

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 801645 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 801645

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C07F

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 21.05.1980

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 21.05.1980

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 01.01.1981

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

23.05.1979 FR 7913109

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Societe Nationale Elf Aquitaine, Tour Aquitaine, F-92400 Courbevoie, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Foure, Michel, France, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Stabiloivia orgaanisia tinayhdisteitä halogeenivinyylhartseja varten.

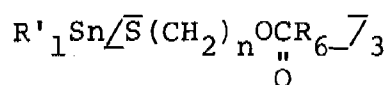
Stabiliserande organiska tennföreningar för halogenvinylharter.

SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE, Tour Aquitaine, 92400
COURBEVOIE, Ranska

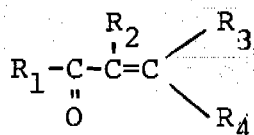
Stabiloivia orgaanisia tinayhdisteitä halogeenivinyylihartseja varten - Stabiliserande organiska tennföreningar för halogen-vinylihartser

Kyseessä oleva keksintö koskee uusien stabiloivien orgaanotinayhdisteiden seoksia vinyylihalogenidihartseja varten samoin kuin niiden valmistusmenetelmää.

Uusien stabiloivien orgaanotinayhdisteiden kaava on



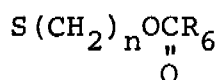
jossa R'₁ on sellaisen olefiiniyhdisteen jäännös, joka sisältää karbonyyliryhmän hiili-hiili-kaksoissidoksen vieressä. Tällaisen olefiiniyhdisteiden kaava on



(1)

jossa R₂, R₃ ja R₄ esittävät vetyä tai alkyyliliilivetyjäännöstä, joka sisältää 1-3 hiiliatomia; R₁ esittää alkyyliryhmää, hydroksyyliä, hiilivetyryhmää, joka sisältää happiatomin.

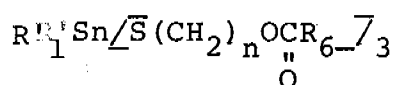
Näistä olefiiniyhdisteistä voidaan mainita mm: metyyli-, etyyli-, heksyyliakrylaatti, akryylihapo, vinyylimetyylike-toni, metyylikrotonaatti. Ryhmä



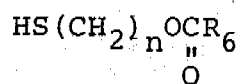
on alkyylimerkaptoesterin jäännös, jossa merkaptoryhmä on esterin alkoholijäännöksessä, R₆ on alkyyli joka sisältää 1-18 hiiliatomia; se voi olla peräisin mistä tahansa alifaattisesta mono- tai dihaposta; kuitenkin ovat parhaana pidetyt esterit rasvahappojen, varsinkin kapryyli-, pelargoni-, kapriini-, undekaani-, lauriini-, myristiini-, palmitiini-, steariini-, isosteariinihapon tai näiden happojen seoksien johdannaisia.

"n" voi olla 2, 3 tai 4; toisessa CH₂-ryhmässä voi olla substituenttina hydroksyyli.

Näitä uusia stabiloivia orgaanotinayhdisteitä



saadaan antamalla orgaanotina-trihalogenidien R'₁ Sn Hal₃ reagoida merkaptoalkyyliesterien kanssa



eli sellaisten estereiden kanssa, joissa merkaptoryhmä on esterin alkoholijäännöksessä, eikä happojäännöksessä kuten on laita joissakin aikaisemman tekniikan mukaisissa aineissa. On yllättävää todeta, että tämän -SH ryhmän erilaisen sijainnin ansiosta nämä uudet orgaanotinaesterit tulevat erittäin tehokkaiksi. Lisäksi on etuna vielä helppo valmistus ja näiden aineiden puhdistamisen helppous.

Itse tina-trihalogenideja voidaan saada joko menetelmän avulla, joka on selostettu ranskalaisessa patentissa 2 285 392, tai edullisemmin menetelmän avulla, joka on selostettu suomalaisessa patentissa n:o (pat.hak. n:o 801644), siten että annetaan tinayhdisteen reagoida ylimäärän kanssa kaavan 1 mu-

kaista olefiiniyhdistettä ja reaktiossa on mukana jotakin vetyhappoa, väliaineessa jossa ei ole liuotinta.

Näillä uusilla orgaanotinayhdisteillä on erinomaisia stabiloivia ominaisuuksia, joita voidaan käyttää hyväksi vinyylihalogenidihartsien ja erikoisesti polyvinylikloridien stabiloimiseen; niiden ansiosta voidaan vähentää vinyylihalogenidihartsien värjäytymistä kuumennuksen aikana ilman että se estäisi viskositeetin kontrollia.

