



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 149/20
C 07 C 149/40



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪

623 035

⑫① Gesuchsnummer: 16099/76

⑫② Anmeldungsdatum: 21.12.1976

⑫③ Priorität(en): 24.12.1975 DE 2558729

⑫④ Patent erteilt: 15.05.1981

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 15.05.1981

⑫⑦ Inhaber:
Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80
(DE)

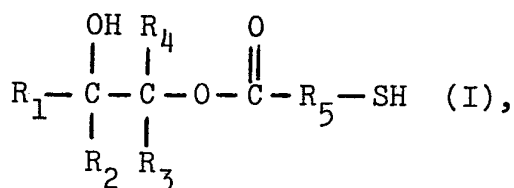
⑫⑦② Erfinder:
Dr. Harald Häberlein, Gersthofen (DE)
Dr. Franz Scheidl, Gersthofen (DE)

⑫⑦④ Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

⑫⑤④ Verfahren zur Herstellung von neuen Mercaptocarbonsäureestern.

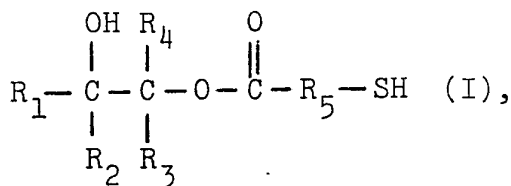
⑫⑤⑦ Mercaptocarbonsäureester der Formel I werden durch Umsetzung von Epoxiden mit Mercaptocarbonsäuren hergestellt. Die Substituenten in der Formel I haben die im Patentanspruch I angegebene Bedeutung.

Die erhaltenen Verbindungen stellen Zwischenprodukte für die Synthese von Pflanzenschutzmitteln, Schmierstoffadditiven, und Kunststoffadditiven dar.



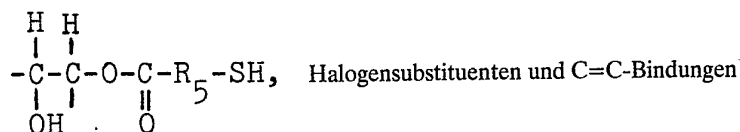
PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von neuen Mercaptocarbonsäureestern der Formel I

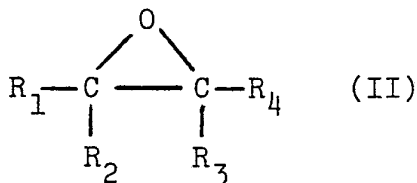


in der R₁, R₂, R₃ und R₄ für gleiche oder verschiedene Reste stehen, welche

a) Wasserstoff, wobei nur der Fall, dass alle vier Reste Wasserstoff sind, ausgeschlossen sein soll,



enthalten können, und wobei R₂ und R₃ gemeinsame Glieder einer gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls alkyl- oder arylsubstituierten Alkylenkette mit 3 bis 10 C-Atomen sein können, und die Summe aller in den Resten R₁ bis R₄ enthaltenen Kohlenstoffatome mehr als 2, jedoch nicht mehr als 100 beträgt, und R₅ eine Arylengruppe oder eine gesättigte oder ungesättigte Alkylengruppe mit 1 bis 12 C-Atomen in der Alkylenkette bedeutet, die durch Phenyl oder C₁- bis C₁₆-Alkyl substituiert sein können, welche ihrerseits Carboxyl- oder Carbonsäureestergruppen, die sich von mehrbasischen Mercaptocarbonsäuren und deren Partialestern ableiten, tragen können, dadurch gekennzeichnet, dass man Epoxide der Formel II



Mercaptocarbonsäureester finden in der Praxis vielfach Verwendung, beispielsweise als Flotationsmittel, als Silberschutzmittel, als Korrosionsinhibitoren und insbesondere als Ausgangsmaterialien für Kunststoffadditive.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung bisher nicht beschriebener, bevorzugt für den letztge-

b) einen gegebenenfalls mit C₁- bis C₉-Alkyl, Chlor oder Hydroxyl substituierten Phenylrest oder einen gegebenenfalls mit C₁- bis C₉-Alkyl, Chlor oder Hydroxyl substituierten Cycloalkylrest oder einen gegebenenfalls mit C₁- bis C₉-Alkyl, Chlor oder Hydroxyl substituierten Cycloalkylenrest mit 5 bis 12 C-Atomen,

c) einen geradkettigen oder verzweigten, gegebenenfalls durch Phenyl, C₁- bis C₉-Alkylphenyl, C₅- bis C₁₂-Cycloalkyl, C₅- bis C₁₂-Cycloalkylen substituierten Alkylrest mit 1 bis 100 C-Atomen

bedeuten, wobei die Reste R₁ bis R₄, ferner Äther-, Thioäther-, Carboxyl-, Carbonsäureester-, Epoxid- oder Mercaptocarbonsäureestersubstituenten der Formel

