



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

201 311

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 08 08 78
(21) PV 5166 - 78

(51) Int. Cl.³ C 07 C 149/20

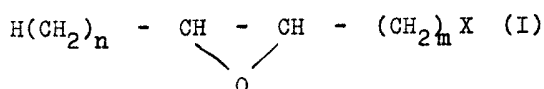
(40) Zveřejněno 29 02 80
(45) Vydáno 01 03 83

(75)

Autor vynálezu PÁČ JIŘÍ ing. CSc., SEDLÁŘ JIŘÍ ing. CSc., ŠVEJDOVÁ EMA RNDr., UHLÍŘ MILOŠ RNDr.,
BRNO, HOLČÍK JÁN ing. CSc., KARVAŠ MILAN ing. CSc., a DURMIS JURAJ ing. CSc.,
BRATISLAVA

(54) Estery kyseliny 3,3' - thiodipropionové

Vynález se týká stabilizátorů pro polyolefiny. Těmito stabilizátory jsou estery kyseliny 3,3' thiodipropionové připravené smísením této kyseliny s epoxidy (I), kde n a m je 0 až 18, $n + m$ 12 až 36, X je vodík nebo karboxyalkyl $\text{COOC}_r\text{H}_{2r+1}$, kde r je 3 až 5, v takovém poměru, aby na každou karboxylovou skupinu připadalo 0,7 až 0,95 gramatomu oxiranového kyslíku. Reakce je katalyzována oxidy nebo uhličitany II skupiny periodické soustavy nebo soli kovů I a skupiny s alifatickými monokarboxylovými kyselinami. Stabilizátory jsou kapalné a málo těkavé.



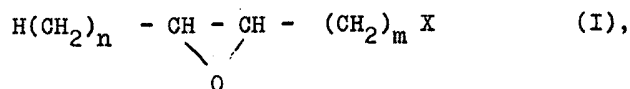
Ke stabilizaci poly α olefinů proti degradativnímu působení vzdušného kyslíku za normální a zvláště pak za zvýšené teploty se užívá alkylovaných fenolů, jejichž antioxidační efekt se dále zvyšuje synergickým působením esterů kyseliny 3,3' - thiodipropionové.

V syntéze těchto esterů se berou vyšší nasycené alkoholy alifatické řady, např. dodecyl-, tetradecyl- nebo okta-decylalkohol.

Uvedené estery jsou látky voskovitého charakteru s relativně nízkým bodem tání (např. diester kys. 3,3' -thiodipropionové s dodecylalkoholem má bod tání 38,5 až 39,5 °C), což způsobuje potíže při dávkování do polymeru tím, že voskovité částice natávají, nalepují se na dávkovací zařízení, tvoří hrudky a přesnost dávkování se zhoršuje. Další nevýhodou užití těchto esterů je jejich těkavost, zvláště jsou-li tímto synergickým systémem stabilizovány polymery, vystavené dlouhodobě tepelnému namáhání na vzduchu. Bylo totiž zjištěno, že pozvolným vytékáním některé ze složek synergického systému se jeho složení dostává mimo oblast synergického optima a stabilizační účinnost systému se pochopitelně sníží.

Nyní bylo nalezeno, že lze připravit kapalné estery kyseliny 3,3'-thiodipropionové s nižší těkavostí, použije-li se k esterifikaci místo alkoholické složky alifatické sloučeniny, obsahující kyslík vázaný v oxiranovém kruhu. Po rozevření tohoto kruhu adicí karboxylů kyseliny 3,3' - thiodipropionové vznikne ester.

Předmětem vynálezu jsou estery kyseliny 3,3'-thiodipropionové, připravené smísením kyseliny 3,3'-thiodipropionové s epoxidy obecného vzorce I



kde n a m je 0 až 18, přičemž součet n + m je 12 až 36, X je vodík nebo karboxyalkyl $\text{COOC}_r\text{H}_{2r+1}$, kde r je 3 až 5, v takovém poměru, aby na každou karboxylovou skupinu kyseliny připadalo 0,7 až 0,95 gramatomu oxiranového kyslíku a zahříváním s výhodou v přítomnosti 0,1 až 5 % hmotnostních (vztaheno na hmotnost epoxidu I) katalyzátorů jako jsou oxidy nebo uhličitany kovů II. skupiny periodické soustavy nebo soli kovů Ia. skupiny periodické soustavy s alifatickými monokarboxylovými kyselinami po dobu 30 až 600 minut na teplotu 100 až 200 °C s výhodou v atmosféře inertního plynu.

Při adici kyseliny 3,3'-thiodipropionové na epoxidy vzniká sekundární alkoholická skupina, která se esterifikuje přebytkem kyseliny 3,3' -thiodipropionové, popřípadě vzniká mezi sekundární alkoholickou skupinou a oxiranovým kyslíkem další molekuly epoxidu etherická vazba, proto produktem reakce jsou směsi esterů a estereterů, které mají vyšší hmotnost, sníženou teplotu tání, takže oxidační stabilizátory podle vynálezu jsou kapalně a méně těkavé než dosud užívané komerční estery kyseliny 3,3'-thiodipropionové. Do polymerů se snadněji dávkuje a zachovávají si stabilizační účinnost srovnatelnou s komerčními produkty.

Stabilizátory podle vynálezu se připraví tak, že kyselina 3,3'-thiodipropionová a epoxid I, smísené v takovém poměru, aby na každou karboxylovou skupinu kyseliny připadlo 0,7 až 0,95 gramatomu oxiranového kyslíku, se zahřívají s výhodou za přítomnosti 0,1 až 5 % hmotnostních (vztaženo na hmotnost epoxidu I) katalyzátorů, jako jsou oxidy nebo uhličitany kovů II. skupiny periodické soustavy nebo soli kovů I. a skupiny periodické soustavy s alifatickými monokarboxylovými kyselinami, po dobu 30 až 600 minut na teplotu 100 až 200 °C s výhodou v atmosféře inertního plynu.

Podstatu vynálezu osvětlují následující příklady, které ovšem jeho rozsah nijak neomezuji. % a díly v příkladech uváděné jsou hmotnostní.

Příklad 1

Do duplikátorového reaktoru, v němž je předloženo 0,4 kilomolů butylesteru kyseliny 9,10-epoxistearové (technický produkt se střední molekulární hmotností 350 a obsahem oxiranového kyslíku 4,4 %) se nadávkuje celkem 0,17 kilomolů čisté kyseliny 3,3'-thiodipropionové a 0,08 kilomolů bezvodého mravenčanu draselného. V inertní atmosféře a za míchání se reakční směs zahřívá na 170 °C po dobu 6,5 hodiny, při 180 °C pak další 3 hodiny. Po ukončení reakce se směs ponechá ochladnout až na normální teplotu a při vakuu 1,33 kPa se 40 minut stripuje proudem dusíku. Katalyzátor se oddělí filtrací.

Výsledný produkt - kapalný stabilizátor obsahuje 3,4 % sulfidicky vázané síry, méně než 0,1 % oxiranového kyslíku, číslo kyselosti 0,2. Je to nažloutlá viskozní kapalina s viskozitou 428 mPa. s a hustotou (20 °C) 880 kg/m⁻³.

Příklad 2

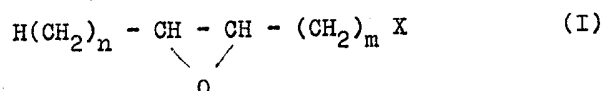
350 dílů epoxidovaného oligomeru propenu (přípraveného epoxidací oligomeru o průměrné molekulové hmotnosti 350 kyselinou peroxyoctovou) a obsahujícího 4,2 % oxiranového kyslíku, se zahřívá za míchání pod clonou dusíku s 85 díly kyseliny 3,3'-thiodipropionové a 4 díly jemně mletého uhličitane vápenatého po dobu 8 hodin na 160 až 170 °C. Po ochlazení na 60 °C se filtrací oddělí katalyzátor.

Uvedeným postupem se získá 420 dílů esteru kyseliny 3,3' - thiodipropionové, charakterizovaného obsahem 3,6 % sulfidicky vázané síry a číslem kyselosti 0,1.

Ester je viskózní, světle žlutá kapalina s viskozitou (20 °C) 395 mPa.s a hustotou 876 kg/m⁻³.

P ř e d m ě t v y n á l e z u

Estery kyseliny 3,3' - thiodipropionové připravené smísením kyseliny 3,3' - thiodipropionové s epoxidy obecného vzorce I



kde n a m je 0 až 18, přičemž součet n + m je 12 až 36, X je vodík nebo karboxyalkyl COOC_rH_{2r+1}, kde r je 3 až 5, v takovém poměru, aby na každou karboxylovou skupinu kyseliny připadalo 0,7 až 0,95 gramatomu oxiranového kyslíku a zahříváním s výhodou v přítomnosti 0,1 až 5 hmotnostních %, vztaženo na hmotnost epoxidu I, katalyzátorů jako jsou oxidy nebo uhličitany kovů II. skupiny periodické soustavy nebo soli kovů I. a skupiny periodické soustavy s alifatickými monokarboxylovými kyselinami, po dobu 30 až 600 minut za teplotu 100 až 200 °C s výhodou v atmosféře inertního plynu.