



**URZĄD  
PATENTOWY  
PRL**

**OPIS PATENTOWY  
PATENTU TYMCZASOWEGO**

**136 898**

Patent tymczasowy dodatkowy  
do patentu nr ———

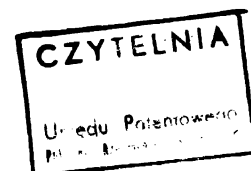
Int. Cl.<sup>3</sup> C07F 1/08  
C07C 39/06  
//C08K 5/17

Zgłoszono: 84 07 04 (P. 248588)

Pierwszeństwo ———

Zgłoszenie ogłoszono: 85 05 07

Opis patentowy opublikowano: 1987 02 28



**Twórcy wynalazku:** Marian Dul, Jerzy Mróz, Janina Sanigórska,  
Wojciech Rospond

**Uprawniony z patentu tymczasowego:** Politechnika Wrocławska,  
Wrocław (Polska)

**Sposób otrzymywania nowych kompleksów miedziowych  
2,2'-tiobis/alkilofenoli/ z aminami alifatycznymi**

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych kompleksów miedziowych 2,2'-tiobis/alkilofenoli/ z aminami alifatycznymi, o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, gdzie R oznacza wodór, prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy, względnie cykloalkilowy zawierający 1–10 atomów węgla, R<sub>1</sub> i R<sub>2</sub> oznaczają prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy zawierający 1–10 atomów węgla, a m i n są liczbami całkowitymi 1 lub 2, posiadających zdolność stabilizowania polimerów, zwłaszcza poliolefin, względnie włókien syntetycznych przed destrukcyjnym działaniem promieniowania świetlnego.

Dotychczas nie jest znany sposób otrzymywania nowych kompleksów miedziowych 2,2'-tiobis/alkilofenoli/ z aminami alifatycznymi, o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku.

Natomiast z opisu patentu St. Zjedn. Ameryki nr 4 225 448 znane są związki kompleksowe miedzi powstające w wyniku przyłączenia do jednego jonu miedziowego dwóch cząsteczek 2,2'-tiobis/alkilofenoli/. Związki te są stosowane jako antyutleniacze olejów smarowych.

Istota wynalazku polega na tym, że na 1 mol 2,2'-tiobis/alkilofenolu/ rozpuszczonego w rozpuszczalniku organicznym, najkorzystniej w chloroformie, działa się 1 molem soli miedziowej, najkorzystniej octanem miedzi w postaci wodnego lub etanolowego roztworu oraz 1–5 molami amoniaku lub aminy alifatycznej w temperaturze 288–313 K w ciągu 5–30 minut, po czym oddziela się warstwę organiczną, z której wydziela się produkt końcowy stanowiący kompleks miedziowy 2,2'-tiobis/alkilofenolu/ z aminą alifatyczną, o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, na drodze krystalizacji z równoczesnym odparowaniem rozpuszczalnika.

Zasadniczą korzyścią techniczno-użytkową wynikającą ze stosowania sposobu według wynalazku jest otrzymywanie nowych kompleksów miedziowych 2,2'-tiobis/alkilofenoli/ z aminami alifatycznymi, o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, które odznaczają się dużą skutecznością działania jako stabilizator świetlny polimerów, zwłaszcza poliolefin oraz włókien syntetycznych w porównaniu do dotychczas stosowanych stabilizatorów, o czym świadczy tabela I zawierająca wyniki pomiarów próbek folii polietylenowej zawierającej znane stabilizatory świetlne i stabilizator świetlny otrzymany sposobem według wynalazku, które zostały poddane naświetlaniu promieniowaniem ultrafioletowym (360 nm) określając przy pomocy analizy widmowej w podczer-

wieni czas pojawienia się w polimerze grup karbonylowych. Ponadto kompleksy te charakteryzują się wysoką odpornością termiczną w czasie przetwórstwa oraz dobrą mieszalnością z polimerami.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania.

**Przykład I.** Do rozdzielacza o pojemności 5 dm<sup>3</sup>, zaopatrzonego w mieszaninę, wprowadza się 123 g (0,5 mola) 2,2'-tiobis/4-metylofenolu/ oraz 2000 cm<sup>3</sup> chloroformu i włącza się mieszanie. Po rozpuszczeniu się 2,2'-tiobis/4-metylofenolu/ dodaje się w temperaturze pokojowej 1815 cm<sup>3</sup> 5% wodnego roztworu octanu miedziowego. Zawartość rozdzielacza miesza się w temperaturze pokojowej w ciągu 20 minut, po czym włącza się mieszanie i pozostawia zawartość rozdzielacza do rozwarstwienia. Po 15 minutach oddziela się warstwę nieorganiczną, zaś warstwę organiczną przemywa się dwukrotnie po 250 cm<sup>3</sup> wodą destylowaną i suszy nad 20 g bezwodnego siarczanu magnezu. Po trzech godzinach suszenia mieszaninę filtruje się, a przesącz przenosi do wyparki rotacyjnej i usuwa rozpuszczalnik na drodze destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 159,5 g kompleksu miedziowo-wodnego 2,2'-tiobis/4-metylofenolu/ co stanowi 98% wydajności teoretycznej. Analiza elementarna tego związku potwierdza skład ilościowy C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>SCu:

wartość obliczona 51,60% C 4,33% H 9,48% S 19,50% Cu

wartość oznaczona 51,01% C 4,67% H 9,52% S 20,19% Cu.

159,50 g (0,49 mola) otrzymanego w powyżej opisany sposób kompleksu miedziowo-wodnego 2,2'-tiobis/4-metylofenolu/ rozpuszcza się w 2000 cm<sup>3</sup> czterochlorku węgla i dodaje 75,40 g (0,49 mola) decyloaminy i całość miesza się w ciągu 20 minut, po czym zawartość przenosi się do wyparki rotacyjnej, w której regeneruje się rozpuszczalnik. Po całkowitym odparowaniu czterochlorku węgla otrzymuje się 222,60 g brązowego, krystalicznego osadu kompleksu miedziowo-decyloaminowego 2,2'-tiobis/4-metylofenolu/ co stanowi 97,80% wydajności teoretycznej w przeliczeniu na zastosowany kompleks miedziowo-wodny. Analiza elementarna otrzymanego produktu C<sub>24</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>2</sub>SCu jest następująca:

wartość obliczona 61,98% C 7,38% H 3,01% N 6,89% S 13,66% Cu

wartość oznaczona 61,71% C 7,61% H 2,95% N 6,75% S 13,71% Cu

**Przykład II.** Do rozdzielacza jak w przykładzie I wprowadza się 249 g (0,5 mola) 2,2'-tiobis/4-decylofenolu/ rozpuszczonego w 2000 cm<sup>3</sup> chloroformu oraz 1815 cm<sup>3</sup> 5% roztworu octanu miedziowego, a następnie 340 cm<sup>3</sup> 25% roztworu amoniaku, po czym postępuje się jak w przykładzie I i otrzymuje się roztwór chloroformowy, który rozcieńcza się acetonem, a wypadający osad filtruje się i suszy. Otrzymuje się 285,40 g kompleksu miedziowego 2,2'-tiobis/4-decylofenolu/ z amoniakiem w postaci krystalicznego jasno-brązowego osadu, co stanowi 99% wydajności teoretycznej. Analiza elementarna otrzymanego produktu C<sub>32</sub>H<sub>51</sub>NO<sub>2</sub>SCu jest następująca:

wartość obliczona 66,57% C 8,90% H 2,42% N 5,55% S 11,00% Cu

wartość oznaczona 65,82% C 9,13% H 2,50% N 5,65% S 10,85% Cu

**Przykład III.** Do rozdzielacza jak w przykładzie I wprowadza się 221,30 g (0,5 mola) 2,2'-tiobis/4-IIIrz. oktylofenolu/ rozpuszczonego w 2000 cm<sup>3</sup> chloroformu oraz 1815 cm<sup>3</sup> 5% roztworu octanu miedziowego, a po wymieszaniu wprowadza się 110 g (1,5 mola) n-butyloaminy, po czym postępuje się dalej jak w przykładzie I. Otrzymuje się 282,5 g brązowego, krystalicznego osadu kompleksu miedziowego 2,2'-tiobis/4-IIIrz. oktylofenolu/ z butyloaminą, co stanowi 98% wydajności teoretycznej. Analiza elementarna otrzymanego produktu C<sub>32</sub>H<sub>51</sub>NO<sub>2</sub>SCu jest następująca:

wartość obliczona 66,57% C 8,90% H 2,42% N 5,55% S 11,00% Cu

wartość oznaczona 65,32% C 9,08% H 2,59% N 5,16% S 10,66% Cu.

**Przykład IV.** Do rozdzielacza jak w przykładzie I wprowadza się 137 g (0,5 mola) 2,2'-tiobis/4,6-dwumetylofenolu/ oraz 1875 cm<sup>3</sup> 10% roztworu alkoholowego roztworu azotanu miedziowego, a po wymieszaniu wprowadza się 2050 g 20% wodnego roztworu octanu sodowego. Wytrącający się w czasie mieszania osad kompleksu miedziowo-wodnego 2,2'-tiobis/4,6-dwumetylofenolu/ filtruje się i suszy. Następnie wprowadza się równomolowe ilości kompleksu miedziowo-wodnego 2,2'-tiobis/4,6-dwumetylofenolu/ i cykloheksyloaminy rozpuszczonej w

heksanie, a następnie po wymieszaniu przenosi się otrzymany roztwór do wyparki rotacyjnej i usuwa rozpuszczalnik pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się kompleks miedziowy 2,2'-tiobis/4,6-dwumetylofenolu/ z cykloheksyloaminą o wzorze  $C_{22}H_{29}NO_2SCu$ , który jest produktem o barwie jasno-brązowej. Analiza elementarna otrzymanego produktu jest następująca:

wartość obliczona 60,73% C 6,72% H 3,22% N 7,37% S 14,60% Cu

wartość oznaczona 59,86% C 6,48% H 3,53% N 8,01% S 14,03% Cu.

T a b e l a I

| Lp | Rodzaj stabilizatora                                                      | Stężenie<br>w % wag. | Czas pojawienia<br>się grup CO<br>(w godz.) |
|----|---------------------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------------|
| 1  | bez stabilizatora                                                         | —                    | 100                                         |
| 2  | 2,2'-hydroksy, 3'-t-butylo,-<br>5'-metylofenylo/benzotria-<br>zol         | 0,5                  | 400                                         |
| 3  | kompleks miedziowo-n-buty-<br>loaminowy 2,2'-tiobis/4-t-<br>oktylofenolu/ | 0,5                  | 750                                         |
| 4  | kompleks nikłowy 2,2'-tio-<br>bis/4-t-oktylofenolu/ z<br>butyloaminą      | 0,5                  | 800                                         |

## Z a s t r z e ż e n i e   p a t e n t o w e

Sposób otrzymywania nowych kompleksów miedziowych 2,2'-tiobis/alkilofenoli/ z aminami alifatycznymi, o ogólnym wzorze przedstawionym na rysunku, gdzie R oznacza wodór, prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy względnie cykloalkilowy zawierający 1–10 atomów węgla,  $R_1$  i  $R_2$  oznaczają prosty lub rozgałęziony rodnik alkilowy zawierający 1–10 atomów węgla, a m i n są liczbami całkowitymi 1 lub 2, **znamienny tym**, że na 1 mol 2,2'-tiobis/alkilofenolu/ rozpuszczonego w rozpuszczalniku organicznym, najkorzystniej w chloroformie, działa się 1 molem soli miedziowej, najkorzystniej octanem miedziowym w postaci wodnego roztworu oraz 1–5 molami amoniaku lub aminy alifatycznej w temperaturze 288–313 K w ciągu 5–30 minut, po czym po oddzieleniu warstwy organicznej wydziela się z niej produkt końcowy na drodze krystalizacji z równoczesnym odparowaniem rozpuszczalnika.