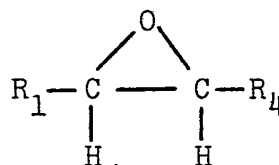
mit Mercaptocarbonsäuren der Formel III



in der R₅ die oben genannte Bedeutung hat, bei Temperaturen von 20 bis 200° C miteinander umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in Anwesenheit eines Lösungsmittels und/oder eines Katalysators arbeitet.

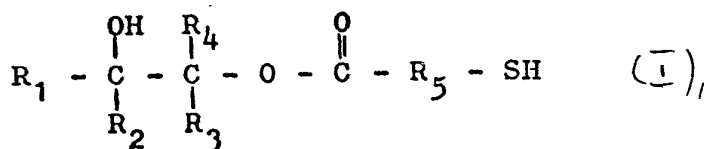
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Epoxide der Formel



mit Mercaptoessigsäure oder 3-Mercaptopropionsäure umgesetzt.

nannten Zweck geeigneter Mercaptocarbonsäureester, die sich dadurch auszeichnen, dass sie in der β-Stellung des alkoholischen Restes eine Hydroxylgruppe enthalten.

Die neuen Mercaptocarbonsäureester besitzen die Formel I



in der R₁, R₂, R₃ und R₄ für gleiche oder verschiedene Reste stehen, welche sein können

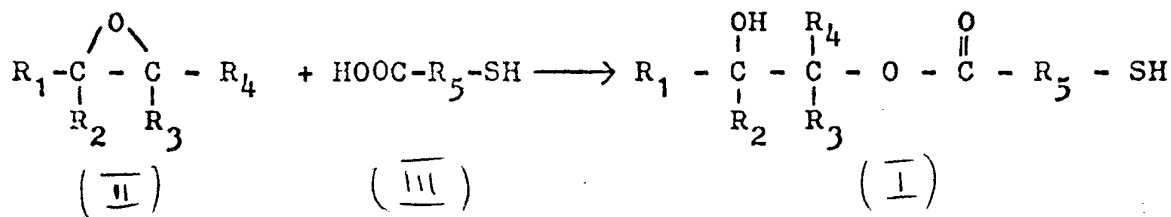
a) Wasserstoff, wobei nur der Fall, dass alle vier Reste Wasserstoff sind, ausgeschlossen sein soll,

b) ein Phenylrest oder ein Cycloalkyl- oder Cycloalkylenrest mit 5 bis 12 C-Atomen,

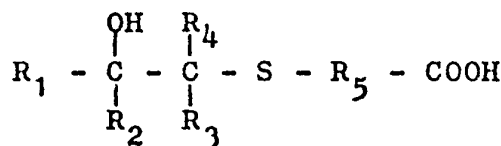
c) ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 100 C-Atomen, und wobei R₂ und R₃ gemeinsame Glieder einer gesättigten

oder ungesättigten Alkylenkette mit 3 bis 10 C-Atomen sein können und die Summe aller in den Resten R₁ bis R₄ enthaltenen Kohlenstoffatome mehr als 2, jedoch nicht mehr als 100 beträgt, und R₅ eine Arylengruppe oder eine gesättigte oder ungesättigte Alkylengruppe mit 1 bis 12 C-Atomen in der Alkylenkette bedeutet.

