



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 18 077 T2 2004.10.14**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 066 299 B1**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C07F 9/6574**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 18 077.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/05206**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 911 278.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 99/048900**

(86) PCT-Anmeldetag: **10.03.1999**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **30.09.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.01.2001**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **16.06.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.10.2004**

(30) Unionspriorität:  
**48369 26.03.1998 US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:  
**Crompton Corp., Middlebury, Conn., US**

(72) Erfinder:  
**MARLIN, Gary, Morgantown, US**

(74) Vertreter:  
**WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und  
Rechtsanwälte, 81541 München**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SPIROBISPHOSPHITEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## Gebiet der Erfindung

**[0001]** Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organischen Phosphiten, insbesondere Spirobisphosphiten. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform betrifft diese Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Bis(dialkylphenyl)pentaerythritdiphosphiten.

## Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Organische Phosphite werden bei der Stabilisierung einer großen Vielfalt von polymeren Systemen verwendet. Es sind viele verschiedene Phosphite zur Verwendung entweder allein oder in Kombination mit anderen Stabilisatoren vorgeschlagen worden. Derartige Phosphite und ihre Nützlichkeiten sind in den U.S. Patenten Nr. 4,371,647, 4,656,302, 4,705,879, 5,126,475, 5,141,975 und 5,438,086 beschrieben. Die Bedeutung organischer Phosphite als Stabilisatoren hat zu der Entwicklung einer Vielfalt von speziellen organischen Phosphiten geführt, die eine verbesserte Wirksamkeit für die Stabilisierung aufweisen.

**[0003]** Sterisch gehinderte organische Phosphite und insbesondere die Phosphite, die auf Pentaerythrit basieren und Alkyl-, Aryl- oder Alkyl-substituierte Arylgruppen enthalten, worin die Substitution aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus t-Butyl, t-Amyl, t-Hexyl, t-Cyclohexyl, t-Pentyl und t-Octyl besteht, sind aufgrund ihrer erhöhten hydrolytischen Stabilität, Leichtigkeit der Handhabung und Kompatibilität mit einer großen Vielfalt von polymeren Systemen besonders wünschenswerte Verbindungen. Die Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritdiphosphite sind wegen ihrer verbesserten hydrolytischen Stabilität gegenüber anderen Alkyl-substituierten Phosphiten sowie ihrer erhöhten Kompatibilität mit einigen polymeren Harzen, insbesondere Polyolefinen, ebenfalls besonders bevorzugt.

**[0004]** Die organischen Diphosphite werden im Allgemeinen unter Verwendung von Verfahren hergestellt, welche Reaktionen zwischen den geeigneten Hydroxy-Verbindungen und Phosphor(III)-trihalogeniden, z. B. Phosphor(III)-trichlorid, beinhalten. Derartige Verfahren und andere nützliche Verfahren sind in den U.S. Patenten Nr. 3,839,556, 4,116,926, 4,290,976, 4,440,696 und 4,492,661 beschrieben. Die Leichtigkeit des Ersatzes der Halogenide am Phosphor(III)-trihalogenid nimmt ab, wenn jeweils ein Halogenid ersetzt wird. Beispielsweise reagieren bei der Herstellung von Bis(aryl)pentaerythritdiphosphiten die Pentaerythrithydroxyle leicht mit einem Phosphor(III)-trihalogenid, um ein Bis(disubstituiertes)halogenophosphit zu liefern (d. h. ein disubstituiertes Diphosphorohalidit-Zwischenprodukt). Die Verdrängung der dritten Halogengruppe ist weniger als quantitativ und weist eine beträchtlich langsamere Geschwindigkeit auf. Zusätzlich ist die Verdrängung der dritten Halogengruppe durch ein sterisch gehindertes Phenol sogar noch schwieriger und erfordert erhöhte Temperaturen und/oder die Verwendung eines Katalysators.

**[0005]** Um die Reaktionsgeschwindigkeit und den Grad der Beendigung der Verdrängung des dritten Halogenids mit einer sterisch gehinderten Einheit zu erhöhen, sind allgemein verschiedene Techniken im Stand der Technik verwendet worden. Diese Techniken umfassen: Erhöhen der Reaktionsmischungstemperatur und Verwendung von Halogenwasserstoff-Akzeptoren, z. B. Aminen. Derartige Techniken sind in den U.S. Patenten Nr. 3,281,506, 4,237,075, 4,312,818, 4,440,696 und 4,894,481 beschrieben.

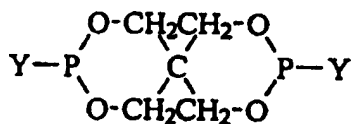
**[0006]** Die GB-A-2041938 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Phenol-freien aromatischen Polyphosphiten durch Umsetzung einer disubstituierten Pentaerythrit-Verbindung, in welcher der Substituent Halogen, Amino, Dialkylamino, Anilino, Morpholino oder Methylanilino ist, mit einer Bis(gehinderten phenolischen)-Verbindung durch Erwärmen unter verringertem Druck.

