



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(22) Prihlášené 19 05 80
(21) PV 3466-80

(40) Zverejnené 27 08 82

(45) Vydané 30 09 85

219 574

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 149/06,

C 07 F 7/22,

C 07 F 9/90

(75)

Autor vynálezu

GÖGH Tibor, RNDr., KARVAŠ Milan, Ing., CSc., HANUŠ Milan, Ing.,
DURMIS Július, Ing., CSc., ŠALKO Juraj, RNDr., MAŠEK Ján, Ing.,
VÖRÖŠOVÁ Mária, Ing., Bratislava

(54) Spôsob prípravy zmesi merkaptidov antimónu a cínu

Vynález sa týka spôsobu prípravy zmesi merkaptidov antimónu a cínu. Rieši prípravu zmesi merkaptidov antimónu a cínu v jednej operácii. Spočíva v príprave zmesi reakciou merkaptacetátov so zmesou kyslíčnika antimonitého a dibutylciničitého v prítomnosti dvojsýtnej organickej kyseliny. Zmesi podľa vynálezu — dibutylcín bis-iso-oktylmerkaptacetát a trsisooktylmerkaptacetát antimonitý — je možné využiť ako tepelné stabilizátory pri spracovaní polyvinylchloridu.

(54) Spôsob prípravy zmesí merkaptidov antimónu a cínu

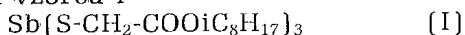
1

Vynález sa týka spôsobu prípravy zmesí merkaptidov antimónu a cínu.

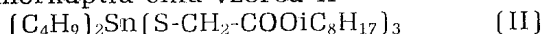
Rôzne merkaptidy antimónu a cínu našli široké uplatnenie ako účinné tepelné stabilizátory polyvinylchloridu. Je zistené, že aj ich vzájomné zmesi vykazujú prinajmenšom rovnaký efekt pri spracovaní polyvinylchloridu ako samotné merkaptidy antimónu a cínu.

Uvedené zmesi je možné pripraviť v rôznych pomeroch. Nevýhodou známych postupov je to, že treba najprv pripraviť jednotlivé zložky, t. j. merkaptid antimónu a merkaptid cínu, z ktorých sa vytvárajú zmesi v určitých pomeroch mechanickým zmiešaním. To so sebou prináša nevýhody, vyplývajúce z niekoľkostupňového technologického procesu.

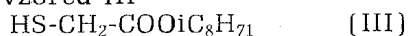
Tieto nevýhody odstraňuje podľa vynálezu spôsob prípravy zmesí merkaptidu, antimónu a cínu, obsahujúcich merkaptid antimónu vzorca I



a merkaptid cínu vzorca II



v hmotnostnom pomere napríklad 20:80 až 80:20 a podstata spočíva v tom, že sa zlúčenina vzorca III



nechá reagovať so zmesou kysličníka antimónitého a kysličníka dibutylciničitého v molárnom pomere 1:9,1 až 1,7:1 za prítomnosti 0,1 až 5,0 % hmotnostných kyseliny citrónovej, pri teplote 25 až 115 °C za vákuového (13,3 až 2,7 kPa) odstránenia reakčnej vody.

Odolnosť surových produktov voči oxidácii možno zvýšiť pridaním bežných fenolických antioxidantov ako napr. 2,6-ditercbutyl-4-metylfenolu alebo fosfitových antioxidantov, ako napríklad tris(nonylfenyl)fosfitu do surového produktu.

Spôsob podľa vynálezu má oproti doterajším postupom mnohé výhody. Predovšetkým je to fakt, 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 výhody, prejavujúce sa napríklad v menších nákladoch na zariadenie, v zjedodušení obsluhy a riadenia celého technologického procesu za dodržania konvenčnej dosiahnutej kvality a výťažnosti produktu.

Nasledujúce príklady bližšie vysvetľujú, ale nijako neobmedzujú prípravu a vlastnosti zmesí podľa vynálezu.

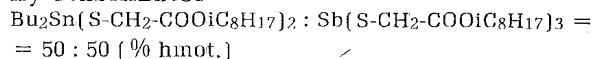
Príklad 1

Do 100 ml reaktora vybaveného chladičom, prílohou na zachytávanie reakčnej vody,

2

teplomerom, miešadlom a prívodom na dusík sa nadávkuje 44,32 g (0,22 mólu) iso-oktylmerkptoacetátu a 0,12 g kyseliny citrónovej. Zmes sa jemne prebubláva dusíkom. Za intenzívneho miešania pri 25 °C sa nadávkuje zmes kysličníka antimónitého a kysličníka dibutylciničitého, t. j. 5,97 g (0,0205 mólu) Sb_2O_3 a 11,68 g (0,0469 mólu) Bu_2SnO . Po nadávkovaní zmesi kysličníkov sa vypne prietok dusíka a za vákuu 10,664 až 13,333 kPa sa reaktor vyhreje tak, že sa postupne oddestiluje voda. Voda sa bude uvoľňovať tak, ako bude stúpať teplota. Keď rýchlosť uvoľňovania vody klesne k nule pri vákuu 10,664 kPa a maximálnej teplote šarže 115 °C zapojí sa maximálne vákuum 2,666 kPa a teplota sa udržiava pri 115 °C ešte 30 minút. Reakčná zmes sa ochladí na 40 °C a ruší sa vákuum dusíkom. Pridá sa 1,2 g 2,6-ditercbutyl-4-metyl fenolu a mieša sa ešte 30 minút. 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



= 50 : 50 (% hmot.)

Výťažok: 97,5 %

Elementárna analýza:	% Sb	% Sn
vypočítané	8,27	9,2
zistené	8,12	9,01

Príklad 2

Postupom uvedeným v príklade 1 z nasledujúcich navážok:

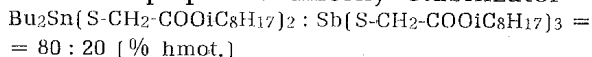
3,99 g (0,0137 mólu) Sb_2O_3

31,15 g (0,125 mólu) Bu_2SnO

67,7 g (0,332 mólu) $\text{HS-CH}_2\text{-COOic}_8\text{H}_{17}$

0,2 g (kyseliny citrónovej

možno pripraviť zmesný stabilizátor



= 80 : 20 (% hmot.)

Výťažok: 96,5 %

Elementárna analýza:	% Sb	% Sn
vypočítané	3,31	14,74
zistené	3,25	14,55

Príklad 3

Postupom uvedeným v príklade 1 z nasledujúcich navážok:

15,94 g (0,0547 mólu) Sb_2O_3

7,79 g (0,313 mólu) Bu_2SnO

79,83 g (0,3907 mólu) $\text{HS-CH}_2\text{-COOic}_8\text{H}_{17}$

0,2 g kyseliny citrónovej

možno pripraviť zmesný stabilizátor
 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{S-CH}_2\text{-COO}i\text{C}_8\text{H}_{17})_2 : \text{Sb}(\text{S-CH}_2\text{-COO}i\text{C}_8\text{H}_{17})_3 =$
 $= 20 : 80$ (% hmot.)
 Výťažok: 97,1 %

Elementárna analýza:	% Sb	% Sn
vypočítané	13,2	3,69
zistené	13,25	3,59

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob prípravy zmesí merkaptidov anti-
 mónu a cínu obsahujúcich merkaptidy an-
 timónu vzorca I

$\text{Sb}(\text{S-CH}_2\text{-COO}i\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ (I)
 a merkaptidy cínu vzorca II
 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{S-CH}_2\text{-COO}i\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ (II)
 v hmotnostnom pomere 20:80 až 80:20, vy-
 značený tým, že sa zlúčenina vzorca III

$\text{HS-CH}_2\text{-COO}i\text{C}_8\text{H}_{17}$ (III)
 nechá zreagovať so zmesou kysličníka an-
 timonitého a kysličníka dibutylciničitého v
 molárnom pomere 1:9,1 až 1,7:1 za prítom-
 nosti 0,1 až 5,0 % hmotnostných kyseliny
 citrónovej, pri teplote 25 až 115 °C za vá-
 kuového odstránenia reakčnej vody pri tla-
 ku 13,3 až 2,7 kPa.