



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

217 410

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 30 03 79
(21) (PV 2163-79)
(89) 135 910 DD
(32)(31)(33) právo přednosti od 25 04 78
WP C 07 F/204 985 DD

(51) Int. Cl.³ C 07 F 7/22

(40) Zveřejněno 30 04 82
(45) Vydáno 01 05 84

(75)

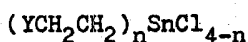
Autor vynálezu

HUPFER IRMGARD, GREIZ
KLIMSCH PETER, GREIZ-POHLITZ
KLÖPPNER EDGAR, dipl.ing., WELLS DORF (DD)

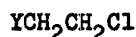
(54)

Způsob výroby organických merkaptosloučenin cínu

Vynález se týká způsobu výroby organických merkaptosloučenin cínu, vhodných zejména pro stabilizaci polymerů, obsahujících chlor. Cíl a úloha vynálezu spočívají v tom, aby změnou výchozích látek a chemicko-technologického řešení byly odstraněny nebo zmenšeny nedostatky vyplývající zejména z vedlejších reakcí a často z nedostatečné kvality produktu. Podle vynálezu lze získat organické merkaptosloučeniny cínu technologicky jednoduchým a bezpečným způsobem při vysokém výtěžku výroby z jednotky objemu za jednotku času a za vhodných materiálně-ekonomických podmínek tím, že se jako reakční složky podrobené buď před nebo po reakci se sulfidy alkalických kovů v přítomnosti alkoholů a kyselin zmydelňující esterifikaci, používají organické chloridy cínu obecného vzorce



kde Y znamená -CN, -C(O)NH₂, -COOH, n je 1 nebo 2, nebo směs sloučenin, ve kterých n je 1 a n je 2,
a organické sloučeniny chloru obecného vzorce



kde Y má výše uvedený význam, získané reakcí kovového cínu a/nebo chloridů cínu s akrylonitrilem a chlorovodíkem v množství vyšším než stechiometrickém.

217 410

НАЗВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения оловоорганических меркаптосоединений

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Изобретение относится к способу получения оловоорганических меркаптосоединений реакцией органических хлоридов олова с сульфидами щелочных металлов и органическими соединениями хлора.

Продукты реакции представляют собой прежде всего высокоэффективные стабилизаторы для хлоросодержащих полимеров, таких, как ПВХ.

ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗВЕСТНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ

Получение оловоорганических меркаптосоединений путем реакции органических хлоридов олова с сульфидами щелочных или щелочно-земельных металлов и органическими соединениями хлора уже давно известно.

Так описание изобретения к патенту Великобритании I 020 612 описывает взаимодействие оловоорганических тионатриевых соединений общей формулы $RR'Sn(SNa)_2$, которые получены реакцией 1 моля $RR'SnO$ и 2 молей Na_2S в водном растворе в присутствии небольших количеств спирта и последующей нейтрализацией 2 молями кислоты, с органическими соединениями хлора. В соответствующих примерах в связи с этим описаны взаимодействия оловодибутил- бис(тионатрия) с бутилхлоридом, этилендибромидом, додецилбромидом, этилбромацетатом, бензоилхлоридом и бензилхлоридом, при этом, однако, отсутствуют всякие данные об условиях реакций, выходе, чистоте и свойствах продуктов реакций.

Аналогичный способ получения описан^в описании изобретения к патенту Великобритании I 175 466. Реакцией органических галогенидов олова или сульфидов олова с сульфидами щелочных или