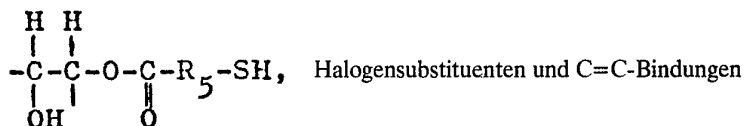
Die Herstellung der neuartigen Mercaptocarbonsäureester erfolgt durch Umsetzen von höheren Epoxiden mit Mercaptocarbonsäuren gemäss der Gleichung:



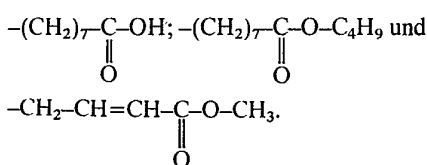
Dass die Reaktion in der angegebenen Richtung abläuft, war überraschend und nicht vorhersehbar, da bekanntlich SH-Gruppen sehr leicht mit Epoxiden unter β -Hydroxythioätherbildung reagieren, wie aus einer Abhandlung in J. Am. Chem. Soc. 82 (1960), Seite 2511, in der u. a. die Umsetzung von Mercaptoessigsäure und Mercaptopropionsäure mit Äthylenoxid diskutiert wird, hervorgeht. Es wäre demzufolge zu erwarten gewesen, dass Produkte der Konstitution



entstehen. Aus den analytischen Untersuchungen der erfindungsgemäss erhaltenen Verfahrensprodukte ergibt sich jedoch eindeutig, dass der Reaktionsablauf nach der angegebenen Gleichung zu formulieren ist, d. h. keine β -Hydroxythioäther, sondern in überwiegendem Masse Mercaptocarbonsäureester gebildet werden.



enthalten. Beispiele für derartige Reste R_1 , R_2 , R_3 und R_4 sind $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$; $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$; $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$;



R_2 und R_3 können schliesslich auch gemeinsame Glieder einer gesättigten oder ungesättigten, gegebenenfalls alkyl- oder arylsubstituierten Alkylenkette mit 3 bis 10 C-Atomen sein. Die erfindungsgemässen Verbindungen stellen in diesem Falle Ester dar, deren alkoholische Komponente beispielsweise ein β -Hydroxycyclopentyl-, β -Hydroxycyclohexyl- oder β -Hydroxycyclooctylrest ist.

Die Reste R_1 , R_2 , R_3 und R_4 können gleich oder verschieden sein, wie bereits erwähnt, können jedoch höchstens 3 die Bedeutung von Wasserstoff haben. Eine weitere Einschränkung besteht darin, dass die Summe aller in den Resten R_1 bis R_4 enthaltenen Kohlenstoffatome mehr als 2, jedoch nicht mehr als 100 beträgt.

Bevorzugte Mercaptocarbonsäureester sind solche, bei denen sich R_1 von geradkettigen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 6 bis 58, vorzugsweise 8 bis 40 und insbesondere 12 bis 36 C-Atomen ableitet und R_2 , R_3 und R_4 Wasserstoff ist.

R_5 hat die Bedeutung einer Arylengruppe, beispielsweise einer Phenyl- oder Naphthylengruppe, oder einer gesättigten oder ungesättigten Alkylengruppe mit 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 5 und insbesondere 1 oder 2 C-Atomen in der Alkylenkette. Die Alkylenkette kann Phenyl- oder Alkylsub-

stituenten mit 1 bis 16 C-Atomen enthalten; weiterhin können die Alkyl- oder Phenylsubstituenten der Alkylenkette Carboxyl- oder Carbonsäureestergruppen, die sich von mehrbasischen Mercaptocarbonsäuren und deren Partialestern ableiten, besitzen.

Für das erfindungsgemässe Verfahren geeignete Mercaptocarbonsäuren seien beispielsweise genannt: Mercaptoessigsäure, 2- und 3-Mercaptopropionsäure, 2-, 3- und 4-Mercapto-buttersäure, 2-Mercaptovaleriansäure, ω -Mercaptohexansäure, 3-Mercapto-4-äthylenhexansäure, 4-Mercapto-capronsäure, 3-Mercapto-2,3-dimethyl-buttersäure, 3-Mercapto-4-hydroxy-buttersäure, 2-Mercapto-3-methyl-buttersäure, 3-Mercapto-4,5-dimethylhexansäure, 2-Mercaptolaurinsäure, 2-Mercaptooleinsäure, 2-Mercaptostearinsäure, Thioäpfelsäure und deren Halbester, 2- und 3-Mercaptoglutarinsäure und deren Halbester, Thiocitronensäure und deren Partialester, Dithio-milchsäure, 2-Mercaptopimelinsäure und deren Halbester, 2-Mercaptosuberinsäure und deren Halbester, Thiosalicylsäure und 3-Mercapto-2-naphthoesäure. Bevorzugt sind Mercaptoessigsäure und 3-Mercaptopropionsäure.

