

(19)



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 07 D 321/00



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(11)

632 264

(21) Gesuchsnummer: 3439/78

(73) Inhaber:
Chemische Werke Hüls Aktiengesellschaft, Marl 1
(DE)

(22) Anmeldungsdatum: 30.03.1978

(30) Priorität(en): 01.04.1977 DE 2714564

(72) Erfinder:
Dr. Klaus Burzin, Marl (DE)
Dr. Jörn Rüter, Marl (DE)

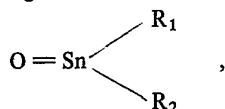
(24) Patent erteilt: 30.09.1982

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 30.09.1982

(74) Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

(54) Verfahren zur Herstellung von cyclischen Estern der Undecandisäure.

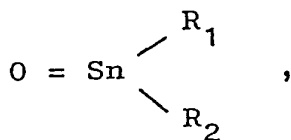
(57) Herstellung von cyclischen Estern der Undecandisäure mit aliphatischen Diolen, die 2 bis 12 C-Atome in der Kette besitzen und mit bis zu 2 Alkylresten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein können, durch Thermolyse der entsprechenden linearen Polyester bei vermindertem Druck in Gegenwart von Katalysatoren, indem man die linearen Polyester bei Temperaturen zwischen 200° und 300° C thermolysiert und als Katalysatoren Organozinnverbindungen der Formel



worin R₁ und R₂ Alkylreste mit 1 bis 18 C-Atomen oder Arylreste oder Aralkylreste mit 6 bis 36 C-Atomen bedeuten, zusammen mit 0,0-Dialkyl-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxi-benzyl)-phosphonat, dessen Alkylgruppen jeweils 2 bis 18 C-Atome enthalten, verwendet.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von cyclischen Estern der Undecandisäure mit aliphatischen Diolen, die 2 bis 12 C-Atome in der Kette besitzen und mit bis zu 2 Alkylresten mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein können, durch Thermolyse der entsprechenden linearen Polyester bei vermindertem Druck in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, dass man die linearen Polyester bei Temperaturen zwischen 200 und 300°C thermolysiert und als Katalysatoren Organozinnverbindungen der Formel



worin R₁ und R₂ Alkylreste mit 1 bis 18 C-Atomen oder Arylreste oder Aralkylreste mit 6 bis 36 C-Atomen bedeuten, zusammen mit O.O-Dialkyl-(3.5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-phosphonat, dessen Alkylgruppen jeweils 2 bis 18 C-Atome enthalten, verwendet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Organozinnverbindung und das O.O-Dialkyl-(3.5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-phosphonat in Mengen von jeweils 0,1 bis 5, insbesondere 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf eingesetzten Polyester, verwendet.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysatoren Dioctyl-, Dilauryl-, Distearyl- oder Diphenylzinnoxid und O.O-Octadecyl-(3.5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-phosphonat verwendet werden.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Thermolyse bei Temperaturen zwischen 250 und 280°C und bei einem Druck unterhalb 1 mbar vornimmt.

Die Herstellung eines cyclischen Diesters aus Undecandisäure und Ethylenglycol durch Depolymerisation des entsprechenden Polyesters in Abwesenheit eines Katalysators wurde bereits von Carothers und Hill [J. Amer. Chem. Soc. 55, 5 031 bis 5 039 (1933)] beschrieben. Cyclo(ethylenundecandioat) konnte dabei nur in Spuren erhalten werden; als überwiegendes Reaktionsprodukt entstand das cyclische Dimere.

Die Herstellung cyclischer Diester durch Thermolyse linearer Polyester in Gegenwart von anorganischen Salzen, wie Chloriden, Nitraten, Carbonaten und Oxiden des Magnesiums, Mangans, Eisens, Kobalts und Zinns als Katalysatoren wurde in der FR-PS 796 410 beschrieben. Die Herstellung cyclischer Diester der Undecandisäure wird nicht beschrieben. Versucht man, nach diesem Verfahren cyclische Diester der Undecandisäure herzustellen, so erreicht man nur Ausbeuten von weniger als 15%.

