



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTCHRIFT 149 508

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	149 508	(44)	15.07.81	Int. Cl. ³ 3(51)	C 07 C 69/732 C 07 C 69/88 C 07 C 87/06 C 07 C 103/30 C 08 K 5/16 C 08 K 5/36
(21)	AP C 07 C / 214 794	(22)	03.08.79		
(31)	931 087; 043 914; 043 773; 043 771; 043 954; 043 761; 043 789	(32)	04.08.78; 30.05.79; 30.05.79; 30.05.79; 30.05.79; 30.05.79; 30.05.79	(33)	US

(71) siehe (73)

(72) Wheeler, Edward L.; Jancis, Elmar H.; Gencarelli, Richard A.;
Barrows, Franklin H., US

(73) UNIROYAL, Inc., New York, US

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin,
Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Hemmung des oxydativen Abbaus eines
organischen Stoffes

(57) Die Erfindung betrifft neuartige Phenolesteramid-Antioxydationsmittel zum Schutz von dem oxydativen Abbau unterliegenden organischen Material. Sie werden angewandt zur Stabilisierung von Kunststoffen, Synthese- und Naturkautschuk, Erdölprodukten usw. Ziel der Erfindung ist, Verbindungen mit verbesserter hemmender Wirkung gegenüber oxydativer Zersetzung bereitzustellen. Erfindungsgemäß werden Verbindungen der Formel $R^1 \text{COOANH}M$ angewandt, worin beispielsweise bedeuten: A C₂ bis C₁₂-Alkylen, C₄ bis C₈-Cycloalkylen oder $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)_p$ u.a., worin p eine ganze Zahl von 3 bis 6 ist; R¹ $-(\text{CH}_2)_m\text{R}^3$, worin m = 0, 1 oder 2 und R³ 3-W-5-Y-4-Hydroxyphenyl ist, worin W und Y C₁ bis C₁₂-Alkyl sind; M Wasserstoff oder $-\text{COR}^2$, worin R² C₁ bis C₂₀-Alkyl, C₆ bis C₁₀-Aryl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder $-\text{BCONHOCOR}^1$ ist, worin A und R¹ die obengenannte Bedeutung haben und B eine einfache Bindung ist, u.a.

214794 -1-

Berlin, den 3.3.1980

AP C 07 D/214 794

55 903 / 12

Phenolesteramid-Antioxydationsmittel

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neuartige Phenolesteramide, die für den Schutz organischer Stoffe wie Synthese- und Naturkautschuk, Erdölprodukte und Kunststoffe gegenüber oxydativen Abbau geeignet sind.

Die Erfindung betrifft auch eine Zusammensetzung, die einem oxydativen Abbau unterliegendes organisches Material und ein Phenolesteramid-Antioxydationsmittel enthält.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Hemmung des oxydativen Abbaus eines organischen Stoffes sowie ein Verfahren zur Herstellung von Phenolesteramid-Verbindungen.

Die Erfindung wird angewandt zur Stabilisierung organischer Stoffe, die normalerweise oxydativem Abbau unterliegen. Dazu gehören beispielsweise eine Vielzahl synthetischer Polymere, auch Erdölprodukte wie Treibstoffe, Schmieröle, Petrolatumgelees und Naturprodukte wie Naturkautschuk, Wachse, Fett, Talg, Leinöl, Maisöl, Baumwollsaatöl, Dorschleberöl und viele andere.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Antioxydationsmittel zum Schutz gegen den oxydativen Abbau

214794

2
-1a-

3.3.1980

AP C 07 D/214 795

55 903 / 12

verschiedener organischer Materialien sind bekannt.

Allgemein bekannte Stabilisatoren sind beispielsweise Phenolverbindungen, Thioverbindungen verschiedener Art wie Thiodipropionatester, -phosphile und -phosphate.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Verbindungen mit verbesserter hemmender Wirkung gegenüber dem oxydativen Abbau organischer Materialien.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verbindungen aufzufinden, die geeignet sind, den oxydativen Abbau von organischen Materialien zu verhindern.

Erfindungsgemäß werden Verbindungen der Formel $R^1COOAHM$ als Antioxydationsmittel angewendet, worin A C_2 bis C_{12} -Alkylen, C_4 bis C_8 -Cycloalkylen oder $-CH_2C(CH_2)_p$, worin p eine ganze Zahl von 3 bis 6 ist, oder A C_2 bis C_5 -Alkylen, substituiert durch eine oder zwei $-CH_2OCO(CH_2)_m-$ R^3 -Gruppen, worin R^3 3-W-5-Y-4-Hydroxyphenyl ist, worin W und Y gleich oder unterschiedlich sein können und C_1 bis C_{12} -Alkyl sind und m 0, 1 oder 2 ist, R^1 $-(CH_2)_mR^3$ ist, worin m und R^3 die oben angeführte Bedeutung haben; und M entweder Wasserstoff oder $-COR^2$ ist, worin R^2 C_1 bis C_{20} -Alkyl, C_6 bis C_{10} -Aryl oder Phenyl, substituiert durch Halogen, C_1 bis C_{12} -Alkyl, C_1 bis C_{12} -Alkoxy, Nitro oder Hydroxy ist oder R^2 $-BCONHAOCOR^1$ ist,

214794

3
-1b-

3.3.1980

AP C 07 D/214 795

55 903 / 12

worin A und R¹ die oben angeführte Bedeutung haben und B eine einfache Bindung C₁ bis C₁₀-Alkylen, Phenylen, C₄ bis C₁₂-Oxydialkylen oder C₄ bis C₁₂-Thiodialkylen ist oder R² das Gleiche wie R¹, das oben definiert wurde, ist. Die Begriffe Alkyl und Alkylen umfassen lineare und verzweigte Komponenten, die Bezeichnung Cycloalkyl beinhaltet überbrückte Gruppen mit 8 Kohlenstoffatomen.

Die Erfindung betrifft gleichfalls Zusammensetzungen, die die erfindungsgemäßen Verbindungen und dem oxydativen Abbau unterliegende organische Stoffe enthalten.

Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zur Hemmung des oxydativen Abbaus eines organischen Stoffes, bei welchem dem Stoff eine den oxydativen Abbau hemmende Menge einer Verbindung der Formel R¹ COOANH_M zugesetzt wird, worin A C₂ bis C₁₂-Alkylen, C₄ bis C₈-Cycloalkylen oder -CH₂-C(CH₂)_p ist, worin p eine ganze Zahl von 3 bis 6 ist, oder A C₂ bis C₅-Alkylen ist, substituiert durch eine oder zwei -CH₂OCO(CH₂)_m R³-Gruppen, worin R³ 3-W-5-Y-4-Hydroxyphenyl ist, worin W und Y gleich oder unterschiedlich sein können und C₁ bis C₁₂-Alkyl sind, und m = 0, 1 oder 2 ist; R¹ - (CH₂)_m R³ ist, worin m und R³ die oben erläuterte Bedeutung haben; und M entweder Wasserstoff oder -COR² ist, worin R² C₁ bis C₂₀-Alkyl, C₆ bis C₁₀-Aryl oder Phenyl, substituiert durch Halogen, C₁ bis C₁₂-Alkyl, C₁ bis C₁₂-Alkoxy, Nitro oder Hydroxy ist und R² -BCONHAOCOR¹, worin A und R¹ die oben angeführte Bedeutung haben und B eine einfache Bindung ist, C₁ bis C₁₀-Alkylen, Phenylen, C₄ bis C₁₂-Oxydialkylen oder C₄ bis C₁₂-Thiodialkylen ist, oder

214794

⁴
-Te-

3.3.1980

AP C 07 D/214 795

55 903 / 12

R^2 das gleiche wie R^1 , das oben erläutert wurde, ist.

Erfindungsgemäß kann auch folgende Bedeutung vorliegen:

A C_2 bis C_5 -Alkylen, Cyclohexylen oder C_2 bis C_4 -Alkylen, substituiert durch eine oder zwei $-CH_2OCO(CH_2)_mR^3$ -Gruppen ist, R^1 $-(CH_2)_m-R^3$ ist, worin m 2 ist, W tert.-Butyl ist, Y Methyl oder tert.-Butyl ist, R^2 C_1 bis C_{18} -Alkyl, Phenyl oder Phenyl, substituiert durch ein C_1 bis C_4 -Alkyl oder Hydroxy ist, oder R^2 $-BCONHACOR^1$ ist, worin A und R^1 die oben erläuterte Bedeutung haben und B eine einfache Bindung, C_1 bis C_8 -Alkylen, Phenylen, C_4 -Thiodialkylen ist oder R^2 das Gleiche wie das oben definierte R^1 ist. Darin kann B nur dann eine einfache Bindung sein, wenn A C_2 bis C_4 -Alkylen, substituiert durch eine oder zwei $CH_2O-CO(CH_2)_mR^3$ -Gruppen ist, worin m und R^3 die oben angegebene Bedeutung haben.

