



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

216431
(11) (B1)

(22) Prihlášené 11 12 80
(21) (PV 8725-80)

(40) Zverejnené 31 12 81

(45) Vydané 01 06 85

(51) Int. Cl.³
C 08 K 5/59,
C 08 K 5/57
C 08 L 27/06

(75)

Autor vynálezu

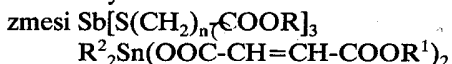
GÖGH TIBOR RNDr., DURMIS JÚLIUS ing. CSc., ŠALKO JURAJ RNDr.,
KARVAŠ MILAN ing. CSc., MAŠEK JÁN ing., VÖRÖŠOVÁ MÁRIA ing.,
BRATISLAVA

(54) Spôsob výroby zmesných tepelných stabilizátorov polyvinylchloridu na báze merkaptidov antimónu a maleinátov cínu

Technický problém, ktorý vynález rieši: Príprava zmesných merkaptidov antimónu a maleinátov cínu.

Podstata vynálezu: Príprava zmesných merkaptidov antimónu a maleinátov cínu z kyslíčnika antimonitého, dialkylciničitého, alkylesterov merkaptokyselín a kyseliny maleinovej.

Chemický vzorec:



Číslo predmetu, ktoré najlepšie charakterizuje vynález:

Vynález je ľahko uskutočniteľný z prístupných surovín, alkylesterov merkaptokyselín kyslíčnika antimonitého, alkylesterov kyseliny maleinovej a kyseliny dialkylciničitej na pomerne jednoduchom zariadení. Jeho účinok sa prejaví v jednoduchšej ekonomicky výhodnej príprave zmesí merkaptidov antimónu a maleinátov cínu. Bude sa využívať pri výrobe týchto zmesí.

Vynález sa týka spôsobu výroby zmesných tepelných stabilizátorov polyvinylchloridov na báze merkaptidov antimonu a maleinátov cínu v jednej technologickej operácii.

Rôzne merkaptidy antimonu a maleináty cínu našli široké uplatnenie ako účinné tepelné stabilizátory polyvinylchloridu. Je zistené, že aj ich vzájomné zmesi vykazujú prinajmenšom rovnaký efekt pri spracovaní polyvinylchloridu ako samotné merkaptidy antimonu a maleináty cínu.

Uvedené zmesi možno pripraviť v rôznych pomeroch zmiešaním merkaptidov antimonu s maleinátmi cínu. Zatiaľ sa pripravujú tak, že sa v zvlášťnej nádobe pripravuje antimonitá zložka (z kyslíčnika antimonitého a príslušného merkaptidu) a v inej reakčnej nádobe sa opäť oddelene pripraví ciničitá zložka (z kyslíčnika dialkylciničitého a monoalkylesteru kyseliny maleinovej) a takto pripravené zložky sa mechanicky zmiešajú v ďalšej nádobe v žiadanom pomere.

Nevýhodou tejto metódy je to, že na prípravu zmesi v určitých pomeroch treba najprv pripraviť jednotlivé zložky, t. j. merkaptid antimonu a maleinát cínu osobitne v oddelených reaktoroch, čo so sebou prináša nevýhody vyplývajúce z niekoľkostupňového technologického procesu.

Tieto nevýhody odstraňuje podľa vynálezu spôsob výroby zmesných tepelných stabilizátorov polyvinylchloridu na báze merkaptidov antimonu a maleinátov cínu reakciou kyslíčnika antimonitého a merkaptátu obecného vzorca $\text{HS}(-\text{CH}_2)_n\text{COOR}$ a kyslíčnika dialkylciničitého s monoalkylesterom kyseliny maleinovej obecného vzorca HOOC-CH=CH-COOR^1 , kde R a R^1 sú normálne, rozvetvené alkyly alebo cykloalkyly s počtom uhlíkov 1 až 20 a n je 1 až 2 za prítomnosti viacsýtnej organickej kyseliny, ako je napríklad kyselina citrónová.

Spočíva v tom, že sa najprv nechá reagovať kyslíčnik antimonitý so zmesou merkaptátu a monoalkylesteru kyseliny maleinovej a po ich zreagovaní sa pridá kyslíčnik dialkylciničitý, pričom sa obidve reakcie uskutočňujú v jednej technologickej operácii.

Vhodnou voľbou vzájomných pomerov východiskových látok možno riadiť vzájomný pomer antimonitej a ciničitej zložky vo výslednom produkte.

Spôsob vynálezu má oproti doterajším postupom mnohé výhody: predovšetkým je to tak, že možno vyrobiť zmesný stabilizátor v jednom kotli za pomoci jednej nepretržitej operácie, k realizácii vynálezu nie je treba použiť niekoľko reakčných nádob, ako tomu bolo doteraz. Z toho vyplývajú rôzne ekonomické výhody, prejavujúce sa napr. v menších príslušných nákladoch na zariadení, zjednodušení obsluhy a celého zariadenia technologického procesu za dodržanie konvenčnej dosiahnutej kvality a výťažnosti produktu.

Nasledujúci príklad bližšie vysvetľuje, ale nijako neobmedzuje prípravu a vlastnosti zmesi zlúčenín podľa vynálezu.

Príklad 1

Do 100 ml reaktora vybaveného chladičom, prílohou na zachytávanie vody, teplomerom, miešadlom a prívodom na dusík sa nadávkuje 6,93 g (0,0438 mol) isopropylmaleinátu, 40,2 g (0,1967 mol) isopropylmerkptoacetátu a 0,15 g kyseliny citrónovej. Zmes sa jemne prebubláva dusíkom. Za intenzívneho miešania pri 25 °C sa nadávkuje 9,6 g (0,0329 mol) kyslíčnika antimonitého. Po nadávkovaní sa vypne prietok dusíka a napojí sa vákuum 13,33 kPa a hmota sa vyhreje na odparenie vody. Keď rýchlosť uvoľňovania vody klesne k nule pri maximálnej teplote šarže 115 °C, zmes sa ochladí na 50 °C. Vákuum sa zruší dusíkom. Pridá sa 5,45 g (0,0219 mol) kyslíčnika dibutylciničitého. Napojí sa vákuum 10,664 kPa a hmota sa vyhreje až na 115 °C. Pri maximálnej teplote šarže 115 °C napojí sa maximálne vákuum 2,67 kPa. Reakčná zmes sa ochladí na 40 °C a zruší sa vákuum dusíkom. Pridá sa 1,2 g 2,6-ditercbutyl-4-metylfenolu a mieša sa ešte 30 min. Počas miešania sa produkt jemne prebubláva dusíkom. Pridá sa 1 g filtračnej kremeliny a produkt sa filtruje cez fritu.

Uvedený postup dovoľuje pripraviť zmesný stabilizátor

$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OOC-CH=CH-COO}; \text{C}_3\text{H}_7)_2 : \text{Sb}(\text{SCH}_2\text{-COO}; \text{C}_8\text{H}_{17})_3 = 20 : 80$ (hmot. %)

Výťažok 96,5 %

Elementárna analýza:	% Sb	% Sn
vypočítané	4,34 % hm	13,28 % hm
zistené	4,0 % hm	12,9 % hm

Príklad 2

Postupom uvedeným v príklade 1 z nasledujúcich navážok:

2,4 g (0,0082 mol) Sb_2O_3
 10,1 g (0,0494 mol) isooktylmerkptoacetát
 21,8 g (0,0876 mol) Bu_2SnO
 27,7 g (0,1751 mol) monoisopropylmaleinát
 0,15 g (0,0008 mol) kysl. citrónová

možno pripraviť zmesný stabilizátor

$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OOC-CH=CH-COO}; \text{C}_3\text{H}_7)_2 : \text{Sb}(\text{S-CH}_2\text{-COO}; \text{C}_8\text{H}_{17})_3 = 80 : 20$ (hmot. %)

Výťažok 97,1 %

Elementárna analýza:	% Sb	% Sn
vypočítané	3,32 % hm	17,36 % hm
zistené	2,9 % hm	16,9 % hm

Príklad 3

Postupom uvedeným v príklade 1 z nasledujúcich navážok

5,95 g (0,0204 mol) Sb_2O_3
 25,2 g (0,1233 mol) isooktylmerkptoacetát
 13,6 g (0,0546 mol) Bu_2SnO
 17,3 g (0,1094 mol) monoisopropylmaleinát

možno pripraviť zmesný stabilizátor

$\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COO}; \text{C}_3\text{H}_7)_2 : \text{Sb}(\text{S}-\text{CH}_2-\text{COO}; \text{C}_8\text{H}_{17})_3 = 50 : 50$ (hmot. %)

Výťažok: 96,3 g

Výťažok: 96,3 g

Elementárna analýza:	% Sb	% Sn
vypočítané	8,3% hm	10,85% hm
zistené	7,9% hm	10,5% hm

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob výroby zmesných tepelných stabilizátorov polyvinylchloridu na báze merkaptidov antimónu a maleinátov cínu reakciou kyslíčnika antimonitého s merkaptánom obecného vzorca $\text{HS}(-\text{CH}_2-)_n\text{COOR}$ a kyslíčnika dialkylciničitého s monoalkylesterom kyseliny maleinovej obecného vzorca $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOR}^1$, kde R a R^1 sú normálne, rozvetvené alkyly alebo cykloalkyly

s počtom uhlíkov 1 až 20 a n je 1 až 2, za prítomnosti viacsýtnej organickej kyseliny, ako je napríklad kyselina citrónová vyznačený tým, že sa najprv nechá reagovať kyslíčnik antimonitý so zmesou merkaptánu a monoalkylesteru kyseliny maleinovej a po ich zreagovaní sa pridá kyslíčnik dialkylciničitý, pričom sa obidve reakcie uskutočňujú v jednej technologickej operácii.