**[0007]** Im Allgemeinen haben im Fall von Diphosphiten, die von Pentaerythrit abstammen, die Verfahren des Standes der Technik unerwünschte Produktmischungen zum Ergebnis, die Käfigstrukturen einschließen, in denen drei der Hydroxyle an einem einzigen Pentaerythrit mit einem Phosphor(III)-trihalogenid reagiert haben. Zusätzlich werden auch verschiedene Polyphosphit-Verbindungen gebildet, was zu niedrigen Umwandlungen in das gewünschte Produkt führt. Die resultierende Phosphit-Mischung, die ein Halogenophosphit enthält, ist äußerst schwierig zu reinigen, und das rückständige Halogenophosphit kann zu Säure-Verunreinigungen führen, welche die Langzeitstabilität des gewünschten organischen Phosphits beeinflussen. Es ist deshalb offensichtlich, dass weiterhin ein Bedarf an verbesserten Verfahren zur Herstellung von Bis(dialkylphenyl)pentaerythritdiphosphiten und insbesondere Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritdiphosphit besteht, welche die oben erwähnten Schwierigkeiten überwinden.

## Zusammenfassung der Erfindung

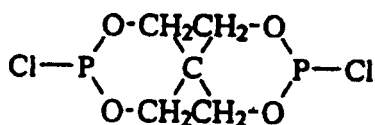
**[0008]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von organischen Spirobisphosphiten aus Bis(halogenophosphiten) und Hydroxyl-haltigen Verbindungen, bevorzugt sterisch gehinderten Phenolen, worin Vakuum verwendet wird, um die Veresterungsreaktion zwischen den Bis(halogenophosphiten) und Hydroxyl-haltigen Verbindungen anzutreiben.

**[0009]** In einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Verbindung weist das Bis(halogenophosphit) die allgemeine Formel:



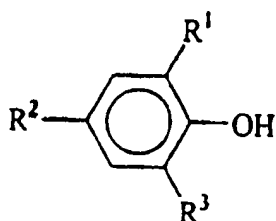
auf, in der Y Halogen ist.

**[0010]** In einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das Bis(halogenophosphit) die allgemeine Formel:



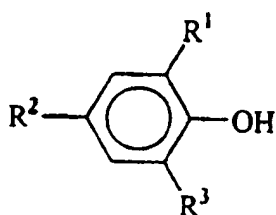
auf.

**[0011]** In einer dritten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Hydroxyl-haltige Verbindung ein Phenol der allgemeinen Formel:



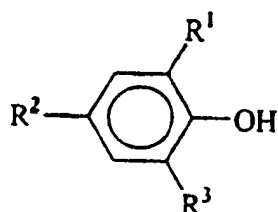
in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> jeweils unabhängig aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl, t-Amyl, t-Hexyl, Cyclohexyl, Cumyl, t-Pentyl und t-Octyl besteht.

**[0012]** In einer vierten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Hydroxyl-haltige Verbindung ein Phenol der allgemeinen Formel:



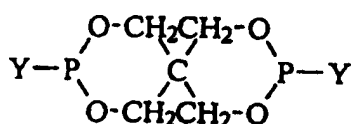
in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> jeweils unabhängig aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl, t-Amyl, t-Hexyl, Cyclohexyl, Cumyl, t-Pentyl und t-Octyl besteht, mit der Maßgabe, dass mindestens eines von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> t-Butyl, t-Amyl, t-Hexyl, Cyclohexyl, Cumyl, t-Pentyl oder t-Octyl ist.

**[0013]** In einer fünften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Hydroxyl-haltige Verbindung ein Phenol der allgemeinen Formel:



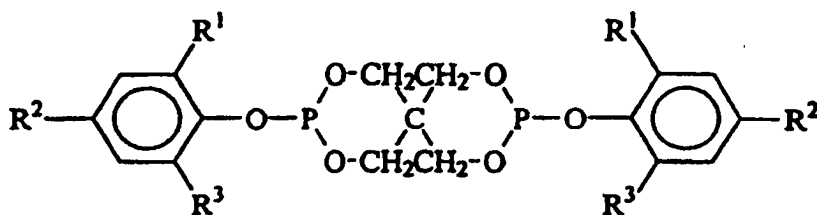
in der  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  jeweils unabhängig aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl, t-Amyl, t-Hexyl, Cyclohexyl, Cumyl, t-Pentyl und t-Octyl besteht, mit der Maßgabe, dass mindestens eines von  $R^1$  und  $R^2$  t-Butyl, t-Amyl, t-Hexyl, Cyclohexyl, Cumyl, t-Pentyl oder t-Octyl ist und  $R^3$  Wasserstoff ist.

**[0014]** In einer sechsten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Hydroxyl-haltige Verbindung 2,4-Di-tert-butylphenol und weist das Bis(halogenophosphit) die allgemeine Formel:



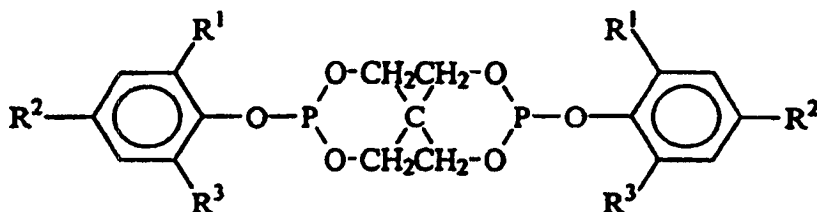
auf, in der Y ein Halogen, vorzugsweise Chlor, oder eine andere gute Abgangsgruppe ist.