Bessere Ausbeuten liefern die Verfahren gemäss JA-OSS 4 826 790 und 4 920 503, bei welchen lineare Polyester aus aliphatischen Dicarbonsäuren und Diolen bei Temperaturen von 260 bis 280°C unter vermindertem Druck mit Bleinitrat bzw. Bleidioxid behandelt werden. Beispiele mit Undecandisäure werden in beiden Schriften nicht angegeben. Beide Verfahren haben den Nachteil, dass als Katalysatoren Bleiverbindungen verwendet werden müssen, deren Einsatz aufgrund der bekannten Giftigkeit von Bleiverbindungen zunehmend eingeschränkt ist. Weiterhin enthalten die nach diesen Verfahren hergestellten cyclischen Diester ganz erhebliche Bleimengen.

Da die cyclischen Diester jedoch hauptsächlich in der Kosmetikindustrie als Fixateure in Parfüms, Seifen oder Mundwässern Verwendung finden (vgl. DT-OS 2 440 526), verbietet sich der Einsatz derartiger Bleiverbindungen. Aber auch die Beseitigung des bleihaltigen Thermolyserückstandes ist aus Gründen des Umweltschutzes problematisch (bleihaltige Abluft bei der Verbrennung des Rückstandes sowie Vergiftung des Abwassers bzw. Grundwassers im Falle einer Deponierung der Rückstände).

Ein genereller Nachteil aller bisher beschriebenen Verfahren zur Herstellung von cyclischen Diestern durch katalytische Depolymerisation der entsprechenden Polyester liegt darin, dass bereits zu Beginn der Abspaltung des cyclischen Diesters ein schneller Viskositätsanstieg des Reaktionsansatzes bis zur Vernetzung eintritt, der, wie aus unseren Vergleichsbeispielen 10 bis 18 hervorgeht, bereits nach Abspaltung von ca. 10 bis 15% des cyclischen Diesters, bezogen auf den eingesetzten Polyester, ein Rühren des Reaktionsansatzes unmöglich macht. Aus diesem Grunde wird bei den bisher beschriebenen Verfahren auf eine Rührung des Thermolyseansatzes verzichtet. Dies ist aber nur dann möglich, wenn der Polyester im Labormassstab (50 bis 100 g pro Ansatz) thermolysiert wird. Zur Depolymerisation grösserer Mengen Polyester in grösseren Apparaturen ist aber zur Schaffung eines ausreichenden Wärmeübergangs ein Rühren des Reaktionsansatzes unumgänglich. Weiterhin bereitet die Entfernung des vernetzten Thermolyserückstandes in technischen Ansätzen grosse Schwierigkeiten. Es liegt somit auf der Hand, dass die genannten Verfahren zur Herstellung der cyclischen Diester in grösseren Mengen gänzlich ungeeignet sind.

In der japanischen Anmeldung Sho-48/111 299 wird daher ein Verfahren zur Herstellung von cyclischen Estern durch Depolymerisation linearer Polyester unter vermindertem Druck in Gegenwart von Dialkylblei- oder -zinnoxiden und unter Verwendung eines Schlepptmittels beschrieben. Das Schlepptmittel (Paraffinöl), das gleichzeitig einen Anstieg der Schmelzviskosität während der Thermolyse verhindern soll, wird bei der Depolymerisation zusammen mit dem cyclischen Diester azeotrop abdestilliert, der cyclische Diester aus dem Gemisch durch Extraktion isoliert und danach destillativ gereinigt.

Es ist einleuchtend, dass dieses Verfahren gegenüber der alleinigen Thermolyse mehrere zusätzliche Arbeitsgänge enthält und dass vor allen Dingen die Reinigung des cyclischen Esters aufgrund des ähnlich siedenden Schlepptmittels Schwierigkeiten bereitet bzw. einen grossen technischen Aufwand erfordert.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von cyclischen Diestern der Undecandisäure zu finden, das es gestattet, die Ester in grossen Ansätzen, in guten Ausbeuten und frei von toxischen Verbindungen oder grossen Mengen schwer entfernbarer Schlepptmittel herzustellen.

Diese Aufgabe wird durch das im Patentanspruch 1 beschriebene Verfahren gelöst.

Die Herstellung der als Ausgangsverbindung eingesetzten linearen Polyester der Undecandisäure kann nach den jedem Fachmann wohl bekannten Methoden, wie sie z.B. von Korshak und Vinogradova in «Polyesters», Seite 153 ff (Pergamon Press 1965) beschrieben sind, erfolgen. Teilweise sind entsprechende lineare Polyester auch im Handel erhältlich. Als Diolkomponente kommen hauptsächlich aliphatische Diole in Frage, die 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 4 Kohlenstoffatome in der Kette besitzen. Die Diole können zusätzlich mit bis zu 2 Alkylgruppen mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen substituiert sein.

