



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 12 338 T2 2004.05.06**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 945 485 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 12 338.0**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 302 322.5**

(96) Europäischer Anmeldetag: **25.03.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.09.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **29.10.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **06.05.2004**

(51) Int Cl.7: **C08K 13/02**
C08L 27/06

(30) Unionspriorität:

48492	26.03.1998	US
133605	13.08.1998	US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

Morton International, Inc., Chicago, Ill., US

(72) Erfinder:

Duvall, Tod Charles, West Chester, Ohio 45069, US; Adams, Paul Brian, Indian Springs, Ohio 45011, US; Norris, Gene Kelly, Westchester, Ohio 45069, US

(74) Vertreter:

Maiwald Patentanwalts GmbH, 80335 München

(54) Bezeichnung: **Ein latentes Merkaptan als Wärmestabilisator**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft eine wärmostabilisierte, Halogen-enthaltende Polymerzusammensetzung, die normalerweise einer wärmeinduzierten Verschlechterung unterliegt, welche ein Halogen-enthaltendes Polymer und die Abbauprodukte eines latenten Mercaptans, das während der Verarbeitung der Zusammensetzung bei einer erhöhten Temperatur anwesend ist, umfasst, wobei diese Abbauprodukte während der Verarbeitung gebildet werden und ein freigesetztes Mercaptan umfassen. Das freie Mercaptan erhöht die Aktivität von metallbasierten Wärmestabilisatoren, etwa Organozinn-carboxylaten mit Mercaptiden, in der Polymerzusammensetzung. Die Erfindung betrifft insbesondere die Stabilisierung gegen Wärme bei Vinylchloridpolymerzusammensetzungen und daraus hergestellten Gegenständen mittels eines latenten Mercaptans ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-S-(Hydroxyalkylthio)tetrahydropyran, 5-S-(Hydroxyalkylthio)tetrahydrofuran und deren Carbonsäureestern in Kombination mit sehr geringen Anteilen eines Zinkbasierten Synergisten. Diese latenten Mercaptane werden auch im Folgenden als 2-S-(Tetrahydropyranyl)thioalkanol, 2-S-(Tetrahydropyranyl)thioalkylcarboxylat bezeichnet, sowie deren Furanylhomologe, d. h. 5-S-(Tetrahydrofuran-yl)thioalkanol und 5-S-(Tetrahydrofuran-yl)thioalkylcarboxylat.

[0002] Diese Erfindung betrifft auch herzustellende Gegenstände wie starre Rohre und Fensterprofile, flexible Filme und halbstarre Schläuche, die aus derartigen wärmostabilisierten Vinylchloridpolymerzusammensetzungen hergestellt werden.

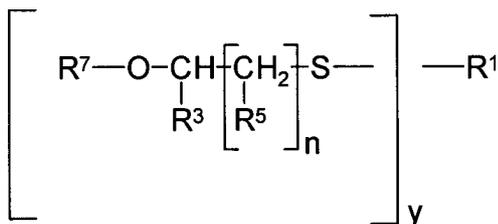
[0003] Es ist gut bekannt, dass während der Verarbeitung des Polymers und während der Aussetzung der gebildeten Polymerprodukte an bestimmte Umgebungen, sich die physikalischen Eigenschaften verschiedener organischer Polymere verschlechtern und Farbveränderungen auftreten. Halogen-enthaltende Polymere sind normalerweise empfänglich für wärmeinduzierte Verschlechterung durch Autoxidation. Die markantesten Beispiele derartiger Polymere sind die Vinyl- und Vinylidenpolymere, bei denen das Halogen direkt an den Kohlenstoffatomen angehängt ist. Poly(vinylchlorid), Copolymere von Vinylchlorid und Vinylacetat, sowie Poly(vinylidenchlorid), das Hauptharz von selbsthaftenden transparenten Lebensmittelverpackungsfolien, sind sehr gut bekannte Polymere die während der Herstellung zu Rohren, Fensterrahmen, Verkleidungen, Flaschen, Wandabdeckungen, Verpackungsfolien und dergleichen eine Stabilisierung zum Überleben benötigen. Wenn derartige Polymere bei erhöhten Temperaturen verarbeitet werden, treten unerwünschte Farbveränderungen oft innerhalb der ersten 5–10 Minuten, wie auch während späterer Verarbeitungsstufen auf. Eintrübungen die manchmal die Farbveränderungen begleiten sind insbesondere unerwünscht wo klare Produkte gebraucht werden. Der Zusatz von Wärmestabilisatoren zu derartigen Polymeren ist für die weitverbreitete Nützlichkeit dieser Polymere absolut wesentlich. Aus der großen Menge von Versuchen bei der Entwicklung von mehr und mehr wirksamen Wärmestabilisatoren haben sich zwei prinzipielle Klassen herauskristallisiert: Organozinnverbindungen und gemischte Metallkombinationen. Organozinn-basierte Wärmestabilisatoren sind die wirksamsten und am weitesten verbreiteten Stabilisatoren für festes PVC. Synergistische Kombinationen von Alkylzinnmercaptiden und freien Mercaptanen sind besonders wirksame Wärmestabilisatoren für festes PVC während der Extrusion. Sie sind jedoch noch nicht vollständig zufriedenstellend, da verschiedene Ausfälle auf Seiten des Mercaptansynergisten vorkommen, und sie werden nicht in flexiblem PVC verwendet. Viele Mercaptane geben einen unangenehmen Geruch ab, sogar bei Raumtemperatur, und der Geruch wird noch schlimmer bei den PVC-Verarbeitungsbedingungen. Die oxidative Stabilität der Mercaptane ist sehr oft sehr schlecht. Die Oxidation von den freien Mercaptanen verringert den Synergismus. Eine Kombination mit einem erhöhten Synergismus würde daher insbesondere von der Industrie für flexibles PVC begrüßt. Auch erfordern aufgrund der Endverwendung von Gegenständen, die aus einigen Polymeren gemacht werden, viele Polymerzusammensetzungen die Gegenwart sowohl von Bioziden, als auch von Wärmestabilisatoren. Die Verwendung von Organozinnmercaptid/Mercaptankombinationen in einer derartigen Zusammensetzung ist jedoch aufgrund der Tendenz des freien Mercaptans ein Biozid wie etwa das vielverwendete OBPA(10,10'-Oxybisphenoxarsin) zu deaktivieren oft frustrierend.

[0004] Von Zinksalzen nahm man lange an, dass sie als Wärmestabilisatoren für Halogenenthaltende Polymere weniger zufriedenstellend sind als die Organozinn-basierten Stabilisatoren, und sie haben tatsächlich ihren Namen von der katastrophalen Verschlechterung, die als Zinkbrand bekannt ist, abgeleitet. Im US-Patent Nr. 3,660,331 lehrt Ludwig die Stabilisierung von Vinylhalidharzen mit bestimmten Thioethern und Thioestern von Tetrahydropyran. Trotzdem werden bessere Wärmestabilisatorzusammensetzungen immer noch benötigt. Die Kombinationen mit Thioether/gering metallhaltigen Stabilisatoren dieser Erfindung befriedigen diesen Bedarf.

[0005] Die EP A 224 679 und die US-A-4,973,619 offenbaren PVC-Zusammensetzungen, die mit Mercaptanen oder Monothioacetalen von Thioglycolsäureestern stabilisiert werden, einschließlich einer Gruppe mit der Formel $-S-CHR^6-COOR^3$, worin R^3 eine Alkylgruppe repräsentiert und R^6 für einen Wasserstoff oder eine Alkylestergruppe steht.

[0006] Die vorliegende Erfindung besteht in einer Polymerzusammensetzung umfassend ein Halogen-enthaltendes Polymer und Abbauprodukte eines geblockten Mercaptans, das während der Verarbeitung der Zusam-

mensetzung bei einer erhöhten Temperatur anwesend ist, wobei das geblockte Mercaptan die folgende Struktur aufweist:



worin n gleich 0 oder 1 ist; y ist 1 oder 2; R¹ ist eine Hydroxyalkyl-, Hydroxy(polyalkoxy)alkyl-, Acyloxy(hydroxyalkyl)-, Acyloxy(alkoxyalkyl)-, Acyloxy(polyalkoxy)alkyl-, Benzoyloxy(polyalkoxy)alkyl-, oder eine Alkyl-bis-(Acyloxyalkyl)-Gruppe, in welcher die Alkylreste 2 bis 20 Kohlenstoffatome, die Acyloxygruppen von 2 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen; entweder R³ oder R⁵ ist mit R⁷ und O verknüpft um einen heterozyklischen Rest zu bilden, und der andere von R³ und R⁵, sofern vorhanden, ist Wasserstoff; und zwischen 0,005% und 0,5%, basierend auf dem Gewicht des Polymers, eines Zinkchlorids, eines Zinkcarboxylats oder einer Mischung davon.

[0007] Es wurde gefunden, dass die Aktivität der 2-S-(Tetrahydropropanyl)thioalkanole, deren Carboxylate und deren Furanylhomologe als Wärmestabilisatoren in Halogen-enthaltenden Polymerzusammensetzungen in unerwarteter Weise höher ist als auf Basis des Schwefelgehalts vorhergesagt, wenn sie zusammen mit sehr geringen Gehalten eines Zinkcarboxylats oder Zinkchlorids verwendet werden. Zinksalze sind besonders wertvoll als Synergisten von latenten Mercaptanen in ihrer Funktion als Wärmestabilisatoren für Halogenenthaltende Polymere. Zinkchlorid, eine Lewisäure, ist von besonderem Interesse als ein derartiger Synergist.

[0008] Es ist daher eine Aufgabe dieser Erfindung eine Wärmestabilisatorzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, welche die Synergie eines Mercaptans plus einer verbesserten oxidativen Stabilität aufweist.

[0009] Die bevorzugten geblockten Mercaptane sind 2-S-(Tetrahydropranyl)thioalkanole, deren Carboxylate und deren Furanylhomologe.

[0010] Die Erfindung stellt auch eine Stabilisatorzusammensetzung zur Verfügung, umfassend von 87,5 bis 98,5 Gew.-% eines geblockten Mercaptans der allgemeinen Formel 1 wie angegeben, wobei der Rest einen Synergisten umfasst, der ausgewählt ist aus Zinkchlorid, Zinkcarboxylaten und Mischungen davon.

[0011] Es ist eine verwandte Aufgabe der vorliegenden Erfindung feste, halb feste und flexible PVC-Kunststoffzusammensetzungen mit einer Wärmestabilisatorzusammensetzung dieser Erfindung zu stabilisieren. Die Wärmestabilisatorzusammensetzungen der Erfindung sind im Wesentlichen frei von unangenehmen Gerüchen, die typischerweise mit Mercaptanen verbunden sind.