Niitä voidaan käyttää joko yksinään tai yhdessä muiden stabi-
loivien tinayhdisteiden kanssa, joita tunnetaan aikaisemmasta
tekniikasta; ne antavat erinomaisia tuloksia varsinkin yhdessä
dialkyyli-tinayhdisteiden, kuten esimerkiksi di-n-butyyli-tina-
bis-(iso-oktyylimerkaptoasetatin), $\text{Bu}_2 \text{Sn} (\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{i.C}_8\text{H}_{17})_2$,
kanssa erilaisissa painosuhteissa, kuten esimerkiksi 5-95 %
monoalkyyli-tinayhdistettä 95-5 % dialkyyli-tinayhdistettä
kohti.

Halogeenia sisältävät hartsit, joita keksintö koskee, voivat olla homopolymeerejä kuten esimerkiksi polyvinyylikloridi, polyvinylideenikloridi, polyklooritrifluorietyleni, polytetrafluorietyleni, polykloori-eetteri, ~~polydikloori~~ styreeni, jne., kopolymeerejä kuten polyvinyyli-asetokloridi ym. tai erilaisia yhdistelmiä tai seoksia, esimerkiksi polyvinyyliklorideja, joita on muunneltu etyleenillä ja/tai propyleenillä, akrylonitriili-butadieeni-styreenillä, vinyyli-etyleeniasetaatilla ja muilla senkaltaisilla.

Näitä uusia stabiloivia aineita voidaan lisätä hartsiin polymerisaation jälkeen, mutta ennen polymeerin kuivumista, tai sen aikana; niiden paino-osuus voi vaihdella laajoissa rajoissa, erikoisesti se voi olla 0,1-5 % hartsin painosta ja varsinkin 0,5-2 %.

Keksintöä valaistaan ilman rajoittamistarkoitusta seuraavien
esimerkkien avulla.

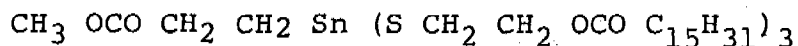
Esimerkki 1

Stabiloivan aineen R₁ Sn $\overline{\text{S}}(\text{CH}_2)_n\text{OCR}_6\text{--}_3$ valmistaminen

78-81
790

18/8-81
7w
(Metoksi-karbonyyli-3- etyyli)-tris-(palmityylioksi-2-
etyyli-tio)-tinan valmistaminen.

500 ml:n kolviin, joka on varustettu sekoittajalla ja lämpömittarilla ja joka on pantu lämpöhauteeseen, pannaan 7,8 g (0,025 mol) yhdistettä $\text{Cl}_3 \text{ Sn CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ COO CH}_3$, 23,7 g (0,075 mol) etyylimerkaptopalmitaattia ja 300 ml kuivaa heksaania. Kuumennetaan siksi kunnes aineet ovat lienneet täysin ja annetaan sen jälkeen palata lämpötilaan 40°C . Sitten lisätään pisaroittain 7,6 g (0,073 mol) trietyyliamiinia, ja kuumennetaan sen jälkeen 3 h ajan 40°C :ssa. Suodatetaan trietyyliamiinin hydrokloridin sakka; jäähtyneestä suodoksesta kiteytyy 18,5 g valkeata kiteistä ainetta; se analysoidaan ja sen kaavaksi todetaan:



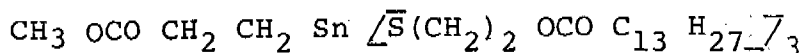
Analyysi : $\text{C}_{58} \text{ H}_{112} \text{ O}_8 \text{ S}_3 \text{ Sn}$: 1151
Laskettu : C: 60,47 %; H: 9,73 %; S: 8,34 %; Cl: 0
Saatu : C: 60,89 %; H: 9,91 %; S: 8,32 %; Cl: 0

Emävesistä otetaan talteen vielä lisää etsittyä yhdistettä (5,1 g).

Esimerkki 2

18/8-81
7w
(Metoksi-karbonyyli-3- etyyli)-tris-(myristyyli-oksi-2-etyyli-tio)-tinan valmistaminen.

1 litran vetoiseen, lämpöhauteeseen pantuun kolviin, joka on varustettu sekoittajalla, lämpömittarilla ja bromin lisäämisputkella, pannaan 21,8 g (0,07 mol) (trikloori)-(metoksi-karbonyyli-3- etyyli)-tinaa, 61 g (0,221 mol) etyylimerkaptomyristaattia ja 450 ml kuivaa heksaania. Kuumennetaan, kunnes liukeneminen on tapahtunut täydellisesti ja annetaan sitten lämpötilan palata 40°C :en ja lisätään pisaroittain 21,3 g (0,21 mol) trietyyliamiinia, joka on liuotettuna 50 ml:an heksaania; kuumennetaan 3 h ajan 40°C :ssa. Suodatetaan erilleen 29 g (eli 100 % teoreettisesta määrästä) muodostunutta tris-etyyliamiinin hydrokloridia. Suodos jäädytetään 0°C :en. Suodatetaan ja saadaan 63,2 g valkeata kiteytyvää ainetta. Tämä aine tunnistetaan seuraavan kaavan mukaiseksi

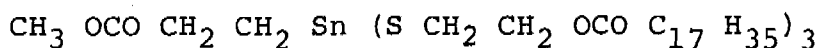


Analyysi : $\text{C}_{52} \text{H}_{100} \text{O}_8 \text{S}_3 \text{Sn}$: 1067
 Laskettu : C: 58,48 %; H: 9,37 %; S: 9,00 %
 Saatu : C: 58,46 %; H: 9,58 %; S: 9,04 %

Esimerkki 3

(Metoksi-karbonyyli-3 - etyyli)-tris-(stearyyli-oksi-2-etyyli-
litio)-tinan valmistaminen.

Työskentelytapa on identtinen esimerkissä 2 selostetun kanssa. Kolviin lisätään 15,6 g (0,05 mol) $\text{Cl}_3 \text{Sn CH}_2 \text{CH}_2 \text{CO}_2 \text{CH}_3$:a ja 51,6 g (0,15 mol) etyylimerkaptostearaattia. Käsittelyn lopussa saadaan 47,5 g eli 77 %:n tuotos valkeata kiinteätä ainetta, jonka sulamispiste on 57°C . Tämä aine tunnistetaan spektroskopian avulla etsityksi tuotteeksi:



Esimerkki 4

Tyyppiä $\text{R}'_1 \text{Sn} \left[\overline{\text{S}}(\text{CH}_2)_n \text{O} \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}} \text{C} \text{R}_6 \right]_3$ olevien yhdisteiden (stabiloiva aine B) stabiloimisteho.

Tässä esimerkissä kokeillaan polyvinyylikloridi-näytteitä, joissa on stabiloivana aineena esimerkissä 1 valmistettua yhdistettä, sen suhteen, muuttuuko niiden väri kuumennettaessa. Tätä varten sekoitetaan rullasekoitinlaitteessa 185°C :ssa seuraavaa ainesosaa:

- 100 paino-osaa polyvinyylikloridia, joka on tunnettu kaupallisella nimellä LACOVYL S 071 S, jonka viskositeettivakio $K = 56$
- 0,5 osaa "E"-vahaa, joka on ulkoinen voiteluaine
- 0,5 osaa esimerkissä 1 valmistettua stabiloivaa ainetta.

Näissä olosuhteissa saadaan hartsia, jolla on erinomainen alkuperäinen väri. Hartsin värinmuutosta tarkkaillaan, ja aika, mikä kuluu tuotteen värin muuttumisen alkamiseen, on 9-10 min ja näytteen ruskettuminen alkaa 14 min kuluttua. Tämä tulos on suunnilleen sama kuin havaitaan käytettäessä butyyli-tinayhdistettä, joka vastaa kaavaa $\text{Bu Sn} (\text{S CH}_2 \text{CH}_2 \text{OCO C}_{15} \text{H}_{31})_3$.

Esimerkki 5

Aineseoksen stabiloimisteho, joka sisältää tyyppiä

$R'_1 \text{ Sn } \overline{S}(\text{CH}_2)_n \text{ O } \underset{\text{O}}{\text{C}} \text{ R}_6\text{-}7_3$ olevaa stabiloivaa ainetta (stabiloiva aine B) ja dialkyyli-tina-yhdistettä (stabiloiva aine C).

18/8-81
W
Stabiloivia aineita, jotka ovat yllä olevaa tyyppiä, joissa $R_6 = C_{13}, C_{15}, C_{17}$, kokeillaan yhdessä di-n-butyylitina-bis-(iso-oktyylimerkaptoasetatin) kanssa.

Aineseos sisältää:

- polyvinylikloridia 100 paino-osaa
- stabiloivaa ainetta B 0,1 osaa
- stabiloivaa ainetta C 0,2 osaa
- "E"-vahaa 0,5 osaa.

Tulokset, erilaisilla radikaali R:n arvoilla, on annettu seuraavassa taulukossa I ja niitä on verrattu aineseokseen, joka ei sisällä muuta kuin stabiloivaa ainetta C.

TAULUKKO I

Aineseos	Värin ilmentyminen (aika minuuteissa)		
	Hyvin kirkkaan keltainen	Keltainen	Ruskea (hajotaminen)
C: 0,3p (vertailu- aine)	1	2	3-4
18/8-81 W B: 0,1p + C 0,2p (B: $R_6=C_{17}H_{35}$)	3-4	2	7-8
3/8-81 W B: 0,1p + C 0,2p (B: $R_6=C_{15}H_{31}$)	3	5-6	8-9
18/8-81 W B: 0,1p + C 0,2p (B: $R_6=C_{13}H_{27}$)	4	4-5	7-8

Tästä taulukosta käy ilmi, että aineseoksilla 2-3-4 on synerginen vaikutus verrattuna aineseokseen 1, sekä alkuperäisen värin suhteen että pitempiaikaisen stabiilisuuden suhteen.

Esimerkki 6

Tämä esimerkki tekee selkoa esimerkin 5 aineoseosten 2-3-4 edullisesta vaikutuksesta polyvinyylidikloridin viskositeettiin. Sanotuissa määrityksissä on käytetty Brabender-laitetta, jolla voidaan rekisteröidä hartsin sekoitukseen tarvittavan vääntömomentin kehittyminen ajan funktiona, annetussa lämpötilassa.

Käytetty aineoseos on seuraava:

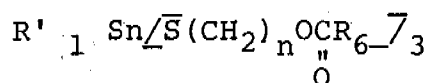
- polyvinyylidikloridi	100 paino-osaa
- CaCO_3	3 paino-osaa
- TiO_2	1 paino-osa
- "E"-vahaa	0,8 paino-osaa
- stabiloiva systeemi	
$\text{BuSn}(\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{C}_8\text{H}_{17})_2$	0,75 paino-osaa
$\text{CH}_3\text{OCO}(\text{CH}_2)_2\text{Sn}/\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{OCOC}_{15}\text{H}_{31}-7_3$	0,72 paino-osaa

Työskennellään lämpötilassa 200°C ja sekoittajan roottorin pyörimisnopeus on 60 kierr/min.

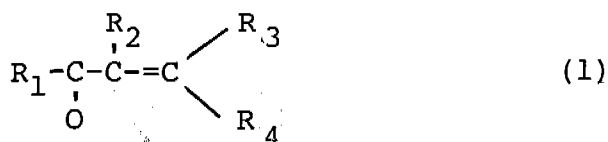
Saaduista käyristä on havaittavissa noin 16 min tasanne, kun vääntömomentti on 1,6 m.kg.

Patenttivaatimukset

1. Uudet mono-orgaano-tris-tioalkyyli-tina-yhdisteet, joiden yleinen kaava on



jossa R_1 on jäännös olefiinista:



jossa R_2 , R_3 ja R_4 esittävät vetyä tai alkyylihiilivety-
jäännöstä, joka sisältää 1-3 hiiliatomia; R_1 esittää alkyyli-
ryhmää, hydroksyyliä, hiilivetyryhmää, joka sisältää happea,
t u n n e t t u siitä, että kolme ryhmää $\text{Z-S(CH}_2\text{)}_n\text{O-CR}_6\text{-}$
0 3

ovat alkyylimerkaptoesterin jäännöksiä, joissa merkapto-ryhmä sijaitsee esterin alkoholijäännöksessä, R_6 on alkyyli, joka sisältää 1-18 hiiliatomia, $n = 2-3-4$; yksi CH_2 voi sisältää substituenttina hydroksyyli-ryhmän.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukaiset orgaanotinayhdisteet, t u n n e t u t siitä, että ryhmä R_6 on peräisin alifaattisesta mono- tai dihaposta.

3. Patenttivaatimuksen 1-2 mukaiset orgaanotinayhdisteet, t u n n e t u t siitä, että mono- ja dihapot ovat: kapryyli-, pelargooni-, kapriini-, undekaani-, lauriini-, myristiini-, palmitiini-, steariini-, isosteariinihappo tai tällaisten hap-
pojen seoksia.

4. Menetelmä, minkä avulla voidaan valmistaa minkä tahansa patenttivaatimusten 1-3 mukaisia orgaanotinayhdisteitä, t u n n e t t u siitä, että menetelmässä annetaan orgaanotina-triha-logenidien R'_1SnHal_3 reagoida alkyylimerkaptoestereiden $HS(CH_2)_nOCR_6$ kanssa.

5. Stabiloivien aineiden seos, joka on tarkoitettu käytettäväksi vinyylihalogenidipolymeereissä, varsinkin polyvinyyli-

klorideissa, t u n n e t t u siitä, että aineseos sisältää yhtä tai useampaa, patenttivaatimusten 1-3 mukaista yhdistettä, joko yksinään tai yhdessä muiden ennestään tunnettujen stabiloivien tinayhdisteiden kanssa, kuten dialkyyliitinan ja erityisesti di-n-butyylitina-bis-(iso-oktyylimerkaptoasetaatin) kanssa.

6. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-3 ja 5 mukaisten yhdisteiden tai aineseosten käyttäminen vinyylihalogenidipolymeerien, varsinkin polyvinylikloridien stabilointiin, t u n n e t t u siitä, että se tapahtuu jomman kumman patenttivaatimusten 4-5 mukaisesti.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike ^H FR - 2306208 _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA ^P 2870182 _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

Pirkko Vartiainen

Allekirjoitus