щелочноземельных металлов, предпочтительнее в смешанных растворителях (вода, тетрагидрофуран, изопропанол и др.), получают металлические соли оловоорганических тиостаннатов, которые находятся в равновесии с оловодииорганическим сульфидом. Путем выбора растворителей и повышения количества загружаемого сульфида щелочного или щелочноземельного металла равновесие смещается в сторону тиостанната. Затем этот тиостаннат отделяется или же без отделения подается на реакцию с соединениями хлора, в том числе с эфирами хлоркарбоновой кислоты. Соединение хлора разбавляется растворителем, в качестве которого предпочитается тетра-гидрофуран. Значение растворителей объясняется тем, что, в зависимости от электрофильного характера органического соединения хлора, имеющиеся сульфидные ионы реагируют нежелательным образом и способствуют образованию побочных продуктов. В этом отношении как типичные упоминаются эфиры хлоркарбоновой кислоты, которые, с другой стороны, среди перечисленных в примерах органических соединений хлора, особенно по отношению к бензоилхлориду, являются наиболее пригодными исходными веществами для получения высокоэффективных стабилизаторов для ПВХ на основе оловоорганических соединений. В этой связи в одном примере из водного раствора Na_2S и дибутилоловохлорида получен сульфид дибутилолова, из которого водой вымывают хлориды. После этого сульфид дибутилолова реагирует в толуоле с порошкообразным Na_2S с образованием соединения тиостанната, которое в растворителе образует суспензию. После реакции этой суспензии с изо-октилхлорацетатом олова, фильтрации и удаления толуола и непрореагировавшего соединения хлора получен дибутилолово-бис(изооктилтиогликолят) с выходом 88,5 %.

В другом примере из монобутилоловотрихлорида в изопропанолe в водном растворе Na_2S получен тиостаннат, который без предварительного выделения взаимодействует с изо-октилхлорацетатом. После экстракции реакционной смеси хлороформом и добавления тетрагидрофурана для облегчения сушки безводным Na_2S и после удаления перегонкой из реакционной смеси всех легко-

217 410

летучих составных частей получается монобутилолово-трис(изо-октилтиогликолят) с выходом 94,4 %.

Вышеназванные способы получения оловоорганических меркапто-соединений связаны однако с целым рядом недостатков, которые выражаются либо в целом в высоких материально-технических и экономических затратах, связанных с неудовлетворительным съёмом продукции с единицы объёма в единицу времени, либо, или же дополнительно, в более или менее неудовлетворительных, как с точки зрения стабилизирующего действия, так и с точки зрения области применения, показателях по потребительским свойствам.

Важной причиной вышеназванных принципиальных недостатков несомненно является нежелательная реакция сульфидных ионов, находящихся в равновесии с ионами тиостанната, с образованием мешающих побочных продуктов, которая явно зависит от электрофильного характера применяемого органического соединения хлора. При выборе более электрофильного соединения хлора, такого, как например, хлористого бензоила, размер побочных реакций с экономической точки зрения является ещё приемлемым, хотя полученный при этом стабилизатор вряд ли удовлетворяет требованиям переработчиков. Если же принимается решение в пользу удовлетворительного качества производимых эфиров хлоркарбоновой кислоты, то склонность к образованию побочных продуктов так выражена, что соответственные принимаемые против этого меры, как применение смешанного растворителя, избыток сульфидов щелочных и щелочноземельных металлов или отделение полученных отдельно высокочувствительных к воздуху и сложных в применении металлических солей оловоорганических тиостаннатов, ставят известные способы с экономической точки зрения под вопрос.

Особенно применение органических инертных растворителей, предпочтительно тетрагидрофурана, в связи с этим оказывает существенное влияние на экономичность способа получения, поскольку из этого вытекает не только сложная, дорогостоящая и энергоёмкая технология с кругооборотами растворителя,

установками для его отделения и рекуперации, включая затраты, связанные с требованиями по технике безопасности, но и проблемы, связанные с охраной труда и здоровья, вследствие ядовитости большинства растворителей.

Кроме того, описанные способы очень ограничены с точки зрения их применения, поскольку компонент органического олова, с одной стороны, ограничен только принятыми в торговле метил-, бутил- и октил- соединениями олова и, с другой стороны, невозможно получить производные от диолов или полиолов при названных условиях реакции из-за их чувствительности по отношению к гидролизу.

ЦЕЛЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Целью изобретения является устранение или же значительное уменьшение вытекающих из уровня развития техники недостатков, которые возникают прежде всего в связи с образованием побочных продуктов или же соответственно с уменьшением их посредством отдельного производства компонентов реакции, в связи с необходимым избытком неорганических сульфидов и особенно в связи с применением смешанных растворителей. В связи с этим должна быть принципиально исключена возможность образования мешающих побочных продуктов, так, чтобы сложная, дорогостоящая и энергоёмкая технология для достижения удовлетворительного съёма продукции с единицы объёма в единицу времени не потребовалась бы.

Дальнейшая цель изобретения состоит в том, чтобы получить продукты реакции такого качества, чтобы они могли найти применение для стабилизации высококачественных формованных материалов из ПВХ. Выбором применяемых компонентов реакции способ должен обеспечить варьруемое получение соединений со специфическими потребительскими показателями.

ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В соответствии с поставленной целью в основе изобретения

217 410

лежит задача путем изменения исходных компонентов и химическо-технологического процесса в направлении упрощения условий реакции, надёжным и простым путем получить оловоорганические меркаптосоединения с высоким съёмом продукции с единицы объёма в единицу времени и при выгодных материально-экономических и энергетических условиях.

Далее стоит задача, при применении просто производимых исходных компонентов, расширить область применения этого способа и обеспечить варьруемое получение стабилизаторов ПВХ, которые удовлетворяли бы всем требованиям дальнейшей переработки.

Согласно изобретению, оловоорганические меркаптосоединения получают таким образом, что оловоорганические хлориды общей формулы $(YCH_2CH_2)_nSnCl_{4-n}$, где Y представляет группы $-CN$, $-C(O)NH_2$ и/или $-COOH$, и органические соединения хлора общей формулы YCH_2CH_2Cl , где Y имеет вышеназванное значение, подвергают до или после реакции с сульфидами щелочных металлов в присутствии одно- и/или многоатомных спиртов и кислот, омыляющей этерификации.

Оловоорганические хлориды и органические соединения хлора получают целесообразным путем взаимодействием металлического олова и/или хлоридов олова с акрилонитрилом и хлористым водородом в количествах выше стехиометрических, причем на эквивалент общего количества олова дают от 2 до 5, предпочтительнее 4, эквивалента акрилонитрила и от 2 до 8, предпочтительнее от 4 до 5, эквивалентов хлористого водорода, в частности соляной кислоты.

Согласно изобретению, применяют предпочтительно оловоорганические хлориды общей формулы $(HSCCH_2CH_2)_nSnCl_{4-n}$ отдельно или вместе с другими оловоорганическими хлоридами общей формулы $(YCH_2CH_2)_nSnCl_{4-n}$, где Y представляет группы $-C(O)NH_2$ и/или $-COOH$, с $n=1$ и $n=2$ в весовых отношениях 1 : 99 до 99 : 1, и в качестве органического соединения хлора предпочтителен хлорпропионитрил.

В качестве сульфида щелочных металлов применяют сульфид натрия,

предпочтительно в водном растворе, причем дают на эквивалент оловоорганического хлорида от 0,8 до 1,8 и на эквивалент органического соединения хлора от 0,3 до 0,8, предпочтительнее 0,5, эквивалентов сульфида щелочного металла.

В качестве спиртов оказались целесообразными одноатомные спирты общей формулы RON , где R представляет замещенный в данном случае $\text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-n-}$ или -изо-алкильный, аралкильный или циклоалкильный остаток, и/или полиолы общей формулы $\text{R}'(\text{OH})_m$, где R' представляет линейный или разветвленный алкиленовый остаток и m - число от 2 до 6, причем на эквивалент оловоорганического хлорида или органического соединения хлора применяется по крайней мере по 1 эквиваленту спирта RON и/или $1/m \text{ R}'(\text{OH})_m$, но предпочтительнее избыток, который после реакции в соответствующем случае легко может быть удален. Избыток спирта можно и оставить в реакционной смеси, поскольку он в форме длинноцепных алканолов или полиолов отчасти оказывает даже положительное воздействие как стабилизатор на потребительские свойства.

Необходимая для омыляющей этерификации кислота представляет собой минеральную кислоту, предпочтительнее соляную, серную или фосфорную кислоту, которую применяют в количестве от 0,5 до 2,5 эквивалентов на эквивалент оловоорганического хлорида и от 0,5 до 1,5, предпочтительнее 1, эквивалент на эквивалент органического соединения хлора.

Реакции целесообразно проводить в интервале температур от 0 до 100°C . В связи с этим оказалось полезным проводить все ступени реакции или часть их в водной среде.