**[0015]** In einer siebten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das organische Spirobisphosphit die Formel:



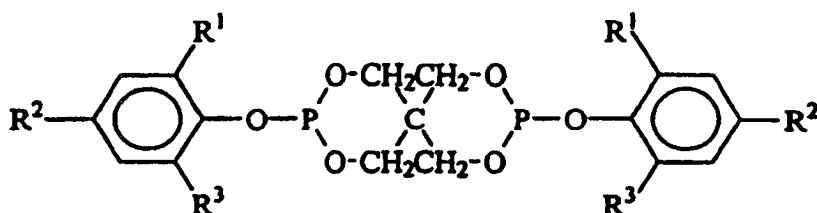
auf, in der jedes  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl, t-Amyl, t-Hexyl, Cyclohexyl, Cumyl, t-Pentyl und t-Octyl besteht.

**[0016]** In einer achten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die organischen Spirobisphosphite die Formel:



auf, in der jedes  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl, t-Amyl, t-Hexyl, Cyclohexyl, Cumyl, t-Pentyl und t-Octyl besteht, mit der Maßgabe, dass mindestens eines von  $R^1$  und  $R^2$  t-Butyl, t-Amyl, t-Hexyl, Cyclohexyl, Cumyl, t-Pentyl oder t-Octyl ist.

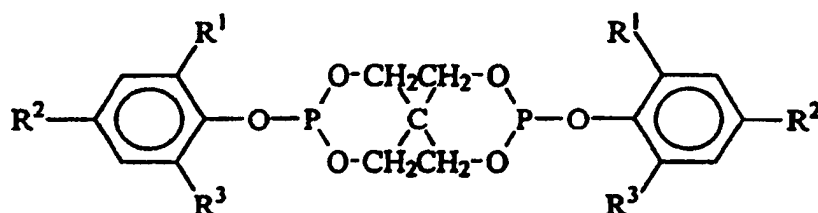
**[0017]** In einer neunten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die organischen Spirobisphosphite die Formel:



auf, in der jedes  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isop-

ropyl, n-Butyl, t-Butyl, t-Amyl, t-Hexyl, Cyclohexyl, Cumyl, t-Pentyl und t-Octyl besteht, und R<sup>3</sup> Wasserstoff ist.

**[0018]** In einer zehnten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die organischen Spirobisphosphite die Formel:



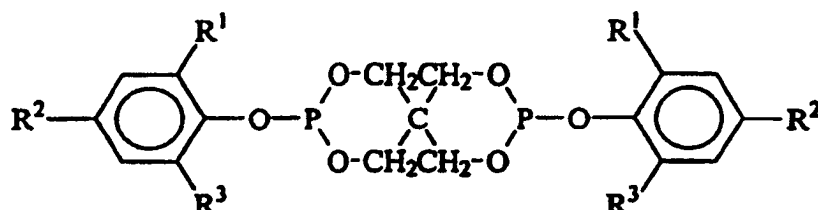
auf, in der jedes R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> t-Butyl ist und R<sup>3</sup> Wasserstoff ist.

**[0019]** In einer elften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Vakuum von mindestens 508 mbar (15 Inch Quecksilber) an der Veresterungsreaktion zwischen dem Bis(halogenophosphit) und der Hydroxyl-haltigen Verbindung angelegt.

**[0020]** In einer zwölften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Vakuum von mindestens 847 mbar (25 Inch Quecksilber) an der Veresterungsreaktion zwischen dem Bis(halogenophosphit) und der Hydroxyl-haltigen Verbindung angelegt.

**[0021]** In einer dreizehnten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Reaktionsmischung, welche das Bis(halogenophosphit) und die Hydroxyl-haltige Verbindung enthält, im wesentlichen frei von Veresterungskatalysatoren.

**[0022]** In einer vierzehnten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hat die Umwandlung der organischen Spirobisphosphite der Formel:



in der jedes R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl, t-Amyl, t-Hexyl, Cyclohexyl, Cumyl, t-Pentyl und t-Octyl besteht, und R<sup>3</sup> Wasserstoff ist, eine Ausbeute von mindestens 84% zum Ergebnis.

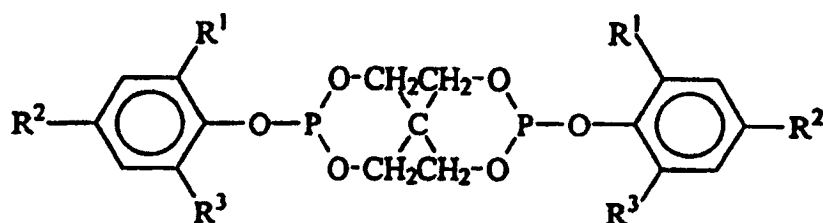
**[0023]** In einer fünfzehnten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Umwandlung in die organischen Spirobisphosphite aus den Bis(halogenophosphiten) und der Hydroxyl-haltigen Verbindung bei einer Reaktionstemperatur von 30°C bis 140°C vorgenommen.

**[0024]** In einer sechszehnten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Reaktionsmischung, welches das Bis(halogenophosphit) und die Hydroxyl-haltige Verbindung enthält, im Wesentlichen frei von Veresterungskatalysatoren und wird bei einer Temperatur von weniger als 80°C gehalten.

**[0025]** Diese und andere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden dem Fachmann mit der Offenbarung der vorliegenden Erfindung offenkundig.

#### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

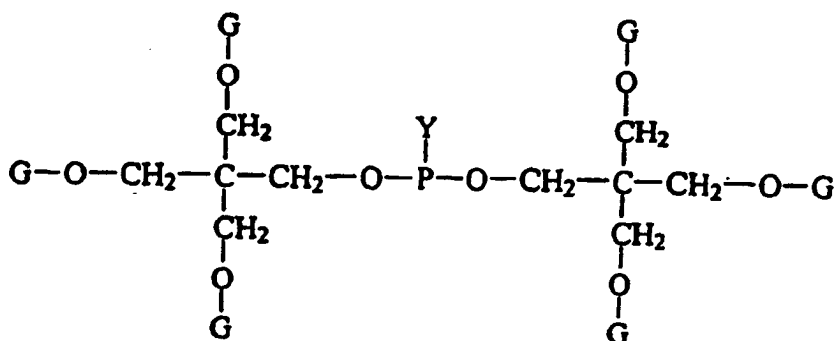
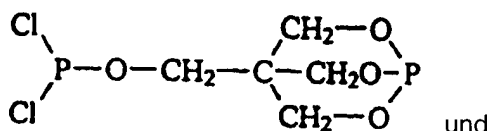
**[0026]** Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung organischer Spirobisphosphite der Formel:



in der jedes  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl, t-Amyl, t-Hexyl, Cyclohexyl, Cumyl, t-Pentyl und t-Octyl besteht. Allgemein werden organische Phosphite typisch durch Umsetzung eines Phosphor(III)-trihalogenids, z. B. Phosphor(III)-trichlorid, mit Hydroxyl-haltigen Verbindungen erzeugt, wobei die Halogenide an dem Phosphor(III)-trihalogenid durch die Hydroxyl-haltigen Verbindungen verdrängt werden. Die Leichtigkeit der Substitution durch die Hydroxyl-haltigen Verbindungen hängt zumindest teilweise von dem sterischen Volumen der Hydroxyl-haltigen Verbindungen ab. Wenn die Hydroxyl-haltige Verbindung eine geringe sterische Anforderung aufweist (d. h. die Hydroxyl-haltige Verbindung keine sterisch gehinderte Hydroxyl-haltige Verbindung ist), ist die Verdrängung der Halogenide etwas statistisch. Wenn jedoch die sterische Anforderung der Hydroxyl-haltigen Verbindung zunimmt, kann eine erhöhte Selektivität erhalten werden, um weniger substituierte Halogenophosphite zu erzielen. Bei der Verdrängung der ersten zwei Halogenide am Phosphor(III)-trihalogenid sind die Reaktionen im Allgemeinen leicht und verlaufen unabhängig von den sterischen Begrenzungen der Hydroxyl-haltigen Verbindung ohne das Erfordernis für Katalyse bis zur Beendigung.

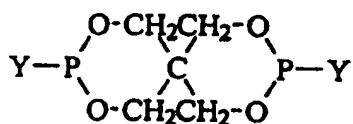
**[0027]** Bei der Verdrängung der dritten Halogenid-Einheit aus dem disubstituierten Phosphorhalogenid wird der Grad der Umwandlung in das trisubstituierte Phosphit nachteilig durch sterische Berücksichtigungen sowohl des disubstituierten Phosphorhalogenids als auch der Hydroxyl-haltigen Verbindung beeinflusst. Katalysatoren, einschließlich Aminen, werden in der Technik häufig verwendet, um den Grad der Umwandlung in das trisubstituierte Phosphit zu erhöhen. Leider haben Amin-Katalysatoren Aminhalogenidsalz-Verunreinigungen in der gewünschten Spirobisphosphit-Verbindung zum Ergebnis, und es müssen Reinigungsschritte vorgenommen werden, um das Salz zu entfernen.

**[0028]** Die Erhöhung der Reaktionstemperatur ist ebenfalls in der Technik bekannt, um ein Antreiben der Reaktion zur Beendigung zu unterstützen. Im Fall von Spirobisphosphiten, die von Pentaerythrit abstammen, führt die Erhöhung der Temperatur über  $80^\circ\text{C}$  zur Zunahme der Konzentration an Nebenprodukten der allgemeinen Formel:

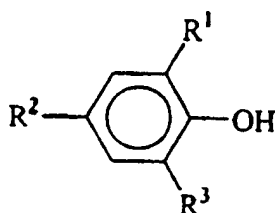


worin Y Halogen oder eine andere gute Abgangsgruppe ist und jedes G unabhängig ein Phosphor oder Wasserstoff sein kann. Wenn G ein Phosphor ist, sind verschiedene Polyphosphit-Verbindungen möglich. Diese Nebenprodukte und andere ähnliche Nebenprodukte sind schwierig aus der gewünschten Spirobisphosphit-Verbindung zu entfernen und sind dem gemäß äußerst unerwünscht.

**[0029]** Es war ziemlich überraschend, zu entdecken, dass die Verwendung von Vakuum die Veresterungsreaktion zwischen dem Bis(halogenophosphit) der allgemeinen Formel:



in der Y ein Halogen, bevorzugt Chlor, ist und dem Phenol der allgemeinen Formel:



in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> jeweils unabhängig aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl, t-Amyl, t-Hexyl, Cyclohexyl, Cumyl, t-Pentyl und t-Octyl besteht, leicht die Veresterungsreaktion antreiben kann.