Geeignete Epoxide sind z. B.: Epoxidierte Olefine, wie 2,3-Epoxy-pentan, insbesondere aber epoxidierte α -Olefine, beispielsweise 1,2-Epoxyhexan, -octan, -dodecan und länger-kettige Epoxide oder Epoxidgemische, beispielsweise solche aus C_{20} - bis C_{24} -, C_{20} - bis C_{28} -, C_{26} - bis C_{52} - oder C_{30} - α -Olefinschnitten, wie sie beispielsweise nach der Ziegler-Synthese erhältlich sind, ferner arylsubstituierte Epoxide wie Styroloxid, Tri- und Tetraphenyläthylenoxid, Glycidyl-äther von Alkoholen und Phenolen wie Octanol, Octadecanol, Phenol oder Nonylphenol, Glycidylthioäther von Mercaptanen wie Octanthiol, Dodecanthiol, Octadecanthiol oder Thiophenol, Glycidylester von Carbonsäuren wie Octansäure, Laurinsäure, Stearinsäure, Benzoesäure, p-Hydroxybenzoesäure oder

p-t-Butylbenzoesäure. Epoxidierte Fettsäuren und Fettsäureester wie 9,10-Epoxystearinsäure und -ester; epoxidierte natürlich vorkommende Öle wie epoxidiertes Rizinus- oder Sojabohnenöl, wobei bei diesen Ölen die pro Molekül enthaltenen Epoxidgruppen vollständig oder nur teilweise mit Mercaptocarbonsäuren umgesetzt werden können, 9,10-Epoxyoctadecanol, 2,3-Epoxy-2,6-dimethyl-octen-(7)-ol-(6). Epoxy-2,6-dimethyloctadien, 4,5-Epoxy-hexen-(2)-säuremethylester. Cyclische Epoxide wie Epoxycyclopentan-, -hexan-, -octan; Epoxycyclooctatrien, 1,2- und 2,3-Epoxytetralin, 3,4-Epoxytricyclo-(0,3,4,1)-decen (aus Dicyclopentadien herstellbar) oder Hexachlor-2,3-epoxy-norbornen. Besonders geeignete Epoxide sind wohlfeile, technische Produkte, wie Glycidyläther-, -ester und -thioäther, insbesondere epoxidierte Fettsäuren und Fettsäureester sowie epoxidierte α -Olefine. Selbstverständlich richtet sich die Wahl der Ausgangsepoxide und Mercaptocarbonsäuren in erster Linie nach dem vorgesehenen Verwendungszweck der Verfahrensprodukte.

Zur Herstellung der neuen Mercaptocarbonsäureester geht man so vor, dass man die Komponenten bei Temperaturen von 20 bis 200, vorzugsweise 50 bis 150 und insbesondere 80 bis 120° C unter Rühren miteinander reagieren lässt. Um eine quantitative Umsetzung zu erzielen, ist es im allgemeinen vorteilhaft, einen Überschuss an Mercaptocarbonsäure einzusetzen, jedoch kann auch ein Epoxidüberschuss verwendet werden.