ПРИМЕРЫ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

I. 247,5 г ди(цианозтил)оловодихлорида, 44,0 г моноцианозтилоловотрихлорида и 353 г хлорпропионитрила, которые получены при реакции 118,7 г порошкообразного олова с 212 г акрилнитрила и 480 г концентрированной соляной кислоты, растворяют в 450 г бутанола и при перемешивании постепенно прибавляют 272 г серной кислоты при комнатной температуре.

217 410

После этого, реакционную смесь в течение 2 часов подогревают до температуры 90 – 100°C. После охлаждения отфильтровывается образовавшийся сульфат аммония. Фильтрат охлаждают до 5°C, после чего при дальнейшем охлаждении постепенно прибавляют раствор 156 г сульфида натрия в 1000 мл воды. После этого температуру поднимают до комнатной и снова 2 часа перемешивают, после чего реакцию в течение 1 часа при 50°C доводят до конца. После окончания процесса перемешивания дают реакционной смеси разделиться на органическую и водную фазы. Водную фазу отбрасывают, а органическую промывают 500 мл воды. После повторного разделения слоёв из органической фазы удаляют перегонкой под вакуумом избыточный бутанол.

Получают 665 г желтого, сравнительно низковязкого масла, что соответствует выходу 94,5 % от теоретического (в расчёте на потребляемое олово).

Оловоорганическое меркаптосоединение содержит:

16,4 %	Sn	(по расчёту 16,9 %)
9,5 %	S	(по расчёту 9,8 %).

2. 20,8 г карбоксиэтилоловотрихлорида, 7,8 г аминокарбоксиэтилоловотрихлорида, 23 г хлорпропионовой кислоты и 8,7 г амида хлорпропионовой кислоты, которые получены при реакции 22,6 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с 21,2 г акрилонитрила и 67,2 г концентрированной соляной кислоты, взаимодействуют с 20 г изодецилового спирта. Эту смесь охлаждают до 10°C, после чего постепенно прибавляют раствор 31,2 г сульфида натрия в 200 мл воды. После этого реакционная смесь в течение 30 мин. подогревается до температуры 60°C. После окончания процесса перемешивания смесь разделяется на органическую и водную фазы. К органической фазе прибавляют 9,2 г глицерина и после этого постепенно 7,7 г концентрированной фосфорной кислоты. Смесь в течение 1 часа подогревают с обратным холодильником, после этого под вакуумом отгоняют легколетучие составные части до температуры жидкости 100°C.

После фильтрации получают 63,8 г желтовато-коричневого, вязкого масла, что соответствует выходу 89,3 % от теоретического (в расчёте на потребляемый SnCl_2).

Оловоорганическое меркаптосоединение содержит:

16,7 %	Sn	(по расчёту 16,6 %)
13,3 %	S	(по расчёту 13,4 %).

3. Полученная при взаимодействии 59,4 г порошкообразного олова, 106 г акрилонитрила и 240 г концентрированной соляной кислоты реакционная смесь, состоящая из 100,9 г цианоэтилловхлорида, 31,4 г аминокарбоксиэтилоловхлорида, 16,3 г карбоксиэтилоловхлорида (98 % оловодииорганических соединений, 2 % оловомонорганических соединений) и 30,4 г хлорпропионитрила, 10,5 г амида хлорпропионовой кислоты и 5,3 г хлорпропионовой кислоты, подвергают реакции с 112,5 г 1,4-бутандиола и охлаждают до 5°C. Постепенно прибавляют раствор 78 г сульфида натрия в 500 мл воды при дальнейшем охлаждении. После окончания добавления ещё перемешивают 1 час при комнатной температуре и 2 часа при температуре 50°C. Реакционную смесь снова охлаждают и постепенно добавляют 192 г концентрированной соляной кислоты, после чего 2 часа кипятят с обратным холодильником.

После окончания процесса перемешивания реакционная смесь разделяется на 2 фазы. Из органической фазы летучие составные части отгоняют под вакуумом.

После фильтрации получают 292,5 г вязкого желтовато-коричневого масла, что соответствует выходу 93,2 % от теоретического (в расчёте на потребляемое олово).

Оловоорганическое меркаптосоединение содержит:

18,6 %	Sn	(по расчёту 18,9 %)
9,8 %	S	(по расчёту 10,2 %).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

- I. Способ получения оловоорганических меркаптосоединений, применяемых преимущественно для стабилизации хлоросодержащих полимеров, взаимодействием оловоорганических хлоридов с сульфидами щелочных металлов и органическими соединениями хлора, отличающийся тем, что оловоорганические хлориды общей формулы $(YCH_2CH_2)_nSnCl_{4-n}$ ($Y = -CN, -C(O)NH_2, -COOH$, $n = 1$ или $n = 2$ или же смеси соединений с $n = 1$ и $n = 2$) и органические соединения хлора общей формулы YCH_2CH_2Cl (Y имеет вышеназванное значение), получаемые при взаимодействии металлического олова и/или хлоридов олова с превышающими стехометрические количества акрилонитрила и хлористого водорода, применяются в качестве реакционных компонентов, которые или до, или после реакции с сульфидами щелочных металлов в присутствии спиртов общих формул RON и/или $R'(OH)_m$ (R - в соответствующем случае замещенный C_1-C_{18-n} или изо-алкильный, аралкильный или циклоалкильный остаток; $R' = C_2-C_6$ -линейный или разветвленный алкиленовый остаток; m - от 2 до 6), и кислот подвергают омыляющей этерификации.
2. Способ по пункту I, отличающийся тем, что предпочтительно применяются оловоорганические хлориды общей формулы $(NCSCH_2CH_2)_nSnCl_{4-n}$ отдельно или вместе с другими оловоорганическими хлоридами общей формулы $(YCH_2CH_2)_nSnCl_{4-n}$ с $n = 1$ и $n = 2$ в весовых отношениях от 1 : 99 до 99 : 1.
3. Способ по пунктам I и 2, отличающийся тем, что в качестве органического соединения хлора предпочтительно применяется хлорпропионитрил.
4. Способ по пунктам I - 3, отличающийся тем, что сульфид щелочного металла, в частности сульфид натрия, предпочтительно применяется в водном растворе, причем на эквивалент

оловоорганического хлорида дают от 0,8 до 1,8 и на эквивалент органического соединения хлора от 0,3 до 0,8, предпочтительнее 0,5, эквивалентов сульфида щелочного металла.

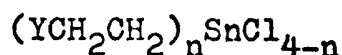
5. Способ по пунктам I - 4, отличающийся тем, что на эквивалент оловоорганического хлорида и органического соединения хлора берется по меньшей мере по I эквиваленту спирта RON и/или $\frac{1}{m} \text{R}'(\text{OH})_m$, предпочтительнее однако избыток спирта, который в соответствующем случае удаляется после окончания реакции.
6. Способ по пунктам I - 5, отличающийся тем, что применяемая для омыляющей этерификации кислота является минеральной кислотой, предпочтительнее соляной, серной или фосфорной кислотой, причем на эквивалент оловоорганического хлора от 0,5 до 2,5, на эквивалент органического соединения хлора дают от 0,5 до 1,5, предпочтительнее I, эквивалента кислоты.
7. Способ по пунктам I - 6, отличающийся тем, что все ступени реакции или часть их протекают в водной среде.
8. Способ по пунктам I - 7, отличающийся тем, что реакции предпочтительно ведутся в интервале температур от 0 до 100°C.
9. Способ по пунктам I - 3, отличающийся тем, что на эквивалент общего количества олова дается от 2 до 5, предпочтительнее 4, эквивалента акрилонитрила и от 2 до 8, предпочтительнее от 4 до 5, эквивалентов хлористого водорода, в частности соляной кислоты.

АННОТАЦИЯ

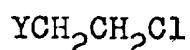
Изобретение относится к способу получения оловоорганических меркаптосоединений, применяемых преимущественно для стабилизации хлоросодержащих полимеров.

Постановка цели и задачи изобретения заключается в том, чтобы изменением исходных компонентов и химико-технологического процесса устранить или же значительно уменьшить присущие уровню техники недостатки, которые вытекают в частности из мешающих побочных реакций и часто из недостаточного качества продукта.

Согласно изобретению, оловоорганические меркаптосоединения могут быть получены технологически простым и надежным способом при высоком съеме продукции с единицы объема в единицу времени и при выгодных материально-экономических условиях, если в качестве компонентов реакции подвергаемых или до, или после реакции с сульфидами щелочных металлов в присутствии спиртов и кислот омыляющей этерификации, применяются оловоорганические хлориды общей формулы



(Y = -CN, -C(O)NH₂, -COOH; n = I или n = 2 или же смеси соединений, в которых n = I и n = 2) и органические соединения хлора общей формулы



(Y имеет вышеназванное значение), полученные при взаимодействии металлического олова и/или хлоридов олова с превышающими стехиометрические количествами акрилонитрила и хлористого водорода.

1. Způsob výroby organických merkaptosloučenin cínu použitelných zejména pro stabilizaci polymerů obsahujících chlor, reakcí organických chloridů cínu se sulfidy alkalických kovů a organickými sloučeninami chloru, vyznačující se tím, že organické sloučeniny cínu obecného vzorce $(YCH_2CH_2)_nSnCl_{4-n}$, kde Y znamená $-CN$, $-C(O)NH_2$, $-COOH$,

n je rovno 1 nebo 2,

nebo směsi sloučenin uvedeného obecného vzorce, kde $n=1$ a $n=2$, a organické sloučeniny chloru obecného vzorce



kde Y má výše uvedený význam,

připravené reakcí kovového cínu a/nebo chloridů s akrylonitrilem v množství vyšším než stechiometrickém a chlorovodíkem, tvoří reakční složky, které buď před nebo po reakci se sulfidy alkalických kovů se v přítomnosti alkoholů obecného vzorce ROH a/nebo $R'(OH)_m$, kde R znamená substituovaný C_{1-18-n} - nebo isoalkylový, aralkylový nebo cykloalkylový zbytek, R' znamená C_{2-6} přímý nebo rozvětvený alkylenový zbytek, m má hodnotu od 2 do 6, a kyselin podrobí zmydelňující esterifikaci.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se používají organické chloridy cínu obecného vzorce $(NCCH_2CH_2)_nSnCl_{4-n}$ samostatně nebo s jinými organickými chloridy cínu obecného vzorce $(YCH_2CH_2)_nSnCl_{4-n}$ kde $n=1$ a $n=2$ v hmotnostních poměrech od 1:99 do 99:1.

3. Způsob podle bodů 1 a 2 vyznačující se tím, že se jako organická sloučenina chloru používá chlorpropionitril.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že sulfid alkalického kovu, zejména sulfid sodný se používá ve vodném roztoku, přičemž na ekvivalent organického chloridu cínu se použije od 0,8 do 1,8 a na ekvivalent organické sloučeniny chloru od 0,3 do 0,8, výhodně 0,5, ekvivalentů sulfidu alkalického kovu.

217 410

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že se na ekvivalent organického chloridu cínu a organické sloučeniny chloru použije nejméně 1 ekvivalent alkoholu obecného vzorce ROH a/nebo $1/m \text{ R}'(\text{OH})_m$, výhodně však přebytek alkoholu, který se popřípadě po ukončení reakce odstraní.
6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že kyselina používaná pro zmýdelňující esterifikaci je minerální kyselina, výhodně kyselina chlorovodíková, sírová nebo fosforečná, přičemž se užije na ekvivalent organické chlorované sloučeniny cínu od 0,5 do 2,5, na ekvivalent organické sloučeniny chloru od 0,5 do 1,5, výhodně 1, ekvivalent kyseliny.
7. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že se všechny stupně nebo jejich část provádějí ve vodném prostředí.
8. Způsob podle bodů 1 až 7, vyznačující se tím, že se reakce provádí při teplotách od 0 do 100 °C.
9. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se používá na ekvivalent celkového množství cínu od 2 do 5, přednostně 4, ekvivalenty akrylonitrilu a od 2 do 8, přednostně od 4 do 5 ekvivalentů chlorovodíků, zejména kyseliny chlorovodíkové.

Uznáno vynálezem na základě výsledků expertizy, provedené Úřadem pro vynálezectví a patentnictví, Berlín, DD.