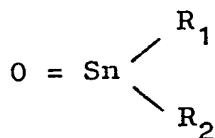
Besonders geeignete Diöle sind Ethylenglycol, Propandiol-(1.2), Propandiol-(1.3), Butandiol-(1.4), Hexandiol-(1.6), Dodecandiol-(1.12), 2.2-Dimethyl-propandiol-(1.3), 3.3-Dimethylpentandiol-(1.5), 2.2-Diethylpropandiol-(1.3) und 2-n-Butyl-2-ethylpropandiol-(1.3).

Um bei der Thermolyse nicht zu viele Nebenprodukte zu erhalten, sollte der lineare Polyester möglichst rein sein. Ausserdem hat es sich bewährt, Polyester einzusetzen, deren Säurezahl niedriger als etwa 10 mg KOH/g liegt, um Nebenreaktionen durch Carboxylendgruppen möglichst zu vermeiden. Der mittlere Polymerisationsgrad sollte zwischen 3 und 200, vorzugsweise zwischen 10 und 50 liegen, da Polyester dieses Polymerisationsgrades eine leicht handhabbare Schmelzviskosität aufweisen.

Die für die Thermolyse erforderliche Temperatur liegt zwischen 200 und 300°C. Unterhalb 200°C verläuft die Thermolyse zu langsam, oberhalb 300°C treten unerwünschte Crackreaktionen auf. Als besonders günstiger Bereich hat sich der Bereich zwischen 250 und 280°C erwiesen. In diesem Bereich erfolgt eine zügige Abspaltung der cyclischen Diester, ohne dass es bereits zu unerwünschten Crackreaktionen kommt.

Um das Reaktionsprodukt möglichst schnell aus der Reaktionszone zu entfernen und ihm damit die Möglichkeit zu nehmen, Nebenreaktionen einzugehen, wird die Thermolyse unter vermindertem Druck ausgeführt. Zweckmässigerweise wählt man den Druck so, dass er gleich oder niedriger als der Dampfdruck des Reaktionsproduktes bei der Reaktionstemperatur ist, damit das gebildete Reaktionsprodukt sofort aus der Reaktionsmischung abdestilliert. Besonders glatt läuft die Reaktion bei Drücken unter 1 mbar. Die Entfernung des Reaktionsproduktes aus der Reaktionszone kann auch durch Einleiten eines inerten Trägergasstromes (z.B. Stickstoff) unterstützt werden.

Als erfindungsgemässe, zusammen mit O.O-Di-alkyl-(3.5-di-tert.-butyl-4-hydroxi-benzyl)-phosphonat katalytisch wirksame Organozinnverbindungen werden Verbindungen der allgemeinen Formel



verwendet. Die Reste R₁ und R₂ bedeuten darin Alkylreste mit 1 bis 18 C-Atomen, z.B. den Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Isobutyl-, Pentyl-, Hexyl-, Octyl-, Nonyl-, Dodecyl-, Pentadecyl- oder Octadecylrest; ferner können R₁ und R₂ Aryl- oder Aralkylreste mit 6 bis 36 C-Atomen bedeuten, z.B. Phenyl-, Benzyl-, Naphthyl-, Toluy-Reste. Bevorzugt werden folgende Organozinnverbindungen eingesetzt: Dipropylzinnoxid, Dibutylzinnoxid, Dihexylzinnoxid, Dioctylzinnoxid, Didodecylzinnoxid, Dipentadecylzinnoxid, Dioctadecylzinnoxid, Diphenylzinnoxid und Dibenzylzinnoxid, insbesondere Dioctylzinnoxid, Didodecylzinnoxid, Dipentadecylzinnoxid, Dioctadecylzinnoxid, Diphenylzinnoxid und Dibenzylzinnoxid. Der besondere Vorteil dieser Dialkylzinnoxide besteht darin, dass sie aufgrund ihres geringen Dampfdruckes nicht oder nur in Spuren in das Thermolyseprodukt gelangen und deshalb nicht durch besondere zusätzliche Reinigungsmassnahmen aus ihm entfernt werden müssen.

Das zusammen mit der Organozinnverbindung einzusetzende O.O-Di-alkyl-(3.5-di-tert.-butyl-4-hydroxi-benzyl)-phosphonat enthält jeweils 2 bis 18 C-Atome in den Alkylgruppen. Besonders geeignet ist O.O-Di-octadecyl-(3.5-di-tert.-butyl-4-hydroxi-benzyl)-phosphonat. Derartige Verbindungen

sind leicht zugänglich und sind auch im Handel erhältlich.

Der Katalysator wird im allgemeinen vor der Thermolyse mit dem linearen Polyester gemischt, danach wird die Mischung in das Reaktionsgefäss übergeführt und unter Rühren bei vermindertem Druck thermolysiert. Es ist jedoch auch möglich, den linearen Polyester erst im Reaktionsgefäss mit dem Katalysator zu vermischen.

Die zugegebene Menge an Organozinnverbindung und an O.O-Di-alkyl-(3.5-di-tert.-butyl-4-hydroxi-benzyl)-phosphonat sollte jeweils etwa zwischen 0,1 und 5 Gew.-%, bezogen auf den eingesetzten Polyester, liegen. Unterhalb jeweils 0,1 Gew.-% wird die Wirkung immer geringer, oberhalb 5 Gew.-% steigt die Wirkung nicht mehr an. Die Zugabe von Mengen über 5 Gew.-% ist zwar ohne Nachteile möglich, bringt aber keinen Nutzen. Gute Ergebnisse erreicht man mit Zusätzen zwischen 1 und 3 Gew.-%.

Bei diskontinuierlicher Verfahrensweise wird die Thermolyse so lange fortgeführt, bis ein Rühren des Reaktionsansatzes nicht mehr möglich ist. Das Verfahren kann jedoch auch kontinuierlich, beispielsweise in einem Dünnschichtverdampfer oder Vakuumextruder, durchgeführt werden.

Die cyclischen Diester fallen bei dem erfindungsgemässen Verfahren als farblose bis schwach gelbgefärbte Substanzen an, die bei Bedarf noch einer Feinreinigung durch Vakuumdestillation oder Umkristallisation unterzogen werden können.

Die mit der Erfindung erzielbaren Vorteile liegen vor allem darin, dass man in hohen Ausbeuten ein Reaktionsprodukt herstellen kann, das frei ist von toxischen Rückständen und das nicht zusammen mit grossen Mengen von Schleppmitteln anfällt.

Beispiel 1

100 g eines Polyesters aus Undecandisäure und Ethylenglycol mit einem mittleren Polymerisationsgrad von 33 und einer Säurezahl von 5 mg KOH/g werden mit 3 g Dioctylzinnoxid und 3 g O.O-Di-octadecyl-(3.5-di-tert.-butyl-4-hydroxi-benzyl)-phosphonat in einem Destillationskolben einer üblichen Vakuumdestillationsapparatur innig vermischt. Die Mischung wird bei einem Vakuum von unter 1 mbar auf 270°C erhitzt, wobei unter Aufschäumen des Polyesters das Cyclo(ethylenundecandioat) überdestilliert. Die Thermolyse ist nach 4 bis 6 h beendet. Die Rohausbeute an 1.4-Dioxacyclo-pentadecan-5.15-dion beträgt 64%, bezogen auf eingesetzten Polyester. Zur Reinigung wird das Produkt aus Methanol umkristallisiert. Reinausbeute: 61%, Schmelzpunkt 38°C.

Beispiel 2

100 g eines Polyesters aus Undecandisäure und Propandiol-(1.3) mit einem Polymerisationsgrad von 29 und einer Säurezahl von 7 mg KOH/g werden in einem Destillationskolben einer üblichen Vakuumdestillationsapparatur mit 3 g Dioctylzinnoxid und 3 g O.O-Di-octadecyl-(3.5-di-tert.-butyl-4-hydroxi-benzyl)-phosphonat intensiv vermischt. Das Reaktionsgemisch wird bei einem Vakuum von 0,2 mbar und einer Temperatur von 270°C 4 h lang thermolysiert. Die Rohausbeute an 1.5-Dioxacyclo-hexadecan-6.16-dion beträgt 79%, bezogen auf eingesetzten Polyester. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus Methanol. Das Reinprodukt hat einen Schmelzpunkt von 46°C.

