

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

149 436

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 85 09 25 /P.267002/

Pierwszeństwo -----

Zgłoszenie ogłoszono: 88 04 14

Opis patentowy opublikowano: 1990 05 31

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.⁴ C07F 7/22
C08K 5/57

Twórcy wynalazku: Ludwik Synoradzki, Jacek Lasota, Bogusław Zieliński, Andrzej Kasprzak, Maciej Umiński, Bogdan Siwanowicz, Tomasz Dłużniewski, Andrzej Gieysztor, Roman Zadrozny, Andrzej Smyk, Andrzej Pazgan, Irena Dobosz, Teresa Brzozowska-Janiak, Zdzisław Szawłowski, Ireneusz Dusiński

Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska, Warszawa; Zakłady Tworzyw Sztucznych "Boryszew-Erg", Sochaczew /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA STABILIZATORÓW CYNOORGANICZNYCH

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania stabilizatorów cynoorganicznych w postaci mieszaniny związków o wzorze ogólnym 4 i o wzorze ogólnym 6 lub w postaci mieszaniny związków o wzorze ogólnym 4 i o wzorze ogólnym 5 i o wzorze ogólnym 6, w których n ma wartość 0,1 lub 2, R oznacza atom wodoru lub grupę alkilową o 1-18 atomach węgla, R¹ oznacza grupę alkilową o 1-4 atomach węgla, R² oznacza grupę alkilową o 1-18 atomach węgla, X oznacza grupę o wzorze S/CH₂/C/O/OR², SR², OC/O/R² lub OC/OO/CH=CHC/O/OR², w którym m ma wartość 1 lub 2, R² ma wyżej podane znaczenie, przy czym grupy alkilowe znajdujące się w podstawnikach R¹OC/O/CHRCH₂ i R²OC/O/CHRCH₂ mogą być takie same lub różne. Związki takie są stosowane w przemyśle tworzyw sztucznych jako stabilizatory termiczne polimerów, a zwłaszcza polichloru winylu.

Z opisu patentowego RFN nr 2 607 178 znany jest sposób wytwarzania stabilizatorów cynoorganicznych polegający na reakcji estru alkilowego ω -nienasyconego kwasu karboksylowego, cyny metalicznej i chlorowodoru, w wyniku której tworzy się mieszanina estrocyn o wzorze R²OC/O/CH₂CH₂SnCl₃ i [R²OC/O/CH₂CH₂]₂SnCl₂. Mieszaninę tę poddaje się reakcji z kwasami monokarboksylowymi zawierającymi 6-18 atomów węgla w cząsteczce, częściowymi estrami dwukarboksylowych kwasów nienasyconych, tiolami lub tioestrami. Produktem reakcji jest stabilizator, który stanowią cynoorganiczne pochodne mono i diestrowe, w których reszta estrowa jest zawsze taka sama i odpowiada wyjściowemu estrowi.

Sposób według wynalazku polega na tym, że ester alkilowy ω -nienasyconego kwasu karboksylowego o wzorze ogólnym R¹OC/O/CR=CH₂, w którym R i R¹ mają wyżej podane znaczenie poddaje się jednocześnie reakcji z metaliczną cyną, alkoholem o wzorze ogólnym R²OH, w którym R² ma wyżej podane znaczenie i chlorowodorem ewentualnie w rozpuszczalniku organicznym. Produktem reakcji jest mieszanina związków cynoorganicznych o wzorze ogólnym 1

i o wzorze ogólnym 3 lub mieszanina związków cynoorganicznych o wzorze ogólnym 1 i o wzorze ogólnym 2 i o wzorze ogólnym 3, w których R , R^1 , R^2 i n mają wyżej podane znaczenie. Otrzymane mieszaniny związków ewentualnie po oddestylowaniu niżej wrzącego alkoholu i rozpuszczalnika poddaje się reakcji ze związkiem o wzorze ogólnym $HS/CH_2/mC/OR^2$, w którym R^2 i m mają wyżej podane znaczenie lub ze związkiem o wzorze ogólnym HSR^2 , w którym R^2 ma wyżej podane znaczenie lub ze związkiem o wzorze ogólnym $HOC/O/R^2$, w którym R^2 ma wyżej podane znaczenie lub ze związkiem o wzorze ogólnym $HOC/O/CH=CHC/O/OR^2$, w którym R^2 ma wyżej podane znaczenie, ewentualnie w rozpuszczalniku organicznym, korzystnie stosowanym w poprzednim etapie i ewentualnie po usunięciu niżej wrzącego alkoholu i rozpuszczalnika otrzymuje się mieszaninę związków o wzorze ogólnym 4 i o wzorze ogólnym 6 lub mieszaninę związków o wzorze ogólnym 4 i o wzorze ogólnym 5 i o wzorze ogólnym 6, w których R , R^1 , R^2 , X , n i m mają wyżej podane znaczenie.