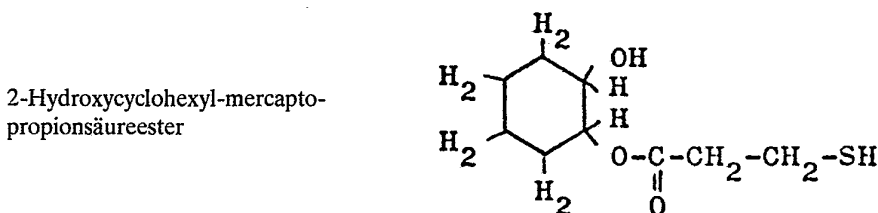
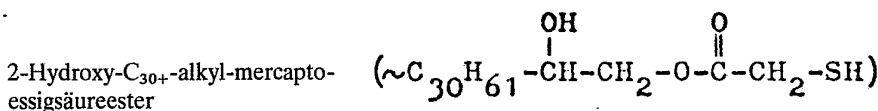
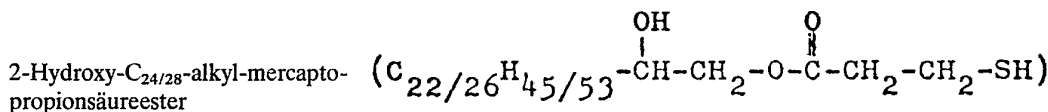
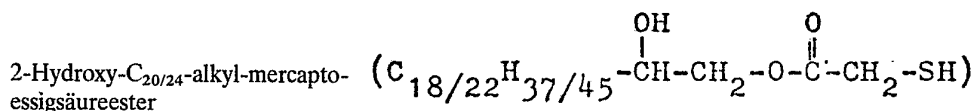
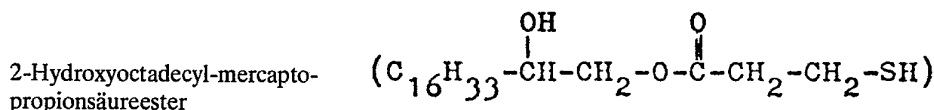
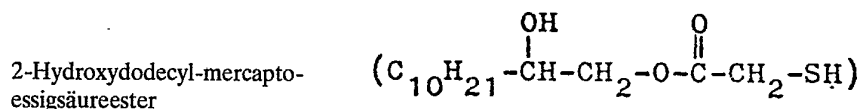
Die Reaktion kann in An- oder Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt werden; als Lösungsmittel kommen flüssige, chlorhaltige Kohlenwasserstoffe wie Chloroform,

Tetrachlorkohlenstoff oder Chlorbenzol, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol oder Xylol oder aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Heptan oder Benzin-Fractionen in Frage.

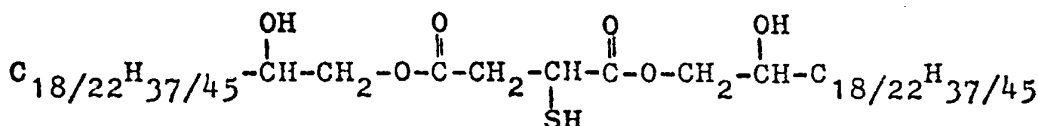
Bei der Umsetzung können ferner auch Katalysatoren zugegen sein. Als Katalysatoren geeignet sind Eisen-III-chlorid oder die Alkalisalze von Carbonsäuren wie Natriumacetat, Kaliumbenzoat oder Kaliumstearat sowie Ammoniumsalze von Carbonsäuren wie Ammoniumlaurat, Triäthylammoniumoctoat oder Tetraäthylammoniumstearat. Selbstverständlich können auch die entsprechenden Salze der eingesetzten Mercaptocarbonsäuren verwendet werden. Die Katalysatoren werden vorteilhaft in Mengen von 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Mercaptocarbonsäureester eingesetzt. Die Verwendung von Katalysatoren ist bei wenig reaktiven Epoxiden angezeigt, im allgemeinen kann jedoch die Umsetzung ohne Katalysatoren durchgeführt werden. Die Reaktionszeiten liegen im allgemeinen bei 1 bis 10 Stunden. Das Fortschreiten der Umsetzung wird durch Bestimmung der Epoxidzahl verfolgt.

Die erfindungsgemäss erhaltenen Mercaptocarbonsäureester stellen wertvolle Zwischenprodukte z. B. für die Synthese von Pflanzenschutzmitteln, Schmierstoffadditiven und Kunststoffadditiven dar.

Einige besonders typische Vertreter der neuen Mercaptocarbonsäureester seien im folgenden aufgezählt, die Erfindung soll hierdurch jedoch nicht auf die genannten Substanzen beschränkt werden.

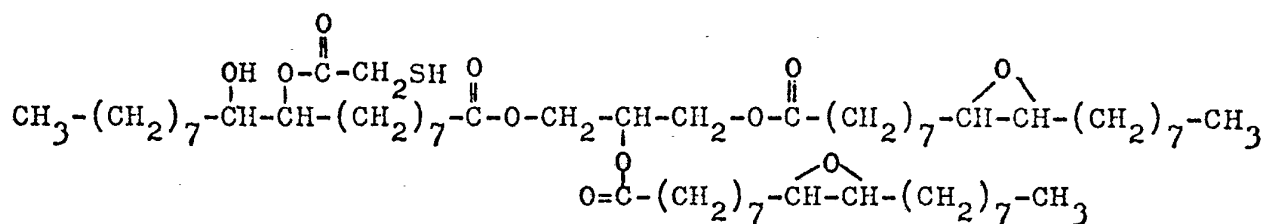


Bis-(2-hydroxy- C_{20-24} -alkyl)-mercaptopbernsteinsäureester



β -Hydroxyester, die durch Umsetzung der in epoxidiertem Sojabohnenöl enthaltenen Epoxygruppen mit Mercaptoessigsäure oder Mercaptopropionsäure erhältlich sind, wobei die

