DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 273 057 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) C 07 C 67/02
C 07 C 69/33
C 07 C 69/003

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 C / 316 803 1	(22)	15.06.88	(44)	01.11.89

(71) Nauchno-Issledovatelsky Institut Khimikatov, Dlya Polimernykh Materialov, Tambov, SU
(72) Glushkova, Ljudmila V.; Belova, Svetlana J.; Paramonov, Vladimir I.; Gorbunov, Boris N.; Rubinshtein, Boris I., SU
(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Pentaerythryl-tetrakis-[3-(3,5-ditert.butyl-4-oxyphenyl)propionat]

(55) Herstellungsverfahren, Pentaerythryl-tetrakis-[3-(3,5-ditert.butyl-4-oxyphenyl)propionat], Umveresterungsprozesse; Alkalikatalysator, hocheffektives untoxisches Antioxydationsmittel
(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Pentaerythryl-tetrakis-[3-(3,5-ditert.butyl-4-oxyphenyl}Propionat]. Der vorliegenden Erfindung wurde die Aufgabe zugrundegelegt, in einem Verfahren zur Herstellung von Pentaerythryl-tetrakis[3-(3,5-ditert.butyl-4-oxyphenyl)propionat] solch einen Alkalikatalysator auszuwählen, der gegen die Feuchtigkeitseinwirkung und folglich bei der Aufbewahrung beständig, bei der Anwendung gefahrlos ist sowie es gestattete, die Dauer des Umveresterungsprozesses zu kürzen. Verfahren zur Herstellung von Pentaerythryl-tetrakis-[3-(3,5-ditert.butyl-4-oxyphenyl)propionat] durch die Umveresterung des 3-(3,5-ditert.butyl-4-oxyphenyl)propionsäuremethylesters mit Pentaerythrit in Gegenwart eines Alkalikatalysators bei einer Temperatur von 115 bis 160 °C und einem Druck von 0,66 bis 13,3 kPa. Als Alkalikatalysator wird ein Gemisch aus Kaliumkarbonat, Natriumkarbonat und Phenol bei deren Masseverhältnis von 1:1 bis 2:2 bis 3 entsprechend, ausgenutzt, dabei wird der Katalysator in einer Menge von 6 bis 10% der Masse des Ausgangsesters verwendet. Das gewonnene Produkt ist ein hocheffektives untoxisches Antioxydationsmittel für Polymerstoffe.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Pentaerythryl-tetrakis-[3-(3,5-ditert.butyl-4-oxyphenyl)propionat] durch die Umveresterung des 3-(3,5-ditert.butyl-4-oxyphenyl)propionsäuremethylesters mit Pentaerythrit in Gegenwart eines Alkalikatalysators bei einer Temperatur von 115 bis 160°C und einem Druck von 0,66 bis 13,3kPa, **dadurch gekennzeichnet,** daß als Alkalikatalysator ein Gemisch aus Kaliumkarbonat, Natriumkarbonat und Phenol bei deren Masseverhältnis von 1:1 bis 2:2 bis 3 entsprechend ausgenutzt wird, dabei wird der angegebene Alkalikatalysator in einer Menge von 6 bis 10% der Masse der 3-(3,5-ditert.butyl-4-oxyphenyl)propionsäuremethylesters verwendet.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung kann auf dem Gebiet der organischen Synthese zur Herstellung von Pentaerythryl-tetrakis[3-(3,5-ditert.butyl-4-oxyphenyl)propionat] Verwendung finden, das ein hocheffektives untoxisches Antioxydationsmittel für Polyolefine, Polystyrol und andere Polymerstoffe ist, das die genannten Polymere nicht färbt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösung

Es ist ein Verfahren zur Herstellung von Pentaerythryltetrakis-[3-(3,5-ditert.butyl-4-oxyphenyl)propionat] durch die Umveresterung des 3-(3,5-ditert.butyl-4-oxyphenyl)propiosäuremethylesters mit Pentaerythrit in Gegenwart eines Alkalikatalysators — des Lithiumhydrides — bei einer Temperatur von 185 bis 190°C und dem atmosphärischen Druck innerhalb von 13 Stunden unter der kontinuierlichen Entfernung des sich bei der Reaktion bildenden Methanols durch einen Stickstoffstrom oder in Gegenwart des gleichen Katalysators unter Zugabe von Dimethylsulfoxyd bei einer Temperatur von 85 bis 90°C und einem Druck von 2 bis 2,66kPa bis zum Aufhören der Methanolausscheidung bekannt (US, A, 3644482).
Im angegebenen Verfahren wird als Alkalikatalysator Lithiumhydrid ausgenutzt, das im Vorlauf der Reaktion sowie durch die in Ausgangsreagentine und in der umgebenden Atmosphäre enthaltene Feuchtigkeit unter Wasserstoffausscheidung zersetzt wird, was die Explosions- und Feuergefahr des Prozesses vergrößert. Außerdem wird das bekannte Verfahren durch einen langwierigen Verlauf der Umveresterungsreaktion gekennzeichnet.
Es ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Pentaerythryl-tetrakis-[3-(3,5-ditert.butyl-4-oxyphenyl)propionat] durch die Umveresterung des 3-(3,5-ditert.butyl-4-oxyphenyl)propionsäuremethylesters mit Pentaerythrit in Gegenwart eines Alkalikatalysators, u.z. eines Alkalimetallalkoxydes, beispielsweise Natriummethylat, Lithiummethylat, Lithiumäthylat bei einer Temperatur von 80 bis 200°C und einem Druck, der wenigstens ebenso niedrig ist, wie der Dampfdruck des sich bei der Reaktionstemperatur bildenden Methanols ist, bekannt. So kann man beispielsweise den Umveresterungsprozeß unter Anwendung von Natriummethylat als Katalysator zuerst bei einer Temperatur von 150°C und beim atmosphärischen Druck unter Stickstoffzufuhr innerhalb von 3 Stunden und dann bei einer Temperatur von 150°C und einem Druck von 2,66kPa innerhalb von 17 Stunden verwirklichen. Die Ausbeute am Zielprodukt nach dem angegebenen Verfahren beträgt 71 bis 80% der Theorie (GB, C, 1081789).
Im gegebenen Verfahren verwendet man als Alkalikatalysator ein Alkalimetallalkoxyd, das gegen die Feuchtigkeit in Ausgangsreagentien und in der umgebenden Atmosphäre äußerst empfindlich ist, sich unter Feuchtigkeitseinwirkung zersetzt, was dessen Aufbewahrung und Anwendung erschwert. Außerdem wird dieses Verfahren durch einen langwierigen Verlauf der Umveresterungsreaktion gekennzeichnet.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der vorliegenden Erfindung besteht in der Entwicklung eines explosions- und feuerungefährdeten Verfahrens zur Herstellung vonPentaerythryl-tetrakis-[3-(3,5-ditert.butyl-4-oxyphenyl)propionat].
Das andere Ziel der vorliegenden Erfindung besteht in der Entwicklung solch eines Verfahrens zur Herstellung von Pentaerythryl-tetrakis-[3-(3,5-ditert.butyl-4-oxyphenyl)propionat], welches es ermöglichte, die Dauer des Umveresterungsprozesses zu kürzen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung wurde die Aufgabe zugrunde gelegt, in einem Verfahren zur Herstellung von Pentaerythryl-tetrakis-[3-(3,5-ditert.butyl-4-oxyphenyl)propionat] solch einen Alkalikatalysator auszuwählen, der gegen die Feuchtigkeitseinwirkung und folglich bei der Aufbewahrung beständig, bei der Anwendung gefahrlos ist, sowie es gestattete, die Dauer des Umveresterungsprozesses zu kürzen.
Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß ein Verfahren zur Herstellung von Pentaerythryl-tetrakis-[3-(3,5-ditert.butyl-4-oxyphenyl)propionat] durch die Umveresterung des 3-(3,5-ditert-butyl-4-oxyphenyl)propionsäuremethylesters mit Pentaerythrit in Gegenwart eines Alkalikatalysators bei einer Temperatur von 115 bis 160°C und einem Druck von 0,66 bis 13,3kPa vorgeschlagen wird, bei dem erfindungsgemäß als Alkalikatalysator ein Gemisch aus Kaliumkarbonat, Natriumkarbonat und Phenol bei deren Masseverhältnis von 1:1 bis 2:2 bis 3 entsprechend, ausgenutzt wird, wobei der genannte Alkalikatalysator in einer Menge von 6 bis 10% der Masse des 3-(3,5-ditert.butyl-4-oxyphenyl)propionsäuremethylesters verwendet wird.

Der im erfindungsgemäßen Verfahren auszunutzende Alkalikatalysator zersetzt sich unter Einwirkung der in den Ausgangsreagentien und in der umgebenden Atmosphäre enthaltenden Feuchtigkeit nicht und ist folglich bei einer längeren Aufbewahrung beständig, bei der Anwendung gefahrlos (das heißt explosions- und feuerungefährdet). Außerdem gestattet dieser Katalysator es, den Prozeß der Umveresterung zu intensivieren, indem er bis auf 9 Stunden gekürzt wird. Die technologische und apparative Gestaltung des Verfahrens ist einfach, es sichert die Herstellung des Zielproduktes von einer hohen Qualität mit einer Ausbeute von 83% der Theorie, bezogen auf den Ausgangsmethylester.
Wie oben gesagt wurde, die Umveresterung bei einer Temperatur von 115 bis 160°C verwirklicht. Es ist nicht zweckmäßig, den genannten Prozeß bei einer Temperatur von unter 115°C durchzuführen, weil in diesem Fall die Umveresterung mit einer geringen Geschwindigkeit vor sich geht. Es wird nicht empfohlen, den genannten Prozeß bei einer Temperatur von über 160°C durchzuführen, weil in diesem Fall eine intensive Verharzung der Produkte beginnt sowie der Energieaufwand steigert.
Der Umveresterungsprozeß wird unter einem erniedrigten Druck von 0,66 bis 13,3kPa durchgeführt. Es wird nicht empfohlen, den Prozeß bei einem Druck von unter 0,66kPa zu verwirklichen, weil sich in diesem Fall bei der Reaktionstemperatur die Verluste am Ausgangs-3-(3,5-ditert.butyl-4-oxyphenyl)propionsäuremethylester infolge dessen Austrages ansteigen. Es ist nicht zweckmäßig, den Prozeß bei einem Druck von über 13,3kPa zu verwirklichen, weil in diesem Fall die Geschwindigkeit der Entfernung des sich bildenen Methanols aus der Reaktionszone stark sinkt und folglich sich die Dauer des Umveresterungsprozesses verlängert.
Im erfindungsgemäßen Verfahren wird als Alkalikatalysator ein Gemisch aus Kaliumkarbonat, Natriumkarbonat und Phenol bei deren Masseverhältnis von 1:1 bis 2:2 bis 3 entsprechend, verwendet. Es empfiehlt sich nicht, einen Alkalikatalysator auszunutzen, in welchem die genannten Komponenten ein Masseverhältnis von unter 1:1:2 entsprechend haben, weil in diesem Fall kein positiver Effekt ereicht wird. Eine Erhöhung des Masseverhältnisses der Komponenten im Katalysator von über 1:2:3 entsprechend, führt zur Herabsetzung der Aktivität des Katalysators.
Der angegebene Alkalikatalysator wird in einer Menge von 6 bis 10% der Masse des 3-(3,5-ditert.butyl-4-oxyphenyl)propionsäuremethylesters verwendet. Es ist nicht zweckmäßig, den Katalysator in einer Menge von unter 6% der Masse des Ausgangsesters zu verwenden, weil sich in diesem Fall die Effektivität der Katalysatorwirkung vermindert. Die Verwendung des Katalysators in einer Menge von über 10% der Masse des Ausgangsesters ergibt keinen positiven Effekt und führt zur Erhöhung des Verbrauchs am Katalysator.
Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Pentaerythryltetrakis-[3-(3,5-ditert.butyl-4-oxyphenyl)propionat] wird folgenderweise verwirklicht.
In einen mit einem Rührwerk, einem Thermometer und einem System zur Erzeugung eines erniedrigten Drucks versehenen Reaktor werden 3-(3,5-ditert.butyl-4-oxyphenyl)propionsäuremethylester, Pentaerythrit und ein Alkalikatalysator aufgegeben, der in einer Menge von 6 bis 10% der Masse des Ausgangsesters genommen wird. Der genannte Katalysator stellt ein Gemisch aus Kaliumkarbonat, Natriumkarbonat und Phenol bei deren Masseverhältnis von 1:1 bis 2:2 bis 3 entsprechend dar. Im Reaktor wird ein erniedrigter Druck von 13,3kPa erzeugt, das Ausgangsgemisch wird auf eine Temperatur von 115°C unter Rühren erwärmt und der Umveresterungsprozeß wird vorzugsweise innerhalb von 9 Stunden bei einer allmählichen Temperatursteigerung bis auf 160°C und einer Drucksenkung bis auf 0,66kPa durchgeführt. Nach der Beendigung des Umveresterungsprozesses wird das Zielprodukt aus der Reaktionsmasse nach bekannten Verfahren isoliert. Beispielsweise wird die Reaktionsmasse auf eine Temperatur von 100°C abgekühlt, in Benzin gelöst, vom Katalysator abfiltriert und das Zielprodukt wird aus der Benzinlösung bei einer Temperatur von 15 bis 20°C kristallisiert. Der ausgeschiedene kristalline Niederschlag des Zielproduktes wird abfiltriert, wiederholt aus Benzin kristallisiert, abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute am Zielprodukt beträgt 78 bis 83% der Theorie, bezogen auf den Ausgangsmethylester.
Nach dem beschriebenen Verfahren wird das Zielprodukt von einer hohen Qualität mit einem Schmelzpunkt von 121 bis 123°C gewonnen.
Zum besseren Verständnis der vorliegenden Erfindung werden folgende konkrete Durchführungsbeispiele angeführt.

Durchführungsbeispiele der Erfindung

Beispiel 1
In einen mit einem Rührwerk, einem Thermometer und einem System zur Erzeugung eines erniedrigten Drucks versehenen Reaktor werden 46,8g (0,16gMol) 3-(3,5-ditert.butyl-4-oxyphenyl)propionsäuremethylester, 5,45g (0,04gMol) Pentaerythrit und 2,81g (6% von der Masse des Ausgangsesters) Alkalikatalysator aufgegeben, der aus Kaliumkarbonat, Natriumkarbonat und Phenol bei deren Masseverhältnis von 1:2:3 entsprechend besteht. Im Reaktor wird ein erniedrigter Druck von 13,3kPa erzeugt, das Ausgangsgemisch wird auf eine Temperatur von 115°C unter Rühren erwärmt und die Umveresterung wird innerhalb von 9 Stunden unter einer allmählichen Temperatursteigerung bis auf 160°C und einer Drucksenkung bis auf 0,66kPa durchgeführt. Nach der Beendigung des Umveresterungsprozeß wird die Reaktionsmasse zur Isolierung des Zielproduktes bis auf 100°C abgekühlt, in 55cm³ Benzin gelöst, vom Katalysator abfiltriert und das Zielprodukt wird aus der Benzinlösung bei einer Temperatur von 18°C kristallisiert. Der ausgeschiedene kristalline Niederschlag des Zielproduktes wird abfiltriert, aus Benzin wiederholt kristallisiert, abfiltriert und getrocknet.
Es werden 36,6g (78% der Theorie, bezogen auf den Ausgangsester) Zielprodukt in Form von weißen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 122 bis 123°C gewonnen.

Beispiel 2
Die Herstellung von Pentaerythryl-tetrakis-[3-(3,5-ditert.butyl-4-oxyphenyl)propionat] und dessen Isolierung aus der Reaktionsmasse werden ähnlich wie im Beispiel 1 verwirklicht. Dabei wird der Alkalikatalysator in einer Menge von 4,68g (10% von der Masse des Ausgangsesters) verwendet. Der Alkalikatalysator stellt ein Gemisch aus Kaliumkarbonat, Natriumkarbonat und Phenol bei deren Masseverhältnis von 1:1:2 entsprechend dar.
Es werden 39,1g (83,5% der Theorie) Zielprodukt in Form von weißen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 121 bis 122°C gewonnen.

Beispiel 3

Die Herstellung von Pentaerythryl-tetrakis-[3-(3,5-ditert.butyl-4-oxyphenyl)propionat] und dessen Isolierung aus der Reaktionsmasse werden ähnlich wie im Beispiel 1 verwirklicht. Dabei wird der Alkalikatalysator in einer Menge von 3,74g (8% von der Masse des Ausgangsesters) verwendet. Der Alkalikatalysator stellt ein Gemisch aus Kaliumkarbonat, Natriumkarbonat und Phenol bei deren Masseverhältnis von 1:1,5:2,5 ensprechend der.

Es werden 38,8g (83% der Theorie) Zielprodukt in Form von weißen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 121 bis 122°C gewonnen.

Der im erfindungsgemäßen Verfahren zu verwendende Alkalikatalysator zeichnet sich somit durch die Beständigkeit gegen die Feuchtigkeitseinwirkung, die Stabilität bei einer längeren Aufbewahrung, die Explosions- und Feuergefahrlosigkeit aus. Die Ausnutzung des gegebenen Katalysators gestattet es, dem Umveresterungsprozeß zu intensivieren, indem dieser bis auf 9 Stunden gekürzt wird.