Weiterhin kann B nur eine einfache Bindung sein, wenn A C_2 bis C_5 -Alkylen, substituiert durch eine oder zwei $-CH_2O-CO(CH_2)_mR^3$ die oben angegebene Bedeutung haben.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren für die Herstellung einer Verbindung der Formel $R^1COOANHCO R^2$, worin A C_2 bis C_{12} -Alkylen, C_4 bis C_8 -Cycloalkylen oder $-CH_2C(CH_2)_p$ ist, worin p eine ganze Zahl von 3 bis 6 ist, oder A C_2 bis C_5 -Alkylen, substituiert durch eine oder zwei $-CH_2OCO(CH_2)_mR^3$ -Gruppen, worin m 0, 1 oder 2 ist und R^3 3-W-5-Y-4-Hydroxyphenyl ist, worin W und Y gleich oder unterschiedlich sein können und C_1 bis C_{12} -Alkyl sind;

214794

5
-1a-

3.3.1980

AP C 07 D/214 795

55 903 /12

$R^1 - (CH_2)_m R^3$ ist, worin m und R^3 die oben erläuterte Bedeutung haben, und R^2 C_1 bis C_{20} -Alkyl, C_5 bis C_6 -Cycloalkyl, C_6 bis C_{10} -Aryl, Phenyl, substituiert durch Wasserstoff, C_1 bis C_{12} -Alkyl, C_1 bis

C_{12} -Alkoxy, Nitro oder Hydroxy ist, oder R^1 und R^2 $-(CH_2)_m R^3$ sind, worin m und R^3 die oben erläuterte Bedeutung haben, und B eine einfache Bindung, C_1 bis C_{10} -Alkylen, C_4 bis C_8 -Cycloalkylen, Phenylen, C_4 bis C_{12} -Oxydialkylen oder C_4 bis C_{12} -Thiodialkylen ist, wobei das Verfahren im Umsetzen einer Verbindung der Formel $R^1 COOANH_2$ mit einer Verbindung der Formel $R^4 COX$ oder $B(COX)_2$, worin A , R^1 und B die oben erläuterte Bedeutung haben, X Halogen, Hydroxy oder C_1 bis C_4 -Alkoxy und R^4 $-(CH_2)_m R^3$, worin m und R^3 die oben erläuterte Bedeutung haben, C_1 bis C_{20} -Alkyl, C_4 bis C_8 -Cycloalkyl, C_6 bis C_{10} -Aryl oder Phenyl, substituiert durch Halogen, C_1 bis C_{12} -Alkyl, C_1 bis C_{12} -Alkoxy, Nitro oder Hydroxy ist, besteht und bei einer zwischen 15 und 250 °C liegenden Temperatur und einem Druck von 100 Pa bis 10 kPa unter der Voraussetzung ausgeführt wird, daß, wenn X Halogen ist, ein Säureakzeptor bei der Reaktion verwendet wird.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren für die Herstellung einer Verbindung der Formel $R^1 COOANHCO R^2$, worin A C_2 bis C_5 -Alkylen, C_2 bis C_5 -Alkylen, substituiert durch eine oder zwei $-CH_2 OCO(CH_2)_m R^3$ -Gruppen, worin R^3 3-W-5-Y-4-Hydroxyphenyl ist, worin W und Y gleich oder unterschiedlich sein können und je C_1 bis C_{12} -Alkyl sind, m 0, 1 oder 2 ist, oder A C_4 bis C_8 -Cycloalkylen oder $-CH_2 C(CH_2)_p$ ist, worin p eine ganze Zahl von 3 bis 6 ist; und R^1 $-(CH_2)_m R^3$ ist und R^2 C_1 bis C_{20} -Alkyl, C_6 bis C_{10} -Aryl oder Phenyl, substituiert durch Halogen, C_1 bis C_{12} -Alkyl, C_1 bis C_{12} -Alkoxy, Nitro oder Hydroxy ist, oder R^2 $B CONHAOCOR^1$ ist, worin A und R^1 die oben erläuterte Bedeutung haben und B eine einfache Bindung, C_1 bis C_{10} -Alkylen, Phenylen C_4 - bis C_{12} -Oxydialkylen oder C_4 bis C_{12} -Thiodialkylen ist, wobei das Verfahren die Umsetzung einer Verbindung der Formel $R^4 \overset{O}{\underset{|}{C}}-NH-Q-(OH)_s$ oder $B \overset{O}{\underset{|}{C}}-NH-Q-(OH)_s$ mit einer Verbindung der Formel $R^1 COX$ umfaßt, worin Q C_2 bis C_{12} -Alkylen, C_4 bis C_8 -Cycloalkylen oder $-CH_2-(CH_2)_p-$ ist, s eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist und B , R^1 , X und p die oben erläuterte Bedeutung haben, und R^4 $-(CH_2)_m R^3$, worin m und R^3 die oben erläuterte Bedeutung haben, C_1 bis C_{20} -Alkyl, C_5 bis C_6 -Aryl oder Phenyl, substi-

214794

7
-X-

3.3.1980

AP C 07 D/214 795

55 903 / 12

tuert durch Halogen, C_1 bis C_{12} -Alkyl, C_1 bis C_{12} -Alkoxy, Nitro oder Hydroxy ist, und das Verfahren bei einer zwischen 15 und 250 °C liegenden Temperatur und einem Druck von 100 Pa bis 10 kPa unter der Voraussetzung ausgeführt wird, daß, wenn X Halogen ist, ein Säureakzeptor bei der Reaktion eingesetzt wird.

In bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird beispielsweise so gearbeitet, daß X Halogen ist und das Verfahren bei 15 bis 100 °C in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines Säurespülmittels ausgeführt wird, das aus der Alkalimetallhydroxide, Erdalkalihydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Trialkylamine, worin jede Alkylgruppe die gleiche oder verschieden ist und 1 bis 12 Kohlenstoffatome hat, und Dialkylaryllamine, worin jede Alkylgruppe die gleiche oder verschieden ist und 1 bis 10 Kohlenstoffatome hat, und Pyridin umfassenden Gruppe ausgewählt ist, wobei R^1 $-(CH_2)_m R^3$ ist und R^2 und R^4 C_1 bis C_{20} -Alkyl sind und X Halogen ist; $m = 2$ ist, R^3 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl ist und A C_2 bis C_{12} -Alkylen ist; wobei weiterhin A C_2 bis C_5 -Alkylen, substituiert durch eine oder zwei $-CH_2OCO(CH_2)_m R^3$ -Gruppen, worin $m = 2$ ist und R^3 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl ist.

Weiterhin kann das Verfahren so ausgeführt werden, daß R^1 $-(CH_2)_m R^3$ ist, R^2 $BCONHAOCOR^1$ und X Halogen darstellt, daß $R_2BCONHAOCOR^1$ ist, und R^3 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl darstellt, $m = 2$ und A C_2 bis C_5 -Alkylen, substituiert durch eine oder zwei $-CH_2OCO(CH_2)_m R^3$ -Gruppen ist, oder daß

21 4794

8
-3a-

3.3.1980

AP C 07 C/214 795

55 903 / 12

R^2 BCONHAOCOR¹ ist und R^3 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl ist, $m = 2$ und A C_2 bis C_{12} -Alkylen ist.

Weiterhin kann so gearbeitet werden, daß $R^1-(CH_2)_m R^3$ ist und R^2 und R^4 ein C_1 bis C_{20} -Alkyl und X ein C_1 bis C_3 -Alkoxid sind, und das Verfahren in einem inerten Lösungsmittel bei 30 bis 150 °C durchgeführt wird wobei A C_2 bis C_5 -Alkylen, substituiert durch eine oder zwei $-CH_2OCO(CH_2)_m R^3$ -Gruppen ist, $m = 2$ ist und R^3 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl darstellt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann vielfältig kombiniert werden, beispielsweise so, daß R^2 BCONHAOCOR¹ ist, R^1 $-(CH_2)_m R^3$ ist und X ein C_1 bis C_3 -Alkoxid darstellt und das Verfahren in einem inerten Lösungsmittel bei 20 bis 150 °C durchgeführt wird, wobei R^3 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl ist, $m = 2$ ist und A ein C_2 bis C_5 -Alkylen, substituiert durch eine oder zwei $-CH_2OCO(CH_2)_m R^3$ -Gruppen ist oder R_3 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl, $m = 2$ und A ein C_2 bis C_{12} -Alkylen ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch in der Weise ausgeführt werden daß X = Halogen ist und das Verfahren bei 15 bis 100 °C in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart eines Säurespülmittels durchgeführt wird, das unter der Alkalimetallhydroxide, Erdalkalihydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonat, Trialkyl-amino, worin jede Alkylgruppe die gleiche oder anders ist und 1 bis 12 Kohlenstoffatome hat, und Dialkylarylamine, worin jede Alkylgruppe die gleiche oder anders ist und 1 bis 10 Kohlenstoffatome hat und die Arylgruppe 6 bis 10 Kohlenstoffatome hat, und Pyridin umfassende Gruppe

214794

9
-3b-

3.3.1980

AP C 07 D/214/795

55 903 / 12

ausgewählt ist, wobei R^2 und R^4 C_1 bis C_{20} -Alkyl sind, $m = 2$, R^3 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl und A C_2 bis C_{12} -Alkylen ist, weiterhin A C_2 bis C_5 -Alkylen, substituiert durch eine oder zwei $-\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_m R^3$ -Gruppen, worin $m = 2$ und R^3 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl darstellt, ist. Dabei sind weiterhin folgende Kombinationen möglich, daß $R^1 -(\text{CH}_2)_m R^3$ ist, $R^2 \text{ BCONHAOCOR}^1$ ist und X Halogen ist, daß $R^2 \text{ BCONHAOCOR}^1$ ist und R^3 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl ist, $m = 2$ ist und A ein C_2 bis C_5 -Alkylen, substituiert durch eine oder zwei $-\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_m R^3$ -Gruppen ist, daß $R^2 \text{ BCONHAOCOR}^1$ ist und R^3 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl ist, $m = 2$ ist und A C_2 bis C_{12} -Alkylen ist.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Verfahren in der Weise variiert werden, daß $R^2 -(\text{CH}_2)_m R^3$ ist und R^2 ein C_1 bis C_{20} -Alkyl ist und X ein C_1 bis C_3 -Alkoxid ist und das Verfahren in einem inerten Lösungsmittel bei einer zwischen 30 und 150 °C liegenden Temperatur ausgeführt wird, wobei $m = 2$ ist, R^3 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl ist und A C_2 bis C_{12} -Alkylen ist, A ein C_2 bis C_5 -Alkylen, substituiert durch eine oder zwei $-\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_m R^3$ -Gruppen ist, $m = 2$ ist und R^3 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl ist und weiterhin $R^2 \text{ BCONHAOCOR}^1$ ist, X ein C_1 bis C_3 -Alkoxid ist und das Verfahren in einem inerten Lösungsmittel bei einer zwischen 20 und 150 °C liegenden Temperatur ausgeführt wird.

