

POLSKA  
RZECZPOSPOLITA  
LUDOWA



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

# OPIS PATENTOWY

55188

Patent dodatkowy  
do patentu

Zgłoszono: 21.X.1965 (P 111 287)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 30.V.1968

Kl. 12 o, 26/03

MKP ~~C-07c~~

C07f, 7/22

UKD

Współtwórcy wynalazku: mgr inż. Andrzej Pazgan, mgr inż. Czesław Lato, mgr Edyta Boboli

Właściciel patentu: Zakłady Chemiczne „Boryszew”, Sochaczew (Polska)

## Sposób wytwarzania siarkowych pochodnych związków cynoorganicznych jako stabilizatorów cieplnych do polichlorku winylu i innych polimerów zawierających chlor

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pochodnych dwubenzyllocynowych zawierających w anionie reszty estrów kwasu tioglikolowego i alkoholi alicyklicznych lub aromatycznych o ogólnym wzorze  $(C_6H_5CH_2)_2Sn(SCH_2COOR)_2$  w którym R oznacza rodnik cykloalkilowy o 4—8 atomach węgla lub rodnik aryloalkilowy zawierający 1—5 atomów węgla w łańcuchu bocznym.

Wymienione pochodne są doskonałymi stabilizatorami termicznymi żywic zawierających chlor np. polichlorku winylu. Znane jest z opisu patentowego nr 49815 wytwarzanie siarkowych pochodnych związków cynoorganicznych na drodze kondensacji tlenu dwubenzyllocynowego z estrami kwasu tioglikolowego i alkoholi alifatycznych o 1—12 atomach węgla, przy czym jako produkt reakcji otrzymuje się związki o wyżej przytoczonym wzorze, w którym R oznacza rodnik alki-

lowy. Stwierdzono, że w miejsce estrów kwasu tioglikolowego i alkoholi alifatycznych można kondensować z tlenkiem dwubenzyllocynowym estry kwasu tioglikolowego i alkoholi cykloalkilowych lub aryloalkilowych.

Sposobem według wynalazku 2 mole estru kwasu tioglikolowego i alkoholu cyklo — lub aryloalkilowego otrzymanego w środowisku obojętnego rozpuszczalnika jak na przykład toluenu, benzeny i w obecności katalizatora np. kwasu p-toluenosulfonowego kondensuje się bez wyodrębnie-

2

nia go ze środowiska reakcyjnego z 1 molem tlenu dwubenzyllocynowego, ogrzewając mieszaninę reakcyjną do temperatury wrzenia w ciągu około 1 godziny, przy czym wodę tworzącą się w czasie reakcji odprowadza się azeotropowo. Z uzyskanej mieszaniny poreakcyjnej po ewentualnym zmieszaniu jej z węglem aktywnym i odsączeniu, wydziela się produkt przez oddestylowanie rozpuszczalnika lub przez zagęszczenie i krystalizację.

Gotowy produkt wyodrębnia się z mieszaniny poreakcyjnej w zależności od jego postaci. W przypadku gdy produktem końcowym jest oleista ciecz np. dwubenzylotioglikolan dwubenzyllocynowy wówczas wyodrębnia się go przez oddestylowanie rozpuszczalnika.

Jeżeli natomiast produktem końcowym jest ciało stałe krystaliczne np. dwucykloheksylotioglikolan dwubenzyllocynowy wówczas wyodrębnia się go przez zateżnienie roztworu i wykryszalowanie z niego produktu, który dalej oczyszcza się w zwykły sposób.

Prowadzenie procesu sposobem według wynalazku umożliwia w sposób prosty i łatwy otrzymanie zarówno estrów alkoholi cykloalkilowych lub aryloalkilowych kwasu tioglikolowego jak i produktów ich kondensacji z tlenkiem dwubenzyllocynowym z wydajnością rzędu 95—98%.

Przykład I. 2 mole 80 procentowego kwasu tioglikolowego, 2,06 mola alkoholu cykloheksylowego i 2 g stężonego kwasu siarkowego miesza

się z 200 ml toluenu i ogrzewa do wrzenia. Masę reagującą utrzymuje się w stanie wrzenia w ciągu 2—2,5 godzin odprowadzając równocześnie wodę (w sposób azeotropowy) wprowadzoną z kwasem tioglikolowym i powstającą z reakcji.

Po odprowadzeniu około 82,1 ml wody i schłodzeniu mieszaniny reakcyjnej do temperatury 40—50°C wprowadza się do niej 1 mol tlenku dwubenzyllocynowego. Masę reagującą ogrzewa się ponownie do wrzenia i utrzymuje we wrzeniu aż do całkowitego odebrania wody powstającej podczas kondensacji estru cykloheksylocynowego kwasu tioglikolowego z tlenkiem dwubenzyllocynowym.

Lekko schłodzoną mieszaninę poreakcyjną miesza się z węglem aktywnym i sączy, a następnie z przesączu oddestylowuje się toluen pod próżnią rzędu 15—20 mm Hg w temperaturze 70°C i odstawia do krystalizacji. Wykrystalizowany produkt odsącza się i przemywa alkoholem etylowym lub eterem naftowym i suszy. Z przesączu po zakończeniu go, wydobywa się w podobny sposób dalsze ilości produktu. Otrzymuje się biały lekko zielonkawy krystaliczny proszek bis-cykloheksylo-tioglikolanu dwubenzyllocynowego z wydajnością rzędu 99—95% wydajności teoretycznej o temperaturze topnienia 78—80°C.

Przykład II. 2 mole kwasu tioglikolowego 80 procentowego, 2,04 mola alkoholu benzylowego, 2 gramy stężonego kwasu siarkowego, i 200 ml toluenu ogrzewa się do wrzenia i utrzymuje w tym stanie w ciągu 2,5 godziny odprowadzając równocześnie w sposób azeotropowy wodę wprowadzoną do środowiska reakcyjnego z kwasem tioglikolowym i powstałą w toku reakcji.

Do otrzymanego estru benzylowego kwasu tio-

glikolowego wprowadza się, po jego ochłodzeniu do 40—50°C, 1 mol tlenku dwubenzyllocynowego i postępuje analogicznie jak w przykładzie I.

Po odebraniu całej ilości wody (18 ml) masę poreakcyjną miesza się z węglem i po przesączeniu, oddestylowuje pod próżnią toluen.

Otrzymuje się bis-benzylotioglikolan dwubenzyllocynowy w postaci lekko żółtej, gęstej oleistej cieczy o konsystencji miodu.

#### Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania siarkowych pochodnych związków cynoorganicznych jako stabilizatorów cieplnych do polichlorku winylu i innych polimerów zawierających chlor o ogólnym wzorze  $(C_6H_5CH_2)_2Sn(SCH_2COOR)_2$ , w którym R oznacza rodnik cykloalkilowy o 4—8 atomach węgla lub rodnik aryloalkilowy zawierający 1—5 atomów węgla w łańcuchu bocznym, **znamienny tym**, że 2 mole estru kwasu tioglikolowego i alkoholu cykloalkilowego lub aryloalkilowego, otrzymanego w środowisku obojętnego rozpuszczalnika jak np. toluenu, benzenu i w obecności katalizatora np. kwasu p-toluenosulfonowego kondensuje się, bez wyodrębnienia go ze środowiska reakcji z 1 molem tlenku dwubenzyllocynowego ogrzewając mieszaninę reakcyjną do temperatury wrzenia w ciągu około 1 godziny, przy czym wodę tworzącą się w czasie reakcji odprowadza się azeotropowo, a z pozostałej mieszaniny poreakcyjnej po ewentualnym zmieszaniu jej z węglem aktywnym i odsączeniu wydziela się produkt przez oddestylowanie rozpuszczalnika lub przez zagęszczenie i krystalizację.