[0012] Bevorzugte Polymerzusammensetzungen der Erfindung können hergestellt werden durch Zusetzen eines 2-S-(Tetrahydropranyl)thioalkanols, dessen Carboxylats, eines Furanylhomologen oder beider oder einer Mischung aus zwei oder mehreren der genannten Alkanole und Ester, sowie einer synergistischen Menge von Zinkchlorid oder Zinkcarboxylat, zu einer Halogen-enthaltenden Polymerzusammensetzung, und verarbeiten der Zusammensetzung einer erhöhten Temperatur, bei der das latente Mercaptan abgebaut wird um ein freies Mercaptan freizusetzen. Die Begriffe „latentes Mercaptan“ und „geblocktes Mercaptan“ werden hier untereinander austauschbar verwendet.

[0013] Andere Abbauprodukte der blockierten Mercaptane enthalten vermutlich Carbokationen des blockierenden Restes, die durch eine Molekülstruktur stabilisiert sind, und worin das Elektronendefizit von mehreren Gruppen geteilt wird. Resonanzstabilisierung und Nachbargruppenstabilisierung sind zwei der möglichen Mechanismen durch welche die Carbokationen stabilisiert werden können. Die Carbokationen wirken zu einem frühen Zeitpunkt bei der heißen Verarbeitung der Halogen-enthaltenden Polymere als Zwischenstufen bei der Bildung von stabilen Verbindungen. Obwohl derartige Mechanismen und die resultierenden Carbokationen vermutlich die Freisetzung von aktivem freiem Mercaptan anstoßen, ist diese Erfindung in keiner Weise begrenzt auf den vorangegangenen Versuch, die Arbeitsweise der Erfindung zu erklären. Die Fachleute werden erkennen, dass Resonanzstabilisierung und Nachbargruppenstabilisierung in den folgenden Strukturen des geblockten Mercaptans möglich sind; andere Mechanismen können bei anderen geblockten Mercaptanen vorliegen, die durch diese Strukturen wiedergegeben werden, die auch ein aktives freies Mercaptan bei der thermischen und/oder chemischen Zersetzung während der Verarbeitung von Polymerzusammensetzungen, die diese geblockten Mercaptane enthalten, freisetzen. Für die Zwecke dieser Erfindung werden die Begriffe „geblocktes Mercaptan“ und „latentes Mercaptan“ untereinander austauschbar verwendet und stehen für einen Thioether, der während der Verarbeitung der Zusammensetzung bei einer erhöhten Temperatur abgebaut wird um ein freies Mercaptan freizusetzen.

[0014] Der Begriff Halogen-enthaltende organische Polymere wie hier verwendet bedeutet Halogenenthaltende Polymere oder Kunststoffe in welchen das Halogen direkt an Kohlenstoffatomen befestigt ist. Die Halogen-enthaltenden Polymere, die gemäß dieser Erfindung stabilisiert werden können, umfassen chloriertes Polyethylen mit 14 bis 75%, z. B. 27 Gew.-% Chlor, chlorierte natürliche und synthetische Kautschuke, Kautschukhydrochlorid, chloriertes Polystyrol, chloriertes Polyvinylchlorid, Polyvinylbromid, Polyvinylfluorid und Vinylchloridpolymere. Die Vinylchloridpolymere werden hergestellt aus Monomeren bestehend aus Vinylchlorid allein, oder einer Mischung von Monomeren umfassend vorzugsweise mindestens etwa 70 Gew.-% Vinylchlorid, basierend auf dem Gesamtmonomergewicht. Beispiele der Copolymere umfassen solche, die aus Vinylchlorid und aus etwa 1 bis etwa 30% eines copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Materials, wie etwa Vinylacetat, Vinylbutyrat, Vinylbenzoat, Vinylidenchlorid, Diethylfumarat, Diethylmaleat, andere Alkylfumarate und Maleate, Vinylpropionat, Methacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Butylacrylat und andere Alkylacrylate, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat und andere Alkylmethacrylate, Methyl-alpha-chloracrylat, Styrol, Trichlorethylen, Vinylketone wie etwa Vinylmethylketon und Vinylphenylketon, 1-Fluor-2-chlorethylen, Acrylnitril, Chloracrylnitril, Allylidendiacetat, Chlorallylidendiacetat und Vinylester wie etwa Vinylethylether, Vinylchlor-ethylether, Vinylphenylether sowie der Vinylether hergestellt durch Reaktion eines Mols Acrolein mit einem Mol Ethylenglycoldivinylether, hergestellt werden. Typische Copolymere umfassen Vinylchlorid-Vinylacetat (96 : 4, kommerziell vertrieben als VYNW), Vinylchlorid-Vinylacetat (87 : 13), Vinylchlorid-Vinylacetat-Maleinsäureanhydrid (86 : 13 : 1), Vinylchlorid-Vinylidenchlorid (95 : 5), Vinylchlorid-Diethylfumarat (95 : 5), und Vinylchlorid 2-Ethylhexylacrylat (80 : 20).

[0015] Wie hier verwendet bedeutet der Begriff PVC-Zusammensetzung eine Zusammensetzung umfassend ein Halogen-enthaltendes Vinylpolymer, bei dem das Halogen direkt an einem Kohlenstoffatom gebunden ist. Eine feste PVC-Zusammensetzung ist eine die keinen Weichmacher enthält. Eine halb feste PVC-Zusammensetzung ist eine welche 1 bis etwa 25 Teile Weichmacher pro 100 Gewichtsteile des Halogen-enthaltenden Vinylpolymers enthält. Eine flexible PVC-Zusammensetzung enthält etwa 25 bis etwa 100 Teile pro 100 Gewichtsteile des Halogen-enthaltenden Vinylpolymers. Alkylester von Carbonsäuren in welchen von 1 bis 3 Alkylgruppen mit jeweils 8 bis 12 Kohlenstoffatome vorliegen, sind für die Weichmacher repräsentativ. Die Alkylgruppe kann n-Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl oder Dodecyl sein. Geeignete Ester umfassen Phtalate, Trimellitate, Benzoate, Adipate, Glutarate und Sebacate. Die Weichmacher können auch Pentaerythritol oder ein Ester davon sein. Ein polymerer Weichmacher ist auch geeignet.

[0016] Wie hier verwendet enthält ein Hydrocarbylradikal von 1 bis 20 Kohlenstoffatome und kann ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Arylen-, Alkaryl-, Aralkyl- oder ein Aralkenyl- oder Alkenylradikal mit bis zu 3 Ethyldoppelbindungen sein; entsprechend bilden diese Radikale den Hydrocarbylanteil eines Hydroxyhydrocarbylradikals. Ferner wird hierin verwendet: ein monovalentes Radikal hat eine verfügbare Valenz zur Kombination mit einem anderen Radikal, wohingegen ein divalentes Radikal mit zwei anderen Radikalen kombinieren kann; der Begriff Alkyl steht für monovalentes geradkettiges oder verzweigt-kettiges Kohlenwasserstoffradikal; der Begriff Alkyl- enyl steht für divalente, trivalente und tetravalente geradkettige oder verzweigt-kettige Kohlenwasserstoffradikale; der Begriff Oxyalkylenyl steht für ein divalentes Radikal eines Polyalkylenethermoleküls mit einer Polyalkoxykette von 2 bis 4 derartiger Radikale, wobei der Alkylrest 2 oder 3 Kohlenstoffatome aufweist.

[0017] Ebenso wird hierin verwendet: ein Acyloxyalkylradikal stammt aus einem Carbonsäureester eines Alkylalkohols; das R¹-Radikal in der Formel 1 unten ist daher in dem Stearinsäureester von Mercaptopropanol das Stearoyloxypropylradikal; entsprechend ist das R¹-Radikal des Ölsäureesters von Mercaptopropanol, das eines der Talatester dieses Alkohols ist, das Oleoyloxypropylradikal. Das R¹-Radikal von Lauryl-3-mercaptopropanol ist auf der anderen Seite Dodecyloxy-carbonylpropyl.

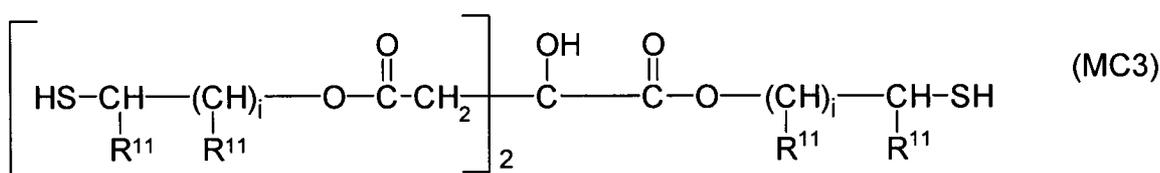
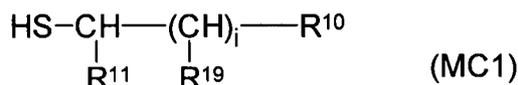
[0018] Im Wesentlichen meint zum größten Teil, wenn nicht sogar ganz, das, was damit bezeichnet ist aber so nahe ist, dass der Unterschied nicht bedeutend ist.

[0019] Die Stabilisatorzusammensetzungen dieser Erfindung bestehen im Wesentlichen aus etwa 87,5 bis etwa 98,5 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 93,5 bis etwa 97,5 Gew.-% aus einem 2-S-(Tetrahydropyran)thioalkanol, einem 2-S-(Tetrahydrofuran)thioalkanol, einem Carboxylat von jedem dieser, oder aus beiden oder einer Mischung aus zwei oder mehreren der genannten Alkanole und Ester, basierend auf dem Gesamtgewicht der Stabilisatorzusammensetzung, der Rest umfassend Zinksalz. Sie sind besonders geeignet um eine überlegene Stabilisierung gegenüber verschlechternden Wirkungen von Wärme und ultraviolettem Licht bei sowohl festem als auch flexiblen PVC-Kunststoffen im Vergleich zu vorher im Stand der Technik bekannten Stabilisatorzusammensetzungen zu verleihen. Sie können hergestellt werden durch Vermischen der Bestandteile auf jede übliche Weise die eine homogene Mischung erzeugt, wie etwa durch Schütteln oder Rühren in einem Behälter. Entsprechend können die Stabilisatorzusammensetzungen dieser Erfindung in einem Halogen-enthaltenden Polymer durch Vermischen der Bestandteile der Stabilisatorzusammensetzung und der Polymerzusammensetzung eingebaut werden, beispielsweise in einer entsprechenden Mühle oder einem Mischer oder mittels jedes anderen bekannten Verfahrens, das eine gleichförmige Verteilung des Stabilisators durch die ge-

samte Polymerzusammensetzung gewährleistet.

[0020] Einer der Vorteile dieser Erfindung ist, dass der unangenehme Geruch von Mercaptanen mittels einer blockierenden Gruppe maskiert wird, so dass das latente Mercaptan, das so erzeugt wird, in eine PVC-Zusammensetzung oder dergleichen eingebracht werden kann ohne dass dies die handhabende Person unangenehm beeinträchtigt, vor dem Hintergrund, dass das freie Mercaptan als ein Abbauprodukt freigesetzt werden wird, wenn die behandelte Zusammensetzung während der üblichen Verarbeitung z. B. durch Extrusion erhitzt wird. Die blockierenden Verbindungen sind vorzugsweise dazu in der Lage ein stabilisiertes Carbokation mit einer Molekülstruktur bereit zu stellen, in welcher das Elektronendefizit von mehreren Gruppen geteilt wird. Resonanzstabilisierung und Nachbargruppenstabilisierung sind zwei der möglichen Mechanismen, durch welche die Carbokationen stabilisiert werden können.