Insbesondere wird derart gearbeitet, daß R^3 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl ist, $m = 2$ ist und A ein C_2 bis C_5 -Alkylen, substituiert durch eine oder zwei $-\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_m R^3$ -Gruppen ist, oder R^3 3,5-Di-tert-butyl-4-

214794

10
-30-

3.3.1980

AP C 07 D/214 795

55 903 / 12

hydroxyphenyl ist, $m = 2$ ist und A ein C_2 bis C_{12} -Alkylen ist.

Die Reaktion wird über einen Zeitraum von 2 bis 40 Stunden durchgeführt.

A ist vorzugsweise Alkylen mit endständigen CH_2 -Gruppen. Am besten ist es, wenn die Ester- und Amidgruppen an durch α - CH_2 -beendetes Alkylen, das keinen Wasserstoff an den in der β -Stellung befindlichen Kohlenstoffatomen hat, angefügt sind.

Die bevorzugten Definitionen für R^2 hängen bis zu einem gewissen Grade von dem vorgesehenen Verwendungszweck des Produktes ab. Wenn eine hohe Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe verlangt wird, dann sollte R^2 ein langkettiger Kohlenwasserstoff mit 11 bis 17 Kohlenstoffatomen sein. In einer besonders nützlichen Verbindung ist R^2 $C_{17}H_{35}$. Wird geringe Flüchtigkeit verlangt, dann ist R^2 vorzugsweise $BCONHAOCOR^1$, worin B, A und R^1 der oben angeführten Erläuterung entsprechen, Besonders wertvoll sind Verbindungen, in denen B eine einfache zweiwertige Bindung ist. Besonders hohe relative Molekülmassen und geringe Flüchtigkeit können erzielt werden, wenn R^2 $BCONHAOCOR^1$ ist, worin A ein durch $-CH_2OCO(CH_2)_mR^3$, worin m und R^3 der obigen Erläuterung entsprechen, substituiertes Alkylen ist. Bevorzugte Halogene sind Fluor, Chlor, Brom und Jod.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich zum Stabilisieren organischer Stoffe, die normalerweise oxydativen

21 4794

11

-38-

3.3.1980

AP C 07 C/214 795

55 903 / 12

Abbau unterliegen. Zu Stoffen, die auf diese Weise stabilisiert werden können, sind ein Vielzahl synthetischer Polymere zu zählen. Zu diesen Polymeren gehören verschiedene Polyolefine

wie Polyäthylen, Polypropylen, Polybutylen, Polybutadien, Polymethylpenten. Andere durch die erfindungsgemäßen Verbindungen stabilisierte Polymere umfassen Acetalharze, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polydialkylphthalat, Cellulosederivate, Polyamide, Polyester, Polyurethane, Polycarbonat, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Copolymere können gleichfalls mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verbindungen stabilisiert werden. Repräsentative Copolymere sind Äthylen/Propylen-Copolymere, Butadien/Styrol-Copolymere, Äthylen/Vinylacetat-Copolymere und Äthylen/Äthylacrylat-Copolymere. Copolymere umfassen auch Terpolymere wie Äthylen/Propylen nicht-konjugiertes Dienterpolymer und Acrylonitril/Butadien/Styrol-Interpolymere. Polymerverschnitte wie Polystyrol/Polyphenylenoxid und Äthylenpropylen-Copolymer oder Terpolymer/Polypropylen können auch mit Hilfe der erfindungsgemäßen Verbindungen stabilisiert werden. Zu anderen Stoffen, die durch erfindungsgemäße Verbindungen stabilisiert werden können, sind Heißkleber wie die auf Polyestern, Polyamiden oder Äthylen/Vinylacetat basierenden zu rechnen. Auch Erdölprodukte wie Treibstoffe, Schmieröle, Petrolatumgelees und Naturprodukte wie Naturkautschuk, Wachse, Fett, Talg, Leinöl, Maisöl, Baumwollsaatöl und Dorschleberöl können stabilisiert werden. Die vorstehende Liste ist für Produkte, die vorteilhaft mit den erfindungsgemäßen Verbindungen behandelt werden können, jedoch keineswegs erschöpfend, repräsentativ. Zur Erzielung eines Schutzes gegen oxydativen Abbau werden die erfindungsgemäßen Verbindungen in Mengen zugegeben, die allgemein für bekannte Antioxydationsmittel, die ähnliche Eigenschaften zur Erzielung eines derartigen Schutzes haben, in Frage kommen. Je nach dem verwendeten Substrat wird das Antioxydationsmittel in zwischen 0,001 und 10 Masse% liegenden Mengen in bezug auf die Masse des Substrates zugesetzt, wobei der übliche Bereich zwischen 0,05 und 2,0 % liegt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können als solche zur Stabilisierung organischer Stoffe verwendet werden, oder sie können mit anderen Stabilisatoren kombiniert werden.

Zu solchen anderen Stabilisatoren gehören Phenolverbindungen, Thioverbindungen verschiedenster Art wie Thiodipropionatester, -phosphite und -phosphonate, Anti-Kupfer-Chemikalien wie Oxalamide, UV-Stabilisatoren verschiedenster Art sowie andere Zusatzstoffe, wenn die Zugabe solcher Zusatzstoffe sich als günstig erwiesen hat.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können im allgemeinen von bekannten Ausgangsstoffen durch Amidierungs- und Veresterungsreaktionen, die in der Literatur allgemein beschrieben werden, hergestellt werden. Zweckmäßige für die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen verwendete Aminoalkohole sind: Äthanolamin, 2-Aminopropanol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 3-Amino-2-methyl-1-propanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-äthyl-1,3-propandiol, 2-Amino-1-butanol, Tris(hydroxymethyl)aminomethan, 1-Amino-1-cyclopentanmethanol, 1-Aminomethyl-1-cyclohexanmethanol, 6-Amino-1-hexanol, 2-Amino-3-methyl-1-butanol, 5-Amino-1-pentanol, 3-Amino-1,2-propandiol, 3-Amino-1-propanol, 2-Aminocyclohexanol, 4-Amino-cyclohexanol, 3-Amino-2-butanol, 1-Amino-2-dodecanol, 2,2-Di-methyl-3-Amino-1-propanol, 2-Aminomethyl-2-methyl-1,3-propandiol, 2,2,2-Tris(hydroxymethyl)aminomethan.

Viele andere Aminoalkohole können aus vorhandenen Ausgangsstoffen nach bekannten Methoden leicht hergestellt werden.

Eine günstige Synthese für eine erfindungsgemäße Verbindung würde ganz allgemein die Erzeugung des Amids aus einem der oben erwähnten Alkanolamine mit anschließender Veresterung des Hydroxyalkylamids umfassen. Das Amid kann leicht durch die Umsetzung des Alkanolamins mit einer entsprechenden Säure, einem entsprechenden Säurechlorid oder Ester erfolgen. Zu geeigneten Säuren gehören aliphatische C_1 bis C_{21} -Säuren, Benzoesäure, substituierte Benzoesäuren wie Alkylbenzoesäure, Chlorbenzoesäure, Dialkylbenzoesäure, 4-Hydroxy-3,5-di-alkylbenzoesäure, 2-(4-Hydroxy-3,5-di-alkylphenyl)essigsäure oder 3-(4-Hydroxy-3,5-di-alkylphenyl)propionsäure.

Werden die Bisamide verlangt, dann sind Oxalsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Thiodialkansäure und aliphatische Diacide mit der Struktur $\text{HO-CO-C}_n\text{H}_{2n}\text{-COOH}$, worin n eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist, geeignete Säuren. Beispiele für derartige Säuren sind Malon-, Succin-, Adipin-, Palmitin-, Acelain-, Sebacinsäure und andere. Die Ester und Säurechloride aller oben genannten Säuren sind gleichfalls geeignete Ausgangsstoffe für die Erzeugung von Amiden. Es ist bekannt, daß Imide aus einigen der oben genannten Säuren gebildet werden können. In solchen Fällen sind geeignete Vorkehrungen, wie die Anwendung milderer Bedingungen und eines großen Aminüberschusses zur Maximierung der Amidbildung zu empfehlen.

Das übliche Ausgangsmaterial für die Veresterung ist eine 3,5-Dialkyl-4-hydroxybenzoesäure, eine 2-(3,5-Dialkyl-4-hydroxyphenyl)essigsäure oder eine 3-(3,5-Dialkyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure ihr Säurechlorid oder Ester.

Wird ein Esteramid gewünscht, in dem R^1 und R^2 identisch sind, dann können die Veresterung und Amidierung in einem Schritt ausgeführt werden. Wenn als Ausgangsmaterial Äthanolamin, substituiert durch Alkyl oder Hydroxyalkyl, gewählt wird, dann steht eine zweckmäßige Alternative für die obigen Methoden zur Verfügung. Diese umfaßt die Bildung eines Oxazolins aus der Säure oder ihrem Derivat und dem Aminoalkohol nach bekannten Methoden. Das Oxazolin kann anschließend zu einem Aminoester hydrolysiert werden, der seinerseits nach bekannten Verfahrensweisen amidiert werden kann.

Die oben genannten Herstellungsformen sind als nichteinschränkende Beispiele für Möglichkeiten zur Lösung der erfindungsgemäßen Aufgaben angeführt. Andere Methoden werden dem Fachmann selbst bekannt sein.

Ausführungsbeispiel

Die folgenden nichteinschränkenden Beispiele erläutern weiterhin die Herstellung und Anwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen.

Beispiel 1:3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-N-(2-hydroxyäthyl)propionamid

In einem mit Thermometer, Rührwerk und einer Falle mit Kondensatorkühler ausgestatteten 3-l-Dreihals-Rundkolben wurden 556 g (2,0 Mol) 3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, 135 g (2,2 Mol) Äthanolamin und 500 ml Xylol gegeben. Das Gemisch wurde 11 Stunden lang am Rückfluß gekocht und 79 ml azeotropes Gemisch wurden aufgefangen. Das Xylol wurde unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand in heißem Toluol gelöst. Die Titelverbindung (211 g), die beim Abkühlen kristallisierte, hatte einen Schmelzpunkt von 129 bis 130 °C.

Beispiel 2:2- $\sqrt{3}$ -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamido $\sqrt{7}$ äthyl-laurat

Ein Gemisch von 44 g (0,22 Mol) Laurinsäure, 64 g (0,2 Mol) 3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-N-(2-hydroxyäthyl)propionamid, 2 g Katalysator Tyzor TBT (Warenzeichen, Tetrabutyltitanat) und 100 ml Xylol wurde 5 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Das Wasser (3,8 ml) wurde in einer Falle aufgefangen. Das Xylol wurde mit Hilfe von Vakuumstrippen entfernt. Der Rückstand wurde in Acetonitril aufgenommen. Nach dem Kühlen der Lösung in einem Gefrierapparat bildete sich ein weißes Präzipitat. Das Acetonitril wird durch Dekantieren entfernt, und die Rekrystallisation wurde wiederholt. Die letzten Spuren von Acetonitril wurden durch Erhitzen des Produktes unter Vakuum entfernt, und bei dem auf diese Weise gewonnenen Titelprodukt (66 g) handelte es sich um ein bernsteinfarbendes Öl bei Raumtemperatur.

Beispiel 3:2- $\sqrt{3}$ -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamido $\sqrt{7}$ äthylstearat

Ein Gemisch von 32,1 g (0,1 Mol) 3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-N-(2-hydroxyäthyl)propionamid, 28,5 g (0,1 Mol) Stearinsäure, 1 g Katalysator Tyzor TBT und 50 ml Xylol wurde

bei 140 bis 170 °C am Rückfluß gekocht, bis die Entwicklung von Wasser aufhörte. In der Falle wurden 3,5 ml Wasser aufgefangen. Das Xylol wurde durch Vakuumstrippen entfernt, und der Rückstand wurde aus Acetonitril auskristallisiert. Die Titelverbindung (53 g) hatte einen Schmelzpunkt von 55 bis 57 °C.

Beispiel 4:

N-(2-Hydroxyäthyl)lauramid

Zu einer Lösung von 24 g (0,4 Mol) Äthanolamin in 100 ml Toluol wurden 40 g (0,2 Mol) Laurinsäure bei 50 °C gegeben. Das Gemisch wurde 6 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Das Toluol wurde allmählich zur Erhöhung der endgültigen Blasen-temperatur auf 140 °C entfernt. Das Destillat wurde in einer Falle aufgefangen. Das Toluol wurde mit Hilfe von Vakuumstrippen entfernt und der Rückstand aus n-Hexan auskristallisiert. Die dadurch gewonnene Titelverbindung (44 g) hatte einen Schmelzpunkt von 80 bis 84 °C.

Beispiel 5:

2-(Lauramido)äthyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat

Ein Gemisch von 13,9 g (0,055 Mol) N-(2-Hydroxyäthyl)lauramid, 13,9 g (0,05 Mol) 3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, 0,5 g Katalysator Tyzor TBT und 100 ml Xylol wurde solange am Rückfluß gekocht, bis die Entwicklung von Wasser aufhörte (3 Stunden). Das Xylol wurde mit Hilfe von Vakuumstrippen entfernt. Der Rückstand wurde in Acetonitril aufgenommen. Beim Abkühlen auf etwa -10 °C setzten sich weiße Kristalle ab. Das Acetonitril wurde dekantiert, und die Rekristallisation wurde wiederholt. Die letzten Spuren von Acetonitril wurden unter Vakuum entfernt, und die dadurch gewonnene Titelverbindung war bei Raumtemperatur ein gelbes Öl.

Beispiel 6:

N-(2-Hydroxyäthyl)stearamid

Zu einer Lösung von 24,4 g (0,4 Mol) Äthanolamin in 500 ml Äthanol wurden bei 60 °C 85,2 g (0,3 Mol) Stearinsäure ge-

ratur 100 °C erreichte, und zu diesem Zeitpunkt wurden 300 ml Toluol zugesetzt und das Wasser als azeotropes Gemisch abdestilliert. Nach 5 Stunden bei 110 °C wurden 6 ml Wasser in der Falle aufgefangen. Etwas Toluol wurde zur Erhöhung der Blasentemperatur auf 135 °C entfernt. Nach weiteren 4 Stunden wurden weitere 7 ml Wasser aufgefangen. Das beim Abkühlen auskristallisierende Titelprodukt (38,5 g) hatte einen Schmelzpunkt von 96 bis 99 °C.

Beispiel 7:

2-Stearamidoäthyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat

Ein Gemisch von 30,6 g (0,11 Mol) 3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, 32,6 g (0,1 Mol) N-(2-Hydroxyäthyl)stearamid, 0,8 g Tyzor TBT und 100 ml Xylol wurde 6 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Das Wasser (1,8 ml) wurde in einer Falle aufgefangen. Die Lösung wurde durch Microcel (Warenzeichen, synthetisches Calciumsilicat) filtriert, und das Lösungsmittel wurde mit Hilfe von Vakuumstrippen entfernt. Die Titelverbindung (51 g) wurde aus Acetonitril rekristallisiert, ihr Schmelzpunkt betrug 52 bis 55 °C.

Beispiel 8:

2-3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamido-7äthyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat

Ein Gemisch von 32 g (0,1 Mol) 3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-N-(2-hydroxyäthyl)propionamido, 27 g (0,1 Mol) 3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, 1 g Katalysator Tyzor TBT und 100 ml Xylol wurde bei 150 °C solange am Rückfluß gekocht, bis die Entwicklung von Wasser aufhörte. Im Laufe von 4 Stunden wurden 2 ml Wasser in einer Falle aufgefangen. Das Xylol wurde mit Hilfe von Vakuumstrippen entfernt. Die Titelverbindung (54 g) wurde aus einem Toluol/Xylol-Gemisch rekristallisiert. Der Schmelzpunkt betrug 151 bis 154 °C.

Beispiel 9:2- $\sqrt{2}$ -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)äthyl-4,4-dimethyl-2-oxazolin

Ein Gemisch von 167 g (0,6 Mol) 3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, 65 g (1,06 Mol) 2-Amino-2-methylpropanol und 100 ml Xylol wurde 6 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Das Wasser wurde in einer Falle aufgefangen. Das Gemisch wurde in 300 ml Hexan gegossen, und nach dem Abkühlen wurde das kristalline Produkt abfiltriert. Die auf diese Weise gewonnene Titelverbindung (101 g) hatte einen Schmelzpunkt von 138 bis 141 °C.

Beispiel 10:2-Amino-2-methylpropyl- $\sqrt{3}$ -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat

In einen mit Thermometer, Rührwerk und Kondensatorkühler ausgestatteten 1-l-Dreihals-Rundkolben wurden 66,2 g (0,2 Mol) 2- $\sqrt{2}$ -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)äthyl-4,4-dimethyl-2-oxazolin, 400 ml Isopropanol und 33 ml 6N Salzsäure gegeben. Das Gemisch wurde 2 Stunden lang auf 45 °C gehalten und anschließend abgekühlt. Dieser gerührten Lösung wurden 250 ml Wasser und 33 ml 6N Natriumhydroxid zugesetzt. Das Produkt wurde durch Filtration entfernt und getrocknet. Die dabei gewonnene Titelverbindung (52 g) hatte einen Schmelzpunkt von 97 bis 99 °C.

Beispiel 11:3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-N-(1,1-dimethyl-2-hydroxyäthyl)propionamid

In einen mit Thermometer, Rührwerk und Kondensatorkühler ausgestatteten 1-l-Dreihals-Rundkolben wurden 34,9 g (0,1 Mol) 2-Amino-2-methylpropyl- $\sqrt{3}$ -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat $\sqrt{7}$ und 200 ml Isopropanol gegeben. Das Gemisch wurde 15 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wurde ausgetrieben, und der Rückstand wurde in heißem Hexan gelöst. Die Titelverbindung (20 g) wurde durch Filtration entfernt und getrocknet. Ihr Schmelzpunkt lag zwischen 120 und 122 °C.

Beispiel 12:2-/3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamido-7-2-methylpropyllaurat

Eine Lösung von 55 g (0,25 Mol) Lauroylchlorid in 50 ml Toluol wurde tropfenweise zu einer Lösung von 70 g (0,2 Mol) 3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-N-(1,1-dimethyl-2-hydroxyäthyl)propionamid in 60 ml Dimethylanilin und 50 ml Toluol gegeben. Das Gemisch wurde 4 1/2 Stunden lang auf 50 °C gehalten. Das Gemisch wurde mit verdünnter Salzsäure gewaschen, worauf eine Spülung mit Salzsole folgte. Das Toluol wurde mit Hilfe Vakuumstrippen entfernt. Der Rückstand wurde in Acetonitril aufgenommen. Die Lösung wurde mit entfärbender Holzkohle geschüttelt, filtriert und danach in einen Gefrierapparat gestellt. Die Titelverbindung (20 g) kristallisierte und wurde durch Filtration entfernt. Ihr Schmelzpunkt betrug 24 bis 27 °C.

Beispiel 13:2-/3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamido-7-2-methylpropylpalmitat

In einen mit Thermometer, Rührwerk und Tropftrichter ausgestatteten 1-l-Dreihals-Rundkolben wurden 13 g (0,037 Mol) 3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-N-(1,1-dimethyl-2-hydroxyäthyl)propionamid, 10 g Triäthylamin und 250 ml Benzol gegeben. Diesem gerührten Gemisch wurden 10,2 g (0,037 Mol) Palmitoylchlorid zugesetzt, und das Gemisch wurde 3 Stunden lang gerührt. Das Gemisch wurde filtriert und gestrippt, und der Rückstand wurde in heißem Acetonitril gelöst. Es kristallisierte etwas Palmitinsäureanhydrid aus, und dieses wurde abfiltriert. Die Acetonitrillösung wurde über Nacht gekühlt und die Titelverbindung (20 g) kristallisierte aus. Sie wurde durch Filtration entfernt und anschließend getrocknet, ihr Schmelzpunkt lag zwischen 41 und 43 °C.

Beispiel 14:2-Palmitamido-2-methylpropyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat

In einen mit Thermometer, Rührwerk und Tropftrichter ausgestatteten 1-l-Dreihals-Rundkolben wurden 17,5 g (0,05 Mol)

2-Amino-2-methylpropyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 500 ml Benzol und 10 g Triäthylamin gegeben. Diesem gerührten Gemisch wurden 14 g (0,05 Mol) Palmitoylchlorid zugesetzt, und das Gemisch wurde 4 Stunden lang gerührt. Das Gemisch wurde filtriert und gestrippt, und der Rückstand wurde in heißem Acetonitril gelöst. Nach einer Aufbewahrung über einen Zeitraum von 4 Tagen bei 5 °C kristallisierte das Produkt aus. Es wurde durch Filtration entfernt und getrocknet. Die auf diese Weise gewonnene Titelverbindung (14 g) hatte einen Schmelzpunkt von 43 bis 46 °C.

Beispiel 15:

2-3-(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamido-7-2-methylpropylstearat.

In einen mit Thermometer, Rührwerk und Tropftrichter ausgestatteten 1-l-Dreihals-Rundkolben wurden 26,2 g (0,075 Mol) 3-(3,5-Di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-N-(1,1-dimethyl-2-hydroxyäthyl)propionamid, 20 g Triäthylamin und 400 ml Benzol gegeben. Diesem gerührten Gemisch wurden 22,5 g (0,075 Mol) Stearoylchlorid zugesetzt, und das Reaktionsgemisch wurde 18 Stunden lang gerührt. Das Triäthylaminhydrochlorid wurde durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel ausgetrieben. Der Rückstand wurde in heißem Hexan gelöst, und 2,5 g Stearinsäureanhydrid wurden isoliert. Das Hexan wurde ausgetrieben und der Rückstand in heißem Acetonitril gelöst. Die Titelverbindung kristallisierte beim Abkühlen aus. Sie wurde durch Filtration entfernt und getrocknet. Ihr Schmelzpunkt lag zwischen 59 und 61 °C.

Beispiel 16:

2-Stearamido-2-methylpropyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat

In einen mit Thermometer, Rührwerk und Tropftrichter ausgestatteten 500-ml-Dreihals-Rundkolben wurden 26 g (0,075 Mol) 2-Amino-2-methylpropyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 200 ml Benzol und 8,2 Triäthylamin gegeben. Diesem gerührten Gemisch wurden 22,5 g (0,075 Mol) Stearoylchlorid

zugesetzt, und das Gemisch wurde 4 Stunden lang gerührt. Das Triäthylaminhydrochlorid wurde durch Filtration entfernt und das Lösungsmittel ausgetrieben. Der Rückstand wurde in heißem Hexan gelöst. Nach dem Auskristallisieren, Filtrieren und Trocknen hatte die Titelverbindung einen Schmelzpunkt von 46 bis 48 °C.

Beispiel 17:

2-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzamido)-2-methylpropyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat

In einen mit Thermometer, Rührwerk und Tropftrichter ausgestatteten 1-l-Dreihals-Rundkolben wurden 34,9 g (0,1 Mol) 2-Amino-2-methylpropyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat, 20 g Triäthylamin und 400 ml Benzol gegeben. Diesem gerührten Gemisch wurden 26,8 g (0,094 Mol) 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoylchlorid zugesetzt, und das Gemisch wurde über Nacht gerührt. Das Gemisch wurde filtriert und gestrippt und der Rückstand mit Hexan aufgeschlämmt. Das Produkt wurde abfiltriert und aus Isopropanol rekristallisiert. Die auf diese Weise gewonnene Titelverbindung (30,5 g) hatte einen zwischen 192 und 194 °C liegenden Schmelzpunkt.

Beispiel 18:

2-/3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamido/7isobutantriyl-tris/3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat/7

Eine Lösung von 85 g (0,27 Mol) 3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionylchlorid in 120 ml Toluol wurde zu 7,3 g (0,06 Mol) Tris(hydroxymethyl)aminomethan in 60 ml Pyridin und 30 ml Toluol gegeben. Das Gemisch wurde 42 Stunden lang bei 60 °C gerührt. Das Gemisch wurde mit verdünnter Säure und anschließend mit Salzsole gewaschen. Das Toluol wurde mit Hilfe von Vakuumstrippen entfernt und der Rückstand aus n-Hexan auskristallisiert. Die auf diese Weise gewonnene Titelverbindung hatte einen Schmelzpunkt von 118 bis 122 °C.

21 4794

22
- 74 -

Elementaranalyse:	Berechnet	Gefunden
C	74,37	74,19
H	9,28	9,47
N	1,21	1,11

Beispiel 19:

2- $\sqrt{2}$ -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)äthyl-2-oxazolin-4,4-dimethyl-bis/ $\sqrt{3}$ -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat

Ein Gemisch von 167 g (0,6 Mol) 3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, 24,2 g (0,2 Mol) Tris(hydroxymethyl)aminomethan und 100 ml Xylol wurde 6 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Das Wasser wurde in einer Falle (Stark & Dean) aufgefangen. Das heiße Gemisch wurde in 300 ml Hexan gegossen. Das Titelprodukt setzte sich ab. Es wurde aus Benzol rekristallisiert, um die Titelverbindung (166,5 g) mit einem Schmelzpunkt von 173 bis 175 °C zu gewinnen.

Elementaranalyse:	Berechnet	Gefunden
C	74,70	74,53
H	9,23	9,09
N	1,58	1,34

Beispiel 20:

2-Stearamidoisobutantriyl-tris/ $\sqrt{3}$ -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat

Zu 44,2 g (0,05 Mol) 2- $\sqrt{3}$,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-äthyl-2-oxazolin-4,4-dimethyl-bis/ $\sqrt{3}$ -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat in 200 ml Toluol wurden 8,2 ml 6N Salzsäure gegeben. Das Gemisch wurde 4 Stunden lang gerührt und dann wurden 8 g Natriumhydrogencarbonat zugegeben. Die Wasserschicht wurde abgetrennt, und der organischen Schicht wurden 40 ml Triäthylamin zugesetzt, worauf 15,1 g (0,05 Mol) Stearoylchlorid in 30 ml Toluol folgten. Dieses Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur und anschließend 1 Stunde lang bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch zuerst mit verdünnter Salzsäure und dann mit Salzsole gewaschen. Das Toluol wurde mit Hilfe von Vakuumstripfen ent-

fernt, Der Rückstand wurde durch Hindurchleiten durch eine Silicakolonne unter Verwendung eines 50:50 (Volumenteile) Gemischs von Toluol und Hexan als Eluierungsmittel gereinigt. Die nach dem Verdampfen des Eluierungsmittels gewonnene Titelverbindung (28 g) hatte einen Schmelzpunkt zwischen 77 und 79 °C.

Beispiel 21:

N,N'-Bis(hydroxyäthyl)oxamid

Zu einer Lösung von 134 g (0,22 Mol) Äthanolamin in 1 Liter Äthanol wurden 146 g (0,1 Mol) Diäthylloxalat im Laufe einer Stunde gegeben. Das Gemisch wurde eine Stunde lang auf 50 °C gehalten. Die Titelverbindung (162 g) setzte sich beim Abkühlen ab. Nach der Filtration und dem Trocknen betrug ihr Schmelzpunkt 166 bis 168 °C.

Beispiel 22:

2,2'-Oxalyldiamidobis/Äthyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat⁷

Ein Gemisch von 55,6 g (0,2 Mol) 3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, 17,6 g (0,1 Mol) N,N'-Bis(2-hydroxyäthyl)oxamid, 1,5 g Tyzor TBT und 200 ml Xylol wurde am Rückfluß gekocht. Wasser und Xylol wurden entfernt, bis die Blasentemperatur 200 °C erreichte. Nach dem Abkühlen kristallisierte die Titelverbindung (54 g) aus. Nach der Rekristallisation aus Toluol betrug ihr Schmelzpunkt 128 bis 131 °C.

Beispiel 23:

2,2'-Oxalyldiamidobis/2-methylpropyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat⁷

In einen mit Thermometer, Rührwerk und Tropftrichter ausgestatteten 500-ml-Dreihals-Rundkolben wurden 35 g (0,1 Mol) 2-Amino-2-methylpropyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat, 250 ml Benzol und 20 g Triäthylamin gegeben. Diesem gerührten Gemisch wurden 6,35 g (0,05 Mol) Oxalylchlorid zugesetzt, und das Gemisch wurde 2 Stunden lang gerührt. Das Gemisch wurde filtriert und das Lösungsmittel ausgetrieben.

Der Rückstand wurde in einem 2:1-Gemisch von Benzol und Hexan gelöst und zum Abkühlen stehen gelassen. Nach der Rekristallisation des kristallinen Produktes (22 g) aus einem 2:1-Gemisch von Benzol und Hexan hatte es einen Schmelzpunkt von 169 bis 171 °C.

Beispiel 24:

2,2'-Adipamidobis- $\sqrt{2}$ -methylpropyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat

In einen mit Thermometer, Rührwerk und Tropftrichter ausgestatteten 1-l-Dreihals-Rundkolben wurden 29 g (0,083 Mol) 2-Amino-2-methylpropyl- $\sqrt{3}$ -(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat, 20 g Triäthylamin und 400 ml Benzol gegeben. Dem gerührten Gemisch wurden 7,6 g (0,0415 Mol) Adipoylchlorid zugesetzt, und das Gemisch wurde 4 Stunden lang gerührt. Das Gemisch wurde filtriert und gestrippt und der Rückstand in heißem Hexan gelöst. Das Produkt kristallisierte aus und wurde anschließend aus einem Gemisch von 400 ml Isooctan und 125 ml Toluol rekristallisiert. Das gereinigte Produkt (21 g) hatte einen zwischen 135 und 138 °C liegenden Schmelzpunkt.

Beispiel 25:

2,2'-Sebacamidobis- $\sqrt{2}$ -methylpropyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat

In einen mit Thermometer, Rührwerk und Tropftrichter ausgestatteten 1-l-Dreihals-Rundkolben wurden 34,9 g (0,1 Mol) 2-Amino-2-methylpropyl-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 20 g Triäthylamin und 400 ml Benzol gegeben. Diesem gerührten Gemisch wurden 11,9 g (0,05 Mol) Sebacoylchlorid zugesetzt, und das Gemisch wurde 5 Stunden lang gerührt. Das Gemisch wurde filtriert und gestrippt, und der Rückstand wurde in heißem Hexan gelöst. Es setzte sich ein Feststoff ab und dieser wurde aus Hexan/Benzol (3:1) rekristallisiert. Die auf diese Weise gewonnene Titelverbindung (32 g) hatte einen Schmelzpunkt von 113 bis 117 °C.

Beispiel 26:

2,2'-Sebacamidobis/isobutantriyl-tris/3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat

Zu 44,2 g (0,05 Mol) 2-[2-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)äthyl]-2-oxazolin-4,4-dimethylbis/3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat in 200 ml Toluol wurden 8,2 ml 6N Salzsäure gegeben. Das Gemisch wurde 3 Stunden lang gerührt und danach wurden 6 g Natriumhydrogencarbonat zugesetzt. Das Gemisch wurde 15 Minuten lang gerührt, und die Schichten wurden abgetrennt. Zu der organischen Schicht wurden 40 ml Triäthylamin und anschließend 6 g (0,025 Mol) Sebacylchlorid in 30 ml Toluol gegeben. Dieses Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur und anschließend 1 Stunde lang bei 50 °C gerührt. Nach dem Kühlen wurde das Gemisch zuerst mit verdünnter Salzsäure und dann mit Salzsole gewaschen. Das Toluol wurde durch Vakuumstrippen entfernt. Der Rückstand wurde in einem 1:1-Gemisch von Toluol und Hexan aufgenommen und durch eine Fluorosil-Kolonne geleitet. Die Titelverbindung (11 g), die nach Entfernung des Lösungsmittels isoliert wurde, hatte einen zwischen 134 und 141 °C liegenden Schmelzpunkt.

Beispiel 27:

N,N'-Bis/1,1-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyäthyl/terephthalamid

In einen mit Thermometer, Rührwerk und Kondensatorkühler ausgestatteten 1-l-Dreihals-Rundkolben wurden 194 g (1,0 Mol) Dimethylterephthalat, 242 g (2,0 Mol) Tris(hydroxymethylaminomethan) und 1 l Methanol gegeben. Das Gemisch wurde 8 Stunden lang am Rückfluß gekocht, dann zum Abkühlen stehen gelassen. Die Titelverbindung kristallisierte aus und wurde durch Filtration entfernt und getrocknet. Der Schmelzpunkt betrug 188 bis 190 °C.

Beispiel 28:

2,2'-Terephthalamidobis/isobutantriyl-tris/3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat

In einen mit Thermometer, Rührwerk und Tropftrichter ausge-

statteten 1-l-Dreihals-Rundkolben wurden 18,6 g (0,05 Mol) N,N'-Bis[1,1-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyäthyl]terephthalamid und 200 ml Pyridin gegeben. Dieser gerührten Aufschlämmung wurden 90 g (0,3 Mol) 3-(3,5-Di-*t*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionylchlorid bei 20 bis 30 °C zugesetzt, und das Gemisch wurde 18 Stunden lang gerührt. Das Gemisch wurde filtriert und gestrippt, und der Rückstand wurde in heißem Cyclohexan gelöst. Spuren Mengen Pyridinhydrochlorid wurden abfiltriert, und die Lösung wurde zum Abkühlen stehen gelassen. Das Titelprodukt (61 g) kristallisierte beim Kaltwerden aus. Nach der Rekristallisation aus Methanol betrug der Schmelzpunkt 169 bis 172 °C.

Beispiel 29:

3,3'-Thiobis[2-propionamidoäthyl-3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat]

Eine Lösung von 26,8 g (0,44 Mol) Äthanolamin und 41,2 g (0,2 Mol) Dimethyl-3,3'-thiodipropionat in 100 ml Äthanol wurde 5 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Das 3,3'-Thiobis[2-(2-hydroxyäthyl)propionamid] setzte sich in Form eines weißen kristallinen Feststoffes ab und hatte nach dem Waschen mit Aceton einen Schmelzpunkt von 130 bis 132 °C.

Ein Gemisch von 18 g (0,068 Mol) der vorgenannten Zwischenverbindung, 41,7 g (0,15 Mol) 3-(3,5-Di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure und 1 g Tyzor-Katalysator TBT in 100 ml Xylol wurde unter Rückfluß solange gekocht, bis die Wasserentwicklung aufhörte. 3,5 ml Wasser wurden in der Falle (~~Stark & Dean~~) aufgefangen. Nach dem Verdampfen des Xylols wurde das Produkt (51 g) in Form eines viskosen gelben Öls gewonnen.

Beispiel 30:

3,3'-Thiobis[2-methyl-2-propionamidopropyl-3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat]

Ein Gemisch von 40 g (0,44 Mol) 2-Amino-2-methylpropanol, 3 g

Kalium-tert-butoxid und 41,2 g (0,2 Mol) Dimethyl-3,3'-thio-dipropionat wurde 1/2 Stunde lang bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 1/2 Stunde lang unter Vakuum auf 90 °C gehalten. Das überschüssige 2-Amino-2-methylpropanol wurde mit Hilfe von Vakuumstrippen entfernt. Die Hälfte (0,1 Mol) des resultierenden 3,3'-Thiobis-N-(1,1-dimethyl-2-hydroxyäthyl)-propionamids wurde mit 61,2 g (0,2 Mol) Äthyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat und 2 g Kalium-tert-butoxid 2 Stunden lang unter Vakuum auf 100 bis 110 °C gehalten. Das Gemisch wurde in Toluol aufgenommen, mit Essigsäure neutralisiert und mit Wasser gewaschen. Nach der Entfernung von Toluol durch Vakuumdestillation wurde die Titelverbindung (79 g) in Form eines viskosen gelben Öls gewonnen.

Beispiel 31:

N,N'-Bis / 2-hydroxyäthyl / terephthalamid

Ein Gemisch von 194 g (1,0 Mol) Dimethylterephthalat, 150 ml (2,46 Mol) Äthanolamin und 300 ml Äthanol wurde 7 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Titelverbindung abgetrennt. Sie wurde filtriert und danach mit Äthanol gewaschen. Nach dem Trocknen wies sie einen Schmelzpunkt zwischen 227 und 229 °C auf.

Beispiel 32:

2,2'-Terephthalamido-N,N'-bis / äthyl / 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat

Zu einem Gemisch von 25,2 g (0,1 Mol) N,N'-Bis(2-hydroxyäthyl)terephthalamid und 200 ml Pyridin wurden 59,3 g (0,2 Mol) 3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionylchlorid in 300 ml Toluol gegeben. Das Gemisch wurde 2 Stunden lang gerührt. Anschließend wurde es auf 90 °C erhitzt und heiß filtriert. Das Lösungsmittel wurde durch Destillation entfernt, und der Rückstand wurde aus n-Hexan auskristallisiert. Das dadurch gewonnene Titelprodukt (68 g) wurde filtriert und anschließend mit heißem Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen lag sein Schmelzpunkt zwischen 173 und 175 °C.

Beispiel 33:3-Oxalylamido-bis- $\sqrt$ propyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat

Diäthylloxalat (73 g, 0,5 Mol) wurde im Laufe einer halben Stunde zu einer Lösung von 82,5 g (1,1 Mol) 3-Amino-1-propanol in 500 ml Äthanol gegeben. Die Temperatur stieg auf 50 °C. Das Gemisch wurde 1 Stunde lang gerührt, und das entstandene Präzipitat (Schmelzpunkt 156 bis 158 °C) wurde durch Filtration abgetrennt. Ein Teil (20,4 g) des auf diese Weise gewonnenen N,N'-(3-Hydroxypropyl)oxamids wurde zu einem Gemisch von 61,2 g (0,22 Mol) 3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, 100 ml Xylol und 2 g Katalysator Tyzor TBT gegeben. Das Gemisch wurde 4 Stunden lang am Rückfluß gekocht und danach durch Microcel filtriert. Das Xylol wurde durch Vakuumdestillation entfernt. Der Rückstand wurde in heißem Hexan aufgenommen. Die Titelverbindung kristallisierte bei Abkühlung aus und hatte einen Schmelzpunkt von 120 bis 123 °C.

Elementaranalyse:	Berechnet	Gefunden
C	69,61	69,96
H	8,84	8,84
N	3,87	4,02

Beispiel 34:3-Stearamidopropyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat

Stearinsäure (56,8 g; 0,2 Mol) wurde zu einem heißen Gemisch (80 °C) von 30 g (0,4 Mol) 3-Aminopropanol, 100 ml Xylol und 0,5 g Natriummethoxid gegeben. Das Gemisch wurde am Rückfluß zwei Stunden lang unter Entfernung von Wasser gekocht und anschließend in Hexan gegossen, in dem N-(3-Hydroxypropyl)stearamid auskristallisierte, und wurde durch Filtration gewonnen. Der Schmelzpunkt lag bei 83 bis 89 °C. Nach dem Rekristallisieren des Produktes aus Aceton stieg der Schmelzpunkt auf 94 bis 96 °C. Eine 34,1 g (0,1 Mol) Portion dieser Zwischenverbindung wurde mit 27,8 g (0,1 Mol) 3-(3,5-Di-tert-

butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, 1 g Katalysator Tyzor TBT und 100 ml Xylol erhitzt. Nach 3-stündigem Kochen des Gemischs am Rückfluß wurden 2 ml Wasser in der Falle
-) aufgefangen. Das Xylol wurde unter Vakuum abdestilliert, und der Rückstand wurde aus Acetonitril auskristallisiert. Das auf diese Weise gewonnene Titelprodukt (29 g) hatte einen Schmelzpunkt von 50 bis 52 °C.

Beispiel 35:

N-(2,2-Dimethyl-3-hydroxypropyl)stearamid

In einen mit Thermometer, Rührwerk und einer Falle mit Kondensatorkühler ausgestatteten 500-ml-Dreihals-Rundkolben wurden 119,4 g Methylstearat, 41 g 3-Amino-2,2-dimethylpropanol und 3 g Kalium-tert-butoxid gegeben. Das Gemisch wurde auf 190 °C erhitzt und das Methanol abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wurde in heißem Isopropanol gelöst und filtriert. Nach dem Abkühlen kristallisierte das Produkt aus, und nach der Filtration und dem Trocknen betrug sein Schmelzpunkt 44 °C. Das IR-Spektrum zeigte ein Estercarbonyl. Das reine Produkt wurde durch Waschen mit heißem Hexan gewonnen. Der Schmelzpunkt des reinen Produktes lag bei 68 bis 69 °C.

Beispiel 36:

2,2-Dimethyl-3-stearamidopropyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat

In einen mit Thermometer, Rührwerk und Tropftrichter ausgestatteten 1-l-Dreihals-Rundkolben wurden 36,9 g N-(2,2-Dimethyl-3-hydroxypropyl)steariamid, 25 ml Triäthylamin und 250 ml Toluol gegeben. Diesem gerührten Gemisch wurden 29,6 g 3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionylchlorid zugesetzt. Das Gemisch wurde filtriert, gestrippt und der Rückstand in heißem Methanol gelöst. Das 2,2-Dimethyl-3-stearamidopropylstearat mit einem Schmelzpunkt von 60 bis 62 °C wurde isoliert. Die Methanollösung wurde gestrippt und der Rückstand in Acetonitril gelöst. Die Titelverbindung wurde isoliert, ihr Schmelzpunkt betrug 44 °C.

Beispiel 37:N-N'-Bis(2,2-dimethyl-3-hydroxypropyl)oxamid

In einen 0,1-l-Rundkolben wurden 12,0 g 3-Amino-2,2-dimethylpropanol und 20 ml Äthanol gegeben. Dieser gerührten Lösung wurden 8,5 g Diäthyloxalat zugesetzt, und das Gemisch wurde gerührt. Es wurde eine exotherme Reaktion beobachtet. Beim Abkühlen trennte sich die Titelverbindung ab. Sie wurde durch Filtration entfernt und aus Äthanol rekristallisiert. Das Titelprodukt hatte einen Schmelzpunkt von 125 bis 126 °C.

Beispiel 38:3-Oxalyldiamidobis(2,2-dimethylpropyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat)

In einen mit Thermometer, Rührwerk, Tropftrichter und Kondensatorkühler ausgestatteten 1-l-Dreihals-Rundkolben wurden 13 g N,N'-Bis(2,2-dimethyl-3-hydroxypropyl)oxamid, 25 ml Triäthylamin und 250 ml Toluol gegeben. Dieser gerührten Lösung wurden 29,6 g 3-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionylchlorid zugesetzt. Das Gemisch wurde 4 Stunden lang gerührt, filtriert und gestrippt. Der Rückstand wurde mit heißem Hexan erhitzt. Die Titelverbindung trennt sich sofort ab. Sie wurde durch Filtration entfernt und hatte einen Schmelzpunkt von 143 bis 144 °C.

Beispiel 39:2-Stearamidoäthyl-3,4-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat

Ein Gemisch von 25 g (0,1 Mol) 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoesäure, 50 ml Toluol und 8,5 ml Thionylchlorid wurde 3 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Das überschüssige Thionylchlorid und das Toluol wurden auf einem Drehverdampfer entfernt. Das Säurechlorid wurde in 50 ml Toluol gelöst und zu einem Gemisch von 29,4 g (0,09 Mol) N-(2-Hydroxyäthyl)-stearamid, 20 ml Toluol und 15 ml Pyridin gegeben. Das Gemisch wurde 2 Stunden lang am Rückfluß gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde danach gekühlt, mit Wasser abgeschreckt,

214794

34
-23-

3.3.1980

AP C 07 D/214 795

55 903 / 12

mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser gewaschen. Das Toluol wurde durch Destillation entfernt, und der Rückstand wurde aus Hexan auskristallisiert. Die auf diese Weise gewonnene Titelverbindung hatte einen Schmelzpunkt von 56 bis 58 °C.

Beispiel 40

Dieses Beispiel zeigt die Brauchbarkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen in Polypropylen. Es zeigt gleichfalls die günstige Wirkung, die durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen in Kombination mit einem Co-Stabilisator erzielt wird. Die bei jedem Versuch in diesem Beispiel und den folgenden Beispielen jeweils verwendete Verbindung wird durch die Nummer eines der obigen Beispiele, in denen die Herstellung der Verbindung beschrieben wurde, identifiziert.

Die Stabilisatoren wurden in Polypropylenharz Profax 6501 (Warenzeichen) auf einer Walze bei 166 °C eingearbeitet. Aus 1,9 mm dicke Tafeln (75-mil-Tafeln) wurden Scheiben mit einem Durchmesser von etwa 25,4 mm (1 Zoll) und 75 mil (1,9 mm) Dicke durch Formpressen in einer Presse bei 27 000 psi (186 mPa) bei 177 °C hergestellt. Diese Prüfkörper wurden in eine Trockenvorrichtung mit Luftumwälzung mit einer Temperatur von 149 °C gesetzt, und die Anzahl Tage, die bis zum Auftreten von Sprödigkeit vergingen, wurden notiert. Wenn zwei von drei Knöpfen Sprödigkeit zeigten (d. h., daß sie körnig infolge Wärmealterung wurden), wurde der Prüfkörper als Versager betrachtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle I enthalten.

Tabelle 1

<u>Verbindung/Co-Stabilisator</u>	<u>Konzentration⁺</u>	<u>Tage bis zum Versagen</u>
keine	--	1
DSTDP	0,2	4
Beispiel 3	0,2	41
Beispiel 3/DSTDP ⁺⁺	0,1/ 0,1	36
Beispiel 7	0,2	32
Beispiel 7/DSTDP	0,1/ 0,1	25
Beispiel 8	0,2	34
Beispiel 8/DSTDP	0,1/ 0,1	61
Beispiel 13	0,2	42
Beispiel 13/DSTDP	0,1/ 0,1	59
Beispiel 14	0,2	39
Beispiel 14/DSTDP	0,1/ 0,1	60
Beispiel 15	0,2	34
Beispiel 15/DSTDP	0,1/ 0,1	55
Beispiel 17	0,2	26
Beispiel 17/DSTDP	0,1/ 0,1	45
Beispiel 18	0,2	43
Beispiel 18/DSTDP	0,1/ 0,1	69
Beispiel 20	0,2	48
Beispiel 20/DSTDP	0,1/ 0,1	78
Beispiel 22	0,2	62
Beispiel 22/DSTDP	0,1/ 0,1	82
Beispiel 23	0,2	59
Beispiel 23/DSTDP	0,1/ 0,1	98
Beispiel 24	0,2	28
Beispiel 24/DSTDP	0,1/ 0,1	45
Beispiel 25	0,2	35
Beispiel 25/DSTDP	0,1/ 0,1	48
Beispiel 26	0,2	55
Beispiel 26/DSTDP	0,1/ 0,1	76
Beispiel 28	0,2	61
Beispiel 28/DSTDP	0,1/ 0,1	55

Verbindung/Co-Stabilisator	Konzentration ⁺	Tage bis zum Versagen
Beispiel 32	0,2	40
Beispiel 32/DSTDP	0,1/0,1	64
Beispiel 33	0,2	56
Beispiel 33/DSTDP	0,1/0,1	84

+ Masseteile pro Hundert Masseteile Propylen

++ Distaerylthiodipropionat

Beispiel 41

Dieses Beispiel zeigt die Brauchbarkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen in EPDM (Äthylen/Propylen/5-Äthyliden-2-norbornen-Terpolymer mit einem Masseverhältnis von Äthylen und Propylen von 67:33, einer Jodzahl von 10 und einer Mooney-Viskosität (ML-4-bei 120 °C) von 57).

Die Stabilisatoren (0,165 g) wurden in einer Kautschuklösung, wie 110 g EPDM in 200 g Hexan enthielt, gelöst. Das Hexan wurde durch langsame Zugabe der Kautschuklösung zu siedendem Wasser entfernt. Die Feststoffe wurden aus dem siedenden Wasser durch Filtration entfernt und auf 5 Minuten lang bei 135 bis 149 °C (275 bis 300 °F) auf einer Walze getrocknet.

Die Zeit, die eine 1g-Probe bis zur Absorption von 20 cm³ Sauerstoff bei 150 °C brauchte, wurde anschließend bestimmt (T₂₀). Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt und zeigen den ausgezeichneten Schutz, der EPDM durch die Anwesenheit der erfindungsgemäßen Verbindungen verliehen wird.

Tabelle 2

Zusatzstoff	T ₂₀ (Minuten)
keiner	30
Beispiel 15	560
Beispiel 16	260
Beispiel 23	405

214794

34
-26-

3.3.1980

AP C 07 D/214 795

55 903 / 12

Beispiel 42

Dieses Beispiel zeigt die Brauchbarkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen in einem dynamisch vulkanisierten Elastomerver-schnitt von Polypropylen (20 Masseteile) und Äthylen-Propy-lendicyclopentadien-Terpolymer (80 Masseteile).

Die Verbindung wurde in den Verschnitt in einer Menge von 0,3 Teile pro 100 Masseteile Verschnitt eingewalzt. 1,9 mm (75-mil) dicke Tafeln wurden formgepreßt, und aus diesen Tafeln wurden Knöpfe ausgestanzt. Die Knöpfe wurden in eine Trockenvorrichtung mit Luftumwälzung mit einer Temperatur von 149 °C gegeben, und die Zeit bis zur Sprödigkeit von drei der fünf Knöpfe wurde notiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 enthalten.

Tabelle 3

<u>Zusatzstoff</u>	<u>Stunden bis zur Sprödigkeit</u>
keiner	80
Beispiel 23	275

Beispiel 43

Dieses Beispiel zeigt die Brauchbarkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen in hochschlagfestem Polystyrol.

Das Antioxydationsmittel (0,25 Masseteile pro 100 Masseteile Polystyrol) wurde in eine hochschlagfeste Polystyrolmi-schung bei 138 °C eingewalzt. Gekerbte Izod-Stäbe wurden bei 170 °C geformt. Nach einer Bestimmung der Schlagfestigkeit wurden die Izod-Stäbe zermahlen und erneut geformt.

Dieser Vorgang wurde fünfmal wiederholt. Die prozentuale Re-tantion der Schlagfestigkeit nach fünf Formvorgängen wird an-schließend in Tabelle 4 gezeigt.

214794

35
-87-

3.3.1980

AP C 07 D/214 795

55 903 / 12

Tabelle 4Antioxydationsmittel% Retention der
Schlagfestigkeit

keines	58,3
Beispiel 15	76,2
Beispiel 16	66,3
Beispiel 23	85,2

Beispiel 44

Dieses Experiment demonstriert die überraschend hervorragende Wirksamkeit der Verbindung von Beispiel 32 gegenüber Di-2-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamid], hergestellt nach dem SU-PS 567 719 (Glushkova), in Polypropylen. Die Prüfkörper wurden hergestellt und im wesentlichen nach der Verfahrensweise von Beispiel 35 geprüft und ergaben die in Tabelle 5 aufgeführten Ergebnisse:

Tabelle 5

<u>Verbindung</u>	<u>Menge, g</u>	<u>Tage bis zum Versagen</u>
Beispiel 32	0,2	40
Beispiel 32/DSTDP	0,1/0,1	64
Bisherige Verbindung	0,2	6
Bisherige Verbindung/DSTDP	0,1/0,1	8

- 36 -
- 28 -

1. Verfahren zur Hemmung des oxydativen Abbaus eines organischen Stoffes, gekennzeichnet dadurch, daß dem Stoff eine den oxydativen Abbau hemmende Menge einer Verbindung der Formel $R^1COOANH M$ zugesetzt wird, worin A C_2 bis C_{12} -Alkylen, C_4 bis C_8 -Cycloalkylen oder $-CH_2-C-(CH_2)_p$ ist, worin p eine ganze Zahl von 3 bis 6 ist, oder A C_2 bis C_5 -Alkylen ist, substituiert durch eine oder zwei $-CH_2OCO(CH_2)_m R^3$ -Gruppen, worin R^3 3-W-5-Y-4-Hydroxyphenyl ist, worin W und Y gleich oder unterschiedlich sein können und C_1 bis C_{12} -Alkyl sind, und m = 0, 1 oder 2 ist; $R^1 - (CH_2)_m R^3$ ist, worin m und R^3 die oben erläuterte Bedeutung haben; und M entweder Wasserstoff oder $-COR^2$ ist, worin R^2 C_1 bis C_{20} -Alkyl, C_6 bis C_{10} -Aryl oder Phenyl, substituiert durch Halogen, C_1 bis C_{12} -Alkyl, C_1 bis C_{12} -Alkoxy, Nitro oder Hydroxy ist oder $R^2 - BCONHAOCOR^1$, worin A und R^1 die oben angeführte Bedeutung haben und B eine einfache Bindung ist, C_1 bis C_{10} -Alkylen, Phenylen, C_4 bis C_{12} -Oxydialkylen oder C_4 bis C_{12} -Thiodialkylen ist, oder R^2 das gleiche wie R^1 , das oben erläutert wurde, ist.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß in der Formel $R^1 \text{ COOAnHM A C}_2 \text{ bis C}_5\text{-Alkylen, Cyclohexylen oder C}_2 \text{ bis C}_4\text{-Alkylen, substituiert durch eine oder zwei } -\text{CH}_2\text{OCO}(\text{CH}_2)_m\text{R}^3\text{-Gruppen ist, R}^1$ $-(\text{CH}_2)_m\text{-R}^3$ ist, worin $m = 2$ ist, W tert.-Butyl ist, Y Methyl oder tert.-Butyl ist, $R^2 \text{ C}_1 \text{ bis C}_{18}\text{-Alkyl, Phenyl oder Phenyl, substituiert durch ein C}_1 \text{ bis C}_4\text{-Alkyl oder Hydroxy ist, oder R}^2 \text{-BONHAOCOR}^1$ ist, worin A und R^1 die oben erläuterte Bedeutung haben

214794

37

- 29 -

und B eine einfache Bindung, C_1 bis C_8 -Alkylen, Phen-
ylen, C_4 -Thiodialkylen ist oder R^2 das Gleiche wie das
oben definierte R^1 ist.

3. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß
B die in Punkt 6 erläuterte Bedeutung hat, unter der
Voraussetzung, daß B nur eine einfache Bindung sein
kann, wenn A C_2 bis C_4 -Alkylen, substituiert durch
eine oder zwei $CH_2O-CO(CH_2)_mR^3$ -Gruppen, worin m
die in Punkt 6 und R^3 die im Punkt 5 angegebene Bedeu-
tung haben, ist.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß
B die in Punkt 5 erläuterte Bedeutung hat, unter der
Voraussetzung, daß B nur eine einfache Bindung sein
kann, wenn A C_2 bis C_5 -Alkylen, substituiert durch
eine oder zwei $-CH_2O-CO(CH_2)_mR^3$ -Gruppen, worin m
und R^3 die in Punkt 5 angegebene Bedeutung haben,
ist.
5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß
es sich bei M um $-COR^2$ handelt.
6. Zusammensetzung, erhalten nach dem Verfahren von
Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie aus einem
dem oxydativen Abbau unterliegenden organischen
Stoff und einer den oxydativen Abbau kommenden Menge
einer Verbindung der Formel $R^1COOANHM$ besteht,
worin A C_2 bis C_{12} -Alkylen, C_4 bis C_8 -Cycloalkylen
oder $-CH_2-C(CH_2)_p$ ist, worin p eine ganze Zahl von
3 bis 6 ist, oder A C_2 bis C_5 -Alkylen ist, substituiert
durch eine oder zwei $-CH_2OCO(CH_2)_mR^3$ -Gruppen, worin

21479438
- 39 -

R^3 3-W-5-Y-4-Hydroxyphenyl ist, worin W und Y gleich oder unterschiedlich sein können und C_1 bis C_{12} -Alkyl sind, und $m = 0, 1$ oder 2 ist; $R^1 - (CH_2)_m R^3$ ist, worin m und R^3 die oben erläuterte Bedeutung haben; und M entweder Wasserstoff oder $-COR^2$ ist, worin R^2 C_1 bis C_{20} -Alkyl, C_6 bis C_{10} -Aryl oder Phenyl, substituiert durch Halogen, C_1 bis C_{12} -Alkyl, C_1 bis C_{12} -Alkoxy, Nitro oder Hydroxy ist oder $R^2 - BCONHAOCOR^1$, worin A und R^1 die oben angegebene Bedeutung haben und B eine einfache Bindung ist, C_1 bis C_{10} -Alkylen, Phenylen, C_4 bis C_{12} -Oxydialkylen oder C_4 bis C_{12} -Thiodialkylen ist, oder R^2 das gleiche wie R^1 , das oben erläutert wurde, ist.

7. Zusammensetzung nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß in der Verbindung der Formel $R^1COOANUM$ A C_2 bis C_5 -Alkylen, Cyclohexylen oder C_2 bis C_4 -Alkylen, substituiert durch eine oder zwei $-CH_2OCO(CH_2)_m R^3$ -Gruppen ist, $R^1 - (CH_2)_m - R^3$ ist, worin $m = 2$ ist, W tert.-Butyl ist, Y Methyl oder tert.-Butyl ist, R^2 C_1 bis C_{18} -Alkyl, Phenyl oder Phenyl, substituiert durch ein C_1 bis C_4 -Alkyl oder Hydroxy ist, oder $R^2 - BCONHAOCOR^1$ ist, worin A und R^1 die oben erläuterte Bedeutung haben und B eine einfache Bindung, C_1 bis C_8 -Alkylen, Phenylen, C_4 -Thiodialkylen ist oder R^2 das gleiche wie das oben definierte R^1 ist.
8. Zusammensetzung nach Punkt 7, gekennzeichnet dadurch, daß B die in Punkt 2 erläuterte Bedeutung hat, unter der Voraussetzung, daß B nur eine einfache Bindung sein kann, wenn A C_2 bis C_4 -Alkylen, substituiert durch eine oder zwei $CH_2O-CO(CH_2)_m R^3$ -Gruppen, worin

21479439
- 31 -

m und R^3 die in Punkt 2 erläuterte Bedeutung haben, ist.

9. Zusammensetzung nach Punkt 6, gekennzeichnet dadurch, daß B die in Punkt 1 erläuterte Bedeutung hat, unter der Voraussetzung, daß B nur eine einfache Bindung sein kann, wenn A C_2 bis C_5 -Alkylen, substituiert durch eine oder zwei $-CH_2O-CO(CH_2)_mR^3$ -Gruppen, worin m und R^3 die in Punkt 1 erläuterte Bedeutung haben, ist.