**[0030]** Allgemein ist bei organischen Phosphiten die Verdrängung des dritten Halogenids beträchtlich langsamer als die Verdrängung der anderen Halogenide, jedoch verläuft die Verdrängung häufig so, dass hohe Umwandlungen in das trisubstituierte organo-substituierte Phosphit geliefert werden. Im Fall von Pentaerythritdichlorodiphosphit ist die Reaktion mit 2,4-Di-tert-butylphenol äußerst langsam und verläuft nur bis zu einer Beendigung von etwa 30% nach mehr als 10 Stunden, wenn weder Vakuum noch ein Katalysator verwendet werden. Überraschend führt unter den gleichen Reaktionsbedingungen das Anlegen eines Vakuums von mindestens 339 mbar (10 Inch Quecksilber), vorzugsweise mindestens 508 mbar (15 Inch Quecksilber) und am bevorzugtesten mindestens 677 mbar (20 Inch Quecksilber) an der Reaktionsmischung zu einer mindestens 75%-igen Umwandlung innerhalb von etwa 8 Stunden. Die Größenordnung der Zunahme der Umwandlung ist ziemlich überraschend, wenn sie mit einer Kontrolle verglichen wird, die kein Vakuum verwendet. Darüber hinaus können hohe Umwandlungen ohne die Verwendung von Amin-Katalysatoren und die damit einhergehenden Aminhalogenid-Salze, die aus dem Produkt entfernt werden müssen, erzielt werden. Es ist auch möglich, eine Kombination von Vakuum und Katalysator zu verwenden, um sogar noch höhere und schnellere Umwandlungen zu erzielen, allerdings mit der Notwendigkeit der Entfernung der Katalysator-Nebenprodukte. Es sollte klar sein, dass in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung die Veresterungsreaktion im Wesentlichen frei von und bevorzugter frei von Veresterungskatalysatoren durchgeführt wird.

**[0031]** Die Reaktion zwischen Pentaerythrit und Phosphortrihalogenid unter Bildung eines Pentaerythritbisphosphorohalidit-Zwischenprodukts kann mit oder ohne Verwendung eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Typisch wird PCl<sub>3</sub> verwendet, obwohl andere Phosphorhalogenide oder -derivate verwendet werden können. Im Allgemeinen wird PCl<sub>3</sub> zu dem Pentaerythrit gegeben, oder alternativ kann der Pentaerythrit zu PCl<sub>3</sub> gegeben werden. Vorzugsweise wird das PCl<sub>3</sub> zu dem Pentaerythrit gegeben, wobei die Reaktionsmischung bei einer Temperatur von etwa 5 bis 50°C gehalten wird. Die Reaktion ist in Abwesenheit eines Lösungsmittels exotherm, aber eine temperaturmäßigende Wirkung wird durch die Kühlwirkung der heftigen HCl-Entwicklung erzeugt. Demgemäß kann durch wirksame Steuerung der Zugabe von PCl<sub>3</sub> die Reaktion in einem Temperaturbereich zwischen etwa 5 und 15°C selbst-regulierend gemacht werden. Eine langsamere Zugabe begünstigt niedrigere Temperaturen, und es wird bevorzugt, die Reaktionsmischung während der Zugabe zu kühlen. Die Steuerung der Reaktionstemperatur trägt dazu bei, die oben erwähnten Nebenprodukte zu minimieren. Ein leichter Überschuss über stöchiometrische Mengen an PCl<sub>3</sub> wird üblicherweise verwendet.

**[0032]** Wenn ein Lösungsmittel verwendet wird, ist es wichtig, dass das Lösungsmittel gegenüber den Reaktionsbestandteilen und Nebenprodukten neutral ist. Typische Lösungsmittel umfassen beispielsweise Toluol, Heptan, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform und Benzol sowie Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel wie ISOPAR und NORPAR. Bevorzugte Lösungsmittel sind Methylenchlorid, Heptan oder Xylol. Die Menge an Lösungsmittel kann in großem Maß variieren, abhängig von einer Anzahl von Variablen einschließlich beispielsweise des Reaktoraufbaus und der Rührfähigkeit. Die Bestimmung einer genauen Menge an Lösungsmittel wird ohne übermäßige Experimente leicht bestimmt.

**[0033]** Diese Reaktion kann zur Beendigung angetrieben werden, und das rückständige Halogenid-Nebenprodukt, wie HCl, kann gegebenenfalls durch sanftes Anheben der Temperatur des Produkts auf Raumtemperatur bis etwa 50°C entfernt werden. Jegliches verwendete Lösungsmittel wird im Allgemeinen mindestens teilweise entfernt, typisch durch Anlegen eines Vakuums, um eine vollständige Entfernung des Halogenwasserstoff-Nebenprodukts sicherzustellen, um ein Pentaerythritbisphosphorohalidit-Zwischenprodukt zu liefern.

**[0034]** Man lässt als nächstes das Pentaerythritbisphosphorohalidit-Zwischenprodukt mit einer Hydroxy-substituierten Verbindung reagieren, was das gewünschte trisubstituierte organische Phosphit liefert. Die Reaktion zwischen dem Pentaerythritbisphosphorohalidit-Zwischenprodukt und der Hydroxy-substituierten Verbindung kann in demselben Reaktionsgefäß durchgeführt werden, das verwendet wurde, um das Phosphorohalidit-Zwischenprodukt zu erzeugen, indem man lediglich die Hydroxy-substituierte Verbindung einführt, gefolgt vom Anlegen des Vakuums an dem Reaktor. Zusätzlich kann die Farbe des Phosphit-Endprodukts durch die Zugabegeschwindigkeit des Pentaerythritbisphosphorohalidit-Zwischenprodukts gesteuert werden, wobei eine langsamere Zugabegeschwindigkeit zu weniger Farbe im Phosphit-Endprodukt führt. Eine geeignete Zugabegeschwindigkeit kann leicht durch Farbbestimmung des Endprodukts festgelegt werden und hängt auch von Faktoren wie den genauen Reaktionsbedingungen, Verhältnissen der Bestandteile und der verwendeten Ausrüstung ab. Ungeachtet der Reihenfolge der Zugabe wird die Reaktion im Allgemeinen bei einer geeigneten Temperatur zwischen etwa 20 und etwa 175°C und bevorzugt zwischen etwa 60 und etwa 155°C durchgeführt. Der Druck des Systems wird bei einem Vakuum von mindestens 339 mbar (10 Inch Quecksilber), vorzugsweise mindestens 508 mbar (15 Inch Quecksilber) und am bevorzugtesten mindestens 847 mbar (27 Inch Quecksilber) zu Atmosphärendruck gehalten. Man nimmt an, dass der Zweck des Vakuums darin besteht, die Entfernung des Chlorwasserstoffs aus der Reaktionsmischung während der Veresterungsreaktion zu unterstützen. Typische Reaktionszeiten bis zur wesentlichen Beendigung sind bis zu 24 Stunden. Vorzugsweise werden die Temperatur- und Druckbedingungen so gewählt, dass sie die maximale Produktmenge innerhalb einer Zeitspanne von etwa 8 bis etwa 12 Stunden liefern.

**[0035]** Es geschieht bei der Reaktion des Pentaerythritbisphosphorohalidits und der Hydroxy-substituierten Verbindung, dass, wenn ein Amin-Katalysator verwendet wird, das entsprechende Ammoniumhydrogenchlorid-Salz zwischen dem polymeren Amin und dem Chlorwasserstoff-Nebenprodukt (Chlorid wird hierin beschrieben, da  $\text{PCl}_3$  das am häufigsten verwendete Ausgangs-Halogenophosphit ist) gebildet wird. Ein weiterer unerwarteter Vorteil der Verwendung von Vakuum ist, dass das Salz aus der Reaktionsmischung eliminiert wird, was auch ein Vorteil unter einem Verfahrensgesichtspunkt ist. Deshalb sollte es klar sein, dass die vorliegende Erfindung ein Verfahren einschließt, das im Wesentlichen und vorzugsweise frei von Amin-Katalysator ist.

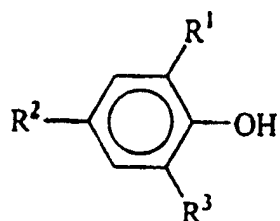
**[0036]** Die Endverhältnisse der Reaktanten sind zumindest ungefähr stöchiometrisch. Es ist häufig wünschenswert, mit mindestens einem leichten stöchiometrischen Überschuss eines der Reaktanten zu arbeiten, um dazu beizutragen, die Reaktion so weit wie möglich zur Beendigung anzutreiben. Es ist häufig vorteilhaft, ein Molverhältnis von 2,0 oder mehr der phenolischen Verbindung zum Bis(halogenophosphit) zu verwenden. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt das Verhältnis von phenolischer Verbindung zu Bis(halogenophosphit) im Bereich von etwa 2 bis etwa 2,5 zu 1.

**[0037]** Das Reaktionsprodukt kann in einem organischen Lösungsmittel gelöst und filtriert werden, um alle festen Materialien zu entfernen. Das Lösungsmittel kann durch Entspannungsdestillation oder eine andere Lösungsmittelenfernungstechnik entfernt werden, oder alternativ kann das Phosphit-Produkt durch Kristallisation oder Fällung aus einem organischen Lösungsmittel isoliert werden. Typische organische Lösungsmittel umfassen Hexan, Heptan, Octan, Isopropylalkohol, Acetonitril, Toluol, NORPAR, ISOPAR und dergleichen. Das Phosphit-Produkt kann auch unter Verwendung von Schmelzkristallisationstechniken oder Kombinationen von Schmelzkristallisation und Lösungsmittelkristallisation und/oder Fällung gereinigt werden.

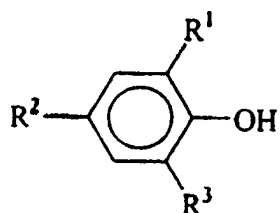
**[0038]** Wenn der Phosphit-Stabilisator in kristalliner Form isoliert wird, zieht die vorliegende Erfindung in Betracht, dass er in fester amorpher Form verwendet werden kann. Die amorphe Phosphit-Verbindung wird durch rasches Abkühlen der Schmelze des Phosphits gebildet. Eine derartige Schmelze kann eine Mischung des Phosphits und von Polyamin sein, die rasch abgekühlt wird, um eine feste amorphe Phosphit-Zusammensetzung zu bilden. Die amorphe Natur der Zusammensetzung erhöht die hydrolytische Stabilität der festen Zusammensetzung, verglichen mit einer kristallinen Zusammensetzung, welche die gleichen Bestandteile enthält.