[0021] Die in dieser Erfindung verwendbaren Mercaptane sind die gut bekannten Mercaptoalkanoole und Mercaptocarbonsäuren und die Ester dieser. Sie umfassen ohne darauf beschränkt zu sein die folgenden Verbindungen:



worin R^{10} und R^{19} unabhängig voneinander OH, $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{R}^{17}$, $-\text{SH}$, Aryl, C_1 bis C_{18} -Alkyl, sowie $-\text{H}$ sind;

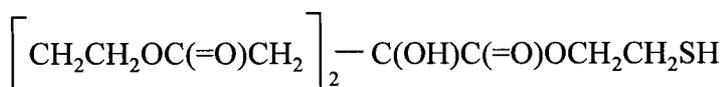
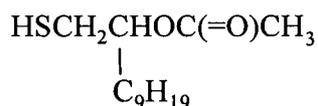
R^{11} ist $-\text{H}$, Aryl oder C_1 bis C_{18} -Alkyl;

R^{17} ist $-\text{H}$, Alkyl, Alkenyl, Aryl, Aralkyl, Alkaryl, Cycloalkyl oder Cycloalkylenyl;

wobei i gleich 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 inklusiv ist.

[0022] Mercaptan enthaltende organische Verbindungen, die als Zwischenstufen bei der Herstellung der latenten Mercaptane dieser Erfindung bevorzugt sind, sind die Verbindungen gemäß Formel (MC1) worin R^{11} $-\text{H}$ ist, R^{19} ist $-\text{H}$, R^{10} ist $-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{R}^{17}$ und $i = 1$; und die Verbindungen gemäß Formel (MC3) worin R^{11} $-\text{H}$ und $i = 1$ ist.

[0023] Beispiele von Mercaptan enthaltenden Verbindungen die durch die obigen Formeln beschrieben sind umfassen ohne darauf beschränkt zu sein die folgenden Verbindungen:



[0024] Im Allgemeinen umfasst die Vorgehensweise zur Herstellung der in dieser Erfindung verwendbaren latenten Mercaptane das Addieren der Mercaptogruppe des freien Mercaptans an die Doppelbindungen von polarisierten, ungesättigten Verbindungen wie folgt:

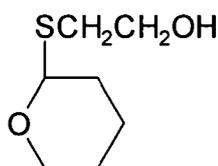
[0025] Zu einer gerührten Mischung unter Stickstoffatmosphäre wird das Mercaptan, der Säurekatalysator und gegebenenfalls ein kleiner Prozentsatz von Antioxidans um radikalische Reaktionen zu verhindern, tropfenweise zu der polarisierten ungesättigten Verbindung, entweder pur oder in Lösung zugesetzt, während die Temperatur zwischen 10° und 70°C gehalten wird. Die Mischung oder Lösung wird anschließend zwischen 1 und 6 Stunden bei 35° bis 70°C erwärmt und die Umwandlung zum Produkt wird mittels Gaschromatographie und Iodtitration für SH überwacht. Der Säurekatalysator wird mittels einer alkalischen Waschung entfernt und das resultierende Produkt wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel, sofern benötigt, wird unter verringertem Druck bei <50°C entfernt, um das latente Mercaptan zu erhalten. Ein Festphasenkatalysator kann verwendet und anschließend aus der Reaktionsmischung herausgefiltert und regeneriert werden, um in einer nachfolgenden Synthese wiederverwendet zu werden. Auf diese Weise wird ein Waschschrift vermieden.

[0026] Die polarisierten ungesättigten Verbindungen werden beispielhaft vertreten von 3,4-Dihydropyran; 3,4-Dihydro-2-methoxy-2H-pyran; 3,4-Dihydro-2-ethoxy-2H-pyran; 3,4-Dihydro-2-phenoxy-2H-pyran; 3,4-Dihydro-2-formyl-2H-pyran; und 2,3-Dihydrofuran. Das 3,4-Dihydro-2-formyl-2H-pyran wird durch Diels-Alder-Dimerisation von Acrolein bei hohen Temperaturen und Drücken hergestellt. Die 3,4-Dihydro-2-alkoxy-2H-pyrane und 3,4-Dihydro-2-phenoxy-2H-pyran werden durch Reaktion des entsprechenden Vinylethers mit Acrolein in Gegenwart einer katalytischen Menge eines Zinksalzes, z. B. Zinkchlorid hergestellt. Eine Vielzahl von 3,4-Dihydro-2H-pyranen mit einem Substituenten in der 2-Position kann mittels ähnlicher Reaktionen hergestellt werden. Die bei der Reaktion von 1 und 2 Molen Acrolein mit dem Divinylether eines Alkyl- oder Polyalkylenglycols hergestellten Produkte sind auch blockierende Mittel. Die aus den Di-(3,4-dihydropyran)thern hergestellten latenten Mercaptane haben auch das Potential dafür gelatisierende Mittel in den Polymerzusammensetzungen dieser Erfindung zu sein. Im Fall der Reaktion eines Mols Acrolein pro Mol eines Divinylethers ermöglicht die Vinylethergruppe des resultierenden Monomers dem Produkt in ein Vinylchloridcopolymer eingebaut zu werden, gefolgt von der Addition eines Mercaptans an der Doppelbindung des Pyranrings, um ein latentes Mercaptan zu erhalten, das ein integraler Stabilisator für das Polymer ist. Die Reaktion eines Mols Acrolein mit einem Mol des Divinylethers erlaubt auch die Bildung eines monomeren latenten Mercaptans des Mercaptan/Tetrahydropyranaddukttyps, bei dem die Vinylethergruppe des resultierenden Monomers ermöglicht, dass das Produkt mit einem oder mehreren aus einer breiten Vielzahl von ethylenisch ungesättigten Verbindungen copolymerisiert werden kann um polymere latente Mercaptane zu bilden. Das aus der Reaktion von Acrolein mit Chlorethylvinylether stammende Produkt gewährleistet ein substituiertes 3,4-Dihydropyran das weiter derivatisiert werden kann. Die Addition eines Mercaptans entlang der Doppelbindung des Pyranrings kann in Gegenwart eines Zinksalzkatalysators durchgeführt werden um eine Stabilisatorzusammensetzung dieser Erfindung zu erhalten.

[0027] Wenn 2-S-Tetrahydropyranylthioethanol aus 3,4-Dihydropyran mit dieser Vorgehensweise hergestellt wird, werden auch Nebenprodukte mit den folgenden Formeln (wie jeweils auf Formel 1 bezogen) erhalten:

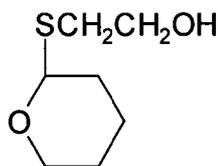
Formel

2.



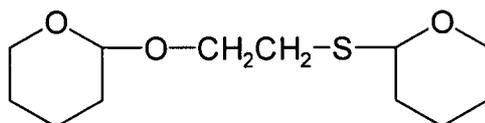
$a = 1, m = 0, n = 0, y = 1, z = 1$; X ist Sauerstoff,
 R^5 und R^7 sind verknüpft und bilden $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$;
 R^4 ist Wasserstoff und R^1 ist Hydroxyethyl.

3.



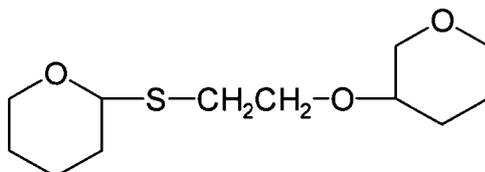
$a = 1, m = 0, n = 1, y = 1, z = 1$; X ist Sauerstoff,
 R^3 und R^7 sind verknüpft und bilden $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$;
 R^2, R^4 und R^5 sind Wasserstoff und R^1 ist Hydroxyethyl.

4.



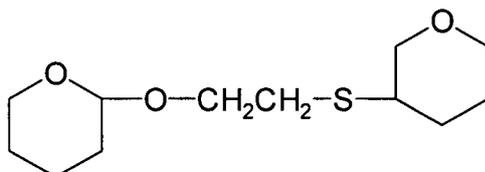
$a = 1, m = 0, n = 0, y = 1, z = 1$; X ist Sauerstoff,
 R^5 und R^7 sind verknüpft und bilden $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$;
 R^4 ist Wasserstoff und R^1 ist 2-Ethoxytetrahydropyranyl.

5.



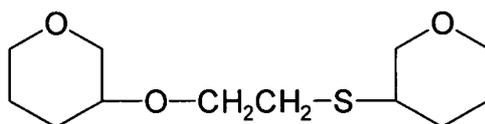
$a = 1, m = 0, n = 0, y = 1, z = 1$; X ist Sauerstoff,
 R^5 und R^7 sind verknüpft und bilden $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$;
 R^4 ist Wasserstoff und R^1 ist 3-Ethoxytetrahydropyranyl.

6.



$a = 1, m = 0, n = 1, y = 1, z = 1$; X ist Sauerstoff,
 R^3 und R^7 sind verknüpft und bilden $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$;
 R^2, R^4 und R^5 sind Wasserstoff und R^1 ist 2-Ethoxytetrahydropyranyl.

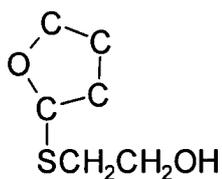
7.



$a = 1, m = 0, n = 1, y = 1, z = 1$; X ist Sauerstoff,
 R^3 und R^7 sind verknüpft und bilden $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$;
 R^2, R^4 und R^5 sind Wasserstoff und R^1 ist 3-Ethoxytetrahydropyranyl.

[0028] Die homologen Nebenprodukte werden erwartet wenn 2,3-Dihydrofuran mit Mercaptoethanol umgesetzt wird, wohingegen das Hauptprodukt das 5-S-Tetrahydrofuranylthioethanol ist, wiedergegeben durch die folgende Struktur:

8.



[0029] Wenn das 3,4-Dihydropyran mit 3,4-Dihydro-2-alkoxy-pyran; einem 3,4-Dihydro-2-phenoxy-pyran; oder einem 3,4-Dihydro-2-formyl-pyran in der obigen Vorgehensweise ersetzt wird, werden die folgenden Produkte gebildet:

Zink 2-ethylhexanoat, Zinkstearat, Zinklaurat und Zinkchlorid.

[0036] Die synergistische Menge von Zinkcarboxylaten liegt im Allgemeinen bei 0,01 bis weniger als 0,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,02 bis 0,4 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,03 bis 0,1 Gew.-% des Halogen-enthaltenden Harzes. Die Zinksalze gewährleisten nicht nur dynamische Stabilität des wärmeverarbeiteten Harzes sondern auch überlegene Farbbalteeigenschaften im Vergleich zu anderen Metallsalzen, insbesondere bei sehr niedrigen Konzentrationen wie etwa von 0,03 bis 0,1%.

