



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 133717

(51) Int. Cl.² C 08 L 27/06, C 08 K 5/52,
C 08 K 5/58

(21) Patensøknad nr. 4866/70

(22) Inngitt 18.12.70

(23) Løpedag 18.12.70

(41) Alment tilgjengelig fra 06.07.71

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 08.03.76

(30) Prioritet begjært 05.01.70, USA, nr. 807

(54) Oppfinnelsens benevnelse Stabilisatorblanding for vinylkloridplast,
inneholdende en organotinn-merkaptosyreester.

(71)(73) Søker/Patenthaver TENNECO CHEMICALS, INC.,
280 Park Avenue,
New York, N.Y. 10017,
USA.

(72) Oppfinner HOCH, SAMUEL,
Brooklyn, N.Y.,
USA.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

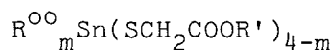
(56) Anførte publikasjoner Norsk patent nr. 127506 (39b⁴-45/62)
BRD off. skrift nr. 1801275 (12o-26/03)

Foreliggende oppfinnelse angår stabilisatorer for vinylkloridplast, inneholdende en organotinn-forbindelse og et surt alkylfosfat.

Det er kjent en rekke organotinn-forbindelser som er gode varmestabilisatorer for vinylkloridplast. Ingen av disse forbindelser har imidlertid vist seg å være fullt ut tilfredsstillende for dette formål, ettersom noen av dem ikke er stabile og dekomponerer til inaktive krystallinske produkter ved henstand bare i så lite som 1 døgn ved romtemperatur, mens andre er tungtoppløselige eller helt uoppløselige i vanlige organiske oppløsningsmidler, mens andre igjen har ubehagelig lukt.

I overensstemmelse med foreliggende oppfinnelse har man funnet at ved å tilsette visse organotinnforbindelser en mindre mengde av et surt alkylfosfat som definert i det følgende, så kan man få produkter som har redusert tendens til dekomponering ved henstand, og som er mer effektive enn ubehandlede organotinnforbindelser.

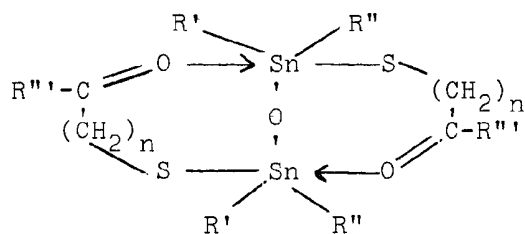
Gjenstanden for den foreliggende oppfinnelse er altså en stabilisatorblanding for vinylkloridplast, omfattende en organotinn-merkaptosyreester som er valgt fra gruppen
(1) en nøytral ester med formelen:



hvor $R^{\circ\circ}$ er en alkylgruppe med 4 - 8 karbonatomer, R' er en alkylgruppe med 4 - 8 karbonatomer, en aryl-, aralkyl-, alkaryl- eller en cykloalkyl-gruppe, og m er 1, 2 eller 3,
(2) en basisk ester med formelen:

133717

2

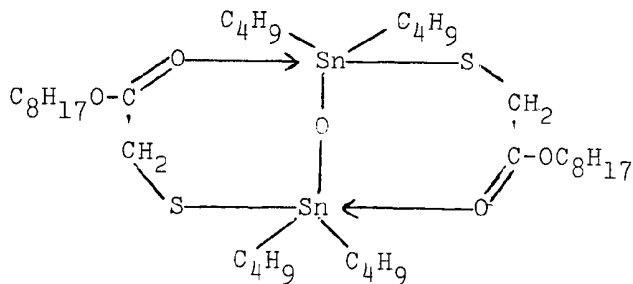


hvor hver av R' og R'' er en alkylgruppe med 4 - 8 karbonatomer, en alkaryl-, aralkyl- cykloalkyl- eller en aryl-gruppe, hver R'''-gruppe er en alkoksygruppe med 1 - 18 karbonatomer, og n er 0 eller 1,

eller blandinger av (1) og (2),

som karakteriseres ved et innhold av 0,1 - 5 vekt-% basert på vekten av nevnte organotinforbindelse, av et surt alkylfosfat hvor alkylgruppen inneholder opptil 10 karbonatomer.

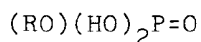
Et eksempel på en basisk ester ifølge punkt (2) er basisk dibutyltinn-bis(isooktyl-tioglykolat) som har formelen :



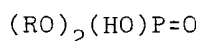
133717

Fremstilling og egenskaper for disse basiske organotinnforbindelser er beskrevet i tysk offentliggjørelsesskrift nr. 1.801.275.

Sure alkylfosfater som kan brukes for å stabilisere organotinnforbindelsene omfatter monoalkyl-dihydrogenfosfater med formelen:



dialkylhydrogenfosfater med formelen:



og blandinger av disse.

I de fleste tilfeller er det foretrukket å anvende en blanding som inneholder et monoalkyl-dihydrogenfosfat og et dialkyl-hydrogenfosfat.

Nevnte sure alkylfosfater kan fremstilles på enhver hensiktsmessig måte. De kan f.eks. fremstilles ved å omsette fra 2 - 4 mol alkohol med 1 mol fosforpentoksyd. Det er vanligvis en fordel å bruke ca. 3 mol alkohol pr. mol fosforpentoksyd, slik at det dannede produkt både vil inneholde sure monoalkyl- og dialkylfosfater. Alkoholer som kan brukes er primære, sekundære og tertiære alkanoler som kan være rettkjedede eller forgrenede. Disse alkoholer kan f.eks. være metanol, etanol, propanol-1, propanol-2, butanol-1, 2-metylpropanol-1, butanol-2 (metyletyl-karbinol), tertiær butylalkohol (trimetylkarbinol), pentanol-1, 2-metylbutanol-1, neopentylalkohol, sekundær isoamylalkohol (metylisopropylkarbinol)-heksanol-1, 2, 2-dimetylbutanol-1, 2-etylheksanol, oktanol-1, decanol-1, decanol-2 og lignende. Stabilisatoren kan fremstilles ved å blande organotinnforbindelsen med alkyl-hydrogenfosfatet ved romtemperatur.

De vinylkloridharpikser som kan stabiliseres med blandingen ifølge foreliggende oppfinnelse, er fremstilt ved

polymerisasjon av vinylklorid i nærvær av eller fravær av kopolymeriserbar monomer, som kan være vinylacetat, vinylpropionat, vinylbutyrat, vinylidenklorid, styren, metylmetakrylat, dialkylfumarat eller -maleat og lignende. Kopolymerer som kan anvendes i tilknytning til foreliggende oppfinnelse inneholder minst 70 % vinylkloridenheter og opp til 30 % av komonomerenheter. Oppfinnelsen kan også anvendes på blandinger hvor vinylkloridharpiksen utgjør størstedelen og en mindre del er en annen syntetisk polymer, som klorert polyetylen, polyakrylat og polymetakrylat-estere, foruten terpolymere av akrylonitril, butadien og styren. I tillegg til vinylkloridharpiksen og stabilisatoren kan sammensetningene også inneholde mykningsmidler som dioktylfthalat, dibutylsebacat, trikresylfosfat og oktyldifenylfosfat, smøremidler, andre varme- og lys-stabilisatorer som epoksyderte oljer og polyalkoholer, pigmenter, fargestoffer, fortynningsmidler, oppløsningsmidler og andre plast-tilsetninger i de mengder som vanligvis anvendes for de angitte formål.

Bare en mindre mengde av de nye stabilisatorsammensetninger trenger å være tilstede. Man har funnet at så lite som 1 % av stabilisatorblandingen, basert på vekten av vinylkloridplasten, vil frembringe en betydelig bedring med hensyn til plastens lys- og varme-stabilitet. Ca. 10 % eller mer av stabilisatorsammensetningen kan anvendes, men disse større mengder gir vanligvis ingen ytterligere forbedring, og av denne grunn blir de vanligvis ikke anvendt. Man vil i de fleste tilfelle kunne bruke fra 2 - 6 % av stabilisator-blandingen, basert på vekten av vinylkloridplasten.

Den stabiliserte vinylkloridplast kan vanligvis fremstilles ved å blande stabilisatorblandingen og plasten på blandevalser ved temperaturer hvor blandingen er flytende, og så valse sammensetningen ved 148-205°C tilstrekkelig lenge til at det dannes et homogent bånd. Andre additiver kan tilblandes sammen med stabilisatoren.

Følgende eksempler illustrerer oppfinnelsen. I disse eksempler er alle deler på vektbasis hvis intet annet er angitt.

Eksempel 1

En blanding av 641 deler (3,11 mol) isooktyl-tioglykolat som var fremstilt ved å forestre tioglykolsyre med isooktanol, 387 deler (1,56 mol) dibutyltinnoksyd og 430 deler

benzen, ble oppvarmet ved kokepunktet under tilbakeløp (80 - 98°C) inntil 28 deler vann var oppsamlet ved azeotropisk destillasjon. Reaksjonsblandingen ble så oppvarmet til 127°C for å fjerne nevnte benzen. Produktet ble avkjølt og filtrert med leire. Dibutyltinn-bis-(isooktyl-tioglykolatet) ble fremstilt i form av en vannklar væske. Etter henstand ved romtemperatur i 5 døgn inneholdt dette produkt en betydelig mengde hvitt, krystallinsk bunnfall.

Eksempel 2

En nylig fremstilt prøve av dibutyltinn-bis-(isooktyl-tioglykolat) som var fremstilt ved fremgangsmåten som angitt i eksempel 1, ble ved romtemperatur blandet med 0,25 vekt-% sekundær-isoamyl-fosfat. Dette fosfat var fremstilt ved å omsette 3 mol metylisobutylkarbinol med 1 mol fosforpentoksyd.

Den resulterende blanding var en klar oppløsning som holdt seg klar ved romtemperatur i over en måned.

Eksempler 3 - 6

Den fremgangsmåte som er beskrevet i eksempel 2 ble gjentatt ved å anvende de angitte mengder av forskjellige alkyl-fosfater som alle var en blanding av sure monoalkyl- og dialkyl-fosfater.

<u>Eksempel nr.</u>	<u>Anvendt alkylfosfat</u>	<u>Mengde tilsatt fosfat (%)</u>
3	sekundært isoamylfosfat	0,50
4	n-butylfosfat	0,25
5	n-butylfosfat	0,50
6	2-etylheksylfosfat	0,50

Produktene fra eksemplene 3 - 6 var klare oppløsninger som holdt seg klare ved romtemperatur i mer enn en måned.

Eksempel 7

Stabiliserte polyvinylklorid-materialer ble fremstilt ved følgende fremgangsmåte:

En blanding av 100 deler polyvinylklorid, 15 deler av en akrylnitril/butadien/styren-terpolymer, 3 deler av en akrylharpiks ("K-120N"), 1,4 deler glyceryl-monoricinoleat og 0,5 deler stearylstearat ble tilsatt 2 vektdeler enten av en stabilisator ifølge foreliggende oppfinnelse eller en sammenligningsstabilisator. Blandingene ble blandet ved romtemperatur og så

133717

6

tilsatt et dampoppvarmet dobbeltvalseverk hvis valseoverflater ble holdt på 171°C. Blandingene ble valset i 5 minutter, og man fikk en bøyelig, homogen plate, 1,1 mm tykk. Varmestabiliteten ble bestemt ved å plasere prøvestykker på 2,5 x 2,5 cm som var skåret ut fra de valsede plater, i en vifteovn ved 190°C, og så ta ut prøvene med mellomrom, inntil man kunne påvise en total nedbrytning ved fargeforandring. Presspolerte prøver med en tykkelse på fra 2,1 - 2,2 mm ble fremstilt i en Watson-Stillman-presse ved 176°C. De oppnådde resultater er angitt i tabell I.

Tabell I

Stabilisator	Farge etter 10 min. ved 190°C	Farge på presset plate
produkt fra eks. 1	gul	lyst gul
produkt fra eks. 2	meget lyst gul	hvit
produkt fra eks. 3	meget lyst gul	hvit
produkt fra eks. 4	meget lyst gul	hvit
produkt fra eks. 5	meget lyst gul	hvit
produkt fra eks. 6	meget lyst gul	hvit

Eksempel 8

Fremgangsmåten fra eksempel 7 ble gjentatt ved å anvende samme blanding tilsatt 0,0011 deler blåfarge ("Alizarin Irisol"-blått) tilsatt for lettere å kunne bedømme fargeforandringer ved oppvarming. De oppnådde resultater er angitt i tabell II.

Tabell II

Stabilisator	Farge etter 10 min. ved 190°C	Farge på presset plate
produkt fra eks. 1	gul	meget svakt blå
produkt fra eks. 2	svakt blå	blå
produkt fra eks. 3	svakt blå	blå
produkt fra eks. 4	svakt blå	blå
produkt fra eks. 5	svakt blå	blå
produkt fra eks. 6	svakt blå	blå

Av data i tabellene I og II fremgår det at sammensetninger som inneholdt stabilisatorer ifølge foreliggende oppfinnelse (produktene fra eksemplene 2 - 6), hadde langt bedre

"10 minutters farge" og bedre platefarge enn sammenlignende sammensetninger som inneholdt en stabilisator bare bestående av dibutyltinn-bis-(isooktyltioglykolat), d.v.s. produktet fra eksempel 1.

Eksempel 9

En blanding av 320,5 deler (1,556 mol) isooktyl-tioglykolat, 193,5 deler (0,778 mol) dibutyltinnoksyd og 215 deler benzen ble oppvarmet til koketemperatur under tilbakesløp (85 - 100°C) inntil 14 deler vann var oppsamlet ved azeotrop destillasjon. Ytterligere 19,3 deler (10 mol-% overskudd) dibutyltinnoksyd ble tilsatt og oppvarmingen fortsatt inntil alt oksydet var omsatt. Reaksjonsblandingen ble oppvarmet i nitrogenatmosfære til 120°C for å fjerne benzenet. Produktet ble avkjølt og filtrert med leire. Det basiske dibutyltinn-isooktyltioglykolat ble dannet som en klar, ravfarget væske. Etter henstand ved romtemperatur i 5 dager inneholdt dette produkt en betydelig mengde hvitt, krystallinsk bunnfall.

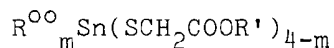
Eksempel 10

En nylig fremstilt prøve av basisk dibutyltinn-isooktyltioglykolat, fremstilt som angitt i eksempel 9, ble ved romtemperatur blandet med 0,5 vekt-% sekundært isoamylfosfat. Den resulterende blanding var en klar oppløsning som holdt seg klar ved romtemperatur i tre måneder.

P a t e n t k r a v

1. Stabilisatorblanding for vinylkloridplast, omfattende en organotinmerkaptosyreester som er valgt fra gruppen

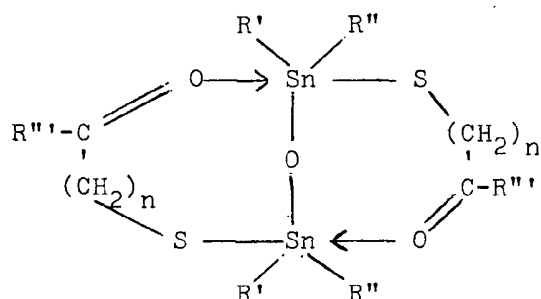
(1) en nøytral ester med formelen:



hvor R^{OO} er en alkylgruppe med 4 - 8 karbonatomer, R' er en alkylgruppe med 4 - 8 karbonatomer, en aryl-, aralkyl-, alkaryl- eller en cykloalkyl-gruppe; og m er 1, 2 eller 3,

(2) en basisk ester med formelen:

133717



hvor hver av R' og R'' er en alkylgruppe med 4 - 8 karbonatomer, en aralkyl-, alkaryl-, cykloalkyl- eller en aryl-gruppe; hver R'''-gruppe er en alkoksygruppe med 1 - 18 karbonatomer, og n er 0 eller 1,

eller blandinger av (1) og (2),

karakterisert ved et innhold av 0,1 - 5 vekt-% basert på vekten av nevnte organotinforbindelse, av et surt alkylfosfat, hvor alkylgruppen har opptil 10 karbonatomer.

2. Blanding ifølge krav 1, karakterisert ved at den inneholder 0,25 - 1,0 vekt-% av det sure alkylfosfat.

3. Blanding ifølge krav 1, karakterisert ved at den som alkylfosfat inneholder en blanding av mono-n-butyl-dihydrogenfosfat og di-n-butyl-hydrogen-fosfat.

4. Blanding ifølge krav 1, karakterisert ved at den som alkylfosfat inneholder di-isoamyl-hydrogen-fosfat.