**[0039]** Die Phosphite, die durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, umfassen alle organischen Phosphite, die von Pentaerythrit und einer Hydroxyl-haltigen Verbindung abstammen, bei der es sich um ein Phenol der allgemeinen Formel:

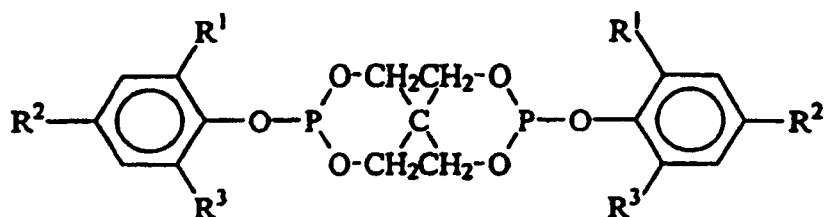




handelt, in der  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  jeweils unabhängig aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl, t-Amyl, t-Hexyl, Cyclohexyl, Cumyl, t-Pentyl und t-Octyl besteht. Besonders bevorzugte Phosphite sind jedoch sterisch gehinderte Spirobisphosphite, in denen die Hydroxyl-haltige Verbindung ein Phenol der allgemeinen Formel:



ist, in der  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  jeweils unabhängig aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl, t-Amyl, t-Hexyl, Cyclohexyl, Cumyl, t-Pentyl und t-Octyl besteht, mit der Maßgabe, dass mindestens eines von  $R^1$  und  $R^2$  t-Butyl, t-Amyl, t-Hexyl, Cyclohexyl, Cumyl, t-Pentyl oder t-Octyl ist und  $R^3$  Wasserstoff ist. Bei der Durchführung der vorliegenden Erfindung weist ein besonders bevorzugtes organisches Spirobisphosphit die Formel:



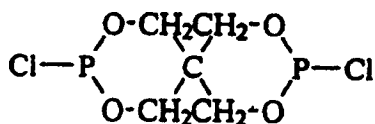
auf, worin  $R^1$  und  $R^2$  jeweils t-Butyl sind und  $R^3$  Wasserstoff ist.

**[0040]** Damit der Fachmann besser in der Lage ist, die Erfindung durchzuführen, werden die folgenden Beispiele zur Erläuterung und nicht zur Beschränkung angegeben.

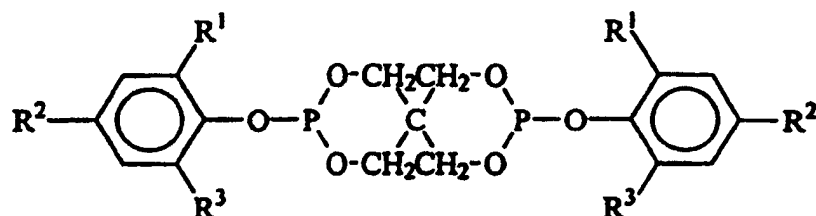
#### Beispiele

#### Allgemeines Verfahren

**[0041]** Ein Reaktionsgefäß wurde mit 2,4-Di-t-butylphenol (0,22 Mol) und Xylol (14 Gramm) beschickt und unter Inertatmosphäre auf etwa 60°C erwärmt. Ein Bis(halogenophosphit) der allgemeinen Formel:



wurde dazugegeben (0,10 Mol in 26 Gramm Xylol), und die Reaktionsmischung wurde etwa 10 Stunden bei etwa 60 bis 80°C gehalten. Der Grad der Produktumwandlung in das trisubstituierte Phosphit wurde durch Gaschromatographie gemessen. Das End-Phosphit wurde aus Acetonitril oder Isopropylalkohol kristallisiert. Das resultierende Phosphit wies die Formel:



auf, in der  $R^1$  und  $R^2$  jeweils t-Butyl sind und  $R^3$  Wasserstoff ist. Die Ausbeute betrug 28,7%, bezogen auf die Menge an Bis(halogenophosphit).

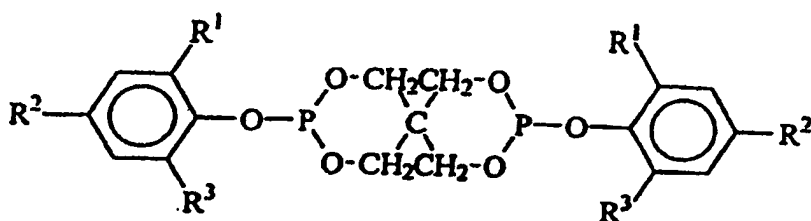
#### Vakuumverfahren

**[0042]** Das allgemeine Verfahren wurde mit der zusätzlichen Maßnahme durchgeführt, dass ein Vakuum von 847 mbar (25 Inch Quecksilber) nach Zugabe der Bis(halogenophosphit)/Xylol-Lösung angelegt wurde. Nach etwa 8 Stunden wurde das gleiche resultierende Phosphit mit einer Ausbeute von 76,5%, bezogen auf die Menge an Bis(halogenophosphit), erhalten.

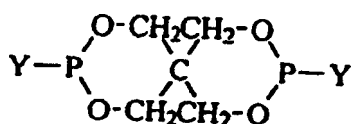
**[0043]** Das obige Beispiel demonstriert die unerwartete hohe Umwandlung, die mit der Verwendung eines Vakuums, das an die Reaktionsmischung angelegt wird, erhalten werden kann. Diese Ergebnisse sind unerwartet, da HCl unter den Reaktionsbedingungen sehr flüchtig ist, so dass man erwarten würde, dass das Anlegen eines Vakuums wenig Auswirkung auf die Umwandlungsrate hat.

#### Patentansprüche

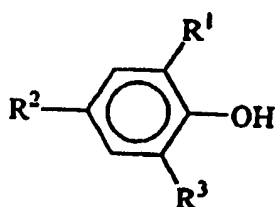
1. Verfahren zur Herstellung eines organischen Spirobisphosphits der Formel:



in der jedes  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl, t-Amyl, t-Hexyl, Cyclohexyl, Cumyl, t-Pentyl und t-Octyl besteht, wobei das Verfahren das Erwärmen einer Reaktionsmischung, die ein Bis(halogenophosphit) der allgemeinen Formel:

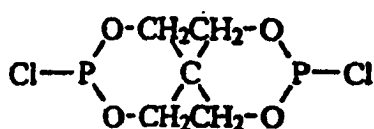


in der Y ein Halogen ist, und eine phenolische Verbindung der allgemeinen Formel:



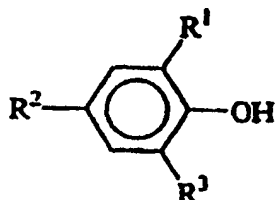
enthält, in der  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  jeweils unabhängig aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl, t-Amyl, t-Hexyl, Cyclohexyl, Cumyl, t-Pentyl und t-Octyl besteht, und das Anlegen eines Vakuums von mindestens 339 mbar (10 Inch Quecksilber) umfasst.

2. Verfahren nach Anspruch 1, in dem das Bis(halogenophosphit) die allgemeine Formel:



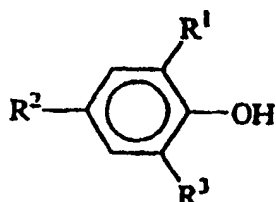
aufweist, in der  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  jeweils unabhängig aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl, t-Amyl, t-Hexyl, Cyclohexyl, Cumyl, t-Pentyl und t-Octyl besteht.

3. Verfahren nach Anspruch 1, in dem die phenolische Verbindung die allgemeine Formel:



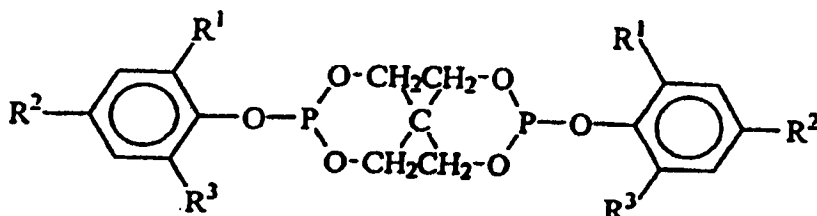
aufweist, in der jedes  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl, t-Amyl, t-Hexyl, Cyclohexyl, Cumyl, t-Pentyl und t-Octyl besteht, mit der Maßgabe, dass mindestens eines von  $R^1$  und  $R^2$  t-Butyl, t-Amyl, t-Hexyl, Cyclohexyl, Cumyl, t-Pentyl oder t-Octyl ist und  $R^3$  Wasserstoff ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, in dem die phenolische Verbindung die allgemeine Formel:



aufweist, in der  $R^1$  und  $R^2$  jeweils t-Butyl sind und  $R^3$  Wasserstoff ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, in dem das Spirobisphosphit die allgemeine Formel:



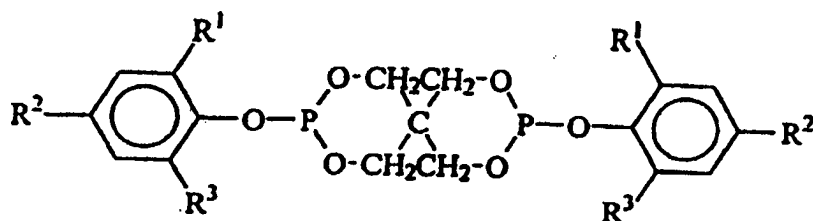
aufweist, in der jedes  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  unabhängig aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, t-Butyl, t-Amyl, t-Hexyl, Cyclohexyl, Cumyl, t-Pentyl und t-Octyl besteht, mit der Maßgabe, dass mindestens eines von  $R^1$  und  $R^2$  t-Butyl, t-Amyl, t-Hexyl, Cyclohexyl, Cumyl, t-Pentyl oder t-Octyl ist und  $R^3$  Wasserstoff ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, in dem das Verfahren weiter das Erwärmen des Bis(halogenophosphits), der phenolischen Verbindung und des polymeren Amins in einem Lösungsmittel umfasst.

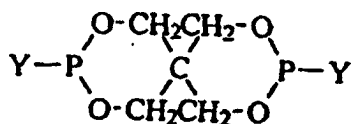
7. Verfahren nach Anspruch 1, in dem ein Vakuum von mindestens 508 mbar (15 Inch Quecksilber) an der Reaktionsmischung angelegt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, in dem ein Vakuum von mindestens 847 mbar (25 Inch Quecksilber) an der Reaktionsmischung angelegt wird.

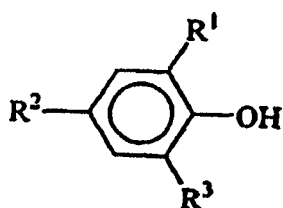
9. Verfahren zur Herstellung eines organischen Spirobisphosphits der Formel:



in der R¹ und R² jeweils 2,4-Di-tert-butyl sind und R³ Wasserstoff ist, wobei das Verfahren das Erwärmen einer Reaktionsmischung, die ein Bis(halogenophosphit) der Formel:



in der Y für Chlor steht,  
und eine phenolische Verbindung der Formel:



enthält, in der R¹ und R² jeweils t-Butyl sind und R³ Wasserstoff ist, und das Anlegen eines Vakuums von mindestens 339 mbar (10 Inch Quecksilber) an der Reaktionsmischung umfasst.

10. Verfahren nach Anspruch 9, in dem die Temperatur der Reaktionsmischung zwischen 30°C und 140°C gehalten wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9, in dem ein Vakuum von mindestens 508 mbar (15 Inch Quecksilber) an der Reaktionsmischung angelegt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen