



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

216 891
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³

CO 7 F 7/22

(22) Prihlášené 18 12 80

(21) PV 9003-80

(40) Zverejnené 26 02 82

(45) Vydané 31 10 84

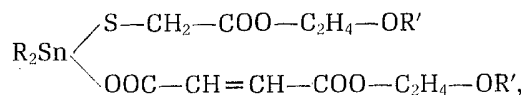
(75)

Autor vynálezu

KIZLINK Juraj, Ing., RATTAY Vladimír, Ing.,
ŠPIRK Eugen, Ing., CSC., Bratislava

(54) Spôsob prípravy kombinovaných organociničitých zlúčenín

Vynález sa týka spôsobu prípravy kombinovaných organociničitých zlúčenín pre tepelnú stabilizáciu polyvinylchloridu. Spôsob prípravy spočíva v reakcii dialkylcínnoxidu, kde alkyl je butyl alebo oktyl s monoesterom maleinovej kyseliny a 2-alkoxyetylalkoholu v molárnom pomere 1:1 v prostredí aromatických rozpúšťadiel, v inertnej atmosfére, s výhodou v atmosfére dusíka, pri teplote 40 až 60 °C a ďalej v reakcii tohoto produktu s esterom kyseliny tioglykovej a 2-alkoxyetylalkoholu, a to v molárnom pomere 1:1 ku predtým vzniknutému produktu pri teplote 70 až 110 °C v aromatických rozpúšťadlách a v inertnej atmosfére za azeotropického oddestilovania vody a ďalej v jeho izolácii odstránením aromatického rozpúšťadla a nečistôt za vákua. Zlúčeniny sú znázornené vzorcom



kde R je butyl alebo oktyl a R' je alkyl, aryl, cykloalkyl alebo aralkyl s počtom uhlíkových atómov 1 až 8 a sú vhodné ako svetelné a tepelné stabilizátory polyvinylchloridu a organických chlorovaných zlúčenín.

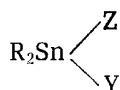
(54) Spôsob prípravy kombinovaných organociničitých zlúčenín

1

Vynález sa týka spôsobu prípravy kombinovaných organociničitých zlúčenín pre tepelnú stabilizáciu PVC a iných chlorovaných organických zlúčenín.

Organociničité zlúčeniny sa používajú ako účinné stabilizátory PVC, pričom zavedením určitých ligandov do ich molekuly a ich vzájomnou kombináciou sa sleduje zlepšenie niektorých ich vlastností alebo účinností. Tak prítomnosť mastných kyselín zlepšuje mazateľnosť monoesterov maleinovej kyseliny, svetelnú, resp. poveternostnú účinnosť, merkaptánov a esterov merkaptokarboxylových kyselín tepelnú účinnosť, aromatické kyseliny a tiokyseliny majú biocídnu účinnosť.

Ich príprava sa uskutočňuje reakciou príslušného dialkylcínnoxidu alebo dialkylcín-dihalogenidu s organickou zlúčeninou typu HY v pomere 1:1 a potom sa takto získaný medziprodukt, obvykle pripravený „in situ“, nechá reagovať s organickou zlúčeninou typu HZ v pomere 1:1 za vzniku organociničitej zlúčeniny typu

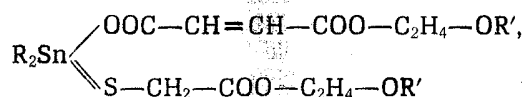


kde R je alkyl, aryl, cykloalkyl alebo aralkyl, Y a Z sú karbaniony rôznych organických kyselín (mono-, dikarboxylových, merkaptokarboxylových, tiokarboxylových alebo aj esterov, merkaptánov a alkoholov. Takto sa pripravili mnohé zlúčeniny, ktoré obsahujú v molekule rôzne väzby typu O—Sn—O, S—Sn—S a aj O—Sn—S. Prípravu takýchto kombinovaných zlúčenín popísal prvý Riethmayer (Kunststoff-Rundschau 7: 277 (1963)) a tiež je popísaná v švajčiarskom patente čísl. 417 950 (1967) no bez dôkazu štruktúry pripravených látok. Štúdiom popísaných reakcií s aromatickými kyselinami (Israel. Chem. J. 6: 817, (1968)) sa objavil názor, že pri nich ide o vznik jednoduchších organociničitých zlúčenín. Iní autori zase dokázateľne pripravili príslušné medziprodukty, z ktorých je príprava uvedených zlúčenín oveľa pravdepodobnejšia (Polymer 7: 641 (1966), Plast. Massy 1966 (9) 10, J. Organometal. Chem. 10: 247 (1967), čo sa i potvrdilo analýzami IR a NMR. V mnohých patentoch, týkajúcich sa uvedenej problematiky chýba akýkoľvek dôkaz štruktúry pripravených látok, z ktorých sa niektoré vyrábajú aj ako komerčné výrobky.

Osobitnou prípravou takýchto zlúčenín je spôsob prípravy cez príslušnú izotioróniovú soľ (Brit. patent č. 1, 026 404 (1966)), kedy je vznik príslušnej kombinovanej organociničitej zlúčeniny najpravdepodobnejší, i keď podľa podmienok je možný vznik značného obsahu vedľajších produktov.

Uvedené nedostatky sú odstránené u vynálezu popisujúceho spôsob prípravy kombinovaných organociničitých zlúčenín typu

2



kde R je butyl alebo oktyl a R' je alkyl, aryl, cykloalkyl alebo aralkyl s počtom uhlíkových atómov 1 až 8 a ich použitie pre tepelnú a svetelnú stabilizáciu PVC, ktorého podstatou je reakcia dialkylcínnoxidu R_2SnO , kde R je butyl alebo oktyl s monoesterom maleinovej kyseliny a 2-alkoxyetylalkoholu v molárnom pomere 1:1 v prostredí aromatických rozpúšťadiel, v inertnej atmosfére, s výhodou v atmosfére dusíka pri teplote 40 až 60 °C a ďalej reakciou vzniknutého produktu s esterom kyseliny tioglykovej a 2-alkoxyetylalkoholu, a to v molárnom pomere 1:1 ku predtým vzniknutému produktu, pri teplote 70 až 110 °C v aromatických rozpúšťadlách a inertnej atmosfére za azeotropického oddestilovania vody a ďalej jeho izolácia destiláciou za vákua, počas ktorej sa odstráni rozpúšťadlo a nečistoty.

Dôkaz prítomnosti kombinovaných organociničitých zlúčenín v reakčnom produkte bol uskutočnený NMR pre izotop ^{119}Sn pri frekvencii 37,144 MHz, kedy konfigurácia O—Sn—S má chemický posun —45,0 až —22,9 ppm, podľa použitého 2-alkoxyetanolu v esteroch. Pri zohrievaní týchto zlúčenín na teplotu 160 až 200 °C dochádza k ich disproportionácii (redistribúcii) za vzniku dvoch jednoduchších organociničitých zlúčenín s konfiguráciou O—Sn—O s chemickým posunom —138,8 až —116,5 ppm a s konfiguráciou S—Sn—S s chemickým posunom 73,7 až 99,7 ppm. Disproportionáciu urýchľuje zvýšená teplota, prítomnosť nečistôt, hlavne kyselín a alkálií a taktiež i vplyv vzdušného kyslíka. Z tohoto dôvodu je vymedzenie reakčných podmienok pri príprave veľmi dôležité a je to aj dôkaz, že pri týchto teplotách, ktoré sú blízke, resp. totožné so spracovateľnými teplotami pre PVC dochádza takýmto spôsobom k ich disproportionácii v spracovateľských zmesiach.

Kombinované organociničité zlúčeniny predstavujú výhodnú kombináciu tepelnej účinnosti organociničitých tioglykolátov s predpokladanou svetelnou účinnosťou organociničitých maleinátov, čo je výhodné pre stabilizáciu PVC. Pripravené zlúčeniny sú veľmi stabilné a majú menšiu tendenciu k sedimentácii, pri ich dlhšom skladovaní, hlavne pri teplotách pod 15 °C a nezakalujú sa, v čom je ich použitie výhodnejšie približne o 30 % oproti tioglykolátom a asi 20 % oproti zmesiam. V týchto vlastnostiach sa tiež prejavuje priaznivý účinok zavedenia maleinového zvyšku do molekuly stabilizátora.

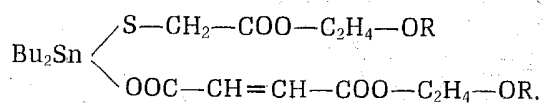
Predmet vynálezu je popísaný v príkladoch prevedenia týkajúcich sa spôsobu prípravy týchto zlúčenín ako aj stanovenia tepelnej účinnosti stabilizovaných polymérov.

Príklad 1

Zmes 9,8 g (0,1 mól) maleinanhydridu a 0,1 mól 2-alkoxyetanolu sa za miešania udržiavala pod dusíkom 2 hodiny pri 80 až 90 °C, ochladila sa na asi 40 až 50 °C, pridalo sa 200 cm³ toluénu a 25 g (0,1 mól) dibutylcinoxidu a ďalej sa za miešania a pri 50 °C zmes udržiavala 1 až 2 hodiny až do vyčistenia. Potom sa pridalo 0,1 mól 2-alkoxyetyl-esteru kyseliny tioglykolovej a zmes sa ponechala reagovať 1 h pri teplote 100 až 110 °C, pričom sa azeotropicky odstránila reakčná voda. Potom sa oddestiloval toluén, najprv za atmosférického tlaku, potom za vakuu a zvyšok sa zbavil nečistôt pri teplote max. 100 až 200 °C a tlaku 666 Pa. Získané produkty sú viskózne kvapaliny žltej až svetlohnedej farby, v prípade, že nie sú číre, prefiltrujú sa pri 40 až 50 °C s prísadou filtračnej kremeliny Celit. Obsah cínu sa stanovil filtračne jodometricky s KJO₃ a obsah

síry titračne podľa Schönigerovej metódy s Ba(ClO₄)₂.

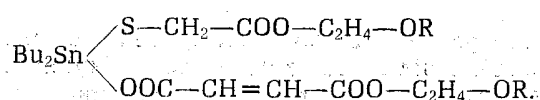
Podmienky prípravy kombinovaných organociničitých zlúčenín typu



výťažky produktov ak R je také ako je v tabuľke 1 uvedené, ako aj výsledky analýzy produktov sú uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1

Spôsob prípravy, výťažky a analytické hodnoty zlúčenín typu



R	navážky (g)		mol. hmot- nosť	výťažok		n _D ²⁰	Sn (%)		S (%)	
	A	E		(g)	(%)		vypo- čítané	stano- vené	vypo- čítané	stano- vené
Me	7,6	15,0	555,26	53,0	95,5	1,5130	21,38	20,20	5,77	5,06
Et	9,0	16,4	583,30	55,2	94,7	1,5080	20,34	18,88	5,50	5,05
Pr	10,5	17,8	611,34	58,5	95,7	1,5055	19,41	18,17	5,24	5,08
Bu	11,8	19,3	649,38	62,6	96,5	1,5000	18,28	17,95	4,94	4,22
cHx	21	21,9	691,53	62,8	90,8	1,4957	17,16	16,65	4,65	4,42
2-EtHx	17,5	24,9	751,62	70,2	93,4	1,4957	15,79	15,65	4,27	4,33
Ph	13,8	21,3	679,40	65,2	96,0	1,5192	17,47	16,90	4,72	4,80
Bz	15,2	22,7	707,44	68,5	96,8	1,5208	16,78	16,76	4,53	4,14

Legenda:

Bu — butyl

A — 2-alkoxyetylalkohol

E — 2-alkoxyetyltioglykolát

Me — metyl, Et — etyl, Pr — propyl,

Bu — butyl

cHx — cyklohexyl, 2-EtHx — 2-etylhexyl,

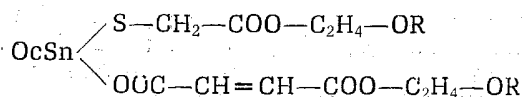
Ph — fenyl

Bz — benzyl

Príklad 2

Zmes 4,9 g (0,05 mól) maleinanhydridu a 0,05 mólu 2-alkoxyetanolu sa za miešania udržiavala pod dusíkom 2 h pri 80 až 90 °C, ochladila sa na asi 40 až 50 °C, pridalo sa 100 cm³ benzénu a 18 g (0,05 mólu) dioktylcinoxidu a ďalej sa za miešania a pri 50 °C udržiavala až do jej vyčistenia. Potom sa pridalo 0,05 mólu 2-alkoxyetylestere kyseliny tioglykolovej a zmes sa ponechala reagovať 1 h pri teplote 70 °C, pričom sa azeotropicky odstránila reakčná voda.

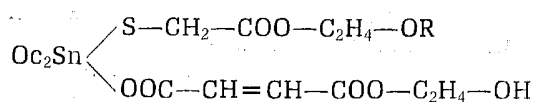
Ďalej sa zmes spracovala tak, ako je popísané v príklade 1. Podmienky prípravy kombinovaných organociničitých zlúčenín typu



výťažky produktov ak R je také ako je uvedené v tabuľke 2, ako aj výsledky analýzy produktov sú uvedené v tabuľke 2.

Tabuľka 2

Spôsob prípravy, výťažky a analytické hodnoty zlúčenín typu



R	navážky (g)		mol. hmot- nosť	výťažok		n_D^{20}	Sn (%)		S (%)	
	A	E		(g)	(%)		vypo- čítané	stano- vené	vypo- čítané	stano- vené
Me	3,8	7,5	667,47	31,8	95,3	1,5037	17,78	17,02	4,80	4,38
Et	4,5	8,2	695,51	33,1	95,2	1,4977	17,07	16,88	4,61	4,28
Pr	5,3	8,9	723,55	34,5	95,4	1,4968	16,40	16,66	4,43	4,28
Bu	5,9	9,7	761,59	36,1	94,8	1,4938	15,58	15,38	4,21	4,02
cHx	7,3	11,0	803,74	37,6	93,5	1,5062	14,77	15,22	4,22	4,00
2-EtHx	8,8	12,5	863,83	42,3	97,9	1,4822	13,74	13,43	3,71	3,82
Ph	6,9	10,7	791,61	38,2	96,5	1,5186	15,00	14,80	4,05	4,08
Bz	7,6	11,4	819,65	40,0	97,6	1,5233	14,48	14,18	3,91	3,86

Legenda:

Oc — oktyl,

A — 2-alkoxyetylalkohol

E — 2-alkoxyetylthioglykolát

Me — metyl, Et — etyl, Pr — propyl,

Bu — butyl, cHx — cyklohexyl,

2-EtHx — 2-ethylhexyl, Ph — fenyl,

Bz — benzyl.

Príklad 3

Hodnotila sa tepelná účinnosť vybraných stabilizátorov, pripravených spôsobom podľa príkladu 1 a 2. Pre hodnotenie účinnosti podľa statickej tepelnej stability sa pripravil mäkkčený PVC, ako zmes 50,0 PVC Slovinyly — suspenzný typ S-701, 25,0 g dioktylftalátu, 0,5 g mazadla Wachs E a 1,0 g vzorky stabilizátora podľa príkladu 1 alebo 2 (t. j. 2,0 hmotnostných % na hmotnosť PVC). Zmes sa spracovala na kalandri 5 minút pri teplote $150 \pm 3^\circ\text{C}$ a vylisovala sa z nej fólia o hrúbke 0,3 mm, z ktorej sa nastrihali pásiky rozmerov 20×250 mm, ktoré sa vystavili tepelnému namáhaniu v stabilimetri pri teplote $180 \pm 1^\circ\text{C}$, pričom posun fólie bol 10 mm/5 minút. Vyhodnotenie sa uskutočnilo kolorimetricky podľa času, za ktorý dosiahne fólia hodnotu stmavnutia 30 %.

Hodnota nestabilizovanej fólie bola 35 minút, fólie so vzorkou dibutylcín-bis-2-alkoxyetylmaléinátu 70 až 90 min, dioktylcín-bis-2-alkoxyetylmaléinátu 60 až 80 min, dibutylcín-bis-2-alkoxyetylthioglykolátu 130 až 200 min., dioktylcín-bis-2-alkoxyetylthioglykolátu 110 až 180 min., kombinovaných dibutylcín-bis-2-alkoxyetylthioglykolátu 100 až 120 min., komerčných dibutylcín-bis-2-etylhexyl-

maleinátu 50 min. a dibutylcín-bis-izooktylthioglykolátu 230 minút.

Príklad 4

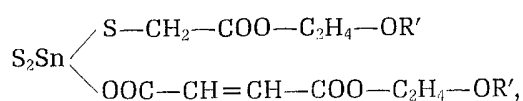
Hodnotila sa tepelná účinnosť vybraných stabilizátorov, pripravených spôsobom podľa príkladu 1 a 2. Pre hodnotenie účinnosti podľa dynamickej tepelnej stability sa pripravila takáto zmes:

33,0 g PVC Slovinyly suspenzný typ S-622, 0,30 g mazadla Wachs OP a 0,70 g vzorky vybraného stabilizátora. Zmes sa hodnotila na plastografe Brabender pri teplote $180 \pm 1^\circ\text{C}$ a otáčkach hnetacích lopatiek 70 ot. za min. so sledovaním času dosiahnutia prudkého vzrastu viskozity.

Hodnota zmesi bez stabilizátora bola 9 minút, zmesi so vzorkou dibutylcín-bis-2-alkoxyetylmaléinátu 14 až 16,5 min., dioktylcín-bis-2-alkoxyetylmaléinátu 13 až 16 min., dibutylcín-bis-2-alkoxyetylthioglykolátu 15,5 až 18 min., dioktylcín-bis-2-alkoxyetylthioglykolátu 22 až 25,5 min., kombinovaných dibutylcín-bis-2-alkoxyetylthioglykolátu 21,5 až 24,5 min., kombinovaných dioktylcín-bis-2-alkoxyetylthioglykolátu 23 až 25 min., komerčných dibutylcín-bis-2-etylhexylmaléinátu 14 min., a dibutylcín-bis-izooktylthioglykolátu 25,5 min.

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy kombinovaných organociničitých zlúčenín typu



kde R je butyl alebo oktyl a R' je alkyl, aryl, cykloalkyl alebo aralkyl s počtom uhlíkových atómov 1 až 8 význačný tým, že dialkylcín obecného vzorca R_2SnO , kde R je butyl alebo alkyl reaguje v prvom stupni príslušným monoesterom kyseliny maleinovej a 2-alkoxyetylalkoholu v molárnom pomere 1:1

v prostredí aromatických rozpúšťadiel, v inertnej atmosfére, s výhodou v atmosfére dusíka, pri teplotách 40 až 60°C , v prvom stupni vzniknutý produkt reaguje v druhom stupni s príslušným esterom kyseliny tioglykovej a 2-alkoxyetylalkoholu, a to v molárnom pomere 1:1 ku v prvom stupni vzniknutému produktu pri teplote 70 až 110°C , v aromatických rozpúšťadlách a v inertnej atmosfére za azeotropického oddestilovania vody a produkt vzniknutý v druhom stupni sa izoluje odstránením aromatického rozpúšťadla a nečistôt destiláciou za vákua.