Epoxydgruppen vollständig oder partiell umgesetzt sein können, beispielsweise



oder Isomere davon.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Zur Charakterisierung der Produkte werden unter anderem die Säurezahl SZ [mg KOH/g; nach DGF M IV 2 (57)], die Verseifungszahl VZ [mg KOH/g; nach DGF M IV 2 (57)], der Fließ-/Tropfpunkt [nach DGF M III 3 (57)] und die Epoxidzahl EPZ herangezogen (DGF = Deutsche Gesellschaft für Fettforschung).

Beispiel 1

Ein mit Rührereinrichtung, Innenthermometer, Kühler und Tropftrichter ausgestatteter 1-Liter-Vierhalskolben wird nach dem Spülen mit Stickstoff mit 552 g (3 Mol) 1,2-Epoxydodecan beschickt. Der Kolbeninhalt wird in einem schwachen Stickstoffstrom auf 110° C erwärmt. Innerhalb von 2 Stunden tropft man bei dieser Temperatur 322 g (3,5 Mol) Mercaptoessigsäure zu (exotherme Reaktion) und führt die Umsetzung bei 110° C nach beendeter Zugabe innerhalb von 3 Stunden zu Ende. Der Kolbeninhalt wird anschliessend bei 50° C in einem beheizbaren 2-Liter-Waschrohr mehrere Male mit je 1 Liter Wasser so lange gewaschen, bis das Waschwasser einen pH-Wert von 6 bis 7 aufweist. Die obere organische Phase wird dann am Rotationsverdampfer bei 100° C und einem Vakuum von 10 bis 20 mm getrocknet, wobei ein bei 30° C flüssiges Produkt anfällt.

Ausbeute: 790 g 2-Hydroxydodecyl-mercaptoessigsäure-ester = 96% der Theorie.

Analysenwerte: SZ = 5,0; ber.: 0
VZ = 195; ber.: 204,5
S = 11,2%; ber.: 11,7%
EPZ = 0,03%; ber.: 0%
Molgewicht: 310
IR-Spektrum: SH-, Ester-, OH- und Kohlenwasserstoffabsorptionen

Beispiel 2

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 131,5 g (1,43 Mol) Mercaptoessigsäure vorgelegt und auf 120° C erwärmt. Innerhalb von 90 Minuten tropft man bei dieser Temperatur 434 g (1,3 Äquivalent) eines aus einem C_{20/24}- α -Olefinmisch hergestellten Epoxids der EPZ von 12,9% zu (exotherme Reaktion) und führt anschliessend die Umsetzung bei 120° C innerhalb von 5 Stunden zu Ende.

Der Kolbeninhalt wird mit 0,5 l Toluol verdünnt und in dem in Beispiel 1 beschriebenen Waschrohr mit Wasser bei 65° C neutralgewaschen. Nach den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen wird am Rotationsverdampfer bis 100° C und bis zu einem Vakuum von 10 bis 20 mm das Toluol abdestilliert, wobei eine leicht trübe Schmelze zurückbleibt.

Ausbeute: 530 g 2-Hydroxy-C_{20/24}-alkylmercaptoessigsäure-ester = 96% der Theorie in Form eines wachsartigen, weissen Produktes vom Fp/Tp (Fließ-/Tropfpunkt) 59/60° C.

Analysenwerte: EPZ = 0,05%; ber.: 0%
SZ = 6; ber.: 0
VZ = 129; ber.: 132

S = 7,3%; ber.: 7,5%
Molgewicht: 473
IR-Spektrum: ähnlich dem von Beispiel 1

Eine Probe des Esters wurde 3 Stunden mit 2n Natronlauge verseift. Nach dem Ansäuern wurde das resultierende, in Wasser nicht lösliche Produkt analytisch untersucht:

SZ = 9
VZ = 9
S = 0,8%; ber.: 0%

Aus diesem Versuch geht hervor, dass die Umsetzung des Epoxids mit Mercaptoessigsäure zum überwiegenden Teil zum Ester und nicht zum Thioäther geführt hat.

