și volatilității aminelor aromatice din matrița oligomeră în lichide sau respectiv în vid.

Revendicări: 3

MD 1106 G2

MD 1106 G2

3

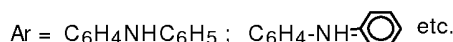
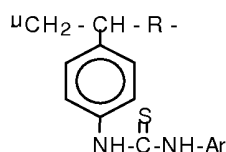
Descriere:

5 Invenția se referă la noi stabilizatori oligomerici, în special la un procedeu de obținere a derivaților 4-aminostirenului, care pot fi utilizați în industria chimică pentru stabilizarea materialelor polimerice, care contactează cu hidrocarburi, uleiuri și alte lichide, la temperaturi ridicate, în vid sau alte condiții, ce înlesnesc eliminarea din polimeri a stabilizatorilor cu masă moleculară mică.

10 Stabilizatorii aminici de tipul difenilaminei, 4-aminodifenilaminei, N-fenil-1-naftilaminei etc. au o aplicare dominantă la stabilizarea materialelor polimerice [1,2]. Dar eficacitatea lor este mică, când obiectele polimerice contactează cu lichide extractante sau funcționează în vid și stabilizatorii se elimină prin extragere sau volatilizare.

15 Mai apropiat după esența tehnică și rezultatul obținut este procedeu de stabilizare a polimerilor vinilici (analogul proxim) prin tratarea obiectelor polimerice cu soluție de copolimeri, ce conțin 1-2 % mol. unități structurale de 4-vinilfenilizotiocianat, apoi cu stabilizatori aminici (4-aminodifenil, 4-amino-1-naftilamină etc.) la un raport molar 1:1. Tratarea se efectuează într-un dizolvant organic (toluen) timp de 0,5...1 h, iar stabilizatorii aminici se leagă covalent cu grupele izotiocian, formând noi unități structural protectoare [3]:

20



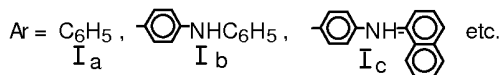
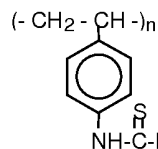
R = unități structurale butadienice, stirenice etc.

25 Procedeu exclude dezavantajul stabilizatorilor obișnuiți (volatilitatea, extragerea cu lichide), dar devine inutil la stabilizarea în masă a polimerilor în procesul tratării termice. În așa cazuri stabilizatorul polimeric trebuie să conțină un număr maxim de funcțiuni stabilizante și să-și păstreze compatibilitatea cu polimerii, ce necesită stabilizare.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în obținerea oligomerilor N-(4-vinilfenil)-N'-ariltioureeleor (I), utilizând ca materie primă oligomerii 4-aminostirenului (II).

Esența invenției constă în faptul că în calitate de stabilizatori polimerici se propun oligomerii N-(4-vinilfenil)-N'-ariltioureeleor (I) cu formula generală:

30



35

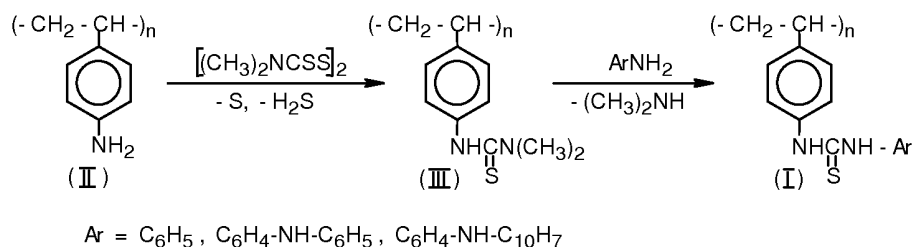
Acești compuși se obțin prin încălzirea oligomerilor 4-aminostirenului în xilen la temperatura de 90...100°C cu disulfură de tetrametiltiuram la un raport molar 1:0,6. În continuare se adaugă amină aromatică cu funcțiuni stabilizatoare într-o cantitate echimolară oligomerilor, și încălzirea continuă la 140...145°C timp de 4...6 h.

40 Rezultatul tehnic al invenției constă în transferul proprietăților stabilizatoare ale aminelor aromatice la oligomerii grefați cu acești compuși și eliminarea completă a extractibilității și volatilității aminelor aromatice din matrița oligomeră în lichide sau respectiv în vid.

Rezultatul tehnic al invenției este cauzat de faptul că oligomerii 4-aminostirenului (II) reacționează ușor cu disulfura de tetrametiltiuram în dizolvanți organici (xilen), iar transformarea produselor obținute în stabilizatori oligomerici (I) se realizează la încălzirea ulterioară a oligomerilor N-(4-vinilfenil)-N',N'-dimetiltioureei (III) intermediari ai arilaminelor cunoscute:

MD 1106 G2

4



- Procedeul decurge în câteva etape. Oligomerii 4-aminostirenului (II) se obțin practic cu randament cantitativ la dizolvarea 4-aminostirenului în soluție apoasă de acid acetic. Oligomerii obținuți se tratează timp de 2 h cu disulfură de tetrametiltiuram la un raport molar 1:0,6 în xilen la temperatura de $\sim 100^\circ\text{C}$. Astfel oligomerii (II) se transformă în oligomeri (III). Mersul reacției se controlează cu ajutorul spectroscopiei $^1\text{H-RMN}$ după micșorarea ariei semnalului protonilor N(CH₃)₂ (2,87 ppm) disulfurii de tetrametiltiuram și majorarea ariei semnalului protonilor N(CH₃)₂ (2,55 ppm) tioureidici. Reacția se sfârșește când raportul ariilor semnalelor grupelor tioureidice și nucleelor aromatice corespunde unei transformări chimice de 90...94%.
- În caz de necesitate oligomerii (III) pot fi eliminați. Pentru aceasta la masa reactantă se adaugă eter de petrol (p.f. $80...100^\circ\text{C}$), apoi se filtrează fierbinte. Randamentul oligomerilor (III) constituie 95...98%.
- Mai avantajoasă este transformarea directă a oligomerilor (III) în stabilizatori oligomerici (I). La amestecul reactant se adaugă anilina sau stabilizatori aminici (4-aminodifenilamină, 4-aminofenil-1-naftilamină) și amestecul se fierbe până când practic încetează eliminarea dimetilaminii, 4...6 h. Reacția se sfârșește când cantitatea de dimetilamină eliminată (se determină prin titrare) constituie 90-94%. La amestecul reactant se adaugă eter de petrol cu p.f. $80...100^\circ\text{C}$ și se filtrează fierbinte. În așa condiții sulfurul obținut la prima etapă rămâne în soluție, iar stabilizatorii oligomerici (I) pot fi izolați practic cantitativ.
- Ca rezultat al acestui procedeu se obțin stabilizatori oligomerici (I) polifuncționali cu funcțiuni aminice și tioureidice, ce măresc considerabil eficacitatea lor stabilizatoare.

- Procedeul se realizează în felul următor:
- Exemplul 1.** a) Amestecul format din 50 ml acid acetic (60%) și 11,9 g 4-aminostiren se păstrează într-un vas închis la temperatura camerei 30 minute, apoi se neutralizează cu o cantitate echivalentă de hidroxid de sodiu. Sedimentul obținut se filtrează, se spală cu apă, apoi cu soluție etanol-apă (50%). Se obțin 11,3 g (95%) oligomer 4-aminostirenol cu viscozitate caracteristică $\eta = 0,086 \text{ dl/g}$ și indice de polimerizare ~ 30 .
- b) Amestecul format din 2,38 g (0,02 moli) oligomer 4-aminostirenol, 2,64 g (0,011 moli) disulfură de tetrametiltiuram și 20 ml xilen se încălzește într-un balon echipat cu refrigerent ascendent la temperatura de 100°C timp de 2 h. La amestec se adaugă 20 ml eter de petrol și sedimentul se filtrează. Se obțin 4,0 g produs de reacție, care după purificare cu eter de petrol în extractor Soxhlet conține 15,07% S, ceea ce corespunde unui conținut de 93% unități structurale N-(4-vinilfenil)-N',N'-dimetiltioureidice. Acest conținut este confirmat de raportul ariilor semnalelor $\text{SN}(\text{CH}_3)_2 : \text{SC}_6\text{H}_4 = 1,39$, calculat din spectrul $^1\text{H-RMN}$.
- c) Amestecul format din 2,38 g (0,02 moli) oligomer 4-aminostirenol, 2,64 g (0,011 moli) disulfură de tetrametiltiuram și 20 ml xilen se încălzește 2 h la 100°C , ca în pct. b), apoi se adaugă 1,86 g (0,02 moli) anilina și se fierbe timp de 6 h, la $140...145^\circ\text{C}$ până se elimină 90% de dimetilamină. La amestec se adaugă 20 ml eter de petrol și se filtrează fierbinte, iar produsul se spală cu eter de petrol fierbinte. Se obțin 4,8 g oligomer cu unități structurale de N-(4-vinilfenil)-N'-feniltioureice **1a** ce conține 12,08% S.

MD 1106 G2

5

5

Exemplul 2. Din 2,38 g (0,02 moli) oligomer 4-aminostirenici și 2,64 g (0,011 moli) disulfură de tetrametiluram se obține oligomer cu unități structurale N-(4-vinilfenil)-N',N'-dimetiltioureidice (III) conform ex.1 (b). La amestec se adaugă 3,68 g (0,02 moli) 4-aminodifenilamină, se fierbe 4 h (se elimină 93% dimetilamină), se adaugă eter de petrol, se agită, apoi sedimentul se filtrează fierbinte. Se obțin 5,75 g (95%) oligomer cu unități structurale de N-(4-vinilfenil)-N'-(fenil-4-aminofenil)tiouree **Ib**, ce conține 8,04% S.

Exemplul 3. Din 2,38 g (0,02 moli) oligomer 4-aminostirenici și 2,64 g (0,011 moli) disulfură de tetrametiluram se obține oligomer cu unități structurale N-(4-vinilfenil)-N',N'-dimetiltioureidice (III) conform ex.1 (b). La amestec se adaugă 4,68 g (0,02 moli) 4-aminofenil-1-naftilamină, se fierbe 4 h (se elimină 92% dimetilamină), se adaugă eter de petrol, se agită și se filtrează fierbinte. Se obțin 6,77 g (96%) oligomer cu unități structurale de N-(4-vinilfenil)-N'-(4-fenil-1-aminonaftil)tiouree **Ic**, ce conține 7,85% S.

Determinarea eficacității stabilizatorilor. Pentru determinarea eficacității stabilizatorilor oligomerici s-a folosit metoda oxidativă [3], ce prevede determinarea perioadei de inducție (adică a timpului de antrenare cu oxigen, după care stabilizatorul pierde capacitatea de protecție a substratului polimeric, în care a fost adăugat).

Se obține o soluție toluenică cu copolimer stiren-butadienic (concentrația 9-10%) și se toarnă pelicule cu grosimea de 30...40 μm fără stabilizator și cu stabilizator, 3% din masa copolimerului (vezi tabelul).

Pelicula se toarnă direct pe o placă din NaCl, se încălzește la temperatura 110°C în atmosferă de aer și după anumite intervale de timp se înscriu spectrele în IR în intervalul 1600...2000 cm⁻¹. Copolimerul stiren-butadienic fără stabilizator se oxidează mai repede (îmbătrânește) și ca rezultat în spectrul IR apare o bandă de absorbție caracteristică pentru grupa carbonil (1720 cm⁻¹). În pelicula cu stabilizator oxidarea copolimerului începe după o perioadă de inducție (PI) mai mare. Aceasta crește în funcție de eficacitatea stabilizatorului și se determină din curbele cinetice, ce exprimă dependența raportului densităților optice $D_{1720} - D_{1875}/D_{1875}$ a copolimerului este constantă în procesul de oxidare). Pelicula cu stabilizator oligomeric la tratare cu solvent (etanol) își păstrează practic valoarea PI, pe când la pelicula cu stabilizator extractibil ea se micșorează considerabil (vezi tabelul).

Din tabel se vede (probele 2,3) că oligomerul (III) adăugat la copolimerul stiren-butadienic mărește PI de la 4 la 22 h. Aceasta confirmă acțiunea protectoare de antioxidant a grupelor tioureidice - NHCSN(CH₃)₂. PI crește până la 33...34 h când la substrat se adaugă oligomerul cu grupe tioureidice -NHCSNHC₆H₅ (probele 4,5). Stabilizatorii cunoscuți pe larg folosiți în industrie (4-aminodifenilamina, 4-aminofenil-1-naftilamina) cu grupe aminice secundare (probele 6,11) posedă o acțiune antioxidantă avansată (PI constituie 146...154 h) și eficacitatea lor crește când ei sunt legați covalent de oligomeri (probele 9,10,13,14). Oligomerii propuși sunt de acum antioxidanți polifuncționali, conțin grupe tioureidice - ArNHCSNHAr și aminice - ArNHAr mai efective și PI a lor atinge 169...176 h.

45

Tabel

Eficiența stabilizatorilor oligomerici

Nr. d/o	Probele cercetate	Țimpul tratării cu alcool, h	Perioada de inducție (PI), h
1	Cauciuc fără stabilizator		4
2	Cauciuc stabilizat cu oligomer (III) fără tratare cu etanol	0	22

MD 1106 G2

6

3	Cauciuc stabilizat cu oligomer (III) după tratare cu etanol	20	23
4	Cauciuc stabilizat cu oligomer (Ia) obținut după ex.1(c) fără tratare cu etanol	0	34
5	Cauciuc stabilizat cu oligomer (Ia) obținut după ex.1(c) după tratare cu etanol	20	33
6	Cauciuc stabilizat cu 4-aminodifenilamină fără tratare cu etanol	0	146
7	Cauciuc stabilizat cu 4-aminodifenilamină după tratare cu etanol	5	128
8	Cauciuc stabilizat cu 4-aminodifenilamină după tratare cu etanol	20	22
9	Cauciuc stabilizat cu stabilizator oligomeric (Ib) obținut după ex.2 fără tratare cu etanol	0	168
10	Cauciuc stabilizat cu stabilizator oligomeric (Ib) obținut după ex.2 după tratare cu etanol	20	169
11	Cauciuc stabilizat cu 4-aminofenil-1-naftilamină fără tratare cu etanol	0	154
12	Cauciuc stabilizat cu 4-aminofenil-1-naftilamină după tratare cu etanol	20	26
13	Cauciuc stabilizat cu stabilizator oligomeric (Ic), obținut după ex.3 fără tratare cu etanol	0	175
14	Cauciuc stabilizat cu stabilizator oligomeric (Ic), obținut după ex.3 după tratare cu etanol	20	176

Rezultatele obținute dau dovadă că acțiunea antioxidantă a grupelor protectoare crește în următoarea ordine:



- 5 Pentru probele 7,8,12, când cauciucul este stabilizat cu antioxidanți cu masă moleculară mică, care se extrag ușor cu etanol, PI se micșorează de la 176 până la 26 h, adică de 7 ori. În cazul probelor 10 și 14 oligomerii nu se extrag și eficacitatea lor antioxidantă se păstrează pe deplin.
- 10 Astfel, în această invenție se propun pentru stabilizarea în masă a materialelor polimerice noi oligomeri antioxidanți polifuncționali, involatili, inextractibili, cu destinație de a funcționa în contact cu dizolvanți și alte lichide, păstrând acțiunea antioxidantă un timp mai îndelungat în condiții dure care nu constituie un pericol pentru mediul ambiant comparativ cu cei ce posedă o masă moleculară mică.

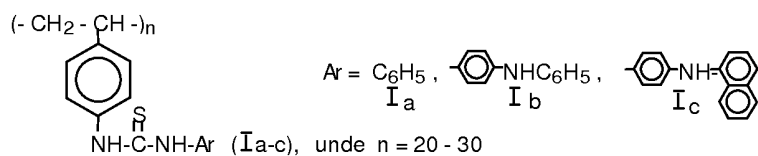
15

(57) Revendicări:

1. Oligomeri ai 4-(N-ariltioureido)stirenului cu formula generală:

MD 1106 G2

7



pentru stabilizarea polimerilor.

- 5 2. Procedeu de obținere a compușilor menționați în revendicarea 1, care include încălzirea oligomerilor 4-aminostirenului cu disulfură de tetrametiltiuram în xilen, la un raport molar de 1:0,6, la temperatura de 90...100°C, timp de 2 h, adăugarea aminei aromatice cu funcțiuni stabilizatoare într-o cantitate echimolară oligomerilor și încălzirea ulterioară la 140...145°C timp de 4...6 ore.
- 10 3. Procedeu conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că** amina aromatică cu funcțiuni stabilizatoare este selectată din grupul format din anilină, 4-aminodifenilamină sau 4-aminofenil-1-naftilamină.

15

(56) Referințe bibliografice:

1. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла, Химия, Ленинград, 1972 г., с. 226
2. Горбунов Б.Н., Гурвич Я.А., Маслова И.П. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов, Химия, Москва, 1981 г., с. 86
3. SU 883082 A

+ef secție: CRECETOV Veaceslav

Examinator: JOVMIR Tudor

Redactor: CANIER Svetlana

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: 98-0147 (22) Data depozit: 09.07.1998	
(54) Titlul : Oligomeri ai 4-(N-ariltioureido)stirenului pentru stabilizarea polimerilor și procedeu de obținere a lor Termeni caracteristici: oligomer; oligostiren	
. Indicii clasificărilor de brevete : (51) CIB-6: C 08 F 12/28; C 07 C 335/16; C 08 F 8/30, 8/32; C 08 F 8/34 MD Perioada: 1993-1998, iulie Brevete: lipsă Cereri publicate: lipsă Cereri nepublicate: lipsă BEA Perioada: 1996-1999, iulie Brevete: lipsă..... Cereri: ...lipsă..... Examinator, Jovmir Tudor Data 14.09.1998	