

(19)



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(51) Int. Cl.³: C 07 F
C 08 K

9/48
5/50

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



(11)

(12) **PATENTSCHRIFT** A5

633 297

(21) Gesuchsnummer: 11352/77

(73) Inhaber:
Sandoz AG, Basel

(22) Anmeldungsdatum: 16.09.1977

(24) Patent erteilt: 30.11.1982

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 30.11.1982

(72) Erfinder:
Dr. Kurt Hofer, Münchenstein
Dr. Rudolf Moesch, Stein AG
Dr. Günther Tscheulin, Frick

(54) Verfahren zur Herstellung von Fluorenphosponiten.

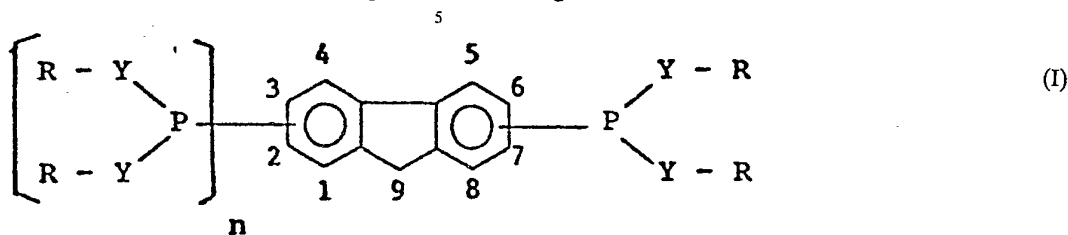
(57) Ein Verfahren zur Herstellung von Fluorenphosponiten wird beschrieben. Dabei setzt man ein Fluorenphosponiumdihalogenid mit einem Alkohol, einem Mercaptan, einem Phenol, einem Thiophenol oder einem Gemisch dieser Verbindungen um. Derart hergestellte Verbindungen eignen sich als Antioxydantien in polymeren organischen Materialien.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Fluorenphosphoniten, dadurch gekennzeichnet, dass man das entsprechende Fluorenphosphoniumdihalogenid mit einem Alkohol, einem Mercap-

tan, einem Phenol, einem Thiophenol oder einem Gemisch dieser Verbindungen umsetzt.

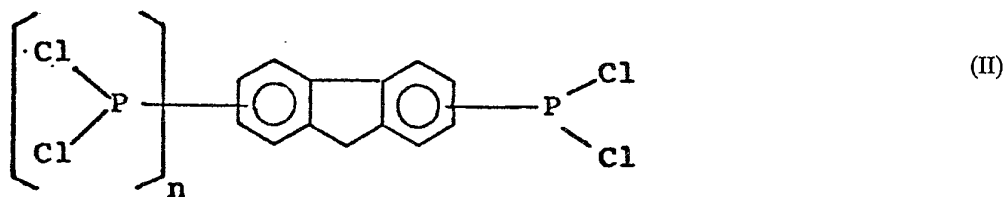
2. Verfahren nach Patentanspruch 1 zur Herstellung von Verbindungen der Formel



worin

R unabhängig voneinander Alkyl (C_1-C_{18}), Phenyl oder durch 1 bis 3 Alkyl(C_1-C_9)reste mit zusammen höchstens 12 C-Atomen und/oder ein Halogen substituiertes Phenyl,

15 Y unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel, und n Null oder 1 bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



worin n die obige Bedeutung hat, mit einer äquimolaren Menge der Verbindung der Formel

3. Die nach dem Verfahren gemäss den Patentansprüchen 1 und 2 hergestellten Verbindungen.

R Y H

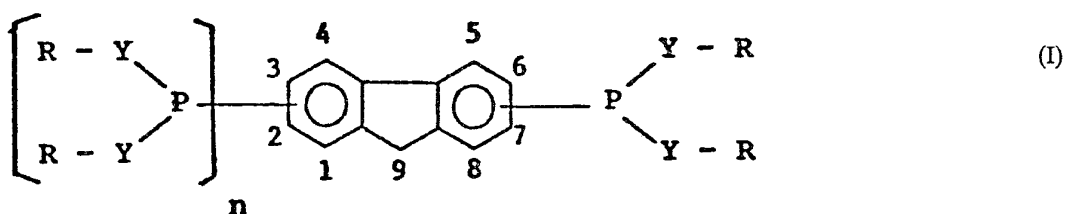
30 4. Verwendung der Verbindungen nach Patentanspruch 3 als Antioxydantien in polymeren organischen Materialien.

worin R und Y die obige Bedeutung haben, umsetzt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fluorenphosphoniten und deren Verwendung als Antioxydantien in polymeren organischen Materialien. Dieses Verfahren zur Herstellung von Fluorenphosphoniten ist dadurch gekennzeichnet, dass man das entsprechende Fluoren-

35 phosphoniumdihalogenid mit einem Alkohol, einem Mercap- tan, einem Phenol, einem Thiophenol oder einem Gemisch dieser Verbindungen umsetzt.

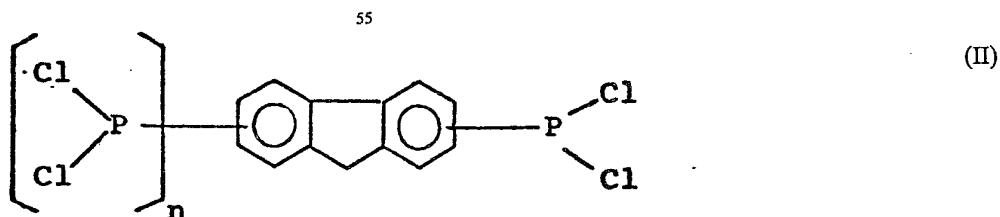
Im speziellen betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel



worin

R unabhängig voneinander Alkyl (C_1-C_{18}), Phenyl oder durch 1 bis 3 Alkyl(C_1-C_9)reste mit zusammen höchstens 12 C-Atomen und/oder ein Halogen substituiertes Phenyl,

50 Y unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel, und n Null oder 1 bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

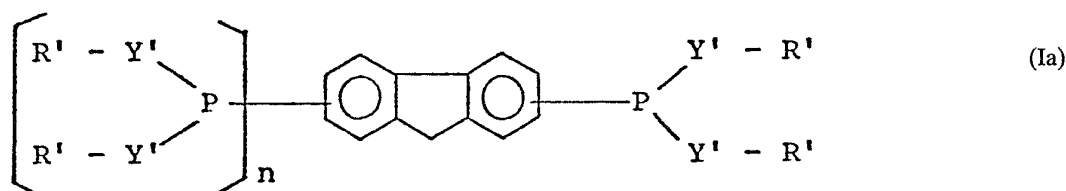


worin n die obige Bedeutung hat, mit einer äquimolaren Menge der Verbindung der Formel

65 worin R und Y die obige Bedeutung haben, umsetzt.

R Y H

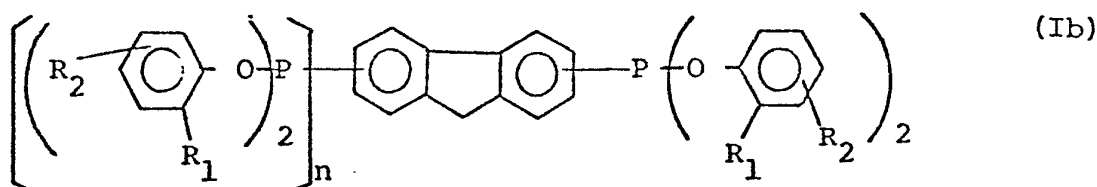
(III) Bevorzugt ist die Herstellung von Verbindungen der Formel



worin

n die obige Bedeutung hat,
Y' Sauerstoff oder Schwefel, und
R' Phenyl oder durch 1 oder 2 Alkyl(C₁-C₉)reste zusam-

men höchstens 12 C-Atomen substituiertes Phenyl bedeuten.
Bevorzugt ist im weiteren die Herstellung von Verbindungen der Formel



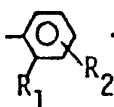
worin

n die obige Bedeutung hat,
R₁ Wasserstoff oder einen tertiären Alkylrest mit 4-8 C-Atomen,
R₂ einen Alkylrest mit 1-8 C-Atomen bedeuten und die Summe der C-Atome der Substituenten R₁ und R₂ höchstens 12 beträgt.

Die Erfindung betrifft auch die derart hergestellten Verbindungen der Formel (I).

In den obigen Formeln bedeuten R vorzugsweise gegebenenfalls substituiertes Phenyl, vorzugsweise R', und wenn

Y = Sauerstoff, vorzugsweise



Y bedeutet vorzugsweise Y', vorzugsweise Sauerstoff.

Bedeutet Y Sauerstoff, so bedeutet R₁ vorzugsweise Alkyl, welches am aromatisch gebundenen C-Atom vorzugsweise tertiär verzweigt ist, vorzugsweise tertiär Butyl. Bedeutet Y Schwefel, so ist R₁ vorzugsweise Wasserstoff.

R₂ befindet sich jeweils vorzugsweise in para-Stellung und bedeutet vorzugsweise Methyl oder tertiär Butyl, vorzugsweise tertiär Butyl.

n bedeutet vorzugsweise eins.

Halogen bedeutet Chlor oder Brom, vorzugsweise Chlor.

Das bzw. die Phosphoratome sind vorzugsweise in 2-Stellung, bzw. 7-Stellung gebunden.

Die Bedingungen für die Umsetzung der Verbindungen der Formeln (II) und (III) sind an sich aus analogen Reaktionen bekannt. Vorzugsweise setzt man in Gegenwart von zur Aufnahme von Halogenwasserstoff befähigten Verbindungen um, wie z.B. tertiäre Amine, CaO u.a.

Die Verbindungen der Formel (II) stellt man vorzugsweise durch Umsetzung von Fluoren mit PCl₃ in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren, vorzugsweise AlCl₃, her. Die Reaktionsbedingungen sind aus analogen Reaktionen bekannt.

Die erfindungsgemäss hergestellten Verbindungen werden vorzugsweise als Antioxydantien eingesetzt, vorzugsweise für polymere organische Materialien. Für diese Verwendung werden die erfindungsgemäss hergestellten Verbindungen vorzugsweise in gegen Oxydation empfindliche Substanzen eingearbeitet. Durch ihre stabilisierende Wirkung bewahren die so eingesetzten neuen Verbindungen diese Substanzen vor oxydativer Zerstörung. Sie wirken vor allem als sogenannte Verarbeitungstabilisatoren. Besonders zahlreich sind die Anwendungsmöglichkeiten im Kunststoffsektor. Die Verwendung kommt bei-

spielsweise für Polyolefine, insbesondere Polyäthylen und Polypropylen sowie Polystyrol, Polyester, Polymethylmethacrylate, Polyphenylenoxide, Polyurethane, Polyamide wie Nylon, Polypropylenoxid, Polyacrylnitril und entsprechende Copolymerisate in Frage.

Vorzugsweise verwendet man die erfindungsgemäss hergestellten Verbindungen zum Stabilisieren von Polypropylen, Polyäthylen, Polyester, Polyurethanen, Polyamid, Polyacrylnitril, ABS-Terpolymeren, Terpolymeren von Acrylester, Styrol und Acrylnitril, Copolymere von Styrol und Acrylnitril oder Styrol und Butadien, vorzugsweise für Polypropylen, Polyäthylen oder ABS, vorzugsweise Polypropylen oder Polyäthylen. Es können auch Naturstoffe stabilisiert werden, wie beispielsweise Kautschuk. Die Einverleibung der zu schützenden Materialien erfolgt nach an sich bekannten Methoden. Ein besonders wichtiges Anwendungsverfahren besteht in der innigen Vermischung des Substrates, beispielsweise von Polypropylen in Granulatform, mit den neuen Verbindungen, z.B. in einem Knetter und im sich anschliessenden Verformen z.B. durch Extrudieren.

Beim Extrudieren erhält man beispielsweise Folien, Schläuche oder Fäden. Kunststoffe müssen nicht unbedingt polymerisiert bzw. kondensiert sein bevor die Vermischung mit den neuen Verbindungen der Formel (I) erfolgt. Man kann auch Monomere oder Vorpolymerisate bzw. Vorkondensate mit den neuen Stabilisatoren vermischen und erst nachher den Kunststoff in die endgültige Form überführen durch Kondensieren oder Polymerisieren. Die Menge der einzubringenden Schutzmittel kann in weiten Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,01 und 5%, vorzugsweise zwischen 0,05 bis 1%, vorzugsweise 0,1 bis 0,4% bezogen auf die zu schützenden Materialien. Die stabilisierten organischen Materialien können nur Verbindungen der Formel (I) enthalten oder noch zusätzlich andere Hilfsmittel zur Verbesserung der Eigenschaften. Solche Hilfsmittel sind beispielsweise weitere Stabilisatoren oder Costabilisatoren gegen die Zerstörung durch Hitze und Sauerstoff oder UV-Licht. Beispiele solcher Costabilisatoren sind Di-stearylthiodipropionat Tetraakis(methylen-3-dodecylthiopropionat)methan, oder sterisch gehinderte phenolische Verbindungen wie z.B. 2,2'-Methylenbis-(4-methyl oder äthyl-6-tert.-butylphenol) oder 4,4'-methylenbis-(2,6-di-tert.-butylphenol).

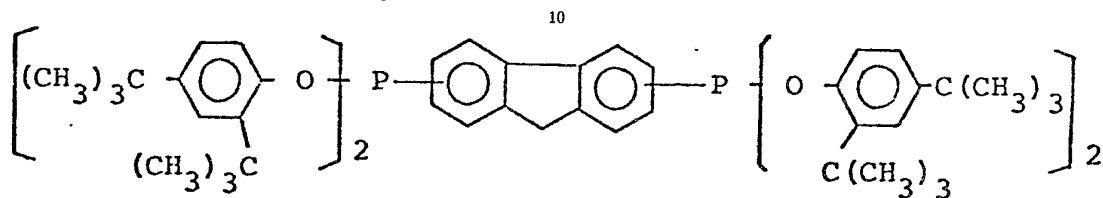
Das Gewichtsverhältnis der Verbindung der Formel (I) zu den Costabilisatoren ist beispielsweise 1:5 bis 5:1, vorzugsweise 1:3 bis 3:1 vorzugsweise ca. 3:1.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

Beispiel 1

Man erhitzt unter Ausschluss von Feuchtigkeit ein Gemisch, bestehend aus 12,5 Teilen Fluoren, 26,5 Teilen Aluminiumchlorid und 82,5 Teilen Phosphortrichlorid während 4 Stunden zum Rückfluss und destilliert anschliessend das überschüssige Phosphortrichlorid im Vakuum ab. Zum verbleibenden, harzartigen Rückstand gibt man 100 Teile Chlorbenzol und lässt 30,7 Teile Phosphoroxychlorid zutropfen. Man erhitzt noch während 10 Min. auf 85°, kühlt auf 0° ab, filtriert den ausgefallenen

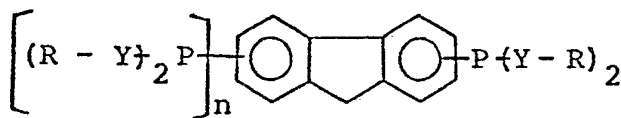
Niederschlag und wäscht gut mit Chlorbenzol nach. Zum Filtrat gibt man zuerst 31,6 Teile Pyridin, fügt danach in Portionen 58,8 Teile 2,4-Di-tert.-butylphenol zu und erhitzt während 7 Stunden auf 80°. Man kühlt nun auf 0°, filtriert das ausgefallene Salz ab und dampft die Chlorbenzollösung im Vakuum ein. Der verbleibende, in der Kälte erstarrende Rückstand wird mit Methanol verrührt, abfiltriert und getrocknet. Man erhält ein hellbeiges Pulver vom Smp. 142 bis 145°, der Formel

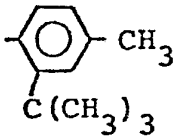
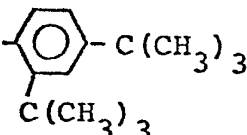
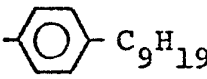
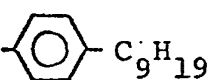


Analyse: P gef.: 5,6%, ber.: 5,9%.

In analoger Weise stellt man die Verbindungen der Tabelle 1 her:

Tabelle 1



Nr.	R	Y	n
1	$-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$	O	1
2	$-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	S	1
3		O	1
4		O	0
5		O	1
6		S	1

Anwendungsbeispiel

In grundstabilisiertes (0,1% Tetrakis- $[\beta$ -(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure)pentaerythritester und 0,1% Calciumstearat) Polypropylen werden auf einem Laborwalzwerk (Schwabenthau) bei 170° während 5 Min. die gemäss Beispiel 1 hergestellte Verbindung eingearbeitet. Bei dem erhaltenen Produkt wird gemäss ASTM-D-1238-70 der Schmelzindex bei 2,16 kP/230° gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Nr.	Polypropylen	Schmelzindex, 2,16 Kp/230°
1	nicht grundstabilisiert	>25
2	grundstabilisiert (gst.)	15,0
3	gst. + 0,2% der Verbindung aus Beispiel 1	3,5
4	Zum Vergleich: gst. + 0,2% der Verbindung	15