Beispiel 3

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 117,8 g (1,12 Mol) 3-Mercaptopropionsäure und 470 g (1,02 Äquivalent) eines 1,2-Epoxy-C_{24/28}-Alkans der EPZ von 9,55% auf 120° C erwärmt. Nach 5 Stunden bei 120° C wird der Kolbeninhalt wie in Beispiel 2 beschrieben aufgearbeitet. Ausbeute: 555 g 2-Hydroxy-C_{24/28}-alkyl-3-mercapto-
propionsäure-ester = 96% der Theorie in Form eines wachsartigen, nahezu weissen Produktes von Fp/Tp 79/79,5° C.

Analysenwerte: SZ = 9; ber.: 0
VZ = 95; ber.: 99
S = 5,3%; ber.: 5,6%
EPZ = 0,1%; ber.: 0%
Molgewicht: 569
IR-Spektrum: ähnlich dem von Beispiel 1

Ein in gleicher Weise, jedoch bei Anwesenheit von 600 ml Xylol als Lösungsmittel hergestelltes und nach Beispiel 1 aufgearbeitetes Produkt besass praktisch die gleichen Eigenschaften.

Beispiel 4

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 75,5 g (0,502 Mol) Thioäpfelsäure mit 480 g (1,04 Äquivalent) des in Beispiel 3 eingesetzten Epoxids innerhalb von 6 Stunden bei 140° C umgesetzt und wie in Beispiel 2 aufgearbeitet.

Ausbeute: 540 g Bis-(2-hydroxy-C_{24/28}-alkyl)-thioäpfelsäure-ester = 97% der Theorie in Form eines wachsartigen, nahezu weissen Produktes von Fp/Tp 71/72° C.

Analysenwerte: SZ = 10; ber.: 0
VZ = 103; ber.: 105
S = 3,2%; ber.: 2,9%
EPZ = 0,02%; ber.: 0%
Molgewicht: 1075

Beispiel 5

78 g (0,85 Mol) Mercaptoessigsäure werden mit 488 g (0,75 Äquivalent) eines 1,2-Epoxy-C₃₀-alkans der EPZ von

6,6°C in Gegenwart von 3 g Eisen-III-chlorid 5 Stunden auf 100° C erhitzt und anschliessend wie in Beispiel 2 beschrieben aufgearbeitet.

Ausbeute: 545 g 2-Hydroxy-~C₃₀-alkyl-mercaptoessigsäureester = 96,5% der Theorie eines wachsartigen, leicht grauen Produktes von Fp/Tp 87/88° C.

Analysenwerte: SZ = 3; ber.: 0
VZ = 72; ber.: 76
S = 4,2%; ber.: 4,3%
EPZ = 0,3%; ber.: 0%
Molgewicht: 683
IR-Spektrum: ähnlich dem von Beispiel 1

Beispiel 6

55,2 g (0,6 Mol) Mercaptoessigsäure werden mit 540 g (1,96 Äquivalent) epoxidiertem Sojabohnenöl der EPZ von 15,6% und einem Molekulargewicht von etwa 950 5 Stunden bei 120° C umgesetzt und aufgearbeitet.

Ausbeute: 580 g einer gelblichen, viskosen Flüssigkeit = 97,5% der Theorie.

Analysenwerte: SZ = 2; ber.: 0
VZ = 227; ber.: 220
S = 3,2%; ber.: 3,2%
EPZ = 9,1%; 9,8%
Molgewicht: 1150

Bei diesem Beispiel wurde nur ein Teil der Epoxidreste in die β-Hydroxyestergruppe überführt.

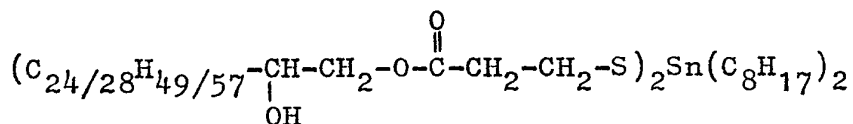
Beispiel 7

147 g (1,6 Mol) Mercaptoessigsäure werden mit 435 g (1,57 Äquivalent) des in Beispiel 6 genannten epoxidierten Sojabohnenöls 5 Stunden bei 120° C erwärmt und wie üblich aufgearbeitet.

Ausbeute: 550 g einer gelblichen, hochviskosen Flüssigkeit = 95% der Theorie.

Analysenwerte: SZ = 6; ber.: 0
VZ = 269; ber.: 286
S = 7,9%; ber.: 8,7%
EPZ = 0,1%; ber.: 0%
Molgewicht: 1370

Bei diesem Beispiel wurden die gesamten Epoxidreste des epoxidierten Sojabohnenöls in die β-Hydroxyestergruppe überführt.



vom Fliess-/Tropfpunkt 73/74° C.

100 Gewichtsteile eines Masse-Polyvinylchlorids vom K-Wert 67 wurden mit 20 Teilen Dioctylphthalat, 0,5 Teilen eines Gleitmittels auf Montanwachsbasis (Montansäureester des Äthylenglykols) und 1,0 Teilen der Organozinnverbindung innig vermischt.

Zur Bestimmung der dynamischen Wärmestabilität wurde die Mischung auf ein auf 175° C beheiztes Labor-Zweiwalz-

Beispiel 8

Ein wie in Beispiel 1 ausgestatteter 250-ml-Vierhalskolben wird mit 92 g (1 Mol) Mercaptoessigsäure beschickt und der Kolbeninhalt auf 115° C erwärmt; bei dieser Temperatur werden im Laufe einer Stunde 98 g (1 Mol) Cyclohexenoxid zutropft (exotherme Reaktion). Der Kolbeninhalt wird noch 5 Stunden auf 115° C erwärmt und anschliessend wie bei den vorhergehenden Beispielen mit Wasser gewaschen und aufgearbeitet.

Ausbeute: 145 g β-Hydroxycyclohexyl-mercaptoessigsäureester = 76,3% der Theorie in Form einer farblosen Flüssigkeit.

Analysenwerte: SZ = 9; ber.: 0
VZ = 280; ber.: 295
S = 16,4%; ber.: 16,8%
EPZ = 0,05%; ber.: 0%
Molgewicht: 205

Beispiel 9

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 101 g (1,1 Mol) Mercaptoessigsäure vorgelegt. Im Verlauf von 30 Minuten lässt man bei 120° C 150 g (1 Mol) 1,2-Epoxy-3-phenoxypropan zutropfen und rührt noch 1 Stunde bei 120° C nach.

Es werden 190 g (78,5% der Theorie) Mercaptoessigsäureester des 2-Hydroxy-3-phenoxypropanols in Form einer viskosen Flüssigkeit erhalten.

Analysenwerte: SZ = 15; ber.: 0
VZ = 217; ber.: 231
S = 12,7%; ber.: 13,2%
EPZ = 0,09%; ber.: 0%

Beispiel 10

Dieses Beispiel zeigt die Weiterverarbeitung eines erfindungsgemässen Mercaptocarbonsäureesters zu einem Kunststoffadditiv und dessen stabilisierende Wirkung in PVC.

In einem 250-ml-Glaskolben werden 36,1 g (0,1 Mol) Dioctylzinnoxid und 124,5 g (0,2 Äqu.) 2-Hydroxy-C_{24/28}-alkyl-3-mercaptopropionsäureester des Beispiels 3 bei 100° C aufgeschmolzen. Anschliessend wird ein Vakuum von 10 Torr angelegt und 3 Stunden bei 100° C gehalten, wobei das entstehende Reaktionswasser über eine auf -80° C gekühlte Kältefalle abgezogen wird. Es verbleiben 158,0 g (99,5% der Theorie) eines hellen, wachsartigen Organozinnmercaptides der Formel

werk aufgetragen und bei einer Tourenzahl von 20 UpM so lange verwalzt, bis das Walzfell eine schwarze Farbe angenommen hatte, was nach 80 Minuten der Fall war.

Zu Vergleichszwecken wurde in einem weiteren Versuch die gleiche Menge des handelsüblichen Zinnstabilisators Dioctylzinn-bis-thioglykolsäureisooctylester eingearbeitet. Trotz des doppelt so hohen Zinn-Gehaltes lag die erzielte dynamische Wärmestabilität auch nur bei 80 Minuten.