



MD 1275 G2

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) 1275 (13) G2
(51) Int. Cl.⁶: C 08 F 12/26,
12/30, 8/30, 8/34, 8/48;
C 09 K 15/26, 15/30

(12) BREVET DE INVENȚIE

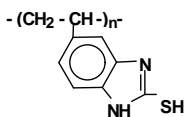
(21) Nr. depozit: 99-0129 (22) Data depozit: 1999.04.16	(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 1999.07.31, BOPI nr. 7/99
(71) Solicitant: Universitatea de Stat din Moldova, MD (72) Inventatori: Liu Van Boi, VN; Barbă Nicanor, MD; Florea Victoria, MD (73) Titular: Universitatea de Stat din Moldova, MD	

(54) Oligo-5-vinil-2-mercaptobenzimidazol in calitate de antioxidant pentru materiale polimere

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la noi stabilizatori oligomerici, in special la derivații 2-mercaptobenzimidazolului, ce pot fi utilizați pentru stabilizarea materialelor polimere care funcționează în condițiile ce favorizează eliminarea din materiale a stabilizatorilor micromoleculari uzuali (contact cu solvenți, vid).

Esența invenției constă în aceea că în calitate de stabilizator pentru materiale polimere se propune oligo-5-vinil-2-mercaptobenzimidazolul cu formula generală:



unde n= 20...30.

2
Rezultatul tehnic al invenției constă în transferul proprietăților de stabilizator de la 2-mercaptobenzimidazol la oligomerii grefați cu acest compus și eliminarea completă a extractibilității și volatilității stabilizatorului din materialele polimere.

Revendicări: 1

MD 1275 G2

MD 1275 G2

3

Descriere:

Invenția se referă la noi stabilizatori oligomerici, în special, la derivații 2-mercaptobenzimidazolului, ce pot fi utilizați pentru stabilizarea materialelor polimerice care funcționează în condițiile ce favorizează eliminarea din materiale a stabilizatorilor micromoleculari uzuali (contact cu solvenți, vid).

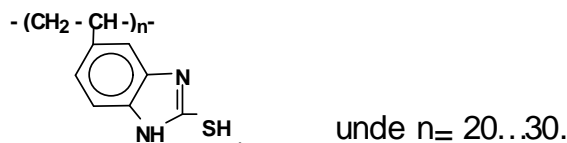
Sunt cunoscuți derivați ai 2-mercaptobenzimidazolului, propuși în calitate de antioxidanți pentru polimerii sintetici [1]. Fiind cu masă moleculară mică ei nu au avantaje față de 2-mercaptobenzimidazol.

Mai apropiat după esența tehnică și rezultatul obținut este 2-mercaptobenzimidazolul [2] (analogul proxim) în calitate de stabilizator pentru cauciucuri și alte materiale polimerice. Grupa mercapto și heterociclul conferă compusului proprietăți de inhibitor al proceselor de oxidare. Acest antioxidant se obține cu randament înalt (95...98%) din o-fenilendiamină și sulfură de carbon sau prin tratarea o-aminoacetanilidei cu disulfură de tetrametiluram [3].

2-Mercaptobenzimidazolul posedă următoarele dezavantaje: toxicitate, extractibilitate și volatilitate, când obiectele polimerice au destinație de a funcționa în lichide sau vid. Toate formele de eliminare a stabilizatorului din obiectele polimerice micșorează timpul de protecție antioxidativă și creează pericol pentru mediul ambiant.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în obținerea oligo-5-vinil-2-mercaptobenzimidazolului în calitate de antioxidant pentru stabilizarea materialelor polimerice cu un conținut înalt de mercapto-grupe, lipsit de dezavantajele caracteristice 2-mercaptobenzimidazolului.

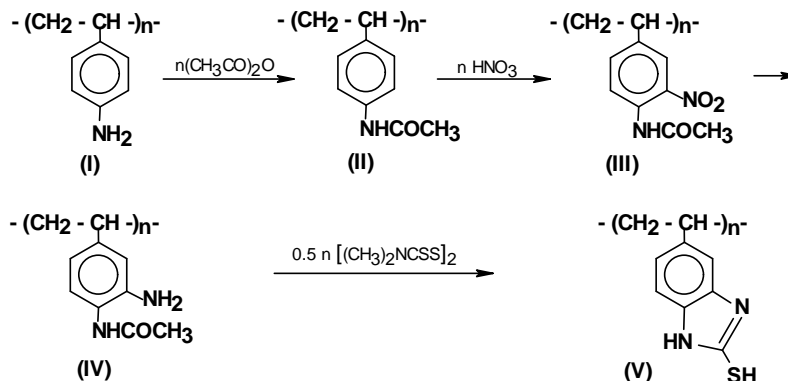
Esena invenției constă în aceea că în calitate de stabilizator pentru materiale polimerice se propune oligo-5-vinil-2-mercaptobenzimidazolul cu formula generală:



Rezultatul tehnic al invenției constă în transferul proprietăților de stabilizator de la 2-mercaptobenzimidazol la oligomerii grefați cu acest compus și eliminarea completă a extractibilității și volatilității stabilizatorului din materialele polimerice.

Rezultatul tehnic al invenției este cauzat de faptul că în oligomerul propus (V) (v. mai jos schema de reacție) nucleele de 2-mercaptobenzoxazol sunt legate de catena oligomerică prin legături covalente puternice, ceea ce exclude practic eliminarea stabilizatorului din polimeri prin volatilizare sau extragerea la contact cu lichide.

Oligomerul (V) se obține din oligo-4-aminostiren (I) după următoarea schemă:



Oligomerul (I) (SU 1574601 (1990)) se adaugă la anhidrida acetică și se menține temperatura de 60...70°C. Timpul necesar pentru acetilarea completă se determină după conținutul azotului în oligo-4-acetilaminostiren (II).

Oligomerul (II) fără a fi eliminat din amestecul reactant se nitrează la rece cu amestec nitrant, pregătit din acid azotic concentrat ($d=1,5$), anhidridă acetică și o cantitate catalitică de acid sulfuric

MD 1275 G2

4

concentrat. Sfarșitul reacției de asemenea se determină după conținutul de azot în oligo-3-nitro-4-acetilaminostiren (III), care în cazul nitrării complete constituie 13,59%.

Oligomerul (III) se izolează prin diluarea amestecului reactant cu apă rece, apoi este redus cu pulbere de zinc la încălzire în dioxan. Oligo-3-amino-4-acetilaminostirenul (IV) fără a fi izolat se încălzește în soluție de dioxan cu disulfură de tetrametiluram. Dizolvantul se regenerează prin distilare, iar oligomerul (V) se izolează prin dizolvare în bază alcalină, filtrare și acidularea soluției cu acid clorhidric. Conținutul sulfului în oligomerul (V) atinge 16,9%, ceea ce corespunde unor indici înalți de transformare a grupelor funcționale la toate etapele (90...93%).

Sinteza se realizează în cateva etape (a,b,c) în felul următor:

10 Exemflu de realizare a invenției

a) La 24 mL anhidridă acetică încălzită până la 60°C se adaugă în porțiuni mici 11,9 g (0,1 moli) oligo-4-aminostiren cu o astfel de viteză încât temperatura să nu depășească 70°C. Amestecul reactant se menține la această temperatură 30 min. Acetilarea decurge practic complet. Oligomerul (III) conține 8,58% azot, ce corespunde practic produsului de monoacilare. Spectrul în IR: $\nu(\text{C}=\text{O})=$

15 1685, $\nu(\text{NH})=3300 \text{ cm}^{-1}$.

b) În continuare oligomerul (II) se nitrează fără a fi izolat din soluție. Pentru obținerea amestecului nitrant la 10 mL anhidridă acetică răcită până la -8°C se adaugă la agitare 8,2 g (0,03 moli) acid azotic ($d=1,5$) cu așa o viteză încât temperatura să nu depășească 8°C; ulterior acidul azotic se activează cu acid sulfuric concentrat (1% din masa acidului azotic).

20 Agentul de nitrare se adaugă cu așa o viteză încât temperatura amestecului reactant să nu depășească 10°C, apoi se menține 1,5 h la 15°C. În continuare se răcește, se adaugă bucățele de gheață și se menține temperatura în jur de 0°C. Sedimentul obținut se filtrează, se spală cu apă, apoi se usucă. Se obțin 20 g (97%) oligomer (III) cu un conținut de 13,3% azot, ce corespunde practic produsului de mononitrare. Spectrul în IR: $\nu(\text{C}=\text{O})=1700$, $\nu(\text{NH})=3350$, $\nu(\text{NCS})=1370$,

25 1530 cm^{-1} .

c) La amestecul format din 10,3 g (0,05 moli) oligo-3-nitro-4-acetilaminostiren (IV), 70 mL dioxan și 26 g soluție 20% NH_4Cl se adaugă în porțiuni 18 g pulbere de zinc în așa mod ca temperatura să nu depășească 56°C. După adăugarea reducătorului amestecul se încălzește 2 h la temperatura de 80...90°C, se răcește, se filtrează oxidul de zinc, apoi se spală pe filtru cu dioxan

30 fierbinte. Spectrul în IR, cm^{-1} : $\nu(\text{C}=\text{O})=1690$, $\nu(\text{NH}_2)$ și $\nu(\text{NH})$ în intervalul 3200...3350 cm^{-1} .

Eficacitatea de stabilizare a oligomerilor 5-vinil-2-mercaptobenzimidazolului

Nr. crt.	Probele cercetate	Timpul de tratare cu etanol, h	Perioada de inducție, h
1	Cauciuc fără stabilizator	0	4
2	Cauciuc stabilizat cu 2-mercaptobenzimidazol fără tratare cu etanol	0	140
3	Cauciuc stabilizat cu 2-mercaptobenzimidazol după tratare cu etanol	5	122
4	"-"	10	85
5	"-"	20	26
6	Cauciuc stabilizat cu stabilizator oligomeric (V) fără tratare cu etanol	0	144
7	Cauciuc stabilizat cu stabilizator oligomeric (V) după tratare cu etanol	20	143

35 La filtrat se adaugă 6,3 g disulfură de tetrametiluram și amestecul se încălzește 3 h la temperatura de 80...90°C. La sedimentul obținut după distilarea dizolvantului se adaugă 2 g de hidroxid de sodiu în 20 mL apă, se filtrează sulful și alte impurități, iar soluția se acidulează cu acid clorhidric la $\text{pH}=5$. Sedimentul se filtrează, se spală cu apă distilată și se usucă. Se obțin 8,4 g

MD 1275 G2

5

(96%) de oligo-5-vinil-2-mercaptobenzimidazol (V), ce conține 16,9% sulf. Oligomerul (V) conține 93% fragmente 5-vinil-2-mercaptobenzimidazolice.

Pentru a compara capacitatea de stabilizare a oligomerului (V) și a 2-mercaptobenzimidazolului cunoscut pe plăci din NaCl se depun pelicule de cauciuc butadien-stirenice cu stabilizator și fără stabilizator, cu grosimea de 30...40 μm. Acestea se încălzesc la temperatura de 115°C în aer și se înregistrează spectrele în IR. În spectre peste un anumit timp (perioada de inducție) apare o bandă de absorbție $\nu_{(C=O)}$ la 1720 cm⁻¹, intensitatea căreia crește. În pelicula cu stabilizator oxidarea cauciucului începe după o perioadă de inducție mai mare, care se determină din curbele cinetice.

Spectrul IR, cm⁻¹: $\nu_{(C=S)}$ =1290, $\nu_{(NH)}$ =3125.

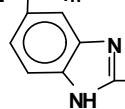
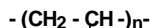
Datele obținute demonstrează (vezi tabelul) că oligomerul (V) propus și 2-mercaptobenzimidazolul practic nu se deosebesc după perioada de inducție. Însă peliculele stabilizate cu 2-mercaptobenzimidazol după tratare cu alcool (până la 20 h) pierd stabilizatorul și perioada de inducție se micșorează brusc.

Astfel oligo-5-vinil-2-mercaptobenzimidazolul propus pentru stabilizarea materialelor polimerice în condiții, când contactează cu solvenți sau alte lichide, la temperaturi ridicate sau în vid, este mai eficient, practic inextractibil, involatil, ecologic mai pur, capabil să funcționeze un timp mai îndelungat în comparație cu cei nefixați de catena oligomerică.

20

(57) Revendicare:

Oligo-5-vinil-2-mercaptobenzimidazol cu formula generală:



25

, unde $n = 20 \dots 30$

in calitate de antioxidant pentru materiale.

30

(56) Referințe bibliografice:

- 1 Горбунов Б.Н., Гурвич Я.А., Маслова И.П. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов, Москва, Химия, 1981, с. 182
2. SU 1574601 A
3. MD 1205 A

Șef secție: CRECETOV Veaceslav

Examinator: JOVMIR Tudor

Redactor: CANȚER Svetlana