[0037] Die synergistischen Mengen des Zinkchlorids für die Zwecke dieser Erfindung liegen bei 0,005 bis weniger als 0,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01, stärker bevorzugt von 0,03 bis 0,1 Gew.-% des Halogen-enthaltenden Harzes.

[0038] Herkömmliche metallorganische Stabilisatoren umfassen die Organozinn-carboxylate und Mercaptide. Derartige Materialien umfassen Butylzinn-trisdodecylmercaptid, Dibutylzinn-dilaurat, Dibutylzinn-didodecylmercaptid, Dianhydrid-trisdibutylstannandiol, Dihydrocarbonzinn-salze von Carboxymercaptalen wie etwa die bei Hechenbleikner et al. (US-Patent Nr. 3,078,290) aufgeführten. Jeder der bei Salyer (US-Patent Nr. 2,985,617) aufgeführten Vinylchloridharzstabilisatoren kann eingebaut werden.

[0039] Monosulfide und/oder polysulfide der Organozinnmercaptide von Carboxylaten und/oder Mercaptoalkylcarboxylaten und von Alkylthioglycolaten sind auch als metallbasierte Stabilisatoren in den Zusammensetzungen dieser Erfindung geeignet zur Verbesserung der Beständigkeit von Halogen-enthaltenden Polymeren gegenüber einer Verschlechterung wenn sie während der Verarbeitung auf 350°F (177°C) erhitzt werden. Die Sulfide können durch Erhitzen stöchiometrischer Mengen eines Mercaptoalkylesters einer Carbonsäure oder eines Alkylmercaptocarboxylats und eines Organozinnchlorids mit der folgenden Formel



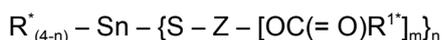
II

worin R' eine Alkylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist, Hal ein Halogen mit einem Atomgewicht von 35 bis 127, vorzugsweise Chlor ist und z jede Zahl von 1 bis 3 ist;

in Wasser und Ammoniumhydroxid auf etwa 30°C (86°F), langsames Zusetzen eines Alkalimetallmono- oder Polysulfids und weiteres Erhitzen der Reaktionsmischung auf etwa 45°C vor dem Abtrennen des Produkts aus der Mischung, hergestellt werden.

[0040] Alternativ kann das Sulfid durch Mischen eines Monoalkyl- oder Dialkylzinn-sulfids mit einem Organozinnmercaptid und mittels anderer Vorgehensweisen die auf dem Gebiet der Stabilisatoren gut bekannt sind hergestellt werden.

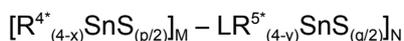
[0041] Die Sulfide eines Mercaptoalkylesters einer Carbonsäure sind charakterisiert durch eine Gleichgewichtsmischung einer oder mehrerer Alkylzinnhalogenide der Formel II, einer oder mehrerer Mercaptide der Formel III oder eines oder mehrerer Alkylzinnmono- oder Polysulfide oder Oligomere davon, wobei die Alkylzinnmono- und Polysulfide die Formel IV aufweisen.



Formel III

worin R^{1*} ein Alkylradikal mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist; R^{1*} ein Wasserstoff, ein Hydrocarbylradikal, ein Hydroxyhydrocarbylradikal oder R^{2*}C(=O)OR^{3*}, wobei R^{2*} Alkylen, Hydroxyalkylen, Phenylen oder -CH=CH-, ist und R^{3*} ist Wasserstoff, ein Hydrocarbylradikal, ein Hydroxyhydrocarbylradikal oder ein Alkylcarboxyalkylenradikal; Z ist ein Alkylen oder Hydroxyalkylenradikal mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen und bis zu 20 Kohlenstoffatomen; m ist eine ganze Zahl von 1 bis 3, n ist eine ganze Zahl von 2 bis 3 und die Valenz von Z ist m + 1.

[0042] Formel IV steht für lineare Strukturen wie auch für zyklische Trimere und Adamantylringe:



Formel IV

worin R^{4*} und R^{5*} unabhängig voneinander Alkylradikale mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sind und an Sn gebunden sind; x ist 2 oder 3; y ist 2 oder 3; p und q sind 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 4; und M und N sind 0 bis 10, vorzugsweise 0 bis 4, wobei M ≠ N = 0; unter der Voraussetzung, dass wenn (4-x) = (4-y), p = q ist und wenn (4-x) ≠ (4-y), dann p ≠ q.

[0043] Es sollte klar sein, dass die Strukturen der Sulfide, die nach den oben genannten Verfahren hergestellt werden, sehr komplex sind. Die Reaktionen erzeugen vermutlich eine Gleichgewichtsmischung bestehend aus mehreren verschiedenen aber verwandten Produkten. Wie von den Chemiefachleuten anerkannt wird umfassen Gleichgewichtsmischungen inherent die Ausgangsmaterialien, wie auch die Produkte jeder beliebigen Reaktion zwischen ihnen. Die chemische und die Patentliteratur enthält zahlreiche Beispiele die zeigen, dass Mitglieder verschiedener Klassen von Organozinnverbindungen unter bestimmten Bedingungen miteinander reagieren um Produkte zu ergeben, die ein oder mehrere Zinnatome enthalten, wobei mindestens ein Teil der Zinnatome an andere Kombinationen von radikalischen gebunden ist als sie waren, bevor sie zusammengemischt

wurden. Dementsprechend enthalten die Sulfide vermutlich bis(Monoorganozinn)bis(thioalkylcarboxylat)-monosulfide und -Polysulfide, Bis[(diorganozinn)-mono(thioalkylcarboxylat)]monosulfide und -Polysulfide und Produkte die während der Gleichgewichtsreaktionen unter den Mono- und Polysulfiden auftreten, einschließlich Monoalkylzinntris(thioalkylcarboxylat), Dialkylzinnbis(thioalkylcarboxylat), Mono- und Diorganozinnmono- und Polysulfide und Oligomere davon, wie auch die Ausgangsmaterialien selbst. Vom Sulfid eines Alkylesters einer Mercaptocarbonsäure nimmt man an, dass sie wahrscheinlich Bis[(monoorganozinn)-bis(alkylmercaptocarboxylat)]monosulfide und -Polysulfide, Bis[(diorganozinn)-mono(alkylmercaptocarboxylat)]monosulfide und -Polysulfide enthält, sowie Produkte die während der Gleichgewichtsreaktionen unter den Mono- und Polysulfiden auftreten, einschließlich Monoalkylzinntris(alkylcarboxylat), Dialkylzinnbis(alkylmercaptocarboxylat), Mono- und Diorganozinnmono- und -Polysulfide und deren Oligomere.

[0044] Die Polysulfide umfassen Mischungen von Verbindungen mit 2 bis 10 Schwefelatomen die miteinander verknüpft sind. Mischungen von Monosulfiden und Polysulfiden mit 2 bis 4 Schwefelatomen sind bevorzugt.

[0045] Herkömmliche nichtmetallische Stabilisatoren und Antioxidantien können auch in den PVC-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung enthalten sein. Daher können 0,01 bis 0,75 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des Harzes an Schwefel-enthaltenden Verbindungen wie etwa Dilauryl-thiodipropionat, Distearyl 3,3'-thiodipropionat, Dicyclohexyl-3,3'-thiodipropionat, Dioleyl-3,3'-thiodipropionat, Dibenzyl-3,3'-thiodipropionat, Didecyl-3,3'-thiodipropionat, Dibenzyl-3,3'-thiodipropionat, Diethyl-3,3'-thiodipropionat, Laurylester von 3-Methylmercaptopropionsäure, Laurylester von 3-Butylmercaptopropionsäure, Laurylester von 3-Laurylmercaptopropionsäure und Phenylester von 3-Octylmercaptopropionsäure enthalten sein.

[0046] Zusätzlich zu diesen Stabilisatorverbindungen dieser Erfindung können die PVC-Zusammensetzungen dieser Erfindung Weichmacher enthalten, wie oben erwähnt in Bezug auf flexibles PVC, sowie übliche Additive wie etwa Pigmente, Füllstoffe, Aufschäumer, Farbstoffe, Ultraviolettabsorber, Antioxidantien, Verdichtungsmittel, Biozide und dergleichen.

[0047] Ein Antioxidans kann in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% des PVC-Kunststoffs zugesetzt werden. Phenolische Antioxidantien sind insbesondere geeignet und werden beispielhaft wiedergegeben durch 2,6-Di-t-butyl-p-cresol, butyliertes Hydroxyanisol, Propylgallat, 4,4'-Thio-bis(6-t-butyl-m-cresol), 4,4'-Cyclohexylidendiphenol, 2,5-Di-t-amylhydrochinon, 4,4'-Butylidenbis(6-t-butyl-m-cresol), Hydrochinonmonobenzylether, 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-t-butylphenol), 2,6-Butyl-4-decyloxyphenol, 2-t-Butyl-4-dodecyloxyphenol, 2-t-Butyl-4-dodecyloxyphenol, 2-t-Butyl-4-octadecyloxyphenol, 4,4'-Methylen-bis(2,6-di-t-butylphenol), p-Aminophenol, N-Lauryloxy-p-aminophenol, 4,4'-Thiobis(3-methyl-6-t-butylphenol), Bis[α -(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol]sulfid, 4-Acetyl- β -resorcinsäure, A-stufiges p-t-Butylphenolformaldehydharz, 4-Dodecyloxy-2-hydroxybenzophenon, 3-Hydroxy-4-(phenylcarbonyl)phenylpalmitat, n-Dodecylester von 3-Hydroxy-4-(phenylcarbonyl)phenoxyessigsäure und t-Butylphenol.

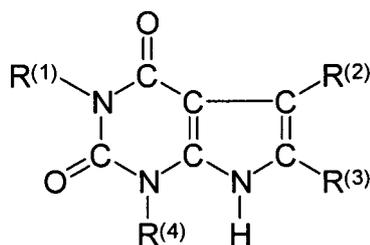
[0048] Von 0,01 bis 30 Gew.% einer Epoxidverbindung, basierend auf dem Gewicht des Vinylchloridpolymers, können auch in PVC-Zusammensetzungen dieser Erfindung verwendet werden. Beispiele derartiger Epoxidverbindungen umfassen epoxidiertes Sojabohnenöl, epoxidiertes Schweineschmalzöl, epoxidiertes Olivenöl, epoxidiertes Leinöl, epoxidiertes Rhizinusöl, epoxidiertes Erdnussöl, epoxidiertes Weizenöl, epoxidiertes Tungöl, epoxidiertes Baumwollsaamenöl, Epichlorhydrin/Bisphenol-A-Harz, Phenoxypropylenoxid, Butoxypropylenoxid, epoxidiertes Neopentyleneleat, Glycidylepoxystearat, epoxidierte α -Olefine, epoxidiertes Glycidylsojat, Dicyclopentadiendioxid, epoxidiertes Butyltoluat, Styroloxid, Dipentendioxid, Glycidol, Vinylcyclohexendioxid, Glycidylether von Resorcinol, Glycidolether von Hydrochinon, Glycidylether von 1,5-Dihydroxynaphthalin, epoxidierte Leinölfettsäure, Allylglycidylether, Butylglycidylether, Cyclohexanoxid, 4-(2,3-Epoxypropoxy)acetophenon, Mesityloxidepoxid, 2-Ethyl-3-propylglycidamid, Glycidylether von Glycerin, Pentaerythritol und Sorbitol und 3,4-Epoxy-cyclohexan-1, 1-dimethanolbis-9,10-epoxystearat.

[0049] Auf ähnliche Weise können organische Phosphite verwendet werden in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-% des Vinylchloridpolymers. Die organischen Phosphite können ein oder mehrere, bis zu insgesamt drei, Aryl-, Alkyl-, Aralkyl- und Alkarylgruppen in jeder Kombination enthalten. Der Begriff „Trialkylaryl“ schließt Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- und Aralkylphosphite enthaltend eine Ansammlung von Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- und Aralkylgruppen ein. Beispielhaft genannt sind Triphenylphosphit, Tricresylphosphit, Tri(dimethylphenyl)phosphit, Tributylphosphit, Trioctylphosphit, Tridodecylphosphit, Octyldiphenylphosphit, Dioctylphenylphosphit, Tri(octylphenyl)-phosphit, Tri(nonylphenyl)phosphit, Tribenzylphosphit, Butyldicresylphosphit, Octyldi(octylphenyl)phosphit, Tri(2-ethyl-hexyl)phosphit, Tritolylphosphit, Tri(2-cyclohexylphenyl)-phosphit, Tri-alpha-naphthylphosphit, Tri(phenylphenyl)phosphit und Tri(2-phenylethyl)phosphit.

[0050] Auf ähnliche Weise können von 0,01 bis 10 Gew.-% des Vinylchloridpolymers eines Polyolstabilisators für Vinylchloridharze enthalten sein. Dementsprechend können Glycerol, Sorbitol, Pentaerythritol, Mannitol und Polyether wie etwa Diethylenglycol, Triethylenglycol, Tetraethylenglycol, Tripropylenglycol und dergleichen enthalten sein.

[0051] Stickstoff-enthaltende Stabilisatoren wie etwa Dicyandiamid, Melamin, Harnstoff, Formuguanamin, Dimethylhydantoin, Guanidin, Thioharnstoff, 2-Phenylindole, Aminocrotonate, N-substituierte Maleimide, Uracil, die 1,3-Dialkyl-6-amino-uracilderivate wie beschrieben in der deutschen Offenlegungsschrift 19 741 778 von

Ciba SpecialtyChemicals Holding Inc., und die Pyrrolodiazindione wie beschrieben in der veröffentlichten australischen Patentanmeldung Nr. AU-A-48232/96 von Ciba-Geigy, und dergleichen können auch in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% enthalten sein. Von besonderem Interesse sind die Pyrrolodiazindione die durch die folgende Formel wiedergegeben werden:



worin R⁽¹⁾, R⁽²⁾, R⁽³⁾ und R⁽⁴⁾ unabhängig voneinander Kohlenwasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl sind. Beispiele von Verbindungen, die für die Verwendung in dieser Erfindung vorgesehen sind, umfassen die 1H-Pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-2,4(3H,7H)-dione, beispielhaft angegeben durch die Verbindungen Nr. 103, 111, 123, 129, und 131 der genannten Australischen Patentanmeldung, welche die folgenden Substituenten aufweisen:

Nr. 103	1,3,6-Trimethyl;
Nr. 111	1,3,6,7-Tetramethyl;
Nr. 123	keinen;
Nr. 129	1,3-Diethyl, 6-Methyl;
Nr. 131	1,3-Di-n-butyl, 6-Methyl;

[0052] Diese Verbindungen werden hergestellt nach dem Verfahren wie von S. Senda und K. Hirota, Chem. Pharm. Bull., 22(7), 1459-1467 (1974) beschrieben, oder durch die Umsetzung des entsprechenden Aminouracils mit einem molaren Überschuss von Chloracetaldehyd und Ammoniumacetat in Wasser bei etwa 65°C bis sich ein Niederschlag bildet, oder mit molaren Überschüssen von Acetoxyaceton und Ammoniumacetat in Wasser in 12 Stunden unter Rückfluss. Die deutsche Offenlegungsschrift 18 741 778 und die Australische Patentanmeldung Nr. AU-A-48232/96 werden jeweils hierin per Zitierung einbezogen.

[0053] Herkömmliche Gleitmittel für Vinylchloridharze wie niedrigmolekulargewichtiges Polyethylen, d. h. Polyethylenwachs, Fettsäureamide, z. B. Lauramid und Stearamid, Bisamide, z. B. Decamethylen, Bisamid und Fettsäureester, z. B. Butylstearat, Glycerylstearat, Leinöl, Palmöl, Decyloleat, Weizenöl, Baumwollsamöl, hydriertes Baumwollsamöl, Stearinsäure, Kalziumstearat, Mineralöl, Montanwachs, oxidiertes Polyethylen und dergleichen können auch enthalten sein.

[0054] Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Herstellung der geblockten Mercaptane dieser Erfindung im Weiteren, sowie die Herstellung von Stabilisatorzusammensetzungen dieser Erfindung und die Vorteile der genannten geblockten Mercaptane und Stabilisatorzusammensetzungen.

Beispiel 1

[0055] ¹H-NMR-Spektroskopie wurde verwendet um die Molekülstruktur von 2-S-(Decanoyloxyethylthio)tetrahydropyran oder 2-S-(Tetrahydropyranyl)thioethylcaprat zu bestimmen, das durch Zusetzen von 42,0 g (0,50 Mol) 3,4-Dihydropyran zu 112,2 g (0,50 Äquivalente) Mercaptoethylcaprat (14,7% SH) in Gegenwart eines Säurekatalysators über einen Zeitraum von 40 Minuten unter Beibehaltung einer Stickstoffatmosphäre und einer Temperatur unterhalb von 35°C und anschließendes Aufheizen auf 50°C und Halten dieser Temperatur für 1,5 Stunden hergestellt wurde. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde mit zwei 200 ml-Portionen einer 10%-igen Natriumbicarbonatlösung in Wasser gewaschen, gefolgt von einem 200 ml Waschvorgang mit Wasser. Die organische Schicht wurde mit MgSO₄ getrocknet um eine schwachgelbe Flüssigkeit mit einem SH-Gehalt von weniger als 0,5%, wie mittels Titration mit einer 0,100 N Iodlösung in Isopropanol bestimmt zu erhalten. Das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, δ) war: 2,3 (2H, t, -C(=O)-CH₂-CH₂), 2,8 (2H, m, -S-CH₂-CH₂-), 4,2 (2H, m, -S-CH₂-CH₂-O), 4,9 (1H, m, -O-CH(-S-CH₂-)-CH₂-CH₂-). Die gesamte Farbveränderung (dE) einer PVC-Zusammensetzung enthaltend 0,13 phr des latenten Mercaptans dieses Beispiels wurde gegen eine Weißplattenstandard unter Verwendung eines Huntercolorimeters in einminütigen Intervallen gemessen. Nach einer Minute betrug die Gesamtfarbveränderung 4,2; nach fünf Minuten betrug sie 8,4.

Beispiel 2

[0056] 2-S-(Tetrahydropyranyl)thioethylallat wurde hergestellt durch Zusetzen von 172,45 g (20,5 Äquivalent) von 3,4-Dihydro(2H)pyran tropfenweise zu 760,00 g (2,00 Äquivalente) 2-Mercaptoethylallat (8,70% SH

mittels iodometrischer Titration) enthaltend 0,93 g Methansulfonsäure (70% Aktiv) über einen Zeitraum von 45 Minuten unter einer Stickstoffschicht und bei einer Temperatur zwischen 25 bis 35°C und Aufheizen auf 35 bis 40°C für 2 Stunden. Nach dem Abkühlen der Lösung wurden 3 g Norit-Aktivkohle zugesetzt und das Produkt vakuumfiltriert, um 392 g gelber Flüssigkeit mit einem SH-Gehalt von weniger als 0,4% zu ergeben, wie mittels Titration mit 0,100 N-Jodlösung in Isopropanol bestimmt. Das ¹H-NMR Spektrum (CDCl₃, δ) war: 2,3 (2H, t, -C(=O)-CH₂-CH₂-), 2,8 (2H, m, -S-CH₂-CH₂-), 4,3 (2H, m, (-CC(=O)-O-CH₂), 4,9 (1H, m, -O-CH(-S-CH₂)-CH₂-CH₂-). Das GC des Produkts (1% in Ether) zeigte einen Hauptproduktpeak bei 26,3 Minuten Retentionszeit (50 bis 300°C; 10°C/min.; split flow injector/FID).

Beispiel 3-11

[0057] Eine generell flexible PVC-Zusammensetzung enthaltend:

Bestandteil	Menge
PVC-Harz (k=70)	100,0 Teile
Diocetylphthalat	40,0 phr
Epoxidiertes Sojabohnenöl	5,0 phr
Stearinsäure	0,2 phr
2-S-Tetrahydropyrylthioethyltallat	2,0 phr
Metalcarboxylat bei gleichen Metallgehalten	siehe Tabelle I.

wurde auf einer Standardmühle mit zwei horizontalen Walzen (Walzengeschwindigkeit 30R/40R) bei 177°C (350°F) verarbeitet, wobei in fünfminütigen Intervallen Chips bis zu einem Maximalzeitraum von 60 Minuten entnommen wurden. Die Farbeigenschaften der Chips wurden unter Verwendung eines Hunter Labs Colorimeter (L, a, b) gemessen und der Gelbwertindex wurde als Vergleichsmaßstab in Tabelle II ausgewählt. Die dynamische thermische Stabilität (DTS) der Zusammensetzung wurde auf einem Brabender Plasti-Corder PL-2000 bei 200°C/80 upm mit Nr. 6 Walzenblättern und einem elektrischen Kopf gemessen. Die DTS, gezeigt in Tabelle III wurde als die Zeit in Minuten bevor ein scharfer Anstieg in der Drehmomentkurve während der Bearbeitung beobachtet wurde aufgezeichnet.

[0058] Wie die Daten in den Tabellen zeigen haben alle Zusammensetzungen eine gute dynamische Stabilität, aber diejenigen welche Zinkcarboxylate enthalten haben sowohl dynamische Stabilität als auch eine exzellente Farbbeibehaltung.

Tabelle I

Beispiel	Metallcarboxylat	Menge (phr)
Vergleich	keins	---
3 Ref.	Nickelstearat	0,10
4	Zinkstearat	0,69
5	Zinkoctoat	0,05
6 Ref.	Zinn(II)stearat	0,05
7 Ref.	Bariumstearat	0,05
8 Ref.	Cadmiumstearat	0,06
9 Ref.	Blei(II)stearat	0,03
10 Ref.	Aluminiumstearat	0,30
11 Ref.	Kalziumstearat	0,14

Tabelle II

PVC-Farbbeibehaltung (Gelbwertindex) in Minuten												
Zeit pro Beispiel	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Vergleich	47,1	77,2	89,1	101,0	94,3	99,7	105,4	99,9	98,1	93,9	94,2	89,8
3 Ref.	54,3	80,5	93,5	103	107,7	112,1	107,8	111,6	119,9	111,8	103,5	119,8
4	9,0	12,3	11,8	13,4	16,6	17,2	21,0	24,6	30,8	39,8	48,1	53,2
5	9,7	11,7	13,9	14,5	15,6	16,8	20,6	22,9	23,8	31,1	35,8	40,5
6 Ref.	50,5	89,2	96,9	94,9	106,9	106,6	107,9	105,0	98,7	105,4	102,0	107,1
7 Ref.	51,0	86,6	108,5	116,6	115,6	118,8	135,0	134,6	135,4	138,4	126,1	133,5
8 Ref.	16,0	41,7	47,9	51,2	52,2	54,8	56,6	60,9	65,7	70,9	72,1	83,2
9 Ref.	25,4	56,8	78,2	82,6	88,6	95,6	103,9	96,7	96,1	101,2	99,9	107,1
10 Ref.	51,3	73,5	81,4	87,2	93,0	98,8	101,3	106,0	111,4	116,1	116,6	119,2
11 Ref.	51,9	80,8	93,2	109,5	118,4	126,7	126,7	143,0	137,6	141,3	142,3	139,6

Tabelle III

Dynamisch thermische Stabilität	
Beispiel	Zeit/Minuten
Vergleich	43,9
3 Ref.	43,8
4	40,4
5	45,0
6 Ref.	51,4
7 Ref.	53,5
8 Ref.	48,2
9 Ref.	50,5
10 Ref.	45,9
11 Ref.	61,6

Beispiele 12–15

[0059] In diesem Beispiel ist die Beziehung zwischen der Kompatibilität der Mercaptoalkylester mit dem plastifizierten Vinylchloridharz und deren stabilisierende Kraft gezeigt.

[0060] Eine generell flexible PVC-Zusammensetzung enthaltend:

Bestandteil	Menge
PVC-Harz (k=70)	100,0 Teile
Diocetylphthalat	40,0 phr
Epoxidiertes Sojabohnenöl	5,0 phr
Stearinsäure	0,2 phr
Zinkoctoat (18 % Zink)	0,05 phr
2-S-Tetrahydropyranyl-thioethylcarboxylat	siehe Tabelle IV

wurde verarbeitet auf einer Standard horizontalen Mühle mit zwei Walzen (Walzengeschwindigkeiten 30R/40R) bei 177°C (350°F), wobei Chips in fünfminütigen Intervallen bis zu einem Gesamtzeitraum von 60 Minuten entnommen wurden. Die Farbeigenschaften der Chips wurden auf einem Hunter Labs Colorimeter (L, a, b) gemessen und der Gelbwertindex wurde ausgewählt als Vergleichsmaßstab in Tabelle V.

Tabelle IV

Beispiel	Carboxylat	% Schwefel	Menge (phr)
12	Hexanoat	12,4	1,6
13	Caprat	10,4	1,9
14	Tallat	7,6	2,6
15	Oleat	7,6	2,6
Vergleich	Keins (Alkohol)	19,8	1,0

Tabelle V

PVC Farbbeibehaltung (Gelbwertindex)												
Minuten												
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
12	10,5	11,1	11,8	13,5	14,7	20,5	25,5	31,0	38,1	49,8	60,5	69,5
13	10,5	11,0	10,9	13,4	14,1	16,4	20,6	24,0	30,7	32,1	44,8	57,1
14	11,2	12,4	14,1	14,9	16,5	17,9	19,0	21,8	23,9	24,5	29,5	32,1
15	10,0	11,6	12,7	13,3	14,7	14,9	16,2	19,1	22,5	25,6	33,6	40,7
Vergleich	10,4	11,9	13,0	14,3	16,6	20,4	23,8	27,3	34,5	38,2	48,0	62,1

Beispiele 16–17 und Vergleichsbeispiel 1

[0061] Die generell flexible PVC-Formulierung der Beispiele 12 – 15 wurde modifiziert wie in Tabelle 6 gezeigt, und die resultierenden Zusammensetzungen wurden auf einer Standard horizontalen Mühle mit zwei Walzen (Walzengeschwindigkeiten 30R/40R) bei 177°C (350°F) verarbeitet, wobei Chips in fünfminütigen Intervallen bis zu einer Gesamtzeit von 60 Minuten entnommen wurden. Die Farbeigenschaften der Chips wurden unter Verwendung eines Hunter Labs Colorimeter (L, a, b) gemessen, und der Gelbwertindex wurde ausgewählt als Vergleichsmaßstab in Tabelle VII. Sie wurden auch auf einem Brabender Plasti-Corder PL-2000 mit elektrischen Mischköpfen (Walzentyp 6) bei 200°C/80 upm verarbeitet, um deren dynamische thermische Stabilität zu messen (DTS). Die DTS, gezeigt in Tabelle VIII wurde zu dem Zeitpunkt in Minuten aufgezeichnet bevor eine scharfe Aufwärtsbewegung in der Drehmomentkurve während der Verarbeitung beobachtet wurde.

Tabelle VII

Bewertete Stabilisatorsysteme			
Referenz phr	Stabilisator	ppm Metalle	Anwendungsgehalt
Vergleich 1	2-S-(Tetrahydropyranyl)thioethyltallat	kein	2,05
Vergleich 2	Zinkoctoat (18 % als Zink)	2,506	2,05
16	2-S-(Tetrahydropyranyl)thioethyltallat	-----	2,00
	Zinkoctoat (18 % als Zink)	61	<u>0,05</u> 2,05
17	Mark 859	706	1,00
	2-S-(Tetrahydropyranyl)thioethyltallat		1,05
Vergleichsbeispiel 1	Mark 859	1,448	2,05

Tabelle VII

PVC Farbbeibehaltung (Gelbwertindex) während der Verarbeitung mittels Zwei-Walzen-Mühle bei 350°F in Minuten												
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
C1	42,0	68,8	88,9	93,7	99,0	95,1	99,0	91,3	96,8	96,9	101,4	104,4
C2	12,2	15,4	22,6	19,4	Brand	---	---	---	---	---	---	---
16	10,5	11,4	12,0	12,8	14,7	16,4	17,5	19,3	21,1	22,2	27,8	34,3
17	11,3	13,5	15,8	18,3	20,1	20,2	20,9	22,1	20,5	19,4	22,1	28,8
CE	10,6	11,6	11,3	11,9	13,3	15,3	18,5	23,1	30,2	35,5	49,7	49,7

C1 = Vergleich 1; C2 = Vergleich 2; CE = Vergleichsbeispiel 1

Tabelle VIII

PVC dynamisch thermische Stabilität mittels Brabender bei 200°C	
Vergleich 1	52,3 Minuten
Vergleich 2	3,7 Minuten
16	38,5 Minuten
17	52,3 Minuten
Vergleichsbeispiel 1	39,3 Minuten

Beispiel 18

[0062] Dieses Beispiel zeigt die Verwendung von Zinkchlorid in Synergie mit latenten Mercaptanen. Eine generelle flexible PVC-Zusammensetzung enthaltend:

Bestandteil	Menge
PVC-Harz (k=70)	100,0 Teile
Diocetylphthalat	40,0 phr
Epoxidiertes Sojabohnenöl	5,0 phr
Stearinsäure	0,2 phr

wurde modifiziert wie in Tabelle IX gezeigt und die resultierenden Zusammensetzungen wurden auf einer Standard horizontalen Mühle mit zwei Walzen (Walzengeschwindigkeit 30R/40R) bei 177°C (350°F) verarbeitet, wobei Chips in fünfminütigen Intervallen bis zu einer Maximaldauer von 60 Minuten entnommen wurden. Die Farbeigenschaften der Chips wurden unter Verwendung eines Hunter Labs Colorimeters (L, a, b) gemessen, und der Gelbwertindex wurde ausgewählt als Vergleichsmaßstab in Tabelle X.

Tabelle IX

Bewertete Stabilisatorsysteme		
Referenz	Stabilisator	Anwendungsgehalt, phr
Vergleich 1	2-S-(Tetrahydropyranyl)thioethyltallat	2,02
Vergleich 2	Zinkchlorid (wasserfrei)	0,02
18	2-S-(Tetrahydropyranyl)thioethyltallat	2,00
	Zinkchlorid (wasserfrei)	0,02

Tabelle X

PVC Farbbeibehaltung (Gelbwertindex) während der Verarbeitung mittels Zwei-Walzen-Mühle bei (350°F) 177°C												
min/ex	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
C1	48,5	90,6	106,8	115,9	121,2	132,2	127,3	122,6	113,9	110,5	98,8	84,2
C2	18,3	26,7	46,1	68,8	45,2	Brand	---	---	---	---	---	---
18	14,9	16,1	18,1	19,8	20,8	22,4	23,6	26,5	26,0	26,3	28,2	28,9

Beispiele 19–20 und Vergleichsbeispiel 2

[0063] Während der überraschende Effekt von sehr niedrigen Gehalten von Metall-basierten Stabilisatoren auf 2-S-(Tetrahydropyranyl)thioalkylcarboxylate in flexiblen PVC-Zusammensetzungen oben gezeigt wurde, ist deren Rolle bezüglich besserer Kompatibilität mit einem 2-S-(Tetrahydropyranyl)thioalkanol in Kombination mit derartig niedrigen Gehalten von Metall-basierten Stabilisatoren in einem steifen PVC in den folgenden Beispielen gezeigt.

[0064] Eine herkömmliche steife PVC-Zusammensetzung enthaltend:

Bestandteil	Menge
PVC-Harz (k=65)	100,0 Teile
Kalziumcarbonat	5,00 phr
Titandioxid	1,0 phr
Kalziumstearat	0,6 phr
Paraffinwachs	1,2 phr
oxidiertes Polyethylen	0,15 phr

wurde wie in Tabelle XI gezeigt modifiziert und die resultierenden Zusammensetzungen wurden auf einer Standard horizontalen Mühle mit zwei Walzen (Walzengeschwindigkeit 30R/40R) bei 199°C (390°F) verarbeitet, wobei Chips in einminütigen Intervallen bis zu einem Maximum von 12 Minuten entnommen wurden. Die Farbeigenschaften der Chips wurden unter Verwendung eines Hunter Labs Colorimeters (L, a, b) gemessen, und der Gelbwertindex wurde ausgewählt als Vergleichsmaßstab in Tabelle XII. Die DTS, gemessen wie oben aber bei 190°C ist in Tabelle XIII gezeigt.

Tabelle XI

Bewertete Stabilisatorsysteme		
Referenz	Stabilisator	Angewandter Gehalt, phr
Comp. Ex. 2	ADVASTAB TM-694 Stabilisator *	0,40
19	2-S-(Tetrahydropyranyl)thioethanol **	2,50
	Zinkoctoat (18 % Zink)	0,05
20	2-S-(Tetrahydropyranyl)thioethyltallat	2,00
	Zinkoctoat (18 % Zink)	0,05
	Dibenzoylmethan	0,05

* ADVASTAB ist eine registrierte Marke von Morton International Inc.

** enthält geringe Mengen der Verbindungen der Formeln 3 – 7.

Tabelle XII

PVC Farbbeibehaltung (Gelbwertindex) während der Verarbeitung mittels Zwei-Walzen-Mühle bei 390°F												
min/ex	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
CE2	3,0	3,9	4,5	5,1	5,8	7,2	9,3	11,5	14,2	16,8	18,6	21,5
19	4,8	7,4	7,9	7,6	7,3	7,7	7,8	9,8	12,8	16,5	20,5	24,4
20	4,3	5,9	9,0	11,9	14,0	15,9	17,1	17,4	16,4	18,3	21,9	26,3

Tabelle XIII

PVC dynamische thermische Stabilität mittels Brabender bei 190°C	
Minuten	
Vergleichsbeispiel 2	6,3
19	18,0
20	6,1

Beispiele 21–22 (Referenz) und Vergleichsbeispiele 3–4

[0065] Der aktivierende Effekt einer Lewissäure und eines Metall-basierten Stabilisators auf ein latentes Mercaptan gemäß dieser Erfindung, bei alleiniger Verwendung oder in Kombination, ist in diesem Beispiel gezeigt. Eine herkömmliche feste PVC-Zusammensetzung enthaltend:

Bestandteile	Menge
PVC-Harz (k=65)	100,0 Teile
Kalziumcarbonat	5,00 phr
Titandioxid	1,0 phr
Kalziumstearat	0,6 phr
Paraffinwachs	1,2 phr
oxidiertes Polyethylen	0,15

wurde modifiziert wie in Tabelle XIV gezeigt und die resultierenden Zusammensetzungen wurden auf einer Standard horizontalen Mühle mit zwei Walzen (Walzengeschwindigkeit 30R/40R) bei 199°C (390°F) behandelt wobei Chips in einminütigen Intervallen bis zu einem Maximum von 11 Minuten entnommen wurden. Die Farbeigenschaften der Chips wurden unter Verwendung eines Hunter Labs Colorimeters (L, a, b) gemessen, und der Gelbwertindex wurde ausgewählt als Vergleichsmaßstab in Tabelle XV.

Tabelle XIV

Bewertete Stabilisatorsysteme		
Referenz	Stabilisator	Verwendeter Gehalt, phr
Vergl. Beispiel 3	ADVASTAB TM-599T*	0,25
Vergl. Beispiel 4	ADVASTAB TM-599T*	0,235
	Methylzintrichlorid	0,015
21	2-S-(Tetrahydropyranyl)thioethanol**	0,05
	ADVASTAB TM-599T*	0,235
	Methylzintrichlorid	0,015
22	2-S-(Tetrahydropyranyl)thioethanol**	0,05
	ADVASTAB TM-599T*	0,25

*ADVASTAB ist eine registrierte Marke von Morton International, Inc.

** enthält geringe Mengen der Verbindungen gemäß Formel 3 – 7

Tabelle XV

PVC Farbbeibehaltung (Gelbwertindex) während der Verarbeitung mittels Zwei-Walzen-Mühle bei (390°F) 199°C											
min/ex	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
CE 3	6,7	8,2	9,1	10,2	12,0	14,5	18,2	22,3	25,2	26,0	29,4
CE 4	4,6	5,6	6,8	8,8	12,2	16,0	19,8	23,4	24,6	27,3	29,5
21	4,0	4,1	4,6	5,7	7,2	11,4	14,0	17,9	20,8	23,3	26,4
22	5,1	6,2	6,3	7,0	8,2	11,4	15,1	19,1	21,0	24,0	26,5

Beispiel 23

Herstellung der Intermediate

[0066] Eine Mischung von 736,16 g (8 Mol) Thioglycolsäure, 848,96 g (8 Mol) Diethylenglycol, und 1,3 g p-To-

luolsulfonsäure wurde auf 80°C bei einem Druck von 400 Torr in einem Reaktor erhitzt, der mit einem mechanischen Rührer, einem Thermometer und einem abnehmbaren Vakuumrückflusskühler ausgestattet war. Die Rückflusstemperatur wurde 1 Stunde eingehalten, bevor der Druck auf 120 Torr für einen Zeitraum von 2.5 Stunden verringert wurde um das durch die Veresterung entstehende Wasser zu entfernen. Die Temperatur stieg auf 120°C als der Druck weiter auf 20 Torr für einen Zeitraum von 0,5 Stunden reduziert wurde. Das Gesamtgewicht des entfernten Wassers betrug 140,92 g. Das Produkt hatte einen Säurewert von 12 und einen SH-Gehalt von 16,75 Gew.-%. Die Ausbeute betrug 1421,12 g. Das Produkt war eine Mischung der Diethylenglycolmono- und diester von Thioglycolsäure (d. h. Hydroxyethoxyethylmercaptoacetat und Ethoxyethylthiomercaptoacetat) und war zufriedenstellend.

Herstellung des Addukts

[0067] Zu den 1421 g (7,89 Äquivalenten) des Intermediats wie oben hergestellt, wurden 6,38 g AMBERLYST 15 Ionenaustauschharz und anschließend 708,21 g (8,42 Äquivalente) 3,4-Dihydro(2H)pyran (DHP) tropfenweise über einen Zeitraum von 135 Minuten unter einer Stickstoffdecke bei einer Temperatur von 40 bis 50°C zugesetzt. Nach fortgesetztem Heizen bei 40 bis 50°C über 2.25 Stunden betrug der SH%-Gehalt 5,36. Ein anderer Ansatz von DHP mit einem Gewicht von 300,21 g (etwa 3,5 Mol) wurde zugesetzt während eines Zeitraums von ½ Stunde und die Reaktionsmischung wurde bei etwa 55°C für ½ Stunde gehalten um den prozentualen SH-Gehalt auf 3,32 zu senken. Nach stehen lassen über Nacht (etwa 14 Stunden) unter Stickstoff hatte das Produkt einen SH-Gehalt von 2,68%.

[0068] Das Produkt war eine Mischung enthaltend 2-S-(Tetrahydropyranyl)hydroxyethoxyethylthioglycolat, worin R¹ Hydroxyethoxyethoxyacetylmethyl ist und Bis-[2-S-(Tetrahydropyranyl)ethoxyethyl]thioglycolat, wobei Y 2 ist und R¹ Oxy[bis(ethoxyacetylmethyl)] ist.

Beispiel 24

Herstellung des Intermediats

[0069] Eine Mischung von 98,23 g (107 Mol) Thioglycolsäure, 160,06 g (1,07 Mol) Triethylenglycol und 02 g p-Toluolsulfonsäure wurde auf 100°C bei einem Druck von 250 Torr erhitzt in einem Reaktor der in einem mechanischen Rührer, einem Thermometer und einem abnehmbaren Vakuumrückflusskühler ausgestattet war. Die Rückflusstemperatur wurde 25 Minuten gehalten bevor der Druck auf 10 Torr verringert wurde über einen Zeitraum von 1,5 Stunden um Wasser, das durch die Veresterung gebildet wurde, zu entfernen. Das Produkt enthielt den Triethylenglycolmonoester (etwa 57% des Gesamtgewichts) und den Triethylenglycoldiester der Thioglycolsäure (etwa 20%) und war zufriedenstellend.

Herstellung des Addukts

[0070] Eine Mischung enthaltend (2-S-Tetrahydropyranyl)hydroxyethoxyethylthioglycolat und Bis-(2-S-Tetrahydropyranyl)ethoxyethylthiodithioglycolat wurde hergestellt durch Kühlen von 100 g (0,42 Äquivalente SH) der so hergestellten Mischung von Triethylenglycolmono- und diestern der Thioglycolsäure zusammen mit 0,2 g AMBERLYST 15 Ionenaustauschharz auf 0°C und Zusetzen von 39,18 g (0,462 Mol) DHP tropfenweise über einen Zeitraum 30 Minuten. Die Mischung wurde bei 0°C eine Stunde lang gehalten und dann schrittweise auf Raumtemperatur erwärmt (etwa 22°C) und dort 2 Stunden lang gehalten. Die Ausbeute des Produktes betrug 139,2 g und der SH-Gehalt lag bei 3,5%.

Beispiel 25

Herstellung von Intermediat

[0071] Eine Mischung aus 92,0 g (1 Mol) Thioglycolsäure, 212,21 g (2 Mol) Diethylenglycol und 0,24 g p-Toluolsulfonsäure wurde 100°C bei einem Druck von 200 Torr in einem Reaktor erhitzt, der mit einem mechanischen Rührer, einem Thermometer und einem abnehmbaren Vakuumrückflusskühler ausgestattet war. Die Temperatur wurde ½ Stunde gehalten bevor der Druck auf 10 Torr in einem Zeitraum von 1,9 Stunden abgesenkt wurde und anschließend 70 Minuten gehalten wurde um das durch die Veresterung gebildete Wasser zu entfernen. Die Temperatur wurde auf 110°C erhöht und der Druck wurde weiter auf weniger als 1 Torr verringert während eines Zeitraums von 3 Stunden und dort gehalten. Der Diethylenglycolmonoester von Thioglycolsäure bildete 85,9% und der Diester bildete 14,1% des Produktgewichtes. Der SH-Gehalt des Produkts lag bei 19,49 Gew.-%, was zufriedenstellend war.

Herstellung des Addukts

[0072] Eine Mischung von 70 g (0,412 Äquivalente) des so hergestellten Intermediats und 0,15 g AMBER-LYST 15 Ionenaustauschharz wurde auf weniger als 0,5°C gekühlt und anschließend wurden 36,52 g (0,434 Äquivalente) DHP tropfenweise über einen Zeitraum von etwa 7 Minuten zugesetzt und nach 3 Stunden wurde auf Raumtemperatur (etwa 22°C) erwärmt.

Beispiele 26–28 und Vergleichsbeispiele 5 & 6

[0073] Eine herkömmliche feste PVC-Zusammensetzung enthaltend:

Bestandteil	Menge
PVC-Harz (k=65)	100,0 Teile
Kalziumcarbonat	5,00 phr
Titandioxid	1,0 phr
Kalziumstearat	0,6 phr*
Paraffinwachs	1,2 phr
oxidiertes Polyethylen	0,15 phr

* 0.45 im Vergleichsbeispiel 4 und Beispiel 28

wurde modifiziert wie in Tabelle XVI gezeigt, und die resultierenden Zusammensetzungen wurden auf einer Standard horizontalen Mühle mit zwei Walzen (Walzengeschwindigkeiten 30R/40R) bei 199°C (390°F) verarbeitet, wobei Chips in Einminutenintervallen bis zu einem Maximum von 12 Minuten entnommen wurden. Die Farbeigenschaften der Chips wurden unter Verwendung eines Hunter Labs Colorimeters (L, a, b) gemessen, und der dE wurde ausgewählt als Vergleichsmaßstab in Tabelle XVII. Der DTS, gemessen wie oben beschrieben, aber bei 190°C, ist in Tabelle XVIII angezeigt.

Tabelle XVI

Referenz	Stabilisator	verwendeter Gehalt, phr
Vergleichsbeispiel 5	ADVASTAB TM-599 Stabilisator	0,45*
Vergleichsbeispiel 6	ADVASTAB LS-203 Schmiermittel und Stabilisator	2,40
26	Produkt von Beispiel 22 Zinkoat (18 % Zink)	0,70 0,13
27	Produkt von Beispiel 23 Zinkoat (18 % Zink)	0,70 0,13
28	Produkt von Beispiel 24 Zinkoat (18 % Zink)	0,70 0,13

* Menge höher als normal für PVC-Rohr

** TM-599 plus Schmiermittel

Tabelle XVII

PVC Farbbeibehaltung (dE) während der Verarbeitung mittels Zweiwalzenmühle bei (390°F) 199°C												
min/ex	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
CE 5	15,8	15,8	16,1	15,8	16,0	15,9	16,8	17,2	17,9	18,5	20,0	21,2
26	16,7	16,2	15,7	16,1	15,8	16,9	17,5	18,6	21,4	27,0	36,2	43,2
27	16,0	15,4	15,5	15,4	16,1	16,5	18,3	24,4	28,6	40,8	46,8	48,8
CE 6	11,5	11,7	12,3	13,0	12,1	13,2	14,5	14,7	15,4	16,7	18,8	19,9
28	12,3	11,5	12,1	12,7	12,2	14,3	15,7	20,5	28,9	35,9	41,5	42,8

Tabelle XVIII

PVC dynamisch thermische Stabilität mittels Brabender bei 190°C	
Vergleichsbeispiel 5	9,6
26	9,9
27	8,6
Vergleichsbeispiel 6	13,9
28	9,9

Beispiel 29 und Vergleichsbeispiel 7

[0074] Die folgenden Beispiele vergleichen die thermische Stabilität einer halbfesten PVC-Zusammensetzung enthaltend eine homogene Mischung von Zinkchlorid und das latente Mercaptan dieser Erfindung (Formel 2 zusammen mit den Nebenprodukten wie in den Formeln 3–7 gezeigt) mit dem einer halbfesten PVC-Zusammensetzung enthaltend einen herkömmlichen Cd/Ba/Zn/Phosphitstabilisator.

[0075] Die homogene Mischung von Zinkchlorid und dem latenten Mercaptan wurde hergestellt durch tropfenweises Hineingeben einer Lösung von 16,0 g wasserfreiem Zinkchlorids in 50 ml trockenen Acetons in 333,2 g des latenten Mercaptans unter Rühren bei 30°C unter einer Stickstoffdecke, und anschließendes Entfernen des Acetons durch Erhitzen der Lösung auf 55°C für 1 Stunde bei einem verringerten Druck von 15 mm Hg. Filtration der zurückbleibenden Flüssigkeit ergab ein sprudelndes klares homogenes Produkt mit einem Zinkgehalt von 2,1 Gew.-%.

[0076] Eine herkömmliche halbfeste PVC-Zusammensetzung enthaltend:

Bestandteil	Menge
PVC-Harz (k=70)	100,0 Teile
Diisodecylphtalat	27,0
epoxidiertes Sojabohnenöl	3,0
Kalziumcarbonat	30,0 phr
Stearinsäure	0,5 phr

wurde modifiziert wie in Tabelle XIX gezeigt und die resultierenden Zusammensetzungen wurden auf einer Standard horizontalen Mühle mit zwei Walzen (Walzengeschwindigkeit 30R/40R) bei 177°C (350°F) verarbeitet, wobei Chips in fünfminütigen Intervallen bis zu einem Maximum von 60 Minuten entnommen wurden. Die Farbeigenschaften der Chips wurden unter Verwendung eines Hunter Labs Colorimeters (L, a, b) gemessen, und der Gelbwertindex wurde ausgewählt als Vergleichsmaßstab in Tabelle XX.

Tabelle XIX

Bewertete Stabilisatorsysteme		
Beispiel	Stabilisator	verwendeter Anteil, phr
30	Produkt des Beispiels 29	2,25
Vergleichsbeispiel 7	Flüssiges Cd/Ba/Zn/Phosphit Fester Ba/Zn/Beschleuniger	3,00 0,50

Tabelle XX

PVC Farbbeibehaltung (YI) während der Verarbeitung mittels Zweiwalzenmühle bei 350°F												
min/ex	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
30	14,8	16,9	18,8	20,2	21,4	22,7	24,8	27,3	31,3	35,6	39,4	45,3
CE 7	16,7	21,1	25,2	28,5	31,7	34,0	36,4	38,6	41,4	44,2	46,0	48,3

[0077] Der DTS, aufgezeichnet an dem Punkt an dem eine scharfe Aufwärtsbewegung in der Drehmomentrheometrieurve bei 200°C auf einem Brabender PL-2000 Rheometer auftritt, welches einen elektrischen Kopf und Nr. 6 Walzenblätter aufweist, ist in Tabelle XXI gezeigt.

Tabelle XXI

PVC dynamische thermische Stabilität mit Brabender bei 200°C, 80 rpm	
30	25,4 Minuten
Vergleichsbeispiel 7	26,5 Minuten

[0078] Das bevorzugte Verhältnis von Zink zu Schwefel, wie sie in den verschiedenen Kombinationen von Zinkcarboxylat oder Zinkchlorid mit dem latenten Mercaptan dieser Erfindung auftreten können um den Stabilisator für bestimmte Anwendungen der flexiblen PVC-Zusammensetzung dieser Erfindung zu machen, ist wie in Tabelle XXII gezeigt:

Tabelle XXII

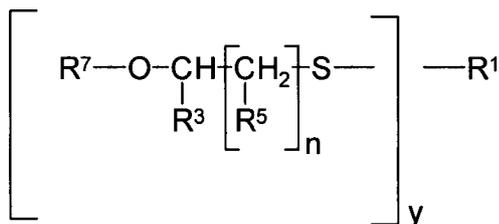
Anwendung	% Füllstoff	Zn:S Verhältnis	% Zink im Stabilisator
klares Kalendrieren und Extrusion	00	0,01:1	0,4
gering gefülltes Kalendrieren und Extrusion; W + C	≤ 10	0,12:1	0,9
modifizierte gefüllte Kalendrierung und Extrusion; Wetterschutz	10-25	0,18:1	1,3
modifizierter gefüllter Kalender und Extrusion	10-25	0,24:1	1,7
hochgefüllter Kalender und Extrusion	25,0	0,32:1	2,2
gefülltes Plastisol	N/A	0,60:1	3,6

[0079] Herzustellende Gegenstände die in dieser Erfindung vorgesehen sind, z. B. Verpackungsfolien, Schläuche, feste Rohre und Fensterprofile werden gebildet aus den stabilisierten Zusammensetzungen dieser Erfindung nach jeder der gut bekannten herkömmlichen Techniken zum Formen von Polymeren in geformter Gegenstände.

Patentansprüche

1. Polymerzusammensetzung umfassend ein Halogen-enthaltendes Polymer und Abbauprodukte eines

geblockten Mercaptans, das während der Verarbeitung der Zusammensetzung bei einer erhöhten Temperatur vorhanden ist, wobei das geblockte Mercaptan folgende Struktur aufweist:



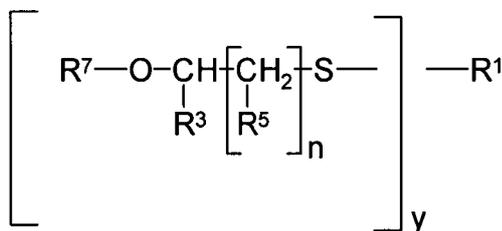
wobei n gleich 0 oder 1 ist; y ist 1 oder 2, R¹ ist eine Hydroxyalkyl-, Hydroxy(polyalkoxy)alkyl-, Acyloxy(hydroxyalkyl)-, Acyloxy(alkoxyalkyl)-, Acyloxy(polyalkoxy)alkyl-, Benzoyloxy(polyalkoxy)alkyl-, oder Alkylen-bis-(acyloxyalkyl)-Gruppe, bei der die Alkylreste 2 bis 20 Kohlenstoffatome, die Acyloxyreste 2 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen; und entweder R³ oder R⁵ ist mit R⁷ und O verknüpft ist, um einen heterozyklischen Rest zu bilden, und der andere von R³ und R⁵, sofern vorhanden, Wasserstoff ist; und zwischen 0,005% und 0,5%, basierend auf dem Gewicht des Polymers, eines Zinkchlorids, eines Zinkcarboxylats oder einer Mischung davon.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Halogen-enthaltende-Polymer eine flexible PVC-Zusammensetzung ist, und R¹ eine Acyloxyalkylgruppe ist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Halogenenthaltende Polymer ein steifes PVC ist und R¹ eine Hydroxyalkylgruppe ist.

4. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Alkylreste in Formel 1 Ethylreste sind.

5. Stabilisatorzusammensetzung umfassend von 87,5 Gew.% bis 98,5 Gew.% eines geblockten Mercaptans mit der folgenden Struktur:



Formel 1

wobei n gleich 0 oder 1 ist; y ist 1 oder 2; R¹ ist eine Hydroxyalkyl-, Hydroxy(polyalkoxy)alkyl-, Acyloxyalkyl-, Acyloxy(hydroxyalkyl)-, Acyloxy(alkoxyalkyl)-, Acyloxy(polyalkoxy)alkyl-, benzoyloxy(polyalkoxy)alkyl-, oder Alkylen-bis-(acyloxyalkyl)-gruppe, in welcher die Alkylreste 2 bis 20 Kohlenstoffatome, die Acyloxyreste 2 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen; und entweder R³ oder R⁵ mit R⁷ und O verknüpft ist, um einen heterozyklischen Rest zu bilden, und der andere von R³ und R⁵, sofern vorhanden, Wasserstoff ist, und der Rest auf 100% einen synergistischen Stoff ausgewählt aus Zinkchlorid, Zinkcarboxylat und Mischungen davon umfasst.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, wobei der synergistische Stoff ein Zinkcarboxylat ist.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 5, wobei der synergistische Stoff Zinkchlorid ist.

8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 5–7, wobei das geblockte Mercaptan 93,5% bis 97,5% des Gesamtgewichts ausmacht.

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 5–8, ferner dadurch gekennzeichnet, dass sie eine klare homogene Flüssigkeit ist.

10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 5–9, wobei die Alkylreste in Formel 1 Ethylreste sind.

11. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 5–10, umfassend das Umsetzen von Acrolein mit einem Vinylether in Gegenwart einer katalytischen Menge von Zinkchlorid, um ein 3,4-Dihydro-2-substituiertes-2H-pyran zu bilden, und Umsetzen des Pyrans mit einem Mercaptan, wobei die Sulfhydrylgruppe des Mercaptans an der Doppelbindung des Pyrans addiert, um ein latentes Mercaptan in Zusammensetzung mit dem Zinkchlorid zu ergeben.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen