

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) 207 722

Int.Cl.³ 3(51) C 07 F 7/22
C 08 K 5/57

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 F/ 2398 270

(22) 13.05.82

(44) 14.03.84

(71) siehe (72)

(72) KLIMSCH, PETER, DIPL.-CHEM., verstorben; FREUND, KLAUS, DR. DIPL.-CHEM.;

HOFFMANN, BERND, DIPL.-CHEM.; HOPP, ALFRED, DIPL.-CHEM., DD;

HORN, VOLKER, DR. DIPL.-CHEM.; HUPFER, IRMGARD, DIPL.-CHEM.; SCHIMMEL, PETER, DIPL.-ING., DD;

(73) KLIMSCH, WALTRAUD; KLIMSCH, CHRISTIANE; KLIMSCH, BEATE; KLIMSCH, MATTHIAS F. M.; FREUND, KLAUS, DR. DIPL.-CHEM.; HOFFMANN, BERND, DIPL.-CHEM.; HOPP, ALFRED, DIPL.-CHEM.; HORN, VOLKER, DR. DIPL.-CHEM.; HUPFER, IRMGARD, DIPL.-CHEM.; SCHIMMEL, PETER, DIPL.-ING., DD

(74) GUENTER FALK, VEB CHEMIEWERK GREIZ-DOELAU, 6601 GREIZ-DOELAU, LIEBIGSTR. 7

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON STABILISATOREN AUF ESTERZINNBASIS

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von lagerstabilen Stabilisatoren auf der Basis von Esterzinnverbindungen, die als Thermo- und Lichtstabilisatoren von hoher Wirksamkeit bei der Verarbeitung und beim Einsatz von VC-Homo- und Copolymerisaten Verwendung finden. Ziel- und Aufgabenstellung der Erfindung bestehen darin, durch eine Veränderung der Mengenverhältnisse der Reaktionskomponenten und der technologischen Bedingungen die dem Stand der Technik anhaftenden Mängel, die sich in der Verwendung von Lösungsmitteln, zeit- und apparateaufwendigen Reinigungs- und Trennoperationen und einem nur unbefriedigenden Umsatz verbunden mit einer schlechten Raum-Zeit-Ausbeute darstellen, zu beseitigen bzw. weitestgehend abzustellen. Erfindungsgemäß werden hochwirksame Stabilisatoren auf Basis Esterzinnverbindungen technologisch einfach und in einer hohen Ausbeute erhalten, wenn in einem technologischen Einstufenverfahren metallisches Zinn und/oder Zinnchlorid mit einem aktivierten Olefin, Chlorwasserstoff und überstöchiometrischen Mengen eines Mercaptocarbonsäureesters, bezogen auf das eingesetzte Zinn, in Abwesenheit von indifferenten organischen Lösungsmitteln zur Reaktion gebracht werden.

239827 0

Erfindungsanmeldung

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Stabilisatoren auf Esterzinnbasis

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Stabilisatoren auf Basis von Esterzinnverbindungen unter Verwendung von metallischem Zinn und/oder Zinnchloriden, einem aktivierten Olefin, Chlorwasserstoff und einem Mercaptocarbonsäureester.

Die Stabilisatoren auf Esterzinnbasis finden als Thermo- und Lichtstabilisatoren von hoher Wirksamkeit bei der Verarbeitung und beim Einsatz von VC-Homo- und -Copolymeren Verwendung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösung

Verfahren zur Herstellung von Stabilisatoren auf Esterzinnbasis gewinnen innerhalb der Organozinnstabilisatorenpalette immer mehr an Bedeutung und finden daher in jüngster Zeit zunehmend Beachtung in der einschlägigen Literatur. In diesem Zusammenhang konzentrieren sich die Beschreibungen vornehmlich auf die Herstellung von Esterzinnhalogeniden, deren Weiterverarbeitung zu Stabilisatoren durch Umsetzung mit Mercaptoverbindungen oder organischen Säuren erfolgt. In der DOS 2 607 178 wird ein derartiges Verfahren beschrieben, welches ausgehend von metallischem Zinn, Halogenwasserstoff und einem aktivierten Olefin als Zwischenprodukt Esterzinnchloride herstellt und diese dann in Fortführung des Verfahrens mit Alkylthiocarbonsäureestern, Alkylthiolen,

Monocarbonsäuren oder Partialester von Polycarbonsäuren zu Esterzinnstabilisatoren umgesetzt.

Mit Hilfe dieses Verfahrens ist es zwar möglich, Esterzinnstabilisatoren zu erhalten, jedoch ergaben sich dabei einige gravierende Mängel:

- Sowohl bei der Herstellung der als Zwischenprodukte gewonnenen Esterzinnychloride als auch bei deren Weiterverarbeitung zu fertigen Stabilisatoren werden z.T. unterschiedliche Lösungsmittel verwendet, die bekanntermaßen Probleme beim Einsatz mit sich bringen.
- Die zur Weiterverarbeitung zu fertigen Stabilisatoren benötigten Esterzinnychloride werden mittels aufwendiger Reinigungs- und Trennoperationen isoliert, um im nachfolgenden Verfahrensschritt in bekannter Weise umgesetzt zu werden.
- Aufgrund der beschriebenen Reaktionsführung erfolgt ein nur unbefriedigender Umsatz des eingesetzten Zinns zu Esterzinnychloriden, so daß die durch Mitverwendung von Lösungsmitteln ohnehin ungünstige Raum-Zeit-Ausbeute zusätzlich beeinträchtigt wird.

Ziel der Erfindung

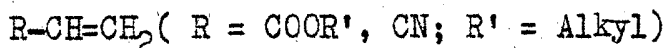
Die Zielstellung der Erfindung besteht darin, die dem Stand der Technik anhaftenden Mängel, welche sich insbesondere als eine in Gegenwart von Lösungsmitteln aufwendige Technologie darstellen, zu beseitigen bzw. weitestgehend abzustellen.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, Stabilisatoren auf Esterzinnbasis in hoher Ausbeute herzustellen.

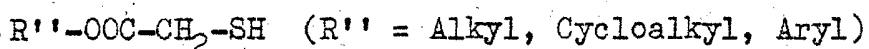
Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Stabilisatoren auf Esterzinnbasis zu entwickeln, bei welchem durch Veränderung der Mengenverhältnisse der Reaktionskomponenten sowie der technologischen Bedingungen vorgenannten Zielstellungen entsprochen wird.

Es wurde gefunden, daß Stabilisatoren auf Esterzinnbasis technologisch einfach und in hoher Ausbeute herstellbar sind, wenn metallisches Zinn und/oder Zinnchlorid, ein aktiviertes Olefin der allgemeinen Formel



und Chlorwasserstoff in Abwesenheit von indifferenten organischen Lösungsmitteln in einem technologischen Einstufenverfahren mit, bezogen auf das eingesetzte Zinn, überstöchiometrischen Mengen einer Mercaptoverbindung der allgemeinen Formel



in Gegenwart von basischen Verbindungen umgesetzt werden. Hinsichtlich der verwendeten überstöchiometrischen Mengen der Mercaptoverbindung hat es sich gezeigt, daß bei Einsatz von 0,1 bis 1 Mol die besten Ergebnisse erzielt werden, wobei allerdings auch bei Einsatz bis zu 2 Molen noch zufriedenstellende Resultate erreicht werden.

Eine besonders vorteilhafte Verfahrensführung besteht darin, das aktivierte Olefin gemeinsam mit dem Chlorwasserstoff zum Einsatz zu bringen. In Verbindung damit kann das Olefin sowohl vor als auch während und nach der Reaktion chemisch, beispielsweise durch verseifende Veresterung, modifiziert werden.

Die nach diesem Verfahren hergestellten Stabilisatoren auf Esterzinnbasis stellen niedrigviskose, lagerstabile Produkte dar, die sich durch eine besonders gute Verträglichkeit mit dem Polymeren auszeichnen. Trotz des im Vergleich mit herkömmlichen Esterzinnstabilisatoren geringeren Zinngehaltes tritt keine Gebrauchswertminderung ein.

Ausführungsbeispiele

1. In einem Reaktionsgefäß, ausgerüstet mit Rührer, Thermometer, Tropftrichtern und einem Destillationsaufsatz, werden 118,7 g metallisches Zinn vorgelegt und bei einer Temperatur von 40 °C innerhalb von 5 Stunden 53,1 g Acrylnitril und 460 g konzentrierte Salzsäure unter Rühren gleichzeitig zudosiert.

Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden bei 40 °C gerührt,

bis das metallische Zinn vollständig umgesetzt ist. Anschließend werden dem Reaktionsgemisch 222,3 g Butanol (1) zugefügt und innerhalb von 3 Stunden das vorhandene Wasser azeotrop entfernt.

Nach Abkühlung auf 50 °C werden in das Reaktionsgefäß 510 g Thioglykolsäure-2-ethylhexylester eingetragen und anschließend unter intensivem Rühren 210 g Natriumbicarbonat portionsweise zugegeben.

Danach läßt man noch 1 Stunde reagieren, entfernt mittels Vakuumdestillation das Reaktionswasser und durch Filtration die gebildeten Salze.

Es wird ein hellgelbes, niedrigviskoses und klares Produkt erhalten, dessen Kenndaten in der nachstehenden Tabelle angegeben sind.

2. In ein Reaktionsgefäß, ausgerüstet nach Beispiel 1, werden 89,0 g metallisches Zinn und 47,4 g Zinn-II-chlorid vorgelegt und bei 50 °C innerhalb von 7 Stunden 243,4 g Acrylsäurebutylester und 190 g konzentrierte Salzsäure gleichzeitig zudosiert.

Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden sind das metallische Zinn und das Zinn-II-chlorid vollständig umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend auf 20 °C abgekühlt, und danach werden 415,2 g Thioglykolsäurecyclohexylester hinzugefügt und innerhalb einer Stunde 1000 g 10 %ige Natronlauge zudosiert.

Im Anschluß daran läßt man das Reaktionsgemisch bei 35 °C noch eine Stunde reagieren, trennt die wäßrige Salzlösung von der organischen Phase ab, entfernt aus der organischen Phase das Restwasser mittels Vakuumdestillation und filtriert diese bei 35 °C.

Das erhaltene Produkt ist eine fast farblose, klare Flüssigkeit mit geringem Eigengeruch, dessen Kenndaten in der nachstehenden Tabelle angegeben sind.

3. In einem Reaktionsgefäß, ausgerüstet nach Beispiel 1, werden 189,6 g Zinn-II-chlorid und 258,3 g Acrylsäuremethylester vorgelegt und bei 30 °C wird innerhalb von ca. 10 Stunden ein gleichmäßiger Chlorwasserstoffstrom

so eingeblasen, daß ein vollständiger Umsatz des Zinn-II-chlorids erfolgt.

Anschließend werden dem Reaktionsgemisch 910 g Thioglykolsäurebenzylester und nach Erwärmen auf 50 °C 420 g Natriumbicarbonat portionsweise zugegeben.

Danach läßt man noch eine Stunde reagieren, entfernt mittels Vakuumdestillation das gebildete Reaktionswasser und durch Filtration die Salze.

Das Endprodukt ist eine gelbliche, klare Flüssigkeit, deren Kenndaten in der nachstehenden Tabelle angegeben sind.

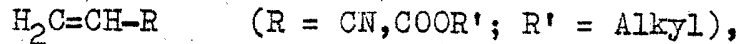
Tabelle der Kenndaten

Beispiel	Ausbeute (g)	% ^x	Zinngehalt %	Lagerstabilität (Wochen)
1	929	98	12,5	80
2	754	97	15,3	63
3	1235	95,9	9,2	54

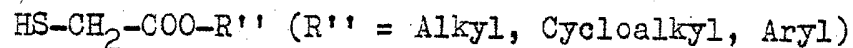
^x) bezogen auf eingesetztes Zinn

Erfindungsansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Stabilisatoren auf Esterzinnbasis, die vornehmlich zur Stabilisierung von VC-Homo- und -Copolymeren verwendet werden, durch Umsetzung von metallischem Zinn und/oder Zinnchlorid mit Olefinen der allgemeinen Formel



Chlorwasserstoff und einer Mercaptoverbindung der allgemeinen Formel



in Gegenwart von basischen Verbindungen, gekennzeichnet dadurch, daß die Umsetzung unter Verwendung überstöchiometrischer Mengen an Mercaptoverbindung, bezogen auf das eingesetzte Zinn, bei Abwesenheit von indifferenten organischen Lösungsmitteln im technologischen Einstufenverfahren stattfindet.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Überschuß an Mercaptoverbindung 0,1 - 2 Mol, vorzugsweise 0,1 - 1 Mol beträgt.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß das Olefin, welches gegebenenfalls vor, während oder nach der Reaktion chemisch modifiziert werden kann, gemeinsam mit Chlorwasserstoff zugesetzt wird.