Beispiele 3 bis 6

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei Menge und Art der Organozinnkomponente des Katalysators variiert wurden. Die Beispiele sind in der Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1

Beispiel	Organozinnverbindung	Rohausbeute
3	1,5 g Dioctylzinnoxid	68%
4	3 g Diphenylzinnoxid	71%
5	3 g Dilaurylzinnoxid	65%
6	1,5 g Diphenylzinnoxid	67%

Beispiel 7

100 g eines Polyesters aus Undecandisäure und Butandiol-(1.4) mit einem Polymerisationsgrad von 33 und einer Säurezahl von 5 mg KOH/g werden in einem Destillierkolben einer üblichen Vakuumdestillationsapparatur mit 3 g Dioctylzinnoxid und 3 g O.O-Di-octadecyl-(3.5-di-tert.-butyl-4-hydroxi-benzyl)-phosphonat intensiv vermischt. Das Reaktionsgemisch wird bei einem Vakuum von 0,1 mbar und einer Temperatur von 270°C 5 h lang thermolysiert. Die Rohausbeute an 1.6-Dioxa-cyclo-heptadecan-6.17-dion beträgt 72%, bezogen auf eingesetzten Polyester. Die Reinigung erfolgt durch Destillation im Vakuum. Reinausbeute: 67%, Siedepunkt 0,01:146 bis 148°C.

Beispiel 8

100 g eines Polyesters aus Undecandisäure und 2.2-Dimethylpropandiol-(1.3) mit einem Polymerisationsgrad von 26 und einer Säurezahl von 7 mg KOH/g werden in einem Destillierkolben einer üblichen Vakuumdestillationsapparatur mit 3 g Dioctylzinnoxid und 3 g O.O-Di-octadecyl-(3.5-di-tert.-butyl-4-hydroxi-benzyl)-phosphonat intensiv vermischt. Das Reaktionsgemisch wird bei einem Vakuum von 0,15 mbar und einer Temperatur von 270°C 6 h lang thermolysiert. Die Rohausbeute an 1.5-Dioxa-3.3-dimethyl-cyclohexadecan-6.16-dion beträgt 61%, bezogen auf eingesetzten Polyester. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert. Das Reinprodukt besitzt einen Schmelzpunkt von 64°C.

Beispiele 9 bis 18 (Vergleichsbeispiele)

100 g eines Polyesters aus Undecandisäure und Propan-diol-(1.3) mit einem Polymerisationsgrad von 29 und einer Säurezahl von 7 mg KOH/g werden in einem Destillationskolben einer üblichen Vakuumdestillationsapparatur mit 3 g eines der in Tabelle 2 angegebenen, dem französischen Patent 796 410 entnommenen Katalysators vermischt und bei einem Vakuum von kleiner als 0,5 mbar bei 270°C 4 bis 5 h lang thermolysiert. Die erhaltenen Rohausbeuten an 1.5-Dioxa-cyclo-hexadecan-6.16-dion, bezogen auf eingesetzten Polyester, sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Beispiel	Katalysator	Rohausbeute
9	SnCl ₂ · 2 H ₂ O	14%
10	MnCl ₂ · 4 H ₂ O	8%
11	FeCl ₂ · 4 H ₂ O	9%
12	MgCl ₂ · 6 H ₂ O	3%
13	CoCl ₂ · 6 H ₂ O	10%
14	Co(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	8%
15	MnCO ₃	7%
16	MgO	2%
17	MgCO ₃	14%
18	Mg-Pulver	3%

Beispiel 19 (Vergleichsbeispiel)

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei 3 g PbO₂ als Katalysator eingesetzt wurden. Die Rohausbeute an 1.5-Dioxa-cyclo-hexadecan-6.16-dion beträgt 56%, bezogen auf eingesetzten Polyester. Das Rohprodukt enthält 380 mg/kg Blei.

Beispiel 20 (Vergleichsbeispiel)

Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei 3 g Pb(NO₃)₂ als Katalysator eingesetzt wurden. Die Rohausbeute an 1.5-Dioxa-cyclo-hexan-6.16-dion beträgt 68%, bezogen auf eingesetzten Polyester. Das Rohprodukt enthält 450 mg/kg Blei.