W pierwszym etapie reakcji zachodzi jednocześnie synteza estrochlorocyn i transestryfikacja z wytworzeniem alkoholu o wzorze ogólnym R^1OH . Proces korzystnie prowadzi się tak, aby przy ciśnieniu atmosferycznym temperatury nie przekroczyła $60^\circ C$. Podczas oddestylowania z mieszaniny reakcyjnej alkoholu i rozpuszczalnika zachodzi dalsza transestryfikacja powodując zwiększenie ilości grup alkilowych R^2 w mieszaninie produktów. Otrzymanej mieszaniny nie potrzeba rozdzielać na pojedyncze związki i można ją bezpośrednio przetwarzać na stabilizator. Sposób według wynalazku pozwala na wytworzenie stabilizatorów cynoorganicznych stanowiących pochodne estrowe, w których grupy alkilowe znajdujące się w podstawnikach $R^1OC/O/CHRCH_2$ i $R^2OC/O/CHRCH_2$ są różne. Związek o wzorze ogólnym 4 jest związkiem nowym i nie został dotychczas opisany w literaturze.

Sposób według wynalazku umożliwia lepsze wykorzystanie surowców pozwalając na otrzymywanie stabilizatorów cynoorganicznych o żądanej grupie alkilowej R^2 w podstawnikach $R^2OC/O/CHRCH_2$ nawet w przypadku, gdy odpowiedni ester nienasyconego kwasu zawierający tę grupę alkilową z różnych względów nie może być użyty w syntezie. Zastosowanie estru z inną grupą alkilową i odpowiedniego alkoholu w sposobie według wynalazku prowadzi do wytworzenia żadanego związku cynoorganicznego.

Porównanie stabilizatora wytworzonego sposobem według wynalazku, który zawiera znaczną ilość związku o wzorze 4, w którym $n=1$ i R^1 i R^2 oznaczają grupy różne, ze stabilizatorami otrzymanymi sposobem przedstawionym w opisie patentowym RFN nr 2 607 178 zawierającymi jedynie takie związki o wzorze 4, w których $n=0$ lub $n=2$, wykazuje na jego takie same lub lepsze właściwości stabilizujące. Przy stabilizowaniu mieszanek PCW powyższymi stabilizatorami, otrzymano metodą zmiany barwy następujące wyniki:

Rodzaj stabilizatora	Czas stabilizacji mieszanki
metryloestrocynowy	80 minut
butyloestrocynowy	90 minut
według wynalazku /Przykład I/	90 minut

Sposób według wynalazku zapewnia wysoką wydajność produktów i znaczne zwiększenie szybkości reakcji. Umożliwia osiągnięcie wysokiego stopnia przereagowania i wykorzystania cyny i estru bez powstawania produktów ubocznych a stosowana do jego realizacji aparatura jest prosta i nieskomplikowana. Sposób ten nadaje się do stosowania w skali przemysłowej. W sposobie według wynalazku wykorzystuje się reakcję transestryfikacji w bezpośredniej syntezie z estrów, alkoholu, cyny i chlorowodoru. Powoduje to zwiększenie szybkości reakcji i lepsze wykorzystanie objętości aparatury. Przedmiot wynalazku jest bliżej objaśniony w przykładach wykonania.

P r z y k ł a d I. Do reaktora o objętości 250 cm^3 zaopatrzonego w mieszadło, chłodnicę zwrotną i bełkotkę wprowadzono kolejno 0,6 mola akrylanu metylu, 0,3 mola sproszkowanej cyny, 1,65 mola n-butanolu-1 i 0,9 mola gazowego chlorowodoru z szybkością

1 mol_{HCl}/mol_{Sn}/h. Aby temperatura reakcji nie przekroczyła 40°C podczas wprowadzania chlorowodoru przy intensywnym mieszaniu reaktor chłodzony przeponowo wodą a następnie ogrzewano w tej temperaturze przez godzinę. Mieszaninę reakcyjną podgrzewano przez 1 godzinę w stanie wrzenia od temperatury 70°C do 100°C oddestylowując jednocześnie 8,8 g metanolu. Do tak otrzymanej mieszaniny estrochlorocyn dodano w temperaturze pokojowej butanol i 0,6 mola tioglikolanu 2-etyloheksylowego, a następnie wkraplano przez godzinę 10% roztwór wodorotlenku sodowego /1,0 mol NaOH/. Po zakończeniu wkraplania mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 60°C przez godzinę a następnie oddzielono warstwę wodną od warstwy organicznej, przemyto dwukrotnie gorącą wodą. Usunięto nadmiar butanolu przez destylację próżniową.

Po odfiltrowaniu pozostałości stałych substancji otrzymano 187 g stabilizatora o składzie:

$\text{CH}_3\text{OC/O/CH}_2\text{CH}_2\text{Sn} [\overline{\text{SCH}_2\text{C/O/OC}_8\text{H}_{17}}]_3$	- 4%
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OC/O/CH}_2\text{CH}_2\text{Sn} [\overline{\text{SCH}_2\text{C/O/OC}_8\text{H}_{17}}]_3$	- 15%
$[\overline{\text{CH}_3\text{OC/O/CH}_2\text{CH}_2}]_2\text{Sn} [\overline{\text{SCH}_2\text{C/O/OC}_8\text{H}_{17}}]_2$	- 9%
$[\overline{\text{CH}_3\text{OC/O/CH}_2\text{CH}_2}] [\overline{\text{C}_4\text{H}_9\text{OC/O/CH}_2\text{CH}_2}] \text{Sn} [\overline{\text{SCH}_2\text{C/O/OC}_8\text{H}_{17}}]_2$	- 42%
$[\overline{\text{C}_4\text{H}_9\text{OC/O/CH}_2\text{CH}_2}]_2\text{Sn} [\overline{\text{SCH}_2\text{C/O/OC}_8\text{H}_{17}}]_2$	- 30%

Stopień przereagowania cyny wynosi 100% i stopień wykorzystania cyny wynosi 95%.

P r z y k ł a d II. Do reaktora jak w Przykładzie I wprowadzono kolejno 0,6 mola akrylanu metylu, 0,3 mola sproszkowanej cyny, 1,2 mola n-butanolu-1 i 0,9 mola gazowego chlorowodoru. Zawartość reaktora intensywnie chłodzono przeponowo wodą aby temperatura podczas wprowadzania chlorowodoru nie przekroczyła 30°C a następnie utrzymywano w tej temperaturze jeszcze przez godzinę. Po odsączeniu około 0,4 g cyny przesącz podgrzewano przez 2 godziny w stanie wrzenia od 70°C do 120°C oddestylowując jednocześnie 8,7 g metanolu. Z otrzymanej mieszaniny estrochlorocyny usunięto nadmiar butanolu przez destylację próżniową a następnie dodano lekką benzynę i 0,6 mola tioglikolanu 2-etyloheksylowego, po czym wkraplano przez godzinę jednocześnie mieszając 8% roztwór kwaśnego węglanu sodu /1,0 mol NaHCO₃/. Produkt wygrzewano, rozdzielono i oczyszczono jak w Przykładzie I. Otrzymano 193 g stabilizatora o składzie:

$\text{CH}_3\text{OC/O/CH}_2\text{CH}_2\text{Sn} [\overline{\text{SCH}_2\text{C/O/OC}_8\text{H}_{17}}]_3$	- 12%
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OC/O/CH}_2\text{CH}_2\text{Sn} [\overline{\text{SCH}_2\text{C/O/OC}_8\text{H}_{17}}]_3$	- 17%
$[\overline{\text{CH}_3\text{OC/O/CH}_2\text{CH}_2}]_2\text{Sn} [\overline{\text{SCH}_2\text{C/O/OC}_8\text{H}_{17}}]_2$	- 9%
$[\overline{\text{CH}_3\text{OC/O/CH}_2\text{CH}_2}] [\overline{\text{C}_4\text{H}_9\text{OC/O/CH}_2\text{CH}_2}] \text{Sn} [\overline{\text{SCH}_2\text{C/O/OC}_8\text{H}_{17}}]_2$	- 32%
$[\overline{\text{C}_4\text{H}_9\text{OC/O/CH}_2\text{CH}_2}]_2\text{Sn} [\overline{\text{SCH}_2\text{C/O/OC}_8\text{H}_{17}}]_2$	- 30%

Stopień przereagowania cyny wynosi 99% a stopień wykorzystania cyny w całym procesie wynosi 95%.

P r z y k ł a d III. Do reaktora o objętości 250 cm³ zaopatrzonego w mieszadło, chłodnicę zwrotną i bełkotkę wprowadzono kolejno 0,6 mola akrylanu metylu, 0,3 mola sproszkowanej cyny, 1,8 mola n-butanolu-1 i przy intensywnym mieszaniu dodawano 0,9 mola gazowego chlorowodoru z szybkością 1,5 mola_{HCl}/mol_{Sn}/h. Reaktor chłodzono przeponowo wodą tak, aby temperatura nie przekroczyła 50°C a po wprowadzeniu założonej ilości chlorowodoru utrzymywano w tej temperaturze jeszcze przez godzinę. Mieszaninę poreakcyjną ogrzewano przez godzinę w stanie wrzenia od temperatury 70°C do 120°C oddestylowując jednocześnie 9,4 g metanolu. Otrzymano produkt o składzie:

$\text{C}_4\text{H}_9\text{OC/O/CH}_2\text{CH}_2\text{SnCl}_3$	- 28%
$[\overline{\text{CH}_3\text{OC/O/CH}_2\text{CH}_2}]_2\text{SnCl}$	- 4%
$[\overline{\text{CH}_3\text{OC/O/CH}_2\text{CH}_2}] [\overline{\text{C}_4\text{H}_9\text{OC/O/CH}_2\text{CH}_2}] \text{SnCl}$	- 36%
$[\overline{\text{C}_4\text{H}_9\text{OC/O/CH}_2\text{CH}_2}]_2\text{SnCl}$	- 32%

z wydajnością 91%.

Do tak otrzymanej mieszaniny estrochlorocyn dodano w temperaturze pokojowej butanol i 0,6 mola tioglikolanu 2-etylocykloheksylowego a następnie wkrapiano przez godzinę 10% roztwór wodorotlenku sodowego /1,0 mol NaOH/. Po zakończeniu wkrapiania mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 60°C przez godzinę a następnie oddzielono warstwę wodną od warstwy organicznej, przemyto dwukrotnie gorącą wodą. Usunięto nadmiar butanolu przez destylację próżniową. Po odfiltrowaniu pozostałości stałych substancji otrzymano 195 g stabilizatora o składzie:

$C_4H_9OC/O/CH_2CH_2Sn[\overline{SCH_2C/O/OC_8H_{17}}]_3$	- 28%
$[\overline{CH_3OC/O/CH_2CH_2}]_2Sn[\overline{SCH_2C/O/OC_8H_{17}}]_2$	- 4%
$[\overline{CH_3OC/O/CH_2CH_2}] [\overline{C_4H_9OC/O/CH_2CH_2}] Sn[\overline{SCH_2C/O/OC_8H_{17}}]_2$	- 36%
$[\overline{C_4H_9OC/CH_2CH_2}]_2Sn[\overline{SCH_2C/O/OC_8H_{17}}]_2$	- 32%

Stopień przereagowania cyny wynosi 100% i stopień wykorzystania cyny wynosi 96%.

P r z y k ł a d IV. Do reaktora opisanego w Przykładzie III wprowadzono kolejno 0,6 mola akrylanu metylu, 0,3 mola sproszkowanej cyny, 2,4 mola n-butanolu-1 i przy intensywnym mieszaniu dodawano 0,9 mola gazowego chlorowodoru z szybkością 1,0 mol_{HCl}/mol_{Sn}/h. Reaktor chłodzono przepływającą wodą tak, aby temperatura nie przekroczyła 50°C. Otrzymaną mieszaninę poreakcyjną ogrzewano przez godzinę w stanie wrzenia od temperatury 70°C do 120°C oddestylowując jednocześnie 10,2 g metanolu. Z otrzymanej mieszaniny estrochlorocyny usunięto nadmiar butanolu przez destylację próżniową a następnie dodano lekką benzynę i 0,6 mola tioglikolanu 2-etylocykloheksylowego, po czym wkrapiano przez godzinę jednocześnie mieszając 8% roztwór kwaśnego węgla sodu /1,0 mol NaHCO₃/. Produkt wygrzewano, rozdzielono i oczyszczono jak w Przykładzie III. Otrzymano 189 g stabilizatora o składzie:

$C_4H_9OC/O/CH_2CH_2Sn[\overline{SCH_2C/O/OC_8H_{17}}]_3$	- 27%
$[\overline{CH_3OC/O/CH_2CH_2}] [\overline{C_4H_9OC/O/CH_2CH_2}] Sn [\overline{SCH_2C/O/OC_8H_{17}}]_2$	- 30%
$[\overline{C_3H_9OC/O/CH_2CH_2}]_2Sn[\overline{SCH_2C/O/OC_8H_{17}}]_2$	- 43%

Stopień przereagowania cyny wynosi 99%, a stopień wykorzystania cyny w całym procesie wynosi 94%.

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

Sposób wytwarzania stabilizatorów cynoorganicznych w postaci mieszaniny związków o wzorze ogólnym 4 i o wzorze ogólnym 6 lub w postaci mieszaniny związków o wzorze ogólnym 4 i o wzorze ogólnym 5 i o wzorze ogólnym 6, w których n ma wartość 0,1 lub 2, R oznacza atom wodoru lub grupę alkilową o 1-18 atomach węgla, R¹ oznacza grupę alkilową o 1-4 atomach węgla, R² oznacza grupę alkilową o 1-18 atomach węgla, X oznacza grupę o wzorze S/CH₂/_mC/O/OR², SR², OC/O/R² lub OC/O/CH=CHC/O/OR², w którym m ma wartość 1 lub 2, R² ma wyżej podane znaczenie, przy czym grupy alkilowe znajdujące się w podstawnikach R¹OC/O/CHRCH₂ i R²OC/O/CHRCH₂ mogą być takie same lub różne, przez reakcję podstawienia atomu chloru w estrochlorocynach, z n a m i e n n y t y m, że ester alkilowy α-nienasyconego kwasu karboksylowego o wzorze ogólnym R¹OC/O/CR=CH₂, w którym R i R¹ mają wyżej podane znaczenie, poddaje się jednocześnie reakcji z metaliczną cyną, alkoholem o wzorze ogólnym R²OH, w którym R² ma wyżej podane znaczenie i chlorowodorem ewentualnie w rozpuszczalniku organicznym, a otrzymaną mieszaninę związków o wzorze ogólnym 1 i o wzorze ogólnym 3 lub o wzorze ogólnym 1 i o wzorze ogólnym 2 i o wzorze ogólnym 3, w których R, R¹, R² i n mają wyżej podane znaczenie, ewentualnie po oddestylowaniu niżej wrzącego alkoholu i rozpuszczalnika poddaje się reakcji ze związkami o wzorze ogólnym HS/CH₂/_mC/O/OR², w którym R² i m mają wyżej podane znaczenie lub ze związkami o wzorze ogólnym HSR², w którym R² ma wyżej podane znaczenie lub ze związkami o wzorze ogólnym HOC/O/R², w którym R² ma wyżej podane znaczenie lub ze związkami o wzorze ogólnym HOC/O/CH=CHC/O/OR², w którym R² ma wyżej podane znaczenie, ewentualnie w rozpusz-

czalniku organicznym, korzystnie stosowanym w poprzednim etapie i ewentualnie usuwa się niżej wrzący alkohol i rozpuszczalnik.

