



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 17 09 80

(21) PV 6269 - 80

(40) Zverejnené 29 05 81

(45) Vydané 01 07 84

212 884

(11)

(B1)

(51) Int. Cl. ³ C 07 F 7/22
C 07 C 69/657
C 08 F 14/06
C 08 F 14/06,
2/44)

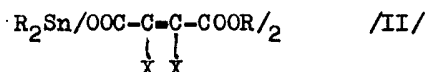
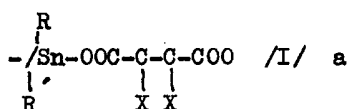
(75)

Autor vynálezu KIZLINK JURAJ ing., BRATISLAVA,
JAKUBČEK EDUARD ing., SLATINA NAD BEBRAVOU
VÖRÖŠOVÁ MARIA ing., BRATISLAVA

(54) Dialkyleindichlórmakeináty, alebo dialkylein-dibrómmaleináty a spôsob ich prípravy

Vynález rieši dialkylein-dibrom- a dialkyl-
cín-dichlórmakeinátov v polymérnej alebo
monomérnej forme, ktoré sa používajú ako
stabilizátory polyvinylchloridu. Pripravu-
jú sa kondenzáciou príslušného dialkylci-
noxidu s počtom 3 až 8 uhlíkových atómov v
molekule s dibrom-alebo dichlórmakeinovou
kyselinou alebo jej derivátmi a to v molár-
nom pomere 1 : 1 až 1 : 2 v prostredí aro-
matických, alifatických alebo cyklických
uhlíkovodíkov pri teplotách 60 až 140 °C
alebo v tavenine pri teplotách 120 až 160 °C.
Pri príprave týchto derivátov v monomérnej
forme sa príslušný dialkylecínnoxid kondenzu-
je pri teplotách 100 až 120 °C s monoalkyl-
esterom dibrom-alebo dichlórmakeinovej ky-
seliny, pripraveným in situ z príslušného
alifatického alkoholu s počtom atómov uh-
líka 3 až 8 alebo cyklohexylalkoholu pri
teplotách 80 až 90 °C.

Pripravené látky majú všeobecný vzorec I
a II



kde R znamená alkyl s počtom atómov uhlíka
3 až 8, R' je alkyl s počtom atómov uhlíka
3 až 8 alebo cyklohexyl, X je chlór alebo
bróm a n je 3 až 10.

Vynález sa týka dialkyleín-dibromaleínátov a dialkyleín-dichlórmaleínátov a spôsobu ich prípravy v polymérnej alebo monomérnej forme.

Deriváty kyseliny maleínovej, hlavne vo forme diesterov sú používané ako retardéry horenia pre plasty. Organociničitá zlúčeniny sa vyznačujú stabilizačnou účinnosťou proti tepelnej degradácii PVC. Pri hľadaní účinného stabilizátora popísaného v prihláške vynálezu sa preto vychádzalo z predpokladu spojiť známu stabilizačnú účinnosť založenú na substitúcii labilných atómov chlóru v degradovanom PVC a eliminácii uvoľneného chlorovodíka s blokováním systému konjugovaných dvojitych väzieb v degradovanom PVC prostredníctvom Diels-Alderovej reakcie s dvojitou väzbou kyseliny maleínovej.

Predpoklady takejto kombinovanej stabilizačnej účinnosti majú dialkyleíndibrom - a dialkyleíndichlórmaleínáty v polymérnej alebo monomérnej forme pripravené spôsobom podľa vynálezu, ktorého podstatou je kondenzačná reakcia príslušného dialkyleínoxidu s počtom 3 až 8 uhlíkových atómov v molekule s dobrým - alebo dichlórmaleínovou kyselinou alebo jej derivátmi. Pri príprave týchto derivátov v polymérnej forme sa kondenzuje príslušný dialkyleínoxid s dibrom- alebo dichlórmaleínovou kyselinou alebo jej anhydridom v molárnom pomere 1 : 1 v prostredí rozpúšťadla typu aromatických, alifatických alebo cyklických uhľovodíkov pri teplotách 60 až 140 °C alebo reakciou v tavenine pri teplotách 120 až 160 °C. Pri príprave týchto derivátov v monomérnej forme sa príslušný dialkyleínoxid kondenzuje pri teplotách 100 až 120 °C v molárnom pomere 1 : 1 až 1 : 2 s monalkylesterom dibrom- alebo dichlórmaleínovej kyseliny, pripraveným in situ z príslušného anhydridu a alifatického alkoholu s 3 až 8 atómami uhlíka alebo cyklohexylalkoholu pri teplotách 80 až 90 °C s použitím alebo bez použitia aromatických, alifatických alebo cyklických alkoholov ako rozpúšťadiel.

Prostredie rozpúšťadiel rozpúšťajúcich kyselinu umožňuje azeotropické oddestilovanie reakčnej vody, ale dá sa pracovať i bez použitia rozpúšťadla. Pri použití kyselín alebo ich anhydridov vznikajú oligoméry a pri použití monalkylesterov vznikajú monoméry všeobecných vzorcov I a II



kde R je alkyl s počtom atómov uhlíka 3 až 8, R' je alkyl s počtom atómov uhlíka 3 až 8 alebo cyklohexyl, X je chlór alebo bróm a n je 3 až 10.

Výhodou použitia pripravených derivátov kyseliny maleínovej pre stabilizáciu je okolnosť, že po zavedení vhodných elektrónakceptorných substituentov do molekuly maleínovej kyseliny sa zníži spôsobilosť dvojitej väzby k Diels-Alderovej reakcii a ovplyvní tak jeden zo smerov stabilizačnej účinnosti týchto zlúčenín. Zároveň ich prítomnosť v PVC a polyamidoch sa zvyšuje biologická účinnosť týchto látok, v smere biocídnej aktivity.

Predmet vynálezu je opísaný v nasledujúcich príkladoch prevedenia.

Príklad 1

Do aparatury pozostávajúcej z Erlenmayerovej banky objemu 300 až 500 cm³ s mahmetickým miešadlom a spätným chladičom sa navážilo 17,5 g / 0,105 mol / dichlórmaleinanhydridu / t.j. 119 až 20 °C / , pridalo sa 200 cm³ cyklohexánu a 25,0 g / 0,1 mol / dibutyleínoxidu. Reakčná zmes sa za miešania refluxovala 2 hodiny, pričom sa vyčírila a získal sa svetložltý roztok, Ak roztok nie celkom číry bolo potrebné ho prefiltrovať. Po oddestilovaní rozpúšťadla najprv za atmosférického tlaku a potom za vákua a po ochladení sa získal tuhý surový produkt, ktorý sa rozomlel a prečistil dvakrát so 100 cm³ horúceho petroléru (40 hmot.dielov ku 60 hmot. dielom) a odfiltroval. Získalo sa 35,4 g dibutyleín-dichlórmaleínátu - produktu svetložltej farby s t.t.138 °C, čo predstavuje 85 % - ný výťažok, počítaný na dibutyleínoxid. Prekryštalizovaním z petroléru, v ktorom je produkt veľmi málo rozpustný je možné získať kryštály

s t.t. až 155 °C . Analýzou pre $C_{12}H_{18}O_4Cl_2Sn$ sa stanovilo 29,62 % Sn (vypočítané množstvo je 28,54 %) a 17,40 % Cl (vypočítané množstvo je 17,06 %), molekulová hmotnosť je 415,8.

Príklad 2

V Erlennayerovej banka s magnetickým miešadlom sa zmiešalo 17,5 g (0,105 mol) dichlór-maleinanhydridu (t.t. 119 až 20 °C) a 25,0 g (0,1 mol) dibutylcínnoxidu. Zmes sa za výdatného miešania opatrne zahrievala až do roztopenia, potom sa miešalo ešte 10 minút a za miešania sa zmes ponechala vychladnúť. Surový produkt sa rozomlel a analogicky ako v príklade 1 sa prečistil s petroléterom. Získalo sa 34,5 g dibutylcín-dich-lórmaleinátu - produktu žltej farby s t.t. 155 °C, výťažok 83 % . Analýzou pre $C_{12}H_{18}O_4Cl_2Sn$ sa stanovilo 29,80 % Sn (vypočítané množstvo je 28,54 %) a 17,50 % Cl (vypočítané množstvo je 17,06 %), molekulová hmotnosť je 415,8 .

Príklad 3

Do zariadenia ako v príklade 1 sa navážilo 28,6 g (0,105 mol) dibrómmaleinovej kyseliny (t.j. 150 °C), 200 cm³ toluénu a 25,0 g (0,1 mol) dibutylcínnoxidu. Zmes sa refluxovala 2 h a v azeotropickom nastavci podľa Friedricha sa zachytilo 1,6 cm³ vody (teoretické množstvo 1,8 cm³) . Reakčná zmes sa spracovala analogicky a získalo sa 40,4 g dibutylcín-dibrómmaleinátu-produktu svetložltej farby s t.t. 147 °C, výťažok 80 % . Analýzou pre $C_{12}H_{18}O_4Br_2Sn$ sa stanovilo 25,12 % Sn (vypočítané množstvo je 23,52 %) a 30,50 % Br (vypočítané množstvo je 31,67) , molekulová hmotnosť je 504,7 .

Príklad 4

Podobne ako v príklade 1 sa použilo 8,8 g (0,053 mol) dichlór-maleinanhydridu, 200 cm³ toluénu a 18,0 g (0,05 mol) dioktylcínnoxidu. Analogicky sa získalo 22,2 g dioktylcín-dichlór-maleinátu - produktu žltej farby s t.t. 95 °C, výťažok bol 84 % . Analýzou pre $C_{20}H_{34}O_4Cl_2Sn$ sa stanovilo 23,33 % Sn (vypočítané množstvo je 13,43 %) , molekulová hmotnosť je 528,1 .

Príklad 5

Podobne ako v príklade 1 sa použilo 14,5 g (0,053 mol) dibrómmaleinovej kyseliny, 200 cm³ toluénu a 18,0 g (0,05 mol) dioktylcínnoxidu, v nastavci sa zachytilo 0,6 cm³ vody (teoretické množstvo je 0,9 cm³) . Po oddestilovaní toluénu sa získalo 25,1 g produktu vo forme viskózne kvapaliny tmavožltej farby, výťažok je 81 % . Produkt po dlhšom státi stuhol a po prečistení kryštalizáciou z petroléteru mal t.t. 78 °C . Analýzou pre $C_{20}H_{34}O_4Br_2Sn$ sa stanovilo 22,0 % Sn (vypočítané množstvo je 19,24 %) a 24,8 % Br / vypočítané množstvo je 25,91 % / , molekulová hmotnosť je 617,00 .

Príklad 6

V zariadení ako v príklade 1 sa zmiešalo 16,7 g (0,1 mol) dichlór-maleinanhydridu (t.t. 120 °C) a 14,3 g (0,11 mol) 2 - etylhexanolu. Zmes sa za miešania udržiavala pri teplote 80 až 90 °C 2 hodiny, potom sa ochladila asi na 50 °C a pridalo sa 12,5 g (0,05 mol) dibutylcínnoxidu. Zmes sa za miešania udržiavala pri teplote 100 až 120 °C až do jej vyčistenia a potom za tých istých podmienok 1 hodinu. Z reakčnej zmesi sa pri maximálne 120 °C teplote olejového kúpeľa za vákuu (aspoň 1,3 kPa) oddestilovali nezreagované zvyšky. Po ochladení sa získalo 39,2 g dibutylcín-bis-2-ethylhexyldichlór-maleinátu - produktu vo forme viskózne kvapaliny žltej farby, výťažok bol 95 % .

Analýzou pre $C_{32}H_{52}O_8Cl_4Sn$ sa stanovilo 15,55 % Sn (vypočítané množstvo je 14,38 %) a 18,00 % Cl (vypočítané množstvo je 17,18 %), molekulová hmotnosť je 825,3.

Príklad 7

Podobne ako v príklade 6 sa použilo 12,8 g / 0,05 mol / dibrómmaleinanhydridu / t.t. 115 °C / , 7,2 g / 0,055 mol / 2-ethylhexanolu a 6,25 g / 0,025 mol / dibutylcínnoxidu. Analogicky sa získalo

23,0 g dibutylcín-bis-2-etylhexyldibrommaleinátu, produktu vo forme viskózne kvapaliny tmavožltej farby, výťažok 92 %. Analýzou pre $C_{32}H_{52}O_8Br_4Sn$ sa stanovilo 12,32 % Sn / vypočítané množstvo je 11,83 % / a 32,50 % Br / vypočítané množstvo je 31,87 % / , molekulová hmotnosť je 1003,0.

Príklad 8

Podobne ako v príklade 6 sa použilo 16,7 g / 0,1 mol / dichlórmaleinanhydridu a 11,2 g / 0,15 mol / n- butanolu. Po príprave monoesteru sa zmes ochladila a pridalo sa 12,5 g / 0,05 mol / dibutylcínoxidu. Reakčná zmes sa spracovala analogicky ako v príklade 6 a po filtrácii sa získalo 31,8 g produktu vo forme viskózne kvapaliny žltej farby, výťažok 89 %. Analýzou pre $C_{24}H_{36}O_8Cl_4Sn$ sa stanovilo 16,7 % Sn / vypočítané množstvo je 16,65 % / a 20,50 % Cl / vypočítané množstvo je 19,89 % / , molekulová hmotnosť je 713,06.

Príklad 9

Podobne ako v príklade 6 sa použilo 16,7 g / 0,1 mol / dichlórmaleinanhydridu a 11,0 g / 0,11 mol / cyklohexanolu. Po príprave monoesteru sa zmes ochladila a pridalo sa 12,5 g / 0,05 mol / dibutylcínoxidu. Reakčná zmes sa spracovala analogicky ako v príklade 6 a po ochladení surový produkt stuhol. Po prekryštalizovaní z cyklohexánu sa získal tuhý produkt svetložltej farby a t.t. 77 °C a to v množstve 30,0 g, výťažok 78,4 %. Analýzou pre $C_{28}H_{40}O_8Cl_4Sn$ sa stanovilo 15,8 % Sn / vypočítané množstvo je 15,51 % / a 20,07 % Cl / vypočítané množstvo je 18,53 % / , molekulová hmotnosť je 765,12.

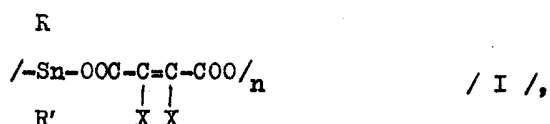
Príklad 10

Testovaním fólií pripravených z nemäkčeného PVC s použitím prísady stabilizátorov v množstve 0,0015 molu na 50 g suspenzného PVC pri teplote 180 ± 2 °C s predhrevom 2,5 minút a s použitím stabilimetra pri posune vzorky 1 cm. . 5 min⁻¹ sa zistilo, že stmavnutie vzorky bez stabilizátora začalo za 20 minút, vzorka s prísadou dibutylcín-dichlórmaleinátu podľa príkladu 1 a 2 začalo za 60 minút, dibutylcín-dibrommaleinátu podľa príkladu 3 za 40 minút, dibutylcín-bis-2-etylhexyldichlórmaleinátu za 55 minút a dibutylcín-bis-2-etylhexyldibrommaleinátu za 35 minút.

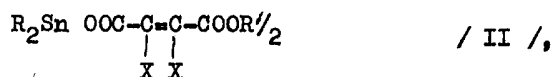
Pripravené látky je možné použiť ako stabilizátory polyvinylchloridu, ich biocídna aktivita je prednosťou ich použitia pred doteraz používanými.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Dialkylcín-dichlórmaleináty alebo dialkylcín-dibrommaleináty v polymérnej forme všeobecného vzorca I



alebo v monomérnej forme všeobecného vzorca II



kde R znamená alky s počtom atómov a uhlíka 3 až 8, R' je alkyl s počtom atómov uhlíka 3 až 8 alebo cyklohexyl, X je chlór alebo bróm a n je 3 až 10.

2. Spôsob prípravy dialkylcín-dichlórmaleinátov alebo dialkylcín-dibrommaleinátov všeobecného vzorca podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že príslušný dialkylcínoxid s počtom uhlíkových atómov 3 až 8 v molekule sa kondenzuje s dichlór- alebo dibrommaleinovou kyselinou alebo jej anhydridom v molárnom pomere 1:1 až 1:2 v prostredí rozpúšťadla typu aromatických, alifatických alebo cyk-

lických uhlovodíkov pri teplote od 60 do 140 °C, poprípade sa kondenzácia prevádza v tom istom molárnom pomere z uvedených reakčných zložiek v tavenine pri teplote od 120 do 160 °C.

3. Spôsob prípravy dialkylcín-dichlórmaleinátov alebo dialkylcín-dibrómmaleinátov všeobecného vzorca II podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že príslušný dialkylcínoxid s počtom uhlíkových atómov 3 až 8 v molekule sa kondenzuje pri teplotách od 100 do 120 °C s monoalkylesterom dichlór - alebo dibrómmaleínovej kyseliny v molárnom pomere 1:1 až 1:2, pripraveným in situ z príslušného anhydridu dichlór- alebo dibrómmaleínovej kyseliny a alifatického alkoholu s počtom atómov uhlíka 3 až 8 alebo cyklohexylalkoholu pri teplotách 80 až 90 °C, poprípade s použitím rozpúšťadla, typu aromatického alebo cyklického alkoholu.

O P R A V A

popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 212 884

Int. Cl.³ C 07 F 7/22
C 07 C 69/657
C 08 F 14/06
C 08 F 14/06 ,2/44

V popisu vynálezu k autorskému osvědčení č. 212 884 je chybně
vytištěn název vynálezu.

Správně : Dialkylcín-dichlórmaleináty ,anebo dialkylcín-
dibrómmaleináty a způsob ich přípravy

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY