



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

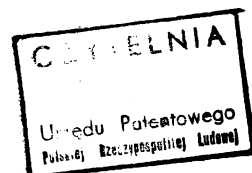
Zgłoszono: 11.07.77 (P. 199539)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.79

Opis patentowy opublikowano: 28.02.1981

Int. Cl.² C07F 7/22
//C08K 5/57
C08L 27/04



Twórcy wynalazku: Edyta Boboli, Władysław Longin Małaśnicki, Oksana Pietraszkiewicz, Jerzy Rzeszowski, Zofia Ochmańska, Andrzej Pazgan, Czesław Lato, Józef Kargul

Uprawniony z patentu: Instytut Przemysłu Organicznego, Warszawa (Polska)

**Sposób wytwarzania związków cynoorganicznych jako
stabilizatorów polichlorku winylu i innych chlorowanych polimerów**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania związków cynoorganicznych o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, w którym R jest rodnikiem metylowym, butylowym, oktylowym lub benzylowym, X jest podstawnikiem $-SA_nCOOR^1$, w którym R¹ jest rodnikiem alkilowym o 1—8 atomach węgla, A jest rodnikiem metylenowym a n liczbą całkowitą 1 lub 2, Y jest taki sam jak X lub stanowi resztę estru kwasu maleinowego i alkoholi o 1—8 atomach węgla, lub resztę kwasu jednokarboksylowego nasyconego lub nienasyconego o 8—18 atomach węgla w cząsteczce, stosowanych jako stabilizatory polichlorku winylu i innych chlorowanych polimerów.

Znane są sposoby wytwarzania tych związków w bezpośredniej reakcji tlenków alkilo- i aryloalkilocynowych z estrami kwasów merkaptokilenokarboksylowych i kwasami karboksylowymi bez stosowania jakiegokolwiek rozpuszczalnika, ale z usuwaniem wody powstającej w reakcji przez długotrwałe ogrzewanie reagentów w temperaturze 100—140°C, a nawet 160°C, pod ciśnieniem normalnym lub zmniejszonym do około 10 torów lub przez wiązanie jej za pomocą znanych środków wiążących wodę.

Powyższe sposoby wytwarzania związków wymagają więc albo stosowania niebezpiecznych dla otrzymywanych produktów temperatur powyżej 100°C lub próżni, albo dodatkowo środków wiążą-

2

cych wodę, których usuwanie związane jest ze stratą produktu i zanieczyszczeniem środowiska.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że związki cynoorganiczne jako stabilizatory polichlorku winylu i innych chlorowanych polimerów o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R, X, Y mają podane wyżej znaczenie można otrzymać sposobem według wynalazku — w bezpośredniej reakcji stechiometrycznych ilości odpowiednich tlenków cynoorganicznych i odpowiednich estrów kwasów merkaptokilenokarboksylowych, które mogą być częściowo zastąpione kwasem jednokarboksylowym nasyconym lub nienasyconym lub estrem kwasu maleinowego i alkoholi o 1—8 atomach węgla, przez ogrzewanie substratów podczas mieszania przy temperaturach poniżej 80°C bez usuwania wody powstającej w reakcji i wydzielić przez sklarowanie na wirówce sedymentacyjnej lub przez wytworzenie emulsji otrzymanych produktów za pomocą środków emulgujących typu niejonowego, będących mieszaniną produktów przyłączenia tlenu etylenu do oleju rycynolowego, lub alkoholu olejowego lub alkilofenoli, użytych w ilości 0,3—1,0%.

Zaletą niniejszego sposobu wg wynalazku w przeciwieństwie do dotychczas znanych — jest niezwykle prosty sposób wytwarzania wyżej wymienionych związków cynoorganicznych. Proces przebiega z wysoką prawie ilościową wydajnością bez odprowadzania wody powstającej w reakcji,

w ciągu krótkiego czasu, a mianowicie 0,5—1,5 godziny, przy niskich temperaturach i normalnym ciśnieniu.

Sposób według wynalazku zapewnia wytwarzaniem produktom nieosiągalną dotychczas bezbarwność, klarowność i brak przykrego zapachu, cechującego te związki, otrzymywane według dotychczasowych sposobów w temperaturach powyżej 100°C. Zastosowanie sedymentacyjnej wirówki do klarowania surowych produktów pozwala na nie stosowanie odpowiednich środków suszących, które trzeba by odsącać ze stratą otrzymywanych produktów i utylizować ze względu na ochronę środowiska. Przy zastosowaniu środków emulgujących w procesie oddzielania otrzymuje się produkt zemułgowany z niewielką ilością wody powstałej w reakcji, który łatwo rozprowadza się i łączy z polichlorkiem winylu w procesie jego przetwórstwa.

Otrzymane według wynalazku związki cynoorganiczne są lepszymi stabilizatorami cieplnymi polichloru winylu i innych chlorowanych polimerów niż otrzymane według dotychczas znanych, bardziej skomplikowanych sposobów.

Przykład I. 2 mole tlenu dwu-n-butylocynowego i 4 mole tioglikolanu 2-etyloheksyloвого ogrzewa się podczas mieszania przy temperaturze 60—65°C w ciągu około 40 minut. Schłodzoną masę poreakcyjną klaruje się w wirówce sedymentacyjnej.

Otrzymuje się dwu-n-butylocyno-S,S'-bis-(tioglikolan 2-etyloheksyloвого) z wydajnością prawie ilościową w postaci bezbarwnego oleju, zupełnie klarownego i wolnego od przykrego zapachu.

Sn_{znal.} 18,2% Sn_{obl.} 18,7%
n₂₀^D 1,5066

Przykład II. 2 mole tlenu dwu-n-butylocynowego i 4 mole beta-merkaptopropionianu 2-etyloheksyloвого ogrzewa się podczas mieszania przy temperaturze około 50°C, w ciągu około 1,5 godziny.

Postępując dalej, jak w przykładzie I-y otrzymuje się dwu-n-butylocyno-S,S'-bis-(tioglikolan 2-etyloheksyloвого) z wydajnością prawie ilościową, w postaci bezbarwnego i klarownego oleju, nie mającego przykrego zapachu.

Sn_{znal.} 22,1% Sn_{obl.} 22,2%

Przykład III. 1 mol tlenu dwu-n-butylocynowego i 2 mole tioglikolanu n-butyloвого ogrzewa się podczas mieszania przy temperaturze około 60°C w ciągu 30 minut. Schłodzoną masę poreakcyjną klaruje się na wirówce sedymentacyjnej.

Otrzymuje się dwu-n-butylo-cyno-S,S'-bis-(tioglikolan n-butyloвого) z wydajnością prawie ilościową, zupełnie klarowny i wolny od przykrego zapachu.
Sn_{zn.} 22,2% Sn_{obl.} 22,5%

Przykład IV. Postępując, jak w przykładzie III, z 1 mola tlenu dwu-n-butylocynowego i 2 moli tioglikolanu n-butyloвого otrzymuje się masę poreakcyjną, do której po schłodzeniu dodaje się 1,64 g środka emulgującego — Rokacetu R-40 i miesza z odpowiednio dużą szybkością do czasu uzyskania emulsji.

Otrzymuje się dwu-n-butylo-cyno-S,S'-bis-(tioglikolan-n-butyloвого) z ilościową wydajnością, w pos-

taci emulsji wolny od przykrego zapachu.

Sn_{zn.} 21,5% Sn_{obl.} 21,69%

Przykład V. 2 mole tlenu dwu-n-oktylocynowego, 4 mole tioglikolanu 2-etyloheksyloвого miesza się i ogrzewa w temperaturze około 70°C w ciągu około 30 minut. Schłodzoną masę poreakcyjną klaruje się w wirówce sedymentacyjnej.

Otrzymuje się dwu-n-oktylocyno-S,S'-bis-(tioglikolan 2-etyloheksyloвого), z wydajnością 99,5% w postaci bardzo klarownego, bezbarwnego oleju, wolnego od przykrego zapachu.

Sn_{zn.} 15,7% Sn_{obl.} 15,78%
n₂₀^D 1,4998.

Przykład VI. Postępując, jak w przykładzie V, z 1 mola tlenu dwu-n-oktylocynowego i 2 moli beta-merkaptopropionianu 2-etyloheksyloвого otrzymuje się dwu-n-oktylo-cyno-S,S'-bis-(beta merkaptopropionian 2-etyloheksyloвого) z wydajnością 99,8%, bezbarwny klarowny i wolny od przykrego zapachu.

Sn_{zn.} 15,2% Sn_{obl.} 15,21%

Przykład VII. Postępując, jak w przykładzie IV, z 1 mola tlenu dwu-n-oktylocynowego, 2 moli tioglikolanu 2-etyloheksyloвого i 3,84 g niejonowego środka emulgującego — Rokafenolu N-8 otrzymuje się dwu-n-oktylo-S,S'-bis-(tioglikolan 2-etyloheksyloвого) z ilościową wydajnością, w postaci jasnej emulsji.

Sn_{zn.} 15,3% Sn_{obl.} 15,34%

Przykład VIII. 0,5 mola tlenu dwu-benzyllocynowego i 1,0 mola beta-merkaptopropionianu 2-etyloheksyloвого ogrzewa się podczas mieszania przy temperaturze 55—60°C w ciągu około 1 godziny. Schłodzoną masę poreakcyjną klaruje się na sedymentacyjnej wirówce.

Otrzymuje się dwu-benzyllo-cyno-S,S'-bis-(beta-merkaptopropionian 2-etyloheksyloвого) z wydajnością prawie ilościową w postaci bezbarwnego oleju, klarownego i wolnego od przykrego zapachu.

Sn_{zn.} 16,0% Sn_{obl.} 16,13%

Przykład IX. 0,5 mola tlenu dwu-benzyllocynowego i 1,0 mola tioglikolanu 2-etyloheksyloвого ogrzewa się podczas mieszania przy temperaturze 65—70°C w ciągu 1 godziny, a następnie klaruje się na sedymentacyjnej wirówce.

Otrzymuje się dwu-benzyllo-cyno-S,S'-bis-(tioglikolan 2-etyloheksyloвого) z wydajnością prawie ilościową bezbarwny, klarowny i wolny od przykrego zapachu.

Sn_{zn.} 17,5% Sn_{obl.} 17,8%

Przykład X. Postępując, jak w przykładzie IX, z 0,5 mola tlenu dwu-n-benzyllocynowego, 1 mola tioglikolanu etylowego i 5,57 g niejonowego środka emulgującego Rokafenolu 0 otrzymuje się dwu-n-benzyllo-S,S'-bis- tioglikolan etylowy w postaci emulsji bez zapachu.

Sn_{zn.} 22,1% Sn_{obl.} 21,08%

Przykład XI. 0,5 mola tlenu dwu-n-oktylocynowego, 0,5 mola tioglikolanu 2-etyloheksyloвого i 0,5 mola kwasu laurynowego ogrzewa się przy mieszanii w temperaturze 50—60°C w ciągu 1 godziny. Schłodzoną do temperatury 20°C masę poreakcyjną klaruje się na sedymentacyjnej wirówce.

Otrzymuje się dwu-n-oktylo-cyno-lauroiloksy-S-tioglikolan-2-etylo-heksylowy z prawie ilościową wydajnością, zupełnie klarowny i o miłym zapachu.

Sn_{zn.} 15,75% Sn_{obl.} 15,8%

d_{20}^{20} 1,040 n_{20}^D 1,482

Przykład XII. Postępując jak w przykładzie XI, z 0,5 mola tlenu dwu-n-oktylocynowego, 0,5 mola tioglikolanu 2-etyloheksylowego i 0,5 mola kwasu laurynowego otrzymuje się masę poreakcyjną, do której po schłodzeniu dodaje się 3,82 g niejonowego środka emulgującego — Rokacetu R-40 i miesza z odpowiednio dużą szybkością do uzyskania emulsji.

Otrzymuje się dwu-n-oktylo-cyno-lauryloiloksy-S-tioglikolan 2-etylo-heksylowy z wydajnością ilościową, w postaci emulsji o miłym zapachu.

Sn_{zn.} 15,3% Sn_{obl.} 15,34%

Przykład XIII. 0,5 mola tlenu dwu-n-oktylo-cynowego, 0,6 mola tioglikolanu 2-etyloheksylowego i 0,4 mola kwasu olejowego ogrzewa się przy mieszaniu i temperaturze 30—40°C w ciągu 1 godziny. Po schłodzeniu do temperatury 18—20°C otrzymaną masę poreakcyjną klaruje się na wirówce sedymentacyjnej.

Otrzymuje się dwu-n-oktylo-cyno-oleiloksy-S-tioglikolan 2-etylo-heksylowy z wydajnością 99,8%, zupełnie klarowny, wolny od przykrego zapachu.

Sn_{zn.} 18,78% Sn_{obl.} 18,64%

Przykład XIV. 1 mol tlenu dwu-n-butylo-cynowego, 1 mol beta-merkaptopropionianu-2-etyloheksylowego i 1 mol kwasu 2-etylo-heksanowego ogrzewa się przy mieszaniu i temperaturze około 50°C w ciągu 30 minut. Schłodzoną do temperatury około 20°C masę poreakcyjną klaruje się na sedymentacyjnej wirówce.

Otrzymuje się dwu-n-butylo-cyno-2-etylo-heksanoiloksy-S-beta-merkaptopropionian-2-etyloheksylowy z wydajnością prawie ilościową w postaci klarownego oleju, bez przykrego zapachu.

Sn_{zn.} 19,9% Sn_{obl.} 19,99%

Przykład XV. Postępując, jak w przykładzie XI, z 1 mola tlenu dwu-benzyl-cynowego, 1,5 mola beta-merkaptopropionianu-n-butyloheksylowego, 0,5 mola kwasu rycynolowego i 3,6 g niejonowego środka emulgującego — Rokacetu R-40 otrzymuje się dwu-benzyl-cyno-rycynoliloksy-S-beta-merkaptopropionian-n-butyloheksylowy z ilościową wydajnością, w postaci emulsji.

Sn_{zn.} 16,0% Sn_{obl.} 16,32%

Przykład XVI. 1 mol tlenu dwu-n-butylo-cynowego, 1 mol estru 2-etyloheksylowego kwasu tioglikolowego, 1 mol estru 2-etyloheksylowego kwasu maleinowego ogrzewa się przy mieszaniu i temperaturze około 60°C w ciągu 1 godziny. Schłodzoną do temperatury około 20°C masę poreakcyjną klaruje się na sedymentacyjnej wirówce.

Otrzymuje się klarowny, oleisty dwu-n-butylocyno-2-etylo-heksylo-maleinoiloksy-tioglikolan 2-etyloheksylowy z wydajnością prawie ilościową, wolny od przykrego zapachu.

Sn_{zn.} 17,8% Sn_{obl.} 17,88%

Przykład XVII. 1 mol tlenu dwu-n-butylocynowego 1 mol estru 2-etyloheksylowego kwasu tioglikolowego, 1 mol alkoholu 2-etylo-heksylowego i 1 mol bezwodnika maleinowego ogrzewa się przy mieszaniu i temperaturze 75—78°C, w ciągu około 2 godzin. Do schłodzonej do temperatury około 20°C masy poreakcyjnej dodaje się 3,15 g niejonowego środka emulgującego — Rokanolu 0 i miesza, jak w przykładzie IV, dla otrzymania emulsji.

Otrzymuje się dwu-n-butylocyno-2-etylo-heksylo-maleinoiloksy-tioglikolan 2-etylo-heksylowy w postaci emulsji o przyjemnym estrowym zapachu.

Sn_{zn.} 18,2% Sn_{obl.} 18,7%

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania związków cynoorganicznych jako stabilizatorów polichlorku winylu i innych chlorowanych polimerów o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R jest rodnikiem metylowym, butylowym, oktylowym lub benzylowym, X jest podstawnikiem --SA_nCOOR¹, w którym R¹ jest rodnikiem alkilowym o 1—8 atomach węgla, A jest rodnikiem metylenowym, przy czym n jest liczbą całkowitą 1 lub 2, Y jest taki sam jak X lub stanowi resztę kwasu jednokarboksylowego nasyconego lub nienasyconego o 8—18 atomach węgla w cząsteczce lub resztę estru kwasu maleinowego i alkoholi 1—8 atomach węgla w reakcji odpowiednich tlenków cynoorganicznych i odpowiednich estrów lub estrów i kwasów jednokarboksylowych, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się przy użyciu stechiometrycznych ilości substratów ogrzewając je do temperatury poniżej 80°C w czasie mieszania, a otrzymane produkty klaruje się na sedymentacyjnej wirówce.

2. Sposób wytwarzania związków cynoorganicznych jako stabilizatorów polichlorku winylu i innych chlorowanych polimerów o wzorze ogólnym przedstawionym na rysunku, w którym R jest rodnikiem metylowym, butylowym, oktylowym lub benzylowym, X jest podstawnikiem --SA_nCOOR¹, w którym R¹ jest rodnikiem alkilowym o 1—8 atomach węgla, A jest rodnikiem metylenowym, przy czym n jest liczbą całkowitą 1 lub 2, Y jest taki sam jak X lub stanowi resztę kwasu jednokarboksylowego nasyconego lub nienasyconego o 8—18 atomach węgla w cząsteczce lub resztę estru kwasu maleinowego i alkoholi 1—8 atomach węgla w reakcji odpowiednich tlenków cynoorganicznych i odpowiednich estrów lub estrów i kwasów jednokarboksylowych, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się przy użyciu stechiometrycznych ilości substratów ogrzewając je do temperatury poniżej 80°C w czasie mieszania, a otrzymane produkty emulguje się przy użyciu niejonowych środków emulgujących.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako niejonowe środki emulgujące stosuje się mieszaniny produktów przyłączenia tlenu etylenu do oleju rycynowego lub alkoholu olejowego lub alki-
lofenoli.

