



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 288 830 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 09 K 15/08 C 07 B 63:04
C 09 K 15/14
C 09 K 15/24
C 10 N 30:10
C 08 K 5:00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 09 K / 333 825 0
(31) 3959/88-2

(22) 23. 10. 89
(32) 25. 10. 88

(44) 11. 04. 91
(33) CH

(71) siehe (73)

(72) Evans, Samuel, Dr., GB

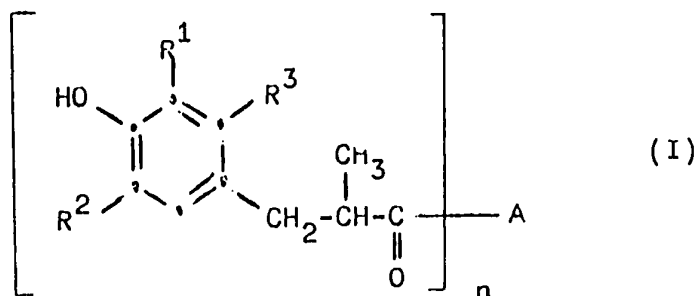
(73) CIBA-GEIGY AG, 4002 Basel, CH

(74) vormals Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, O - 1020 Berlin, DE

(54) Zusammensetzungen und deren Verwendung

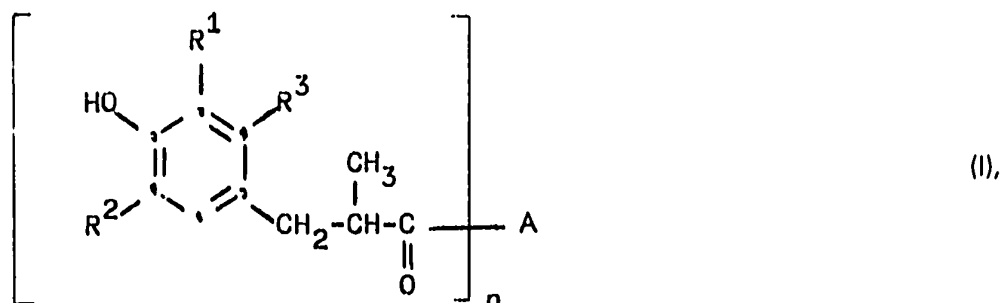
(55) Zusammensetzungen, Antioxidantien enthalten, Materialien organisch

(57) Die Erfindung betrifft: Zusammensetzungen, enthaltend a) ein dem oxidativen, thermischen oder actinischen Abbau unterworfenen organisches Material und b) Verbindungen der allgemeinen Formel (I), in der die Substituenten R¹, R², R³, A und n die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, und deren Verwendung als Antioxidantien in organischen, gegen oxidativen thermischen oder actinischen Abbau empfindlichen Materialien. Formel (I)



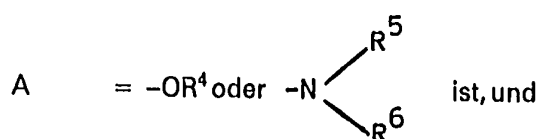
Patentansprüche:

1. Zusammensetzung, gekennzeichnet dadurch, daß sie
- a) mindestens ein dem oxidativen, thermischen oder actinischen Abbau unterworfenenes organisches Material und
 - b) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I

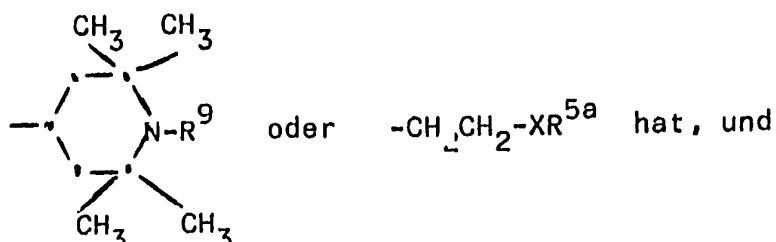


wobei

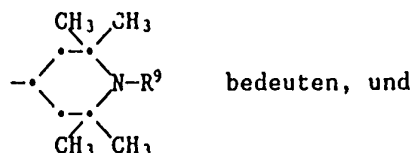
- R^1 = Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder Aralkyl mit 7 bis 9 C-Atomen,
 R^2 = -H, Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder Aralkyl mit 7 bis 9 C-Atomen und
 R^3 = -H oder CH_3 bedeutet und
 n eine Zahl von 1 bis 4 oder 6 bedeutet, wobei,
 wenn $n = 1$ ist,



- R^4 die Bedeutung von -H, Alkyl mit 1 bis 45 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Alkenyl mit 2 bis 18 C-Atomen,



- R^5 und R^6 , unabhängig voneinander, -H, Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen, Phenyl, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkylsubstituiertes Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Alkenyl mit 3 bis 8 C-Atomen, Aralkyl mit 7 bis 10 C-Atomen oder



- R^5 zusätzlich $-\text{NH}_2$ bedeutet,
 R^9 = -H, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, $-\text{C}(=\text{O})\text{-R}^{10}$, $-\text{O}$ oder $-\text{OR}^{9'}$ ist, wobei
 $\text{R}^{9'}$ = -H, Alkyl mit 1-25 C-Atomen oder $-\text{C}(=\text{O})\text{-R}^{10}$ darstellt,

X = -O-, -S- oder $\begin{array}{c} R^{6a} \\ | \\ -N- \end{array}$ ist,

$R^{5a} = \begin{array}{c} R^c \\ | \\ -CH- \end{array} \begin{array}{c} R^a \\ | \\ -CH- \end{array} \begin{array}{c} O \\ || \\ -C-OR^b \end{array}, \quad -CH_2-\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ \diagup \quad \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \\ | \quad | \\ R^2 \end{array}-OH,$

-H, Alkyl mit 1-24 C-Atomen, Phenyl, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen oder $-CH_2-\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-OR^b \end{array}$ ist,

und $R^{10} =$ Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen ist,

$R^a =$ -H oder -CH₃,

$R^b =$ -H oder Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen und

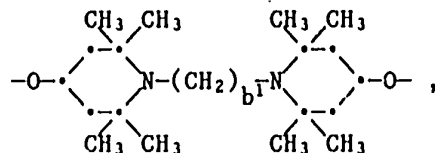
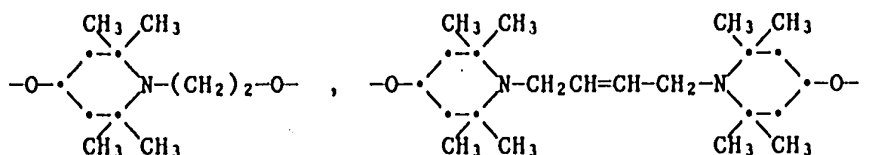
$R^c =$ -H oder -CH₃ sind, mit der Maßgabe, daß R^a und R^c nicht gleichzeitig -CH₃ sind,

und

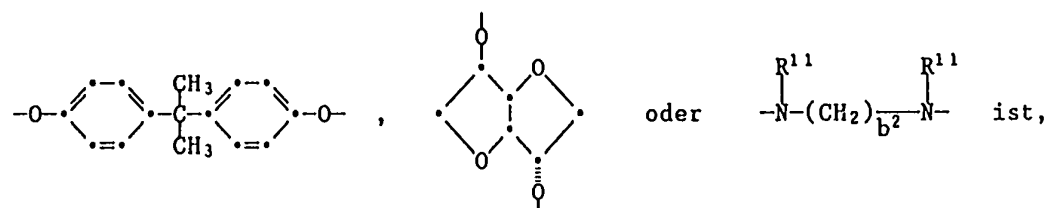
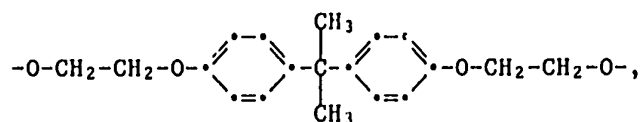
$R^{6a} =$ Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Phenyl, mit einer oder mehreren Alkylgruppen mit insgesamt 1 bis 24 C-Atomen substituiertes Phenyl oder C₆-C₈-Cycloalkyl ist, oder,

wenn n = 2 ist,

A = $-O-C_xH_{2x}-O-$,
 $-O-(CH_2CH_2O)_aCH_2CH_2O-$,
 $-O-CH_2-CH_2-B-CH_2-CH_2-O-$,



$-O-CH_2CH=CHCH_2-O-$, $-O-CH_2C\equiv CCH_2-O-$, $-O-CH_2CH_2NH-\begin{array}{c} O \\ || \\ C \end{array}-\begin{array}{c} O \\ || \\ C \end{array}-NH-CH_2CH_2-O-$,



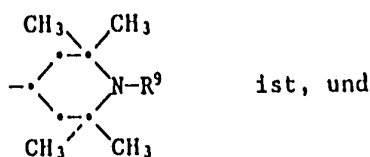
wobei

a eine Zahl von 1 bis 30 ist,

x eine Zahl von 2 bis 20 ist,

B = -S-, $\begin{array}{c} -N- \\ | \\ R_A \end{array}$ oder $\begin{array}{c} R^{12} \\ | \\ -S-C-S- \\ | \\ R^{13} \end{array}$ ist,

R_A = Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen, Phenyl oder mit einer oder mehreren Alkylgruppen mit insgesamt 1 bis 20 C-Atomen substituiertes Phenyl, Cyclohexyl oder



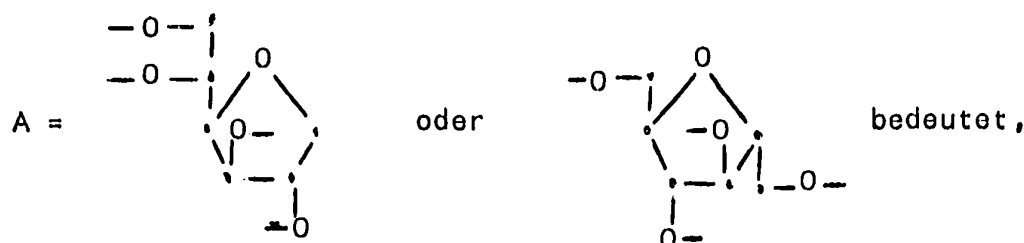
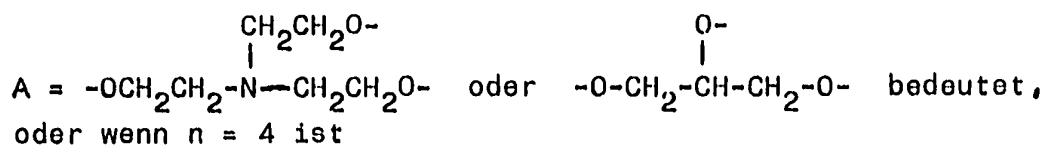
R^{11} , R^{12} und R^{13} , unabhängig voneinander, -H, Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen oder Phenyl sind oder

R^{12} und R^{13} , mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen Cycloalkylring mit 5 bis 12 C-Atomen bilden,

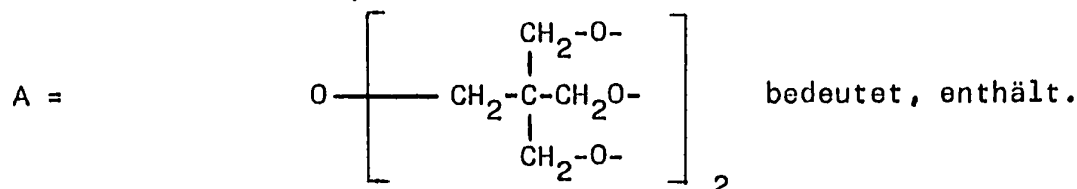
b^1 eine Zahl von 2 bis 10 ist, und

b^2 eine Zahl von 0 bis 6 darstellt,

oder wenn $n = 3$ ist,



oder wenn $n = 6$ ist,



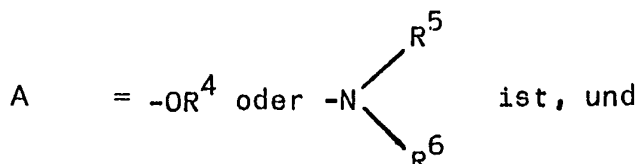
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel I, wobei

R^1 = Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder Benzyl,

R^2 = -H, Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder Benzyl und

R^3 = -H bedeuten und

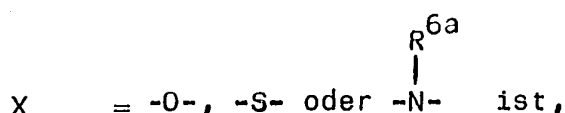
n eine Zahl von 1 bis 4 oder 6 bedeutet, wobei, wenn $n = 1$ ist,



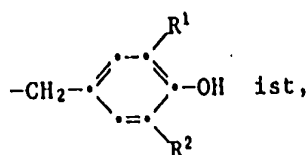
R^4 die Bedeutung von -H, Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen, Cyclohexyl, Alkenyl mit 2 bis 18 C-Atomen oder $-CH_2CH_2-XR^{5a}$ hat, und

R^5 -H, Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, Phenyl, Cyclohexyl, C_1-C_4 alkylsubstituiertes Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Alkenyl mit 3 bis 8 C-Atomen Benzyl oder $-NH_2$ bedeutet, und

R^6 -H oder Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen bedeutet,



R^{5a} = -H, Alkyl mit 1-12 C-Atomen, Phenyl, Cyclohexyl oder

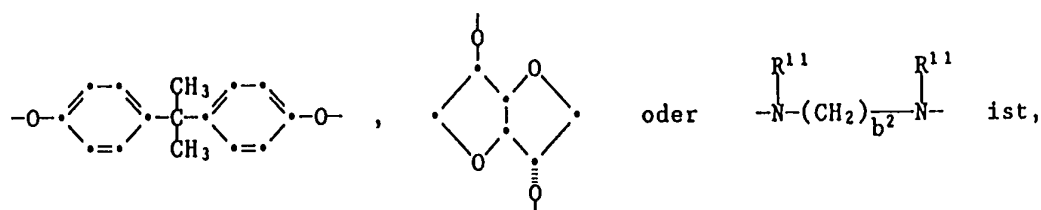
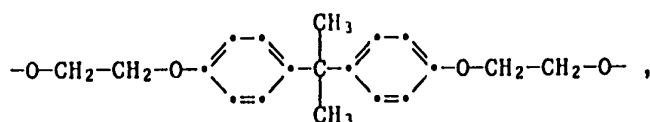
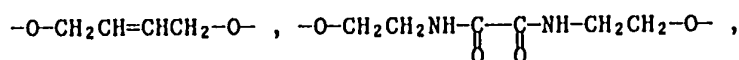
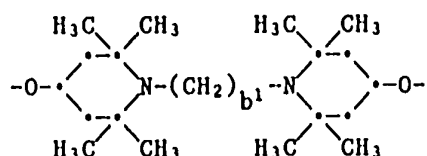


und

R^{6a} = Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder mit einer oder mehreren Alkylgruppen mit insgesamt 1 bis 18 C-Atomen substituiertes Phenyl ist, oder,

wenn $n = 2$ ist,

A = $-O-C_xH_{2x}-O-$,
 $-O-(CH_2CH_2O)_aCH_2CH_2O-$,
 $-O-CH_2-CH_2-B-CH_2CH_2O-$,



wobei

a eine Zahl von 1 bis 12 ist,

x eine Zahl von 2 bis 12 ist,

B = -S- oder $-N-\underset{R_A}{\text{ist}}$,

R_A = Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder mit einer oder mehreren Alkylgruppen mit insgesamt 1 bis 18 C-Atomen substituiertes Phenyl, oder Cyclohexyl ist, und

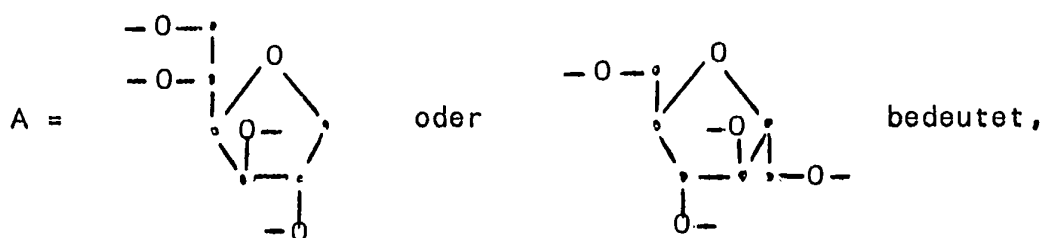
R^{11} , -H, Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen oder Phenyl ist und

b^1 eine Zahl von 2 bis 6 ist, und

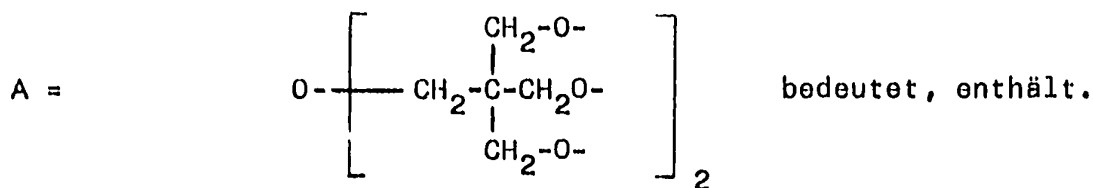
b^2 eine Zahl von 0 bis 6 darstellt.

oder wenn $n = 3$ ist,

A = $-OCH_2CH_2-\underset{CH_2CH_2O-}{N}-CH_2CH_2O-$ oder $-O-CH_2-\underset{O-}{CH}-CH_2O-$ bedeutet,
 oder wenn $n = 4$ ist

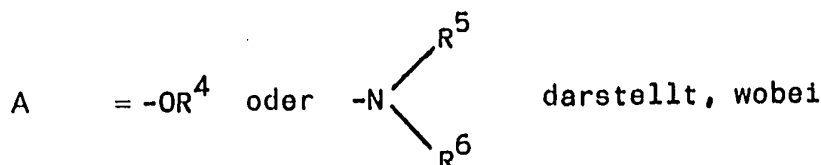


oder wenn $n = 6$ ist,

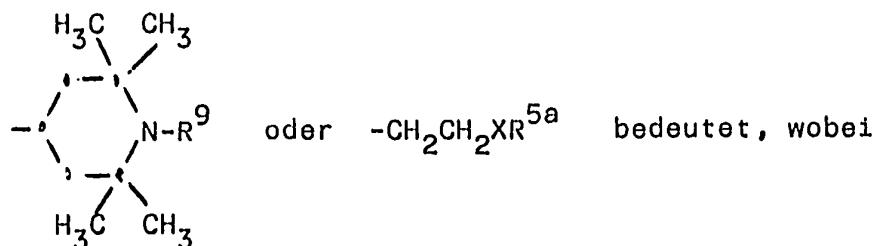


3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel I, wobei

- R^1 = Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, Cyclohexyl oder Phenyl,
 R^2 = -H, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, Cyclohexyl oder Phenyl und
 R^3 = -H darstellen und
 n = 1 ist und



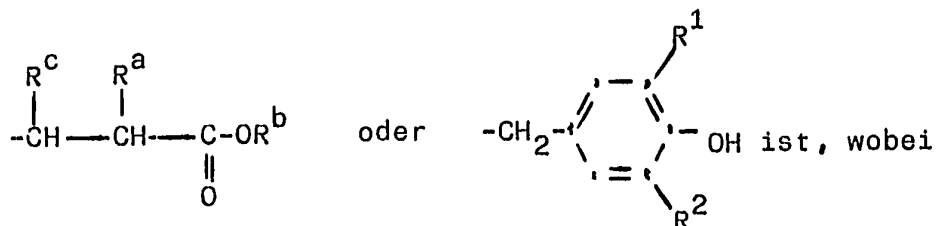
R^4 = -H, Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Cyclohexyl, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$,



R^9 = -H, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, -O-, -O-Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Cyclohexyl ist,

X = -O-, -S- oder $-\text{N} \begin{matrix} \text{R}^{6a} \end{matrix}$ ist,

R^{5a} = -H, Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Phenyl, $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}^b$,

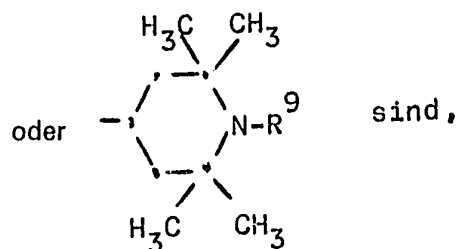


R^b = Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen ist,

R^a = -H oder $-\text{CH}_3$ ist,

R^c = -H ist und

R^{6a} = Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen oder Phenyl ist, und R^5 und R^6 , unabhängig voneinander, -H, Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, Phenyl

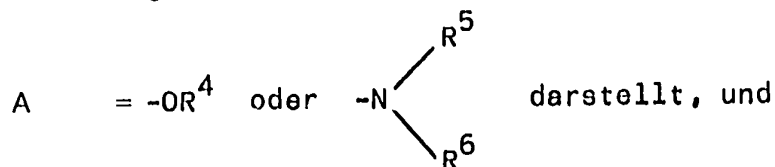


wobei R^9 die oben angegebene Bedeutung hat, oder

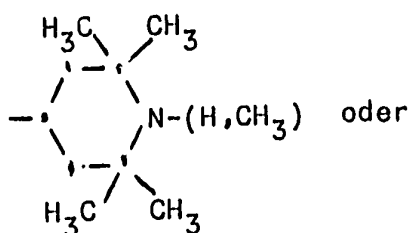
R^5 = $-\text{NH}_2$ und R^6 = -H bedeutet,

oder,

- n gleich 2 ist, wobei
 A = $-\text{O}-\text{C}_x\text{H}_{2x}-\text{O}-$ bedeutet und
 x = 2 bis 8 ist, enthält.
 4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel I, wobei
 R^1 = tert.-Butyl
 R^2 = -H, Methyl oder tert.-Butyl und
 R^3 = -H darstellen und
 n gleich 1 ist, wobei



R^4 = Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, $-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$,



$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SR}^{5a}$ ist, wobei
 R^{5a} = -H oder $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}^b$ bedeutet, wobei

R^b = n-C₄H₉ bis n-C₈H₁₇ oder tert. C₄H₉ bis tert. C₈H₁₇ ist,

oder

n gleich 2 ist, wobei

A = $-\text{O}-\text{C}_x\text{H}_{2x}-\text{O}-$ und

x = 2 bis 8 ist, oder

A = $-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_a-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ und
 a = 1 bis 4 ist, oder

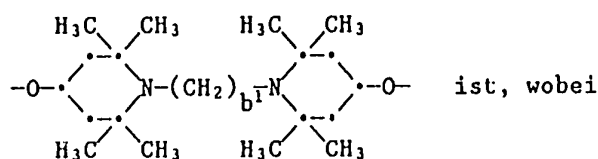
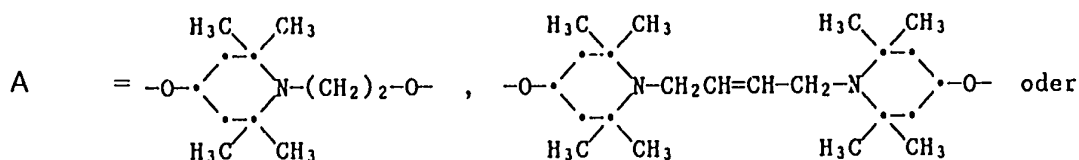
A = $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{B}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ und

B = -S-, $-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}^{12} \\ \text{R}_A \end{array}$ oder $-\text{S}-\text{C} \begin{array}{l} \text{R}^{12} \\ \text{R}^{13} \end{array}-\text{S}-$ ist, wobei

R_A = C₄-C₈-Alkyl oder Phenyl,

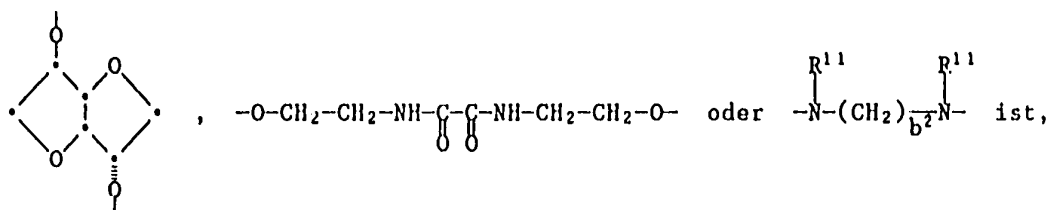
R^{12} = H, C₁-C₈-Alkyl und

R^{13} = H, C₁-C₈-Alkyl oder Phenyl darstellen, oder



b^1 = 2 bis 6 ist, oder

A = $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-$,
 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-$,



wobei

b^2 := 0 bis 6 und

R^{11} = -H oder C_1 - C_8 -Alkyl darstellen, enthält.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel I, wobei

R^1 = tert.-Butyl

R^2 = -H, - CH_3 oder tert.-Butyl und

R^3 = -H darstellen und

n = 1 ist und dabei

A = - OR^4 bedeutet und

R^4 = C_1 - C_{18} -Alkyl ist, enthält.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel I, wobei

R^1 = tert.-Butyl

R^2 = -H, - CH_3 oder tert.-Butyl und

R^3 = -H darstellen und

n = 2 ist und dabei

A = - $O-C_xH_{2x}-O-$ und

x = 2 bis 6 ist, oder

A = - $O-(CH_2-CH_2-O)_a-CH_2-CH_2-O-$ und

a = 1, 2 oder 3 ist,

oder

A = - $O-CH_2-CH_2-B-CH_2-CH_2-O-$ und

B = -S- oder $-N-$ ist,



oder

A = - $O-CH_2-CH_2-NH-C(=O)-C(=O)-NH-CH_2-CH_2-O-$

oder

A = -NH-NH- ist, enthält.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel I, wobei

R^1 = tert.-Butyl,

R^2 = -H, - CH_3 oder tert.-Butyl

R^3 = -H darstellen,

n = 1 ist und dabei

A = - OR^4 darstellt, wobei

R^4 = C_1 - C_{18} -Alkyl ist, oder,

n = 2 ist und dabei

A = - $O-C_xH_{2x}-O-$ und x = 2-6,

- $OCH_2CH_2-S-CH_2CH_2O-$ oder

- $O(CH_2CH_2O)_a-CH_2CH_2-O-$ und

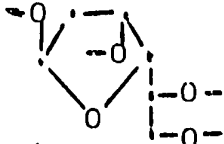
a = 1 bis 4 sind, enthält.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel I, wobei a = 1 oder 2 ist, enthält.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel I, wobei

R^1 = tert.-Butyl
 R^2 = -H, -CH₃, tert.-Butyl und
 R^3 = -H darstellen und
 n gleich 3 ist und dabei

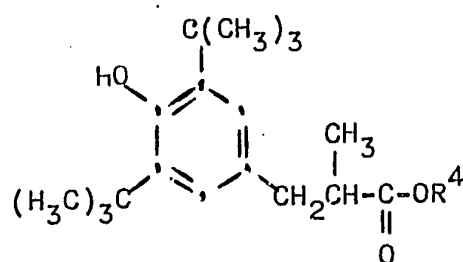
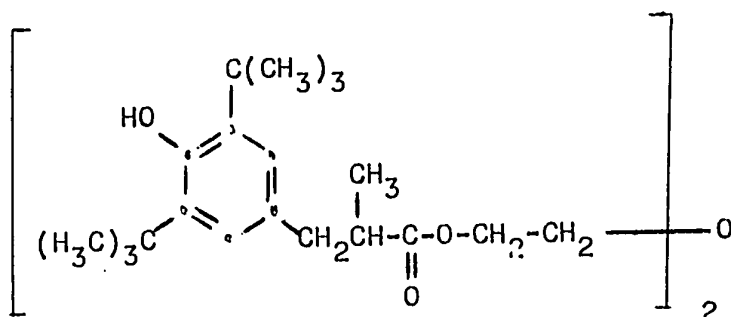
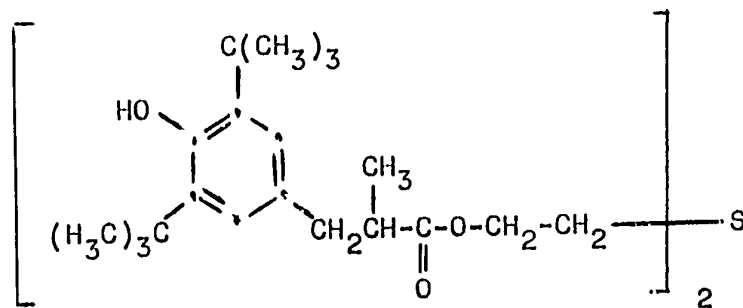
A = $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ darstellt,
 oder
 n = 4 ist und dabei

A =  darstellt,

oder
 n = 6 ist und dabei

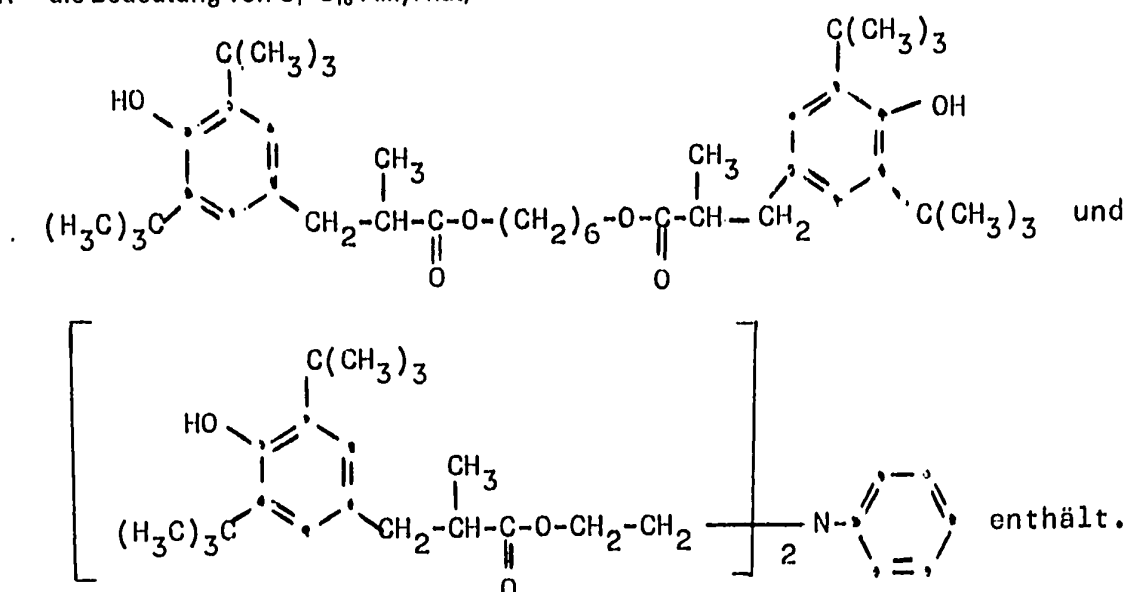
A = $\text{O}-\left[\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}- \\ \text{CH}_2-\text{O}- \end{array} \right]_2$ bedeutet, enthält.

10. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie mindestens eine Verbindung aus der Reihe der Formeln

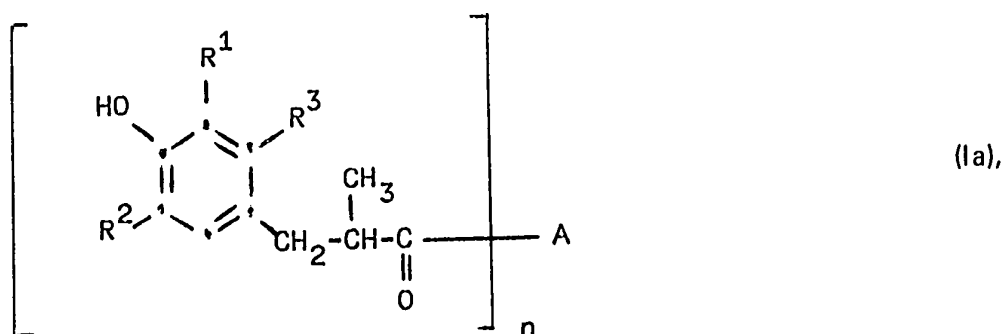


, wobei

R⁴ die Bedeutung von C₁-C₁₈-Alkyl hat,



11. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie
 - a) eine funktionelle Flüssigkeit aus der Reihe der Schmierstoffe, der Hydraulikflüssigkeiten und der Metallbearbeitungsflüssigkeiten oder ein synthetisches Polymer und
 - b) wenigstens eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 enthält.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie
 - a) einen Schmierstoff aus der Reihe der Mineralöle, der synthetischen Öle oder einer Mischung davon und
 - b) wenigstens eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 enthält.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie wenigstens eine Verbindung nach Anspruch 10 enthält.
14. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie
 - a) ein synthetisches Polymer und
 - b) wenigstens eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 enthält.
15. Zusammensetzung nach Anspruch 14, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie
 - a) ein Polyolefin und
 - b) wenigstens eine Verbindung der Formel I nach Anspruch 1 enthält.
16. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel Ia



wobei

R^1 = Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder Aralkyl mit 7 bis 9 C-Atomen,

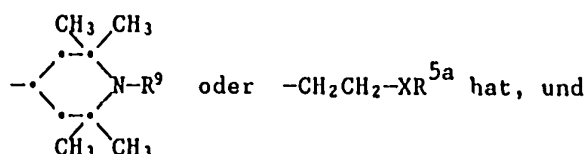
R^2 = -H, Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder Aralkyl mit 7 bis 9 C-Atomen und

R^3 = -H oder CH_3 bedeutet und

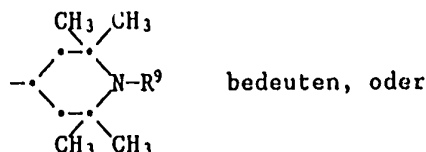
n eine Zahl von 1 bis 4 oder 6 bedeutet, wobei, wenn $n = 1$ ist,

A = $-\text{OR}^4$ oder $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}^5 \\ \text{R}^6 \end{smallmatrix}$ ist, und

R^4 die Bedeutung von -H, Alkyl mit 5 bis 45 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Alkenyl mit 2 bis 18 C-Atomen,



R^5 und R^6 , unabhängig voneinander, -H, Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen, Phenyl, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, C₁-C₄ alkylsubstituiertes Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Alkenyl mit 3 bis 8 C-Atomen, Aralkyl mit 7 bis 10 C-Atomen oder

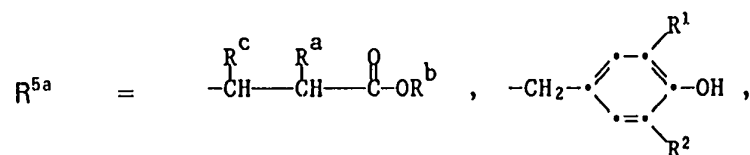


R^5 = -NH₂ bedeutet,

R^9 = -H, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^{10}$, $-\text{O}^{\cdot}$ oder $-\text{OR}^{9'}$,

$R^{9'}$ = -H, Alkyl mit 1-25 C-Atomen oder $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^{10}$ darstellt, ist,

X = -O-, -S- oder $-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}^{6a} \end{smallmatrix}$ ist,



-H, Alkyl mit 1-24 C-Atomen, Phenyl, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen oder $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^b$ ist,

und R^{10} = Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen ist,

R^a = -H oder -CH₃,

R^b = -H oder Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen und

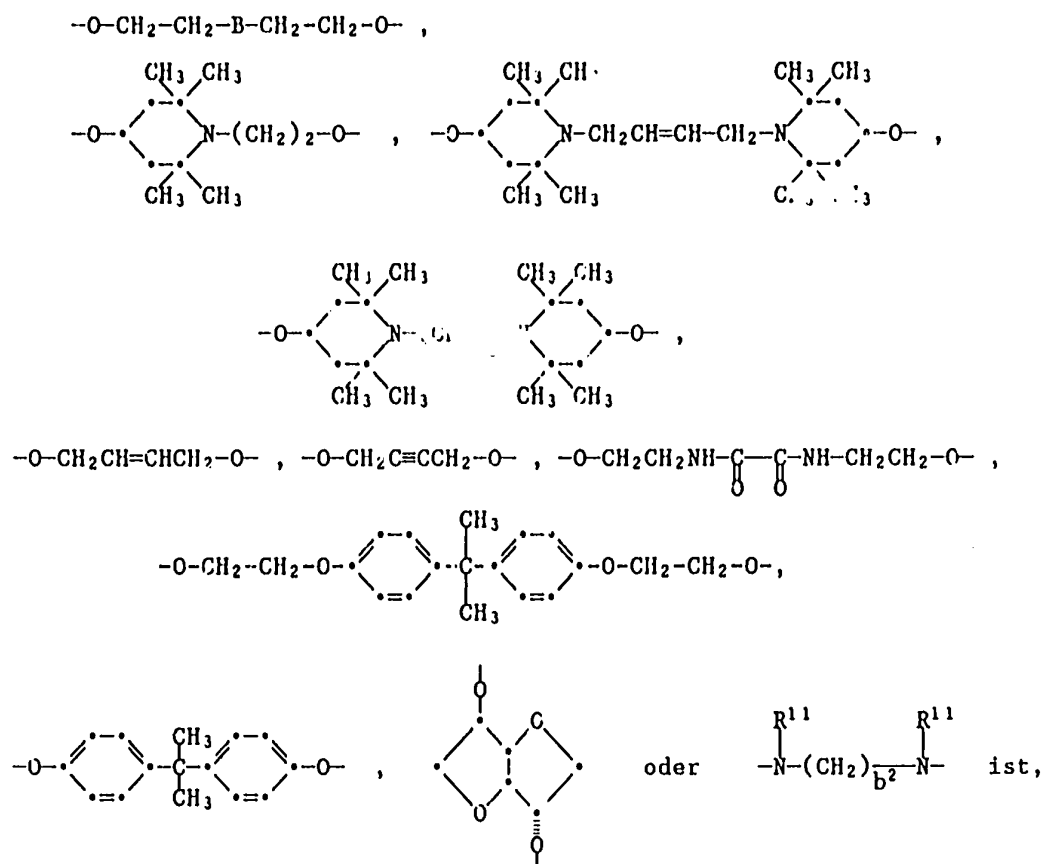
R^c = -H oder -CH₃ sind, mit der Maßgabe, daß R^a und R^c nicht gleichzeitig -CH₃ sind,

und

R^{6a} = Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Phenyl, mit einer oder mehreren Alkylgruppen mit insgesamt 1 bis 24 C-Atomen substituiertes Phenyl oder C₅-C₈-Cycloalkyl ist, oder,

wenn $n = 2$ ist,

A = $-\text{O}-\text{C}_x\text{H}_{2x}-\text{O}-$,
 $-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$,



wobei

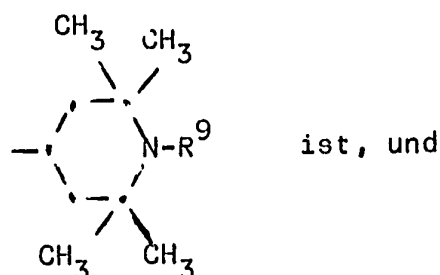
a eine Zahl von 1 bis 30 ist,

x eine Zahl von 2 bis 20 ist,

B = $-\text{S}-$, $-\text{N}-$ oder $-\text{S}-\text{C}(\text{R}^{12})_2-\text{S}-$ ist,

R_A

R_A = Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen, Phenyl oder mit einer oder mehreren Alkylgruppen mit insgesamt 1 bis 20 C-Atomen substituiertes Phenyl, Cyclohexyl oder



R^{11} , R^{12} und R^{13} , unabhängig voneinander, $-\text{H}$, Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen oder Phenyl sind oder

R^{12} und R^{13} , mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen Cycloalkylring mit 5 bis 12 C-Atomen bilden,

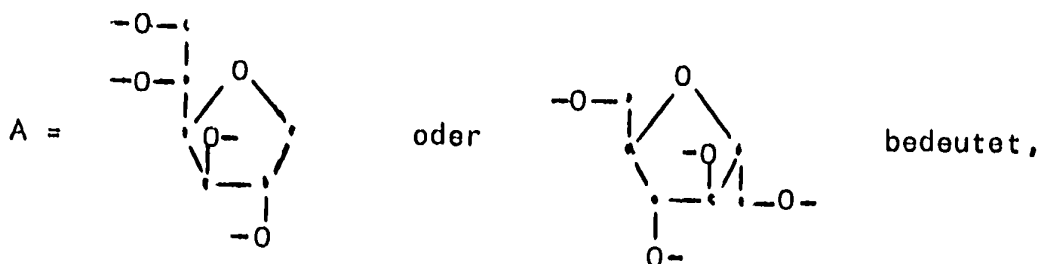
b^1 eine Zahl von 2 bis 10 ist, und

b^2 eine Zahl von 0 bis 6 darstellt,

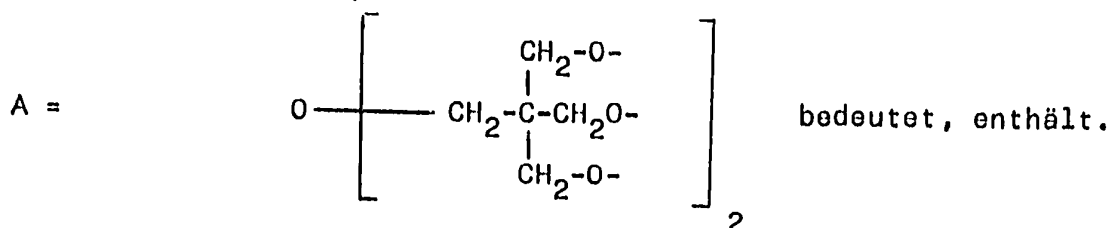
oder wenn $n = 3$ ist,

A = $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ oder $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-)-\text{CH}_2-\text{O}-$ bedeutet,

oder wenn $n = 4$ ist

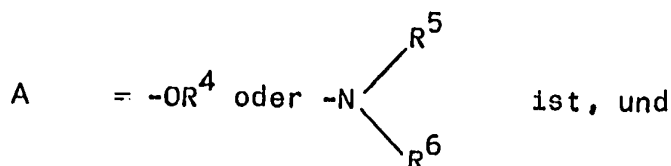


oder wenn n = 6 ist,



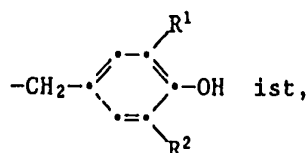
17. Zusammensetzung nach Anspruch 16, gekennzeichnet dadurch, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel Ia, wobei

- R¹ = Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder Benzyl,
 R² = -H, Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder Benzyl
 und
 R¹ = -H bedeuten und
 n eine Zahl von 1 bis 4 oder 6 bedeutet, wobei,
 wenn n = 1 ist,



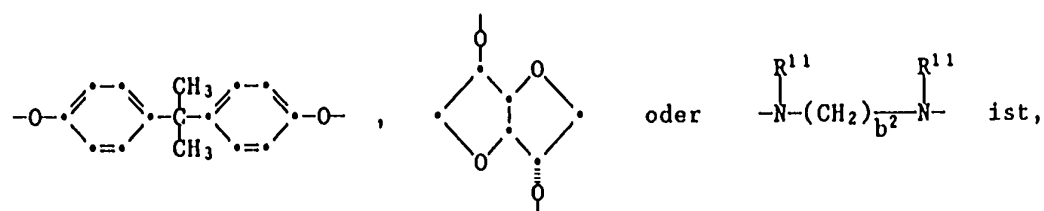
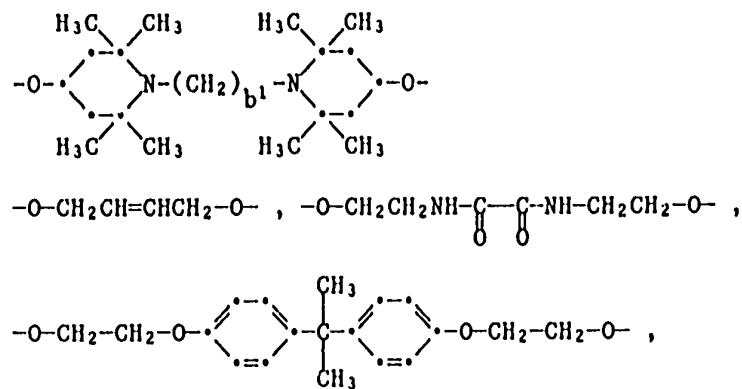
- R⁴ die Bedeutung von -H, Alkyl mit 5 bis 20 C-Atomen, Cyclohexyl, Alkenyl mit 2 bis 18 C-Atomen
 oder -CH₂CH₂-XR^{5a} hat, und
 R⁵ -H, Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, Phenyl, Cyclohexyl, C₁-C₄ alkylsubstituiertes
 Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Alkenyl mit 3 bis 8 C-Atomen, Benzyl oder -NH₂
 bedeutet, und
 R⁶ -H oder Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen bedeutet,

- X  ist,
 R^{5a} = -H, Alkyl mit 1-12 C-Atomen, Phenyl, Cyclohexyl oder



- und
 R^{6a} = Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder mit einer oder mehreren Alkylgruppen mit
 insgesamt 1 bis 18 C-Atomen substituiertes Phenyl ist, oder,
 wenn n = 2 ist,

- A = -O-C_xH_{2x}-O-,
 -O-(CH₂CH₂O)_aCH₂CH₂O-,
 -O-CH₂-CH₂-B-CH₂-CH₂-O-,

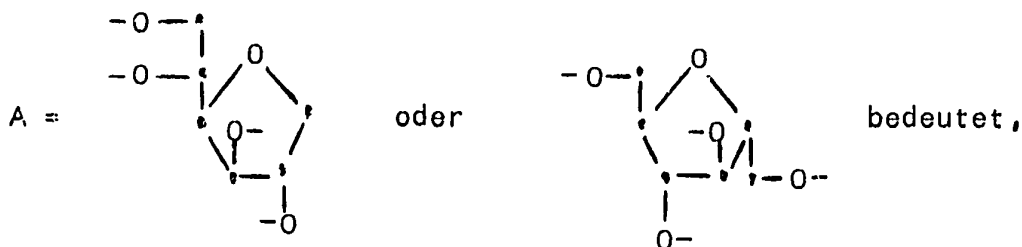


wobei

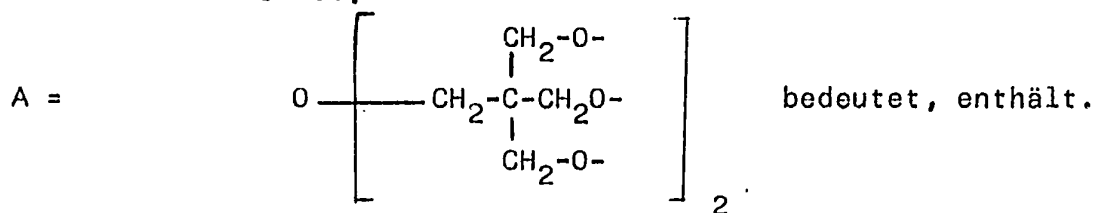
a eine Zahl von 1 bis 12 ist,
x eine Zahl von 2 bis 12 ist,
B = -S- oder $\begin{array}{c} \text{---} \text{N} \text{---} \\ | \\ \text{R}_A \end{array}$ ist,

R_A = Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder mit einer oder mehreren Alkylgruppen mit insgesamt 1 bis 18 C-Atomen substituiertes Phenyl, oder Cyclohexyl ist, und
R¹¹, -H, Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen oder Phenyl ist und
b¹ eine Zahl von 2 bis 6 ist, und
b² eine Zahl von 0 bis 6 darstellt,
oder wenn n = 3 ist,

A = $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}- \\ | \\ -\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}- \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{O}- \\ | \\ -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}- \end{array}$ bedeutet,
oder wenn n = 4 ist

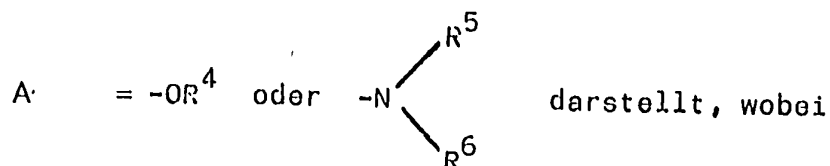


oder wenn n = 6 ist,

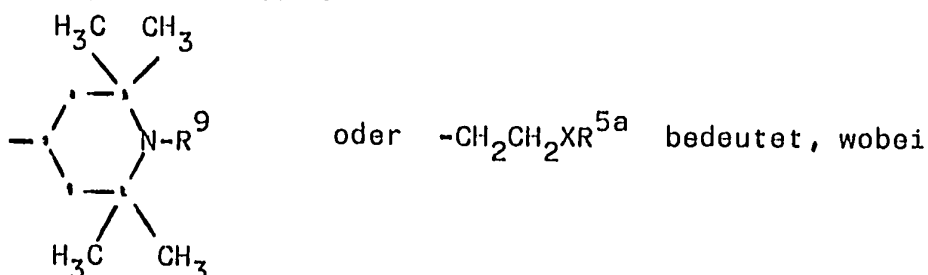


18. Zusammensetzung nach Anspruch 16, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel Ia, wobei

- R^1 = Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, Cyclohexyl oder Phenyl,
 R^2 = -H, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, Cyclohexyl oder Phenyl und
 R^3 = -H darstellen und
 n = 1 ist und



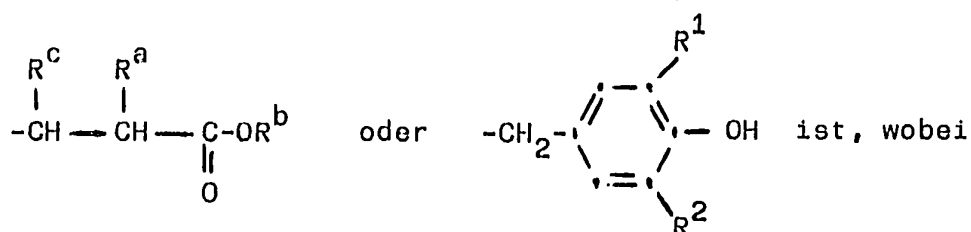
- R^4 = -H, Alkyl mit 5 bis 18 C-Atomen, Cyclohexyl, $-CH_2CH=CH_2$,
 $-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7CH_3$,



- R^9 = -H, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, $-O^-$, $-O-$ Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Cyclohexyl ist,

- X = $-O-$, $-S-$ oder $-N \begin{array}{c} R^{6a} \\ | \end{array}$ ist,

- R^a = -H, Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Phenyl, $-CH_2-C(=O)-OR^b$,



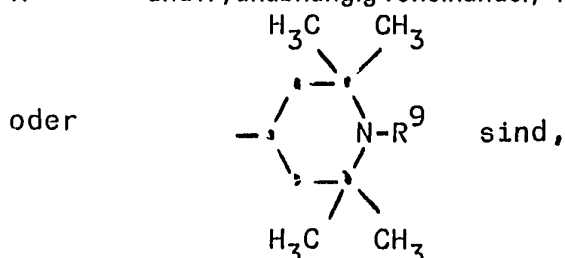
- R^b = Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen ist,

- R^a = -H oder $-CH_3$ ist,

- R^c = -H ist und

- R^{6a} = Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen oder Phenyl ist, und

- R^5 und R^6 , unabhängig voneinander, -H, Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, Phenyl



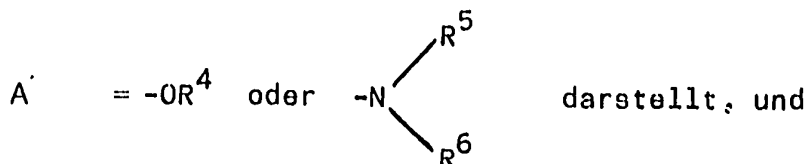
wobei R^9 die oben angegebene Bedeutung hat, oder R^5-NH_2 und R^6-H bedeuten, oder n gleich 2 ist, wobei

- A = $-O-C_xH_{2x}-O-$ bedeutet und

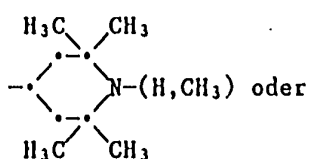
- x = 2 bis 8 ist, enthält.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 16, gekennzeichnet dadurch, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel Ia, wobei

R^1 = tert.-Butyl
 R^2 = -H, Methyl oder tert.-Butyl und
 R^3 = -H darstellen und
 n gleich 1 ist, wobei



R^4 = Alkyl mit 6 bis 18 C-Atomen, $-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3$,



$-CH_2CH_2-SR^{5a}$ ist, wobei

R^{5a} = -H oder $-CH_2-CH_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}-R^b$ bedeutet, wobei

R^b = n-C₄H₉ bis n-C₈H₁₇ oder tert-C₄H₉ bis tert-C₈H₁₇ ist,

oder

n gleich 2 ist, wobei

$A = -O-C_xH_{2x}-O-$ und

$x = 2$ bis 8 ist, oder

$A = -O-(CH_2-CH_2-O)_a-CH_2-CH_2-O-$ und
 $a = 1$ bis 4 ist, oder

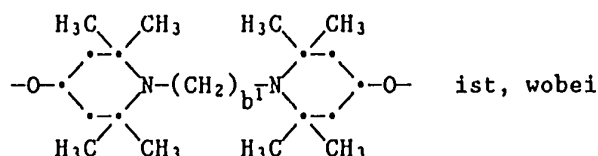
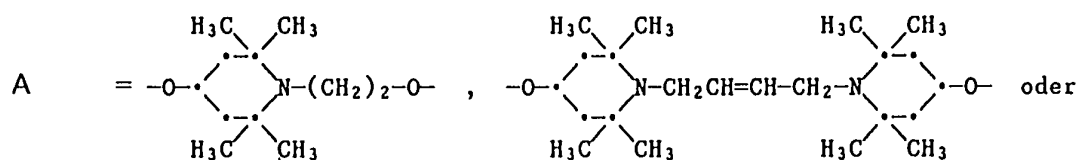
$A = -O-CH_2-CH_2-B-CH_2-CH_2-O-$ und

$B = -S-$, $-N-\underset{R_A}{\underset{|}{\text{C}}}-$ oder $-S-\overset{R^{12}}{\underset{R^{13}}{\text{C}}}-S-$ ist, wobei

$R_A = C_4-C_8$ -Alkyl oder Phenyl,

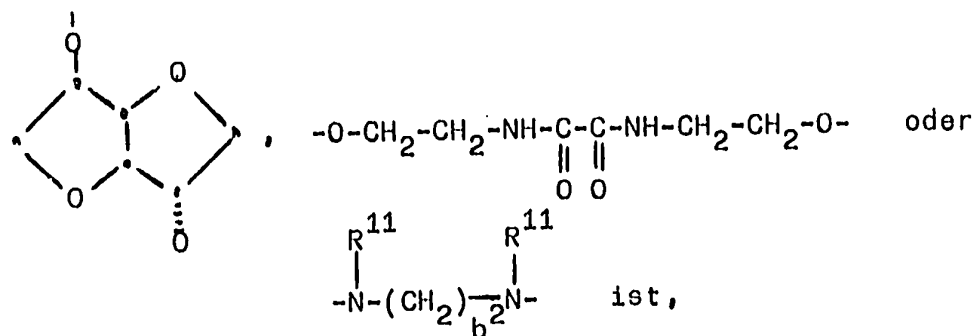
$R^{12} = H, C_1-C_8$ -Alkyl und

$R^{13} = H, C_1-C_8$ -Alkyl oder Phenyl darstellen, oder



$b^1 = 2$ bis 6 ist, oder

$A = -O-CH_2-CH=CH-CH_2-O-$,
 $-O-CH_2-C\equiv C-CH_2-O-$,



wobei

$b^2 = 0$ bis 6 und

$\text{R}^{11} = -\text{H}$ oder C_1 - C_8 -Alkyl darstellen, enthält.

20. Zusammensetzung nach Anspruch 16, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel Ia, wobei

$\text{R}^1 = \text{tert.-Butyl}$

$\text{R}^2 = -\text{H}, -\text{CH}_3$ oder tert.-Butyl und

$\text{R}^3 = -\text{H}$ darstellen und

$n = 1$ ist und dabei

$\text{A} = -\text{OR}^4$ bedeutet und

$\text{R}^4 = \text{C}_6$ - C_{18} -Alkyl ist, enthält.

21. Zusammensetzung nach Anspruch 16, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel I, wobei

$\text{R}^1 = \text{tert.-Butyl}$

$\text{R}^2 = -\text{H}, -\text{CH}_3$ oder tert.-Butyl und

$\text{R}^3 = -\text{H}$ darstellen und

$n = 2$ ist und dabei

$\text{A} = -\text{O}-\text{C}_x\text{H}_{2x}-\text{O}-$ und

$x = 2$ bis 6 ist, oder

$\text{A} = -\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_a-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ und

$a = 1, 2$ oder 3 ist,

oder

$\text{A} = -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{B}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ und

$\text{B} = -\text{S}-$ oder $-\text{N}-$ ist,



oder

$\text{A} = -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$

oder

$\text{A} = -\text{NH}-\text{NH}-$ ist, enthält.

22. Zusammensetzung nach Anspruch 16, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel Ia, wobei

$\text{R}^1 = \text{tert.-Butyl},$

$\text{R}^2 = -\text{H}, -\text{CH}_3$ oder tert.-Butyl

$\text{R}^3 = -\text{H}$ darstellen,

$n = 1$ ist und dabei

$\text{A} = -\text{OR}^4$ darstellt, wobei

$\text{R}^4 = \text{C}_6$ - C_{18} -Alkyl ist, oder

$n = 2$ ist und dabei

$\text{A} = -\text{O}-\text{C}_x\text{H}_{2x}-\text{O}-$ und $x = 2-6,$

$-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ oder

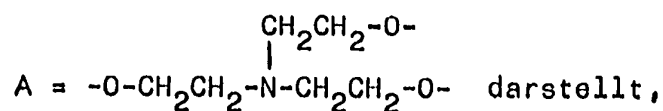
$-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ und

$a = 1$ bis 4 sind, enthält.

23. Zusammensetzung nach Anspruch 22, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel Ia, wobei $a = 1$ oder 2 ist, enthält.

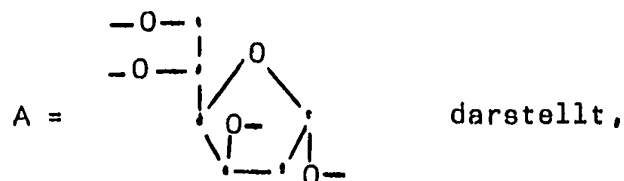
24. Zusammensetzung nach Anspruch 16, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel Ia, wobei

R^1 = tert.-Butyl
 R^2 = -H, -CH₃, tert.-Butyl und
 R^3 = -H darstellen und
 n gleich 3 ist und dabei



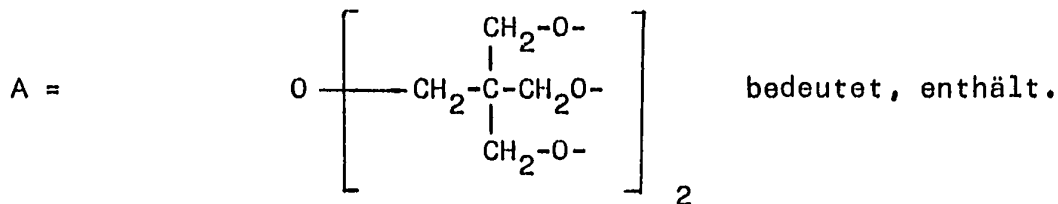
oder

$n = 4$ und dabei



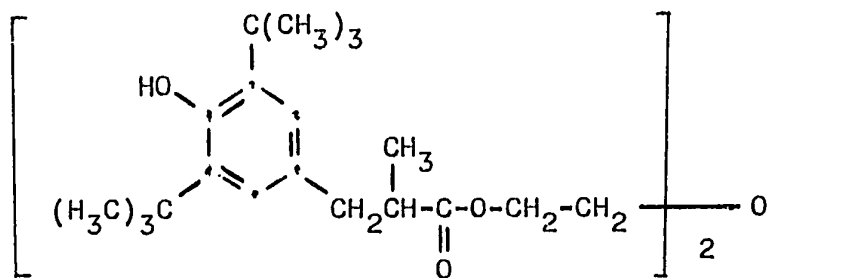
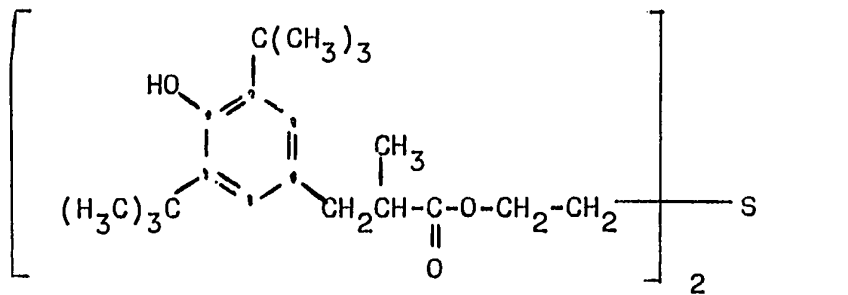
oder

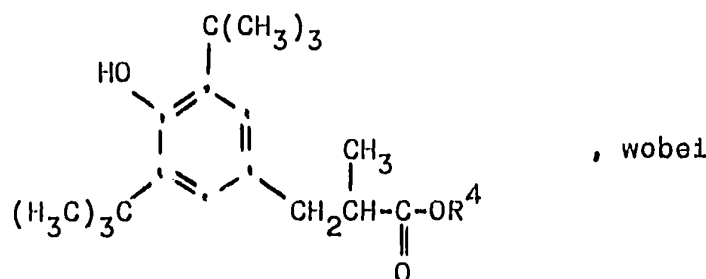
$n = 6$ ist und dabei



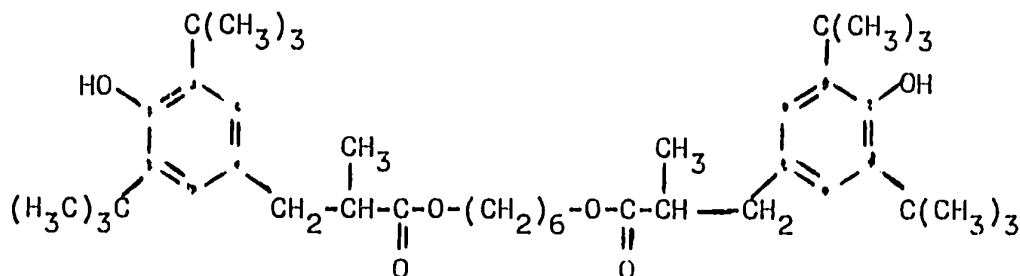
25. Zusammensetzung nach Anspruch 16, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie mindestens eine Verbindung der Formel Ia, worin R^4 Alkyl mit 9 bis 18 C-Atomen ist, enthält.

26. Zusammensetzung nach Anspruch 16, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie mindestens eine Verbindung aus der Reihe mit den Formeln

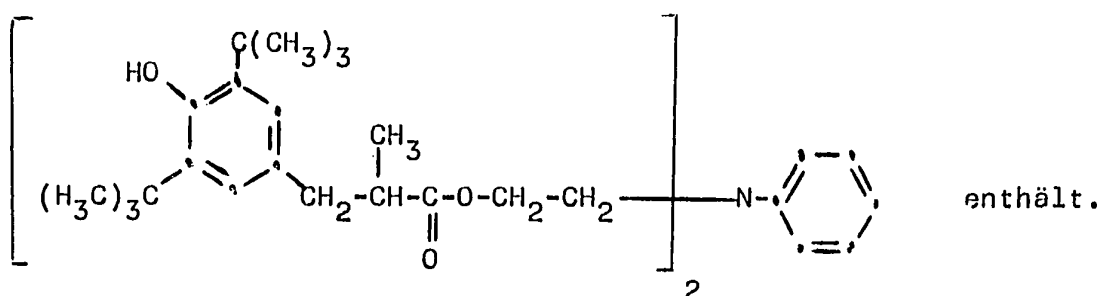




R⁴ die Bedeutung von C₈-H₁₈-Alkyl hat,



und



27. Verwendung der Verbindungen der Formel I, **gekennzeichnet dadurch**, daß sie als
- Antioxidantien in organischen, gegen oxidativen, thermischen oder actinischen Abbau empfindlichen, Materialien
 - oder
 - Antioxidantien in Schmierstoffen eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Zusammensetzungen, enthaltend dem oxidativen, thermischen oder actinischen Abbau unterworfenen organischen Materialien und Hydroxyphenylcarbonsäureester-Verbindungen, neue Hydroxyphenylcarbonsäure-Verbindungen und deren Verwendung als Antioxidantien.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Stabilisierung, beispielsweise von Schmierstoffen oder von Kunststoffen mit Antioxidantien aus der Reihe der Hydroxyphenylcarbonsäureester, ist bekannt aus US-A 3,247,240; US-A 3,644,482; US-A 3,962,123; US-A 3,984,460 und US-A 3,494,887.

Aus der DE-A 2837141 ist eine Schmierölformulierung bekannt geworden, bestehend aus einem Erdöldestillat, kleinen Anteilen an anderen Stoffen und einem Oxidationsschutzstoff, wobei der Oxidationsschutzstoff den α,ω -Alkandiol-bis-ester einer 2,4,6-Trialkylphenolcarbonsäure enthält.

In der US-A 4,529,809 ist ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxyphenylcarbonsäureestern beschrieben, wobei Methyl-, Ethyl und Propylester der 2-Methyl-3-(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäure als wichtige Zwischenprodukte für die Herstellung von Antioxidantien für Polypropylenharze des Typs Pentaerythrit-tetrakis(2-methyl-3-(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat) dienen.

Ziel der Erfindung

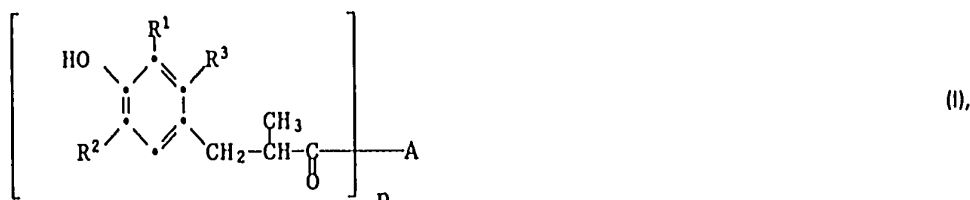
Durch die Erfindung werden Zusammensetzungen, die als Antioxidantien in organischen Materialien, insbesondere in funktionellen Flüssigkeiten und Kunststoffen, verbesserte Eigenschaften aufweisen, bereit gestellt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, antioxidativ wirkende Verbindungen aufzufinden, die in organischen Materialien, insbesondere in funktionellen Flüssigkeiten und Kunststoffen eingesetzt werden können, aufzufinden. Es wurde nun überraschend eine Reihe von Verbindungen gefunden, die als Antioxidantien in organischen Materialien, insbesondere in funktionellen Flüssigkeiten und Kunststoffen, verbesserte Eigenschaften aufweisen.

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen enthaltend

- a) mindestens ein dem oxidativen, thermischen oder actinischen Abbau unterworfenen organischen Material und
b) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I



wobei

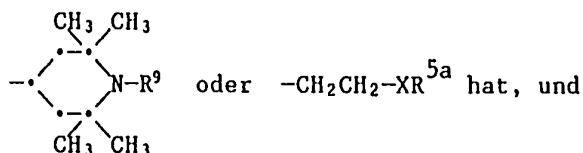
R^1 = Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder Aralkyl mit 7 bis 11 bis 18 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen Phenyl oder Aralkyl mit 7 bis 9 C-Atomen und

R^3 = -H oder CH_3 bedeutet und

n = eine Zahl von 1 bis 4 oder 6 bedeutet, wobei, wenn $n = 1$ ist,

$\text{A} = -\text{OR}^4$ oder $-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}^5 \\ \text{R}^6 \end{array}$ ist, und

R^4 = die Bedeutung von -H, Alkyl mit 1 bis 45 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Alkenyl mit 2 bis 18 C-Atomen,



R^5 und R^6 , unabhängig voneinander, -H, Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen, Phenyl, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, C_1 - C_4 alkylsubstituiertes Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Alkenyl mit 3 bis 8 C-Atomen, Aralkyl mit 7 bis 10 C-Atomen oder

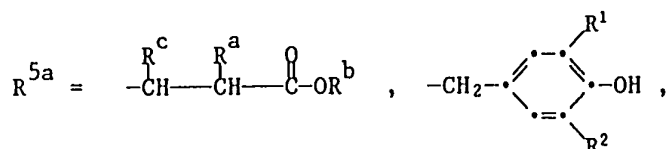


R^5 = $-\text{NH}_2$ bedeutet,

R^9 = -H, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{10}$, $-\text{O}^-$ oder $-\text{OR}^{9'}$ ist, wobei

$\text{R}^{9'}$ = -H, Alkyl mit 1-25 C-Atomen oder $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{10}$ darstellt,

$\text{X} = -\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $-\text{N} \begin{array}{l} \text{R}^{6a} \end{array}$ ist,



-H, Alkyl mit 1-24 C-Atomen, Phenyl, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen oder $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^b$ ist,

und

R^{10} = Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen ist,

R^a = -H oder -CH₃,

R^b = -H oder Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen und

R^c = -H oder -CH₃ sind, mit der Maßgabe, daß R^a und R^c nicht gleichzeitig -CH₃ sind,

und

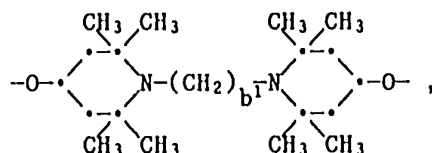
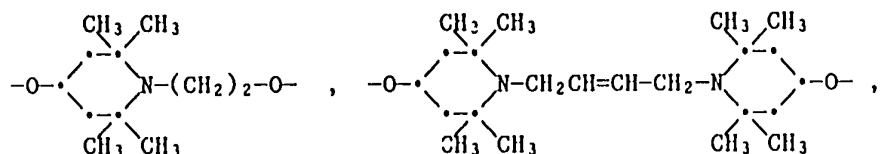
R^{6a} = Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Phenyl, mit einer oder mehreren Alkylgruppen mit insgesamt 1 bis 24 C-Atomen substituiertes Phenyl oder C₆-C₈-Cycloalkyl ist, oder,

wenn $n = 2$ ist,

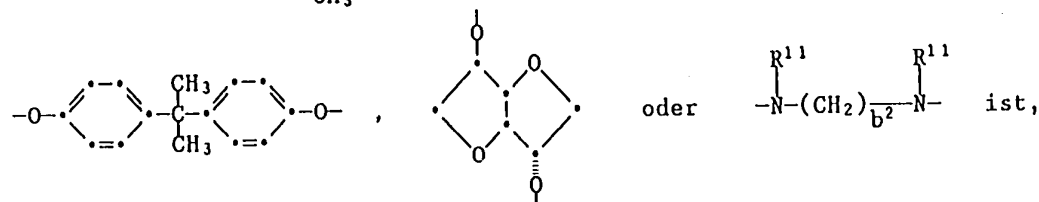
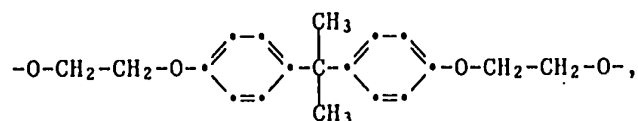
A = $-O-C_xH_{2x}-O-$,

$-O-(CH_2CH_2O)_aCH_2CH_2O-$,

$-O-CH_2-CH_2-B-CH_2-CH_2-O-$,



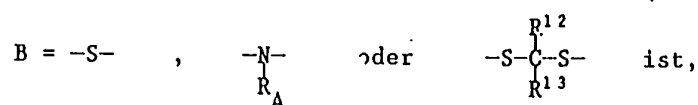
$-O-CH_2CH=CHCH_2-O-$, $-O-CH_2C\equiv CCH_2-O-$, $-O-CH_2CH_2NH-C(=O)-C(=O)-NH-CH_2CH_2-O-$,



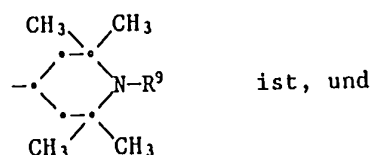
wobei

a eine Zahl von 1 bis 30 ist,

x eine Zahl von 2 bis 20 ist,



R_A = Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen, Phenyl oder mit einer oder mehreren Alkylgruppen mit insgesamt 1 bis 20 C-Atomen substituiertes Phenyl, Cyclohexyl oder



R^{11} , R^{12} und R^{13} , unabhängig voneinander, -H, Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen oder Phenyl sind oder

R^{12} und R^{13} , mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen Cycloalkyrling mit 5 bis 12 C-Atomen bilden,

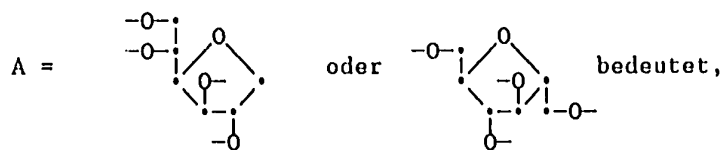
b^1 eine Zahl von 2 bis 10 ist, und

b^2 eine Zahl von 0 bis 6 darstellt,

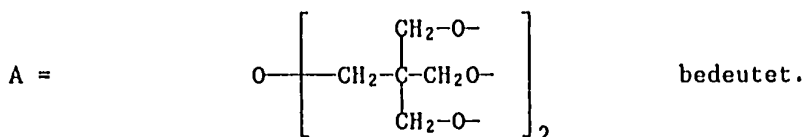
oder wenn $n = 3$ ist,

$$A = -OCH_2CH_2-\overset{\overset{CH_2CH_2O-}{|}}{N}-CH_2CH_2O- \text{ oder } -O-CH_2-\overset{\overset{O-}{|}}{CH}-CH_2-O-$$
 bedeutet,

oder wenn $n = 4$ ist



oder wenn $n = 6$ ist,



Stellen R^1 , R^2 und R^{6a} beispielsweise Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen dar, so kann die Alkylgruppe geradkettig oder verzweigt sein und kann beispielsweise bedeuten: Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Heptyl, 3-Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, 2-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylhexyl, Isoheptyl, 1-Methylheptyl, 1,1,3-Trimethylhexyl oder 1-Methylundecyl. Bevorzugt sind Alkyl mit 1–12 C-Atomen, und besonders bevorzugt Alkyl mit 1–8 C-Atomen.

Für R^1 und R^2 sind die Alkylgruppen aus obiger beispielhafter Aufzählung mit 1 bis 8 C-Atomen als zweckmäßig und mit 1 bis 4 C-Atomen als bevorzugt anzusehen. Ganz besonders bevorzugt für R^1 und R^2 wird die t-Butylgruppe.

R^4 stellt beispielsweise geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 45 C-Atomen dar. Beispiele dafür sind jene, die für R^1 und R^2 angegeben sind, zuzüglich Eicosyl, Hemicosyl, Docosyl, Triacetyl usw. Bevorzugt ist R^4 als Alkyl, C_1 – C_{20} , insbesondere C_1 – C_{18} -Alkyl.

R_A , R^5 , R^6 und R^{10} können Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen bedeuten, wobei geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen gemeint sind und auf die obengenannte Liste von Beispielen für R^1 und R^2 , ergänzt durch das weitere Beispiel Eicosyl, hingewiesen wird.

Bevorzugt werden Alkylgruppen mit 1 bis 12 C-Atomen.

R^9 oder R^9 bedeuten beispielsweise Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, wobei die Alkylgruppen geradkettig oder verzweigt sein können und Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, 2-Ethylbutyl, Isoamyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylhexyl, Isoheptyl oder 1-Methylheptyl darstellen.

Ein zweckmäßiger Rest für R^9 ist Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, demnach beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl oder tert.-Butyl.

Stellt R^b oder R^{6a} eine Alkylgruppe mit 1 bis 24 C-Atomen dar, so zählen dazu die geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppen wie sie beispielsweise für R^1 genannt wurden, ergänzt beispielhaft durch Eicosyl oder Docosyl. Bevorzugt sind Alkylgruppen mit 1 bis 18 C-Atomen.

R^{11} , R^{12} und R^{13} stellen beispielsweise unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen dar, wobei die Alkylgruppen geradkettig oder verzweigt sein können und in beispielhafter Erwähnung Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, t-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Heptyl, 3-Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, 2-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylhexyl, Isoheptyl, 1-Methylheptyl, 1,1,3-Trimethylhexyl oder 1-Methylundecyl sein können. Bevorzugt sind die entsprechenden Beispiele mit 1 bis 8 C-Atomen.

R^{6a} , sowie R^5 und R^6 , unabhängig voneinander, können zweckmäßig Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen sein. Die Alkylgruppe kann geradkettig oder verzweigt sein und Beispiele sind entsprechend obiger Aufzählung für R^{11} und R^{12} zu entnehmen.

In vorzugsweiser Form kann R_A eine C_4 – C_8 -Alkylgruppe sein und Beispiele für eine solche Gruppe sind n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Isooctyl, 2-Ethylhexyl, 2-Ethylbutyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylhexyl, Isoheptyl oder 1-Methylheptyl.

Soweit $i-C_8H_{17}$ genannt wird, kann darunter auch eine Mischung von Isomeren verstanden werden.

Bedeutet R^1 , R^2 , R^4 , R^5 , R^6 oder R^{6a} Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, so zählen beispielsweise dazu Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclodecyl und Cyclododecyl. Bevorzugt wird Cyclohexyl.

R^{6a} kann als Cycloalkyl mit 5 bis 8 C-Atomen die Bedeutung von Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl haben.

Darüber hinaus stellt R^5 und R^6 auch C_1 - bis C_4 -alkylsubstituiertes Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen dar. Bevorzugt ist Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, das mit einer, zwei oder drei C_1 – C_4 -Alkylgruppen substituiert ist. Beispiele dafür sind 2- oder 4-Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Trimethylcyclohexyl oder t-Butylcyclohexyl.

Bedeutet R^{6a} ein mit einer oder mehreren, vorzugsweise mit einer, zwei oder drei, Alkylgruppen mit insgesamt 1 bis 24 C-Atomen substituiertes Phenyl oder R_A ein mit einer oder mehreren, vorzugsweise mit einer, zwei oder drei, Alkylgruppen mit insgesamt 1 bis 20 C-Atomen substituiertes Phenyl, so gehören zu den Beispielen, die den Substituenten R^{6a} und R_A zugeordnet werden können, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Diethylphenyl, Isopropylphenyl, t-Butylphenyl, Di-t-butylphenyl, Methyl-di-t-butylphenyl, tert.-Octylphenyl und Di-tert.-octylphenyl.

Schließlich können R^{12} und R^{13} mit dem C-Atom an das sie gebunden sind, einen Cycloalkylring mit 5 bis 12 C-Atomen bilden. Dabei kann es sich in beispielhafter Nennung um einen Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl-, Cyclooctyl-, Cyclodecyl- oder Cyclododecylring handeln. Bevorzugt ist ein Cyclohexylring.

Sind R^1 , R^2 , R^5 oder R^6 mit Aralkyl mit 7 bis 9 C-Atomen oder 7 bis 10 C-Atomen bezeichnet, so sind Beispiele dafür Benzyl, Phenethyl, α -Methylbenzyl oder α,α -Dimethylbenzyl. Bevorzugt ist Benzyl.

Ist R^4 eine Alkenylgruppe mit 2 bis 18 C-Atomen, so sind Beispiele dafür Vinyl, Propenyl, Allyl, Butenyl, Methallyl, Hexenyl, Decenyl oder Heptadecenyl.

Der Rest $\begin{array}{c} \text{R}^5 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{R}^6 \end{array}$ kann auch ein Hydrazinrest der Formel $-\text{NH}-\text{NH}_2$ darstellen,

wobei auch der Hydrazinhydratrest mitumfaßt sein kann.

Für R^5 oder R^6 als Alkanyl mit 3 bis 8 C-Atomen kommen beispielsweise Allyl, 2-Methallyl, 2-Butenyl oder 2-Hexenyl in Betracht. Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin n 1 oder 2 ist.

Zweckmäßige Zusammensetzungen nach der Erfindung enthalten mindestens eine Verbindung der Formel I, wobei

R^1 = Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder Benzyl,

R^2 = -H, Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder Benzyl und

R^3 = -H bedeuten und

n = eine Zahl von 1 bis 4 oder 6 bedeuten, wobei, wenn n = 1 ist,

A = $-\text{OR}^4$ oder $\begin{array}{c} \text{R}^5 \\ \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{R}^6 \end{array}$ ist, und

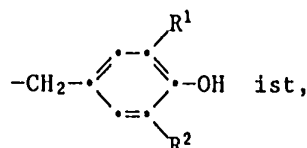
R^4 die Bedeutung von -H, Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen, Cyclohexyl, Alkenyl mit 2 bis 18 C-Atomen oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{XR}^{5a}$ hat, und

R^5 -H, Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, Phenyl, Cyclohexyl, C_1 - C_4 alkylsubstituiertes Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Alkenyl mit 3 bis 8 C-Atomen, Benzyl oder $-\text{NH}_2$ bedeutet, und

R^6 -H oder Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen bedeutet,

X = $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $\begin{array}{c} \text{R}^{6a} \\ | \\ \text{N} \end{array}$ ist,

R^{5a} = -H, Alkyl mit 1-12 C-Atomen, Phenyl, Cyclohexyl oder

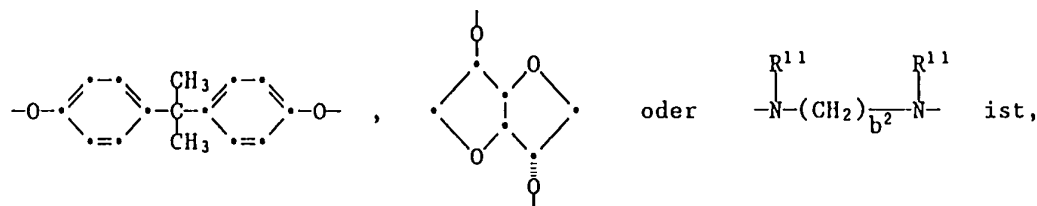
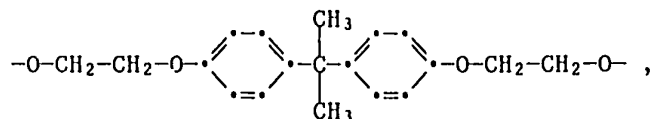
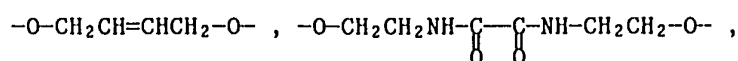
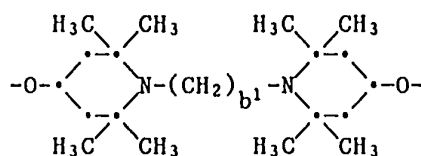


und

R^{6a} = Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder mit einer oder mehreren Alkylgruppen mit insgesamt 1 bis 18 C-Atomen substituiertes Phenyl ist, oder,

wenn n = 2 ist,

A = $-\text{O}-\text{C}_x\text{H}_{2x}-\text{O}-$,
 $-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$,
 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{B}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$,



wobei

a eine Zahl von 1 bis 12 ist,

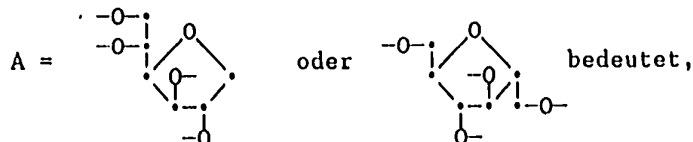
x eine Zahl von 2 bis 12 ist,

B = $-\text{S}-$ oder $-\text{N}-$ ist,

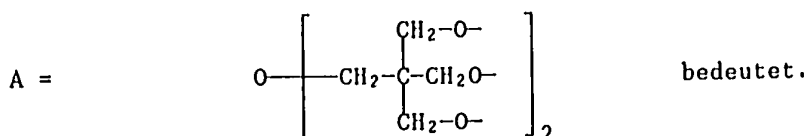
R_A

R_A = Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder mit einer oder mehreren Alkylgruppen mit insgesamt 1 bis 18 C-Atomen substituiertes Phenyl, oder Cyclohexyl ist, und
 R^{11} , -H, Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen oder Phenyl ist und
 b^1 eine Zahl von 2 bis 6 ist, und
 b^2 eine Zahl von 0 bis 6 darstellt, oder, wenn $n = 3$ ist,

$A = -OCH_2CH_2-N-CH_2CH_2O-$ oder $-O-CH_2-\overset{O}{\underset{O}{\text{C}}}-CH_2-O-$ bedeutet, oder, wenn $n = 4$ ist



oder, wenn $n = 6$ ist,

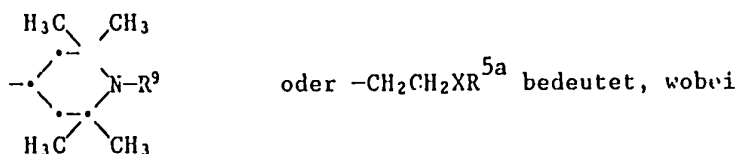


Besonders zweckmäßige Zusammensetzungen enthalten mindestens eine Verbindung der Formel I, wobei

R^1 = Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, Cyclohexyl oder Phenyl,
 R^2 = -H, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, Cyclohexyl oder Phenyl und
 R^3 = -H darstellen und
 $n = 1$ ist und

$A = -OR^4$ oder $-N \begin{matrix} R^5 \\ R^6 \end{matrix}$ darstellt, wobei

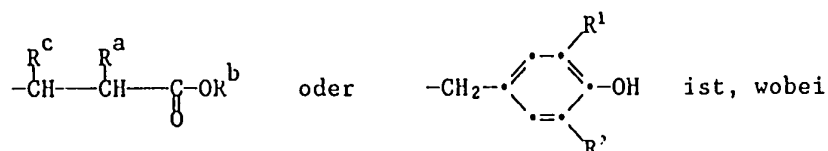
R^4 = -H, Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Cyclohexyl, $-CH_2CH=CH_2$,
 $-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7CH_3$,



R^9 = -H, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, -O', -O-Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Cyclohexyl ist,

$X = -O-$, $-S-$ oder $-N \begin{matrix} R^{6a} \end{matrix}$ ist,

$R^{5a} = -H$, Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Phenyl, $-CH_2-\overset{O}{\text{C}}-OR^b$,



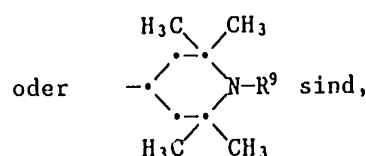
R^b = Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen ist,

R^a = -H oder $-CH_3$ ist,

R^c = -H ist und

R^{6a} = Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen oder Phenyl ist, und

R^5 und R^6 , unabhängig voneinander, -H, Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, Phenyl



wobei R^9 die oben angegebene Bedeutung hat, oder

R^5-NH_2 und R^6-H bedeuten,

oder,

n gleich 2 ist, wobei

$A = -O-C_xH_{2x}-O-$ bedeutet und

x = 2 bis 8 ist.

Bevorzugte Zusammensetzungen enthalten mindestens eine Verbindung der Formel I, wobei

$R^1 = \text{tert.-Butyl}$

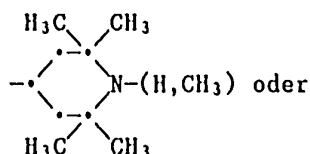
$R^2 = -H$, Methyl oder tert.-Butyl und

$R^3 = -H$ darstellen und

n gleich 1 ist, wobei

$A = -OR^4$ oder $-N \begin{smallmatrix} R^5 \\ R^6 \end{smallmatrix}$ darstellt, und

$R^4 = \text{Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, } -(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7CH_3,$



$-CH_2CH_2-SR^{5a}$ ist, wobei

$R^{5a} = -H$ oder $-CH_2-CH_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}-O-R^b$ bedeutet, wobei

$R^b = n-C_4H_9$ bis $n-C_8H_{17}$ oder tert.- C_4H_9 bis tert.- C_8H_{17} ist,

oder

n gleich 2 ist, wobei

$A = -O-C_xH_{2x}-O-$ und

x = 2 bis 8 ist, oder

$A = -O-(CH_2-CH_2-O)_a-CH_2-CH_2-O-$ und a = 1 bis 4 ist, oder

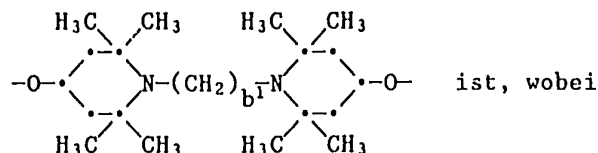
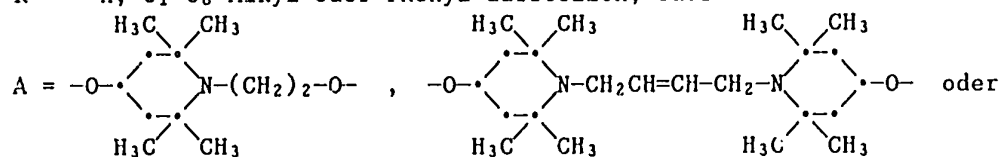
$A = -O-CH_2-CH_2-B-CH_2-CH_2-O-$ und

$B = -S-$, $-N \begin{smallmatrix} R_A \end{smallmatrix}$ oder $-S-\overset{R^{12}}{\underset{R^{13}}{\text{C}}}-S-$ ist, wobei

$R_A = C_4-C_8\text{-Alkyl oder Phenyl,}$

$R^{12} = H$, $C_1-C_8\text{-Alkyl und}$

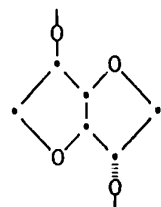
$R^{13} = H$, $C_1-C_8\text{-Alkyl oder Phenyl darstellen, oder}$



$b^1 = 2 \text{ bis } 6 \text{ ist, oder}$

$A = -O-CH_2-CH=CH-CH_2-O-$,

$-O-CH_2-C \equiv C-CH_2-O-$,



$-O-CH_2-CH_2-NH-\overset{\text{O}}{\parallel}-\overset{\text{O}}{\parallel}-NH-CH_2-CH_2-O-$ oder $-N \begin{smallmatrix} R^{11} \\ R^{11} \end{smallmatrix} (CH_2)_{b^2} N \begin{smallmatrix} R^{11} \\ R^{11} \end{smallmatrix}$ ist,

wobei

$b^2 = 0$ bis 6 und

$R^{11} = -H$ oder C_1-C_8 -Alkyl darstellen.

Weitere bevorzugte Zusammensetzungen enthalten mindestens eine Verbindung der Formel I, wobei

$R^1 = \text{tert.-Butyl}$

$R^2 = -H, -CH_3$ oder tert.-Butyl und

$R^3 = -H$ darstellen und

$n = 1$ ist und dabei

$A = -OR^4$ bedeutet und

$R^4 = C_1-C_{18}$ -Alkyl ist.

Zu den weiteren bevorzugten Zusammensetzungen zählen solche, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I, wobei

$R^1 = \text{tert.-Butyl}$

$R^2 = -H, -CH_3$ oder tert.-Butyl und

$R^3 = -H$ darstellen und

$n = 2$ ist und dabei

$A = -O-C_xH_{2x}-O-$ und

$x = 2$ bis 6 ist, oder

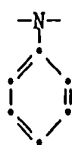
$A = -O-(CH_2-CH_2-O)_a-CH_2-CH_2-O-$ und

$a = 1, 2$ oder 3 ist,

oder

$A = -O-CH_2-CH_2-B-CH_2-CH_2-O-$ und

$B = -S-$ oder $-N-$ ist,



oder

$A = -O-CH_2-CH_2-NH-C(=O)-C(=O)-NH-CH_2-CH_2-O-$

oder

$A = -NH-NH-$ ist.

Auch bevorzugt ist eine Zusammensetzung enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I, wobei

$R^1 = \text{tert.-Butyl}$,

$R^2 = -H, -CH_3$ oder tert.-Butyl

$R^3 = -H$ darstellen,

$n = 1$ ist und dabei

$A = -OR^4$ darstellt, wobei

$R^4 = C_1-C_{18}$ -Alkyl ist, oder

$n = 2$ ist und dabei

$A = -O-C_xH_{2x}-O-$ und $x = 2-6$,

$-OCH_2CH_2-S-CH_2CH_2O-$ oder

$-O(CH_2CH_2O)_a-CH_2CH_2-O-$ und

$a = 1$ bis 4 sind.

Besonders bevorzugt ist eine Zusammensetzung oben angegebener Art enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I, wobei $a = 1$ oder 2 ist.

Ebenfalls bevorzugt ist eine Zusammensetzung enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I, wobei

$R^1 = \text{tert.-Butyl}$

$R^2 = -H, -CH_3, \text{tert.-Butyl}$ und

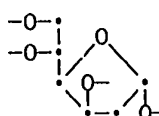
$R^3 = -H$ darstellen und

n gleich 3 ist und dabei

$A = -O-CH_2CH_2-N(CH_2CH_2O)-$ darstellt,

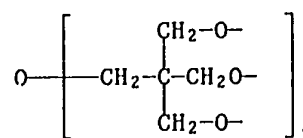
oder

$n = 4$ ist und dabei

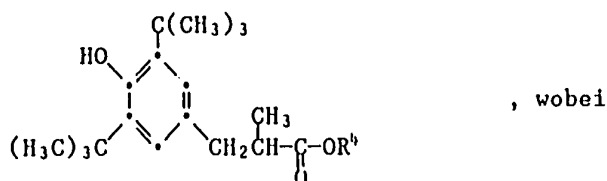
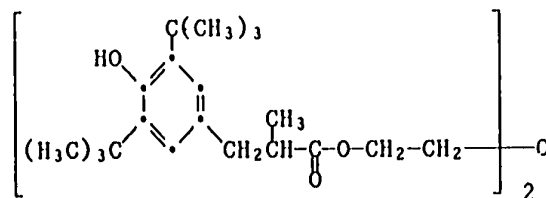
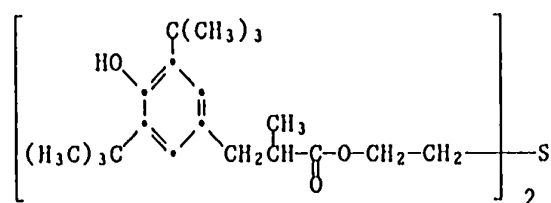
$A =$  darstellt,

oder

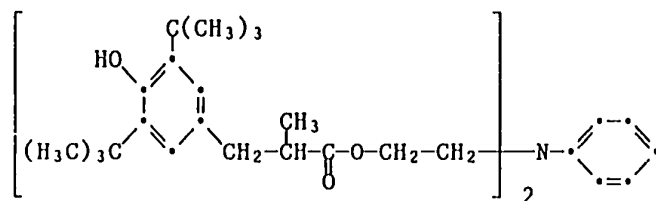
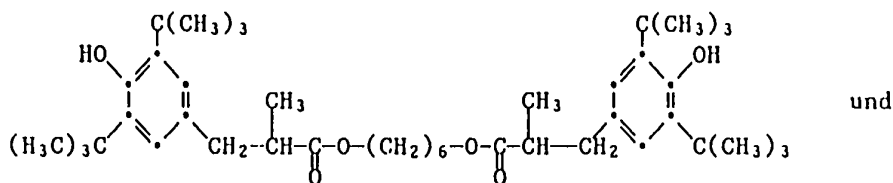
$n = 6$ ist und dabei

$A =$  bedeutet.

Ganz besonders bevorzugt sind Zusammensetzungen, enthaltend mindestens eine Verbindung aus der Reihe der Formeln

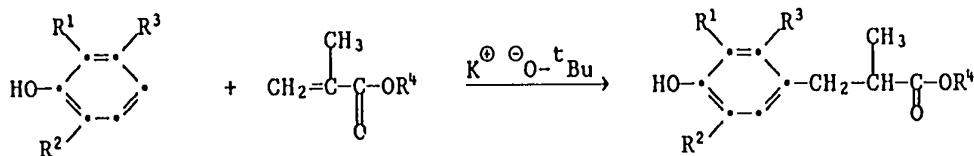


R⁴ die Bedeutung von C₁-C₁₈-Alkyl und insbesondere von -CH₃, n-C₄H₉, -i-C₈H₁₇, -n-C₁₂H₂₅ oder -n-C₁₈H₃₇ hat,



Die oben genannten Einzelverbindungen stellen in Schmierstoffen der Reihe der Mineralöle, der synthetischen Öle oder Mischungen davon ganz besonders wertvolle Zusammensetzungen dar.

Die Verbindungen der Formel I können beispielsweise durch eine Michael-Addition hergestellt werden, wobei die Reaktion der nachstehenden Gleichung folgt:

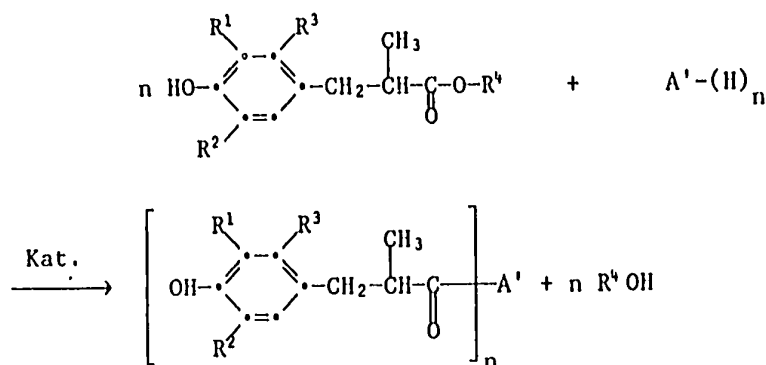


R¹, R², R³ und R⁴ können die obengenannten Bedeutung haben.

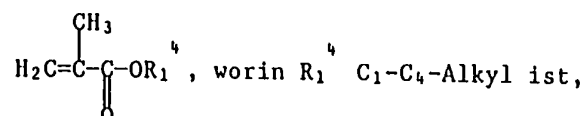
Das Verfahren wird derart ausgeführt, daß das alkylsubstituierte Phenol mit dem olefinischen Ester im stöchiometrischen Überschuß in Gegenwart einer katalytischen Menge einer Base, beispielsweise einer quaternären Ammoniumbase, eines Alkalimetallamides oder eines Alkalimetallalkoxides, bei einer Temperatur zwischen 150°C und 220°C umgesetzt wird.

Eine detaillierte Verfahrensbeschreibung ist z. B. der eingangs erwähnten US-PS 4529809 zu entnehmen.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung erfindungsgemäßer Verbindungen ist die Umesterung, die der allgemeinen Gleichung folgt:

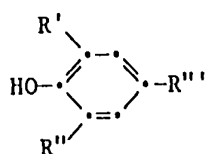


R^1 , R^2 und R^3 haben obenstehende Bedeutung, während A' die Bedeutung von A mit Ausnahme des Restes $-\text{NR}^5\text{R}^6$ hat. Zweckmäßig setzt man Ausgangs-Ester mit $\text{R}^4 = \text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, insbesondere Methyl, ein, die ebenfalls, wie oben beschrieben, durch Umsetzung eines entsprechenden Phenols mit einem Methacrylat der Formel



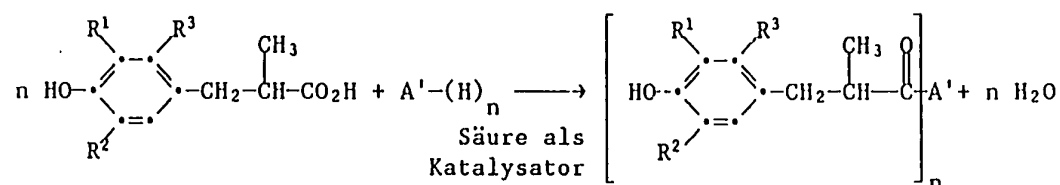
hergestellt werden können.

Geeignete Katalysatoren sind z. B. Dibutylzinnoxid, $\text{Ti}(\text{-O-}i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$, LiNH_2 , LiH , LiOH , KOR , NaOR , LiOR , wobei $\text{R} = \text{H}$ oder $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkyl}$ ist, oder

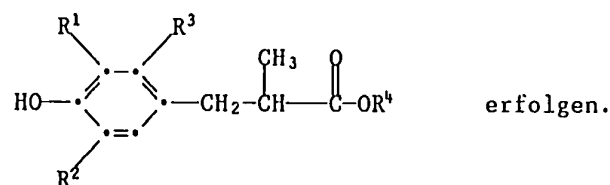


wobei R' , R'' und R''' unabhängig voneinander H oder Alkyl mit 1 bis 10 C-Atomen sind.

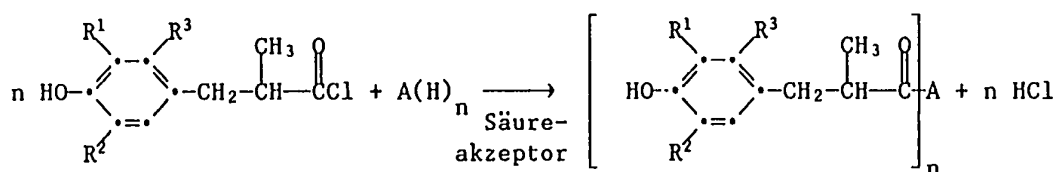
Das Verfahren wird zweckmäßig in einem Lösungsmittel, wie Benzol, Toluol, Xylol, Dimethylformamid usw. ausgeführt. Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen Verbindungen folgt der allgemeinen Gleichung für die Veresterung:



R^1 , R^2 , R^3 und A' können dabei obengenannte Bedeutung haben. Die Reaktion wird in Gegenwart einer Säure als Katalysator durchgeführt. Die Reaktion wird in Gegenwart einer Säure als Katalysator durchgeführt. So kann als Katalysator beispielsweise eine Bleicherde, wie Tosil L80S, oder p-Toluolsulfonsäure zur Anwendung gelangen. Die Herstellung der Carbonsäure-Ausgangsverbindungen kann durch Verseifung von Verbindungen der Formel

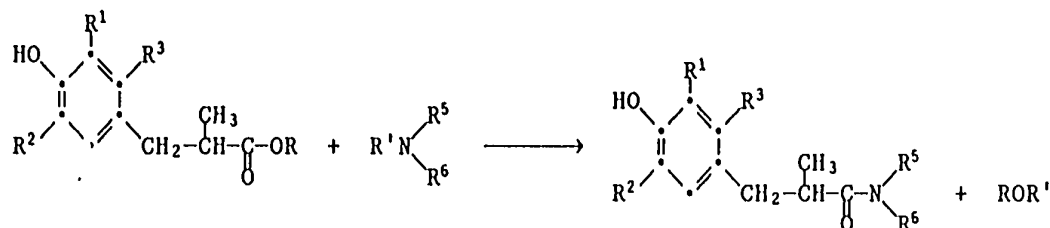


Ein Verfahren, das ebenfalls geeignet ist, Verbindungen nach vorliegender Erfindung herzustellen, ist auch die Reaktion eines entsprechenden Säurechlorides mit einem Alkohol oder Amin. Das Verfahren kann mit nachfolgender Reaktionsgleichung näher umschrieben werden:



Die Bedeutung von R^1 , R^2 , R^3 und A ist oben angegeben. Als Säureakzeptor kann beispielsweise Pyridin, Triethylamin oder ein Alkalihydroxid, wie NaOH oder KOH eingesetzt werden.

Ein anderes Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach vorliegender Erfindung folgt der Gleichung:



R und R' haben z. B. unabhängig voneinander die Bedeutung von R_1^4 oder Wasserstoff. Dabei erfolgt die Umsetzung durch thermische Reaktion bei beispielsweise 80–190°C.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I eignen sich hervorragend zum Stabilisieren von organischem Material, insbesondere solchem, das gegen oxidativen, thermischen oder actinischen Abbau empfindlich ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher Zusammensetzungen enthaltend gegen oxidativen, thermischen oder actinischen Abbau empfindliches organisches Material und mindestens eine Verbindung der Formel I sowie die Verwendung der Verbindungen der Formel I zum Stabilisieren von gegen oxidativen, thermischen oder actinischen Abbau empfindlichen organischen Materialien.

Zweckmäßig enthalten die organischen Materialien 0,01–10, z. B. 0,05–5, vorzugsweise 0,05–3, insbesondere 0,1–2 Gew.-%, bezogen auf das organische Material, an Verbindungen der Formel I.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen, die ein gegen oxidativen, thermischen oder actinischen Abbau empfindliches organisches Material und insbesondere ein synthetisches Polymer oder eine funktionelle Flüssigkeit und mindestens eine Verbindung der Formel I enthalten.

Als weitere organische Materialien, die erfindungsgemäß mit Hilfe der Verbindung der Formel I stabilisiert werden können, sind beispielsweise erwähnt:

1. Polymere von Mono- und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Polymethylpenten-1, Polyisopren oder Polybutadien sowie Polymerisate von Cycloolefinen wie z. B. von Cyclopenten oder Norbornen; ferner Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), z. B. Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE).
2. Mischungen der unter 1) genannten Polymeren, z. B. Mischungen von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (z. B. PP/HDPE, PP/LDPE) und Mischungen verschiedener Polyethylentypen (z. B. LDPE/HDPE).
3. Copolymere von Mono- und Diolefinen untereinander oder mit anderen Vinylmonomeren, wie z. B. Ethylen-Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) und Mischungen desselben mit Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Ethylen-Buten-1-Copolymere, Ethylen-Hexen-Copolymere, Ethylen-Methylenpenten-Copolymere, Ethylen-Hepten-Copolymere, Ethylen-Octen-Copolymere, Propylen-Butadien-Copolymere, Isobutylen-Isopren-Copolymere, Ethylen-Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen-Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere oder Ethylen-Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere), sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen; ferner Mischungen solcher Copolymere untereinander und mit unter 1) genannten Polymeren, z. B. Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, LLDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere und LLDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere.
- 3a. Kohlenwasserstoffharze (z. B. C_6 – C_9) inklusive hydrierte Modifikationen davon (z. B. Klebrigmacherharze).
4. Polystyrol, Poly-(p-methylstyrol), Poly-(α-methylstyrol).
5. Copolymere von Styrol oder α-Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, wie z. B. Styrol-Butadien, Styrol-Acrylnitril, Styrol-Alkylmethacrylat, Styrol-Butadien-Alkylacrylat, Styrol-Maleinsäureanhydrid, Styrol-Acrylnitril-Methylacrylat; Mischungen von hoher Schlagzähigkeit aus Styrol-Copolymeren und einem anderen Polymer, wie z. B. einem Polyacrylat, einem Dien-Polymeren oder einem Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren; sowie Block-Copolymere des Styrols, wie z. B. Styrol-Butadien-Styrol, Styrol-Isopren-Styrol, Styrol-Ethylen/Butylen-Styrol oder Styrol-Ethylen/Propylen-Styrol.
6. Pfropfcopolymere von Styrol oder α-Methylstyrol, wie z. B. Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere, Styrol und Acrylnitril (bzw. Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleinsäureimid auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureimid auf Polybutadien, Styrol und Alkylacrylate bzw. Alkylmethacrylate auf Polybutadien, Styrol und Acrylnitril auf Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymeren, Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat-Butadien-Copolymeren, sowie deren Mischungen mit den unter 5) genannten Copolymeren, wie sie z. B. als sogenannte ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.
7. Halogenhaltige Polymere, wie z. B. Polychloropren, Chlorkautschuk, chloriertes oder chloresulfoniertes Polyethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, insbesondere Polymere aus halogenhaltigen Vinylverbindungen, wie z. B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid; sowie deren Copolymere, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat oder Vinylidenchlorid-Vinylacetat.
8. Polymere, die sich von α,β-ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate und Polymethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile.
9. Copolymere der unter 8) genannten Monomeren untereinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, wie z. B. Acrylnitril-Butadien-Copolymere, Acrylnitril-Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Alkoxyalkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril-Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril-Alkylmethacrylat-Butadien-Terpolymere.
10. Polymere, die sich von ungesättigten Alkoholen und Aminen bzw. deren Acylderivaten oder Acetalen ableiten, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, -stearat, -benzoat, -maleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat, Polyallylmelamin; sowie deren Copolymere mit in Punkt 1 genannten Olefinen.

11. Homo- und Copolymere von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglykole, Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd oder deren Copolymere mit Bisglycidylethern.
12. Polyacetale, wie Polyoxymethylen, sowie solche Polyoxymethylene, die Comonomere, wie z. B. Ethylenoxid, enthalten; Polyacetale, die mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS modifiziert sind.
13. Polyphenyloxide und -sulfide und deren Mischungen mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.
14. Polyurethane, die sich von Polyethern, Polyestern und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ableiten, sowie deren Vorprodukte.
15. Polyamide und Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, wie Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide ausgehend von m-Xylol, Diamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethyldiamin und Iso- und/oder Terephthalsäure und gegebenenfalls einem Elastomer als Modifikator, z. B. Poly-2,4,4-trimethylhexamethylenterephthalamid, Poly-m-phenylen-isophthalamid. Block-Copolymere der vorstehend genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren; oder mit Polyethern, wie z. B. mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol. Ferner mit EPDM oder ABS modifizierte Polyamide oder Copolyamide sowie während der Verarbeitung kondensierte Polyamide („RIM-Polyamidsysteme“).
16. Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamid-imide und Polybenzimidazole.
17. Polyester, die sich von Dicarbonsäuren und Dialkoholen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen ableiten, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Polyether-ester, die sich von Polyethern mit Hydroxylendgruppen ableiten; ferner mit Polycarbonaten oder MBS modifizierte Polyester.
18. Polycarbonate und Polyester-carbonate.
19. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.
20. Vernetzte Polymere, die sich von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoff oder Melamin andererseits ableiten, wie Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und Melamin-Formaldehydharze.
21. Trocknende und nichttrocknende Alkydharze.
22. Ungesättigte Polyesterharze, die sich von Copolyestern gesättigter und ungesättigter Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen, sowie Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel ableiten, wie auch deren halogenhaltige, schwerbrennbare Modifikationen.
23. Vernetzbare Acrylharze, die sich von substituierten Acrylsäureestern ableiten, wie z. B. von Epoxyacrylaten, Urethan-acrylaten oder Polyether-acrylaten.
24. Alkydharze, Polyesterharze und Acrylharze, die mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Polyisocyanaten oder Epoxidharzen vernetzt sind.
25. Vernetzte Epoxidharze, die sich von Polyepoxiden ableiten, z. B. von Bis-glycidylethern oder von cycloaliphatischen Diepoxiden.
26. Natürliche Polymere, wie Cellulose, Naturkautschuk, Gelatine, sowie deren polymerhomolog chemisch abgewandelten Derivate, wie Celluloseacetate, -propionate und -butyrate, bzw. die Celluloseether, wie Methylcellulose sowie Kolophoniumharze und Derivate.
27. Mischungen (Polyblends) der vorgenannten Polymeren, wie z. B. PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 und Copolymere, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO.
28. Natürliche und synthetische organische Stoffe, die reine monomere Verbindungen oder Mischungen von solchen darstellen, beispielsweise Mineralöle, tierische oder pflanzliche Fette, Öle und Wachse oder Öle, Wachse und Fette auf Basis synthetischer Ester (z. B. Phthalate, Adipate, Phosphate oder Trimellitate) sowie Abmischungen synthetischer Ester mit Mineralölen in beliebigen Gewichtsverhältnissen, wie sie z. B. als funktionelle Flüssigkeiten oder als Spinnpräparationen, einschließlich der wässrigen Emulsion von Spinnpräparationen, Anwendung finden.
29. Wässrige Emulsionen natürlicher oder synthetischer Kautschuke, wie z. B. Naturkautschuk-Latex oder Latices von carboxylierten Styrol-Butadien-Copolymeren.

Zweckmäßige Gruppen sind die synthetischen Polymere und bevorzugte Gruppen von Kunststoffen sind diejenigen aus der Reihe der Polyolefine, der Elastomere, ABS, IPS, der Polycarbonate, der Polyimide, der Polyester, der Polyacetale und der carboxylierten SBR.

Die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Stabilisatorssubstanzen und allenfalls weiterer Zusätze in das organische Material erfolgt nach bekannten Methoden. Sie kann beispielsweise durch Einmischen der erfindungsgemäßen Produkte und gegebenenfalls weiterer Additive nach den in der Technik üblichen Methoden, vor oder während der Formgebung oder auch durch Aufbringen der gelösten oder dispergierten Verbindungen auf das Polymer, gegebenenfalls unter nachträglichem Verdunsten des Lösungsmittels, erfolgen. Die erfindungsgemäßen Produkte können auch in Form eines Masterbatches, der diese beispielsweise in einer Konzentration von 2,5 bis 25 Gew.-% enthält, den zu stabilisierenden Materialien zugesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Produkte können auch vor oder während der Polymerisation oder vor der Vernetzung zugegeben werden.

Zweckmäßig kann die Einarbeitung der Verbindungen der Formel I nach folgenden Methoden erfolgen:

- als Emulsion oder Dispersion (z. B. zu Latices oder Emulsionspolymeren)
- Als Trockenmischung während des Vermischens von Zusatzkomponenten oder Polymermischungen
- direktes Zugabe in die Verarbeitungsapparatur (z. B. Extruder, Innenmischer usw.)
- als Lösung oder Schmelze.

Die so stabilisierten Materialien können in verschiedenster Form angewendet werden, z. B. als Folien, Fasern, Bändchen, Formmassen, Profile oder als Bindemittel für Lacke, Klebstoffe oder Kitte.

Beispielsweise in Polyolefinen haben die Verbindungen der Formel I außergewöhnlich gute farbverbessernde Eigenschaften. Zusätzlich zu den Verbindungen der Formel I können die obengenannten organischen Materialien und besonders die synthetischen Polymere andere Additive enthalten. Beispiele für zusätzliche Additive sind:

1. Antioxidantien

1.1. Alkylerte Monophenole, z. B. 2,6-Di-tert.-butylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 2-Tert.butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-i-butylphenol, 2,6-Di-cyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-octadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tri-cyclohexylphenol, 2,6-Di-tert.butyl-4-methoxymethylphenol, 2,6-Dinonyl-4-methylphenol.

1.2. Alkylerte Hydrochinone, z. B. 2,6-Di-tert.butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert.butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert.amyl-hydrochinon, 2,6-Di-phenyl-4-octadecyloxyphenol.

1.3. Hydroxylierte Thiodiphenylether, z. B. 2,2'-Thio-bis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis-(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert.butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert.butyl-2-methylphenol).

1.4. Alkyliden-Bisphenole, z. B. 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol), 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert.butylphenol), 2,2'-Ethyliiden-bis-(4,6-di-tert.butylphenol), 2,2'-Ethyliiden-bis-(6-tert.butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-(α , α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(6-tert.butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,6-Bis-(3-tert.butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 1,1-Bis-(5-tert.butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis-[3,3-bis-(3'-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat], Bis-(3-tert.butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl)-dicyclopentadien, Bis-[2-(3'-tert.butyl-2'-hydroxy-5'-methyl-benzyl)-6-tert.butyl-4-methyl-phenyl]-terephthalat.

1.5. Benzylverbindungen, z. B. 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-sulfid, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-mercaptoessigsäure-isooctylester, Bis-(4-tert.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithiol-terephthalat, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(4-tert.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-isocyanurat, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-phosphorsäure-di-octadecylester, Ca-Salz des 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-phosphorsäure-monoethyl-ester, 1,3,5-Tris-(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat.

1.6. Acylaminophenole, z. B. 4-Hydroxy-laurinsäureanilid, 4-Hydroxy-stearinsäureanilid, 2,4-Bis-(octylmercapto)-6-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyanilino)-s-tri-zin, N-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-carbaminsäureoctylester.

1.7. Ester der β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid.

1.8. Ester der β -(5-tert.butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid.

1.9. Ester der β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. mit Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid.

1.10. Amide der β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, wie z. B. N,N'-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexamethyldiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethyldiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.

2. UV-Absorber und Lichtschutzmittel

2.1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z. B. das 5'-Methyl-, 3',5'-Di-tert.butyl-, 5'-tert.butyl-, 5'-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)-, 5-Chlor-3',5'-di-tert.butyl-, 5-Chlor-3'-tert.butyl-5'-methyl-, 3'-sec.butyl-5'-tert.butyl-, 4'-Octoxy-, 3',5'-Di-tert.amyl-, 3',5'-Bis-(α , α -dimethylbenzyl)-Derivat.

2.2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z. B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

2.3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoessäuren, wie z. B. 4-tert.butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert.butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzoessäure-2,4-di-tert.butylphenylester, 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxybenzoessäurehexadecylester.

2.4. Acrylate, wie z. B. α -Cyan- β , β -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.

2.5. Nickelverbindungen, wie z. B. Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenols], wie der 1:1- oder der 1:2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyl-diethanolamin, Nickeldibutylthiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert.butylbenzylphosphorsäure-monoalkylestern, wie vom Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoximen, wie von 2-Hydroxy-4-methyl-phenyl-undecylketoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxy-pyrazols, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.

2.6. Sterisch gehinderte Amine, wie z. B. Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin und 4-tert.Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetetracetat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon).

2.7. Oxalsäurediamide, wie z. B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert.butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert.butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert.butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert.butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.

3. Metalldesaktivatoren, wie z. B. N,N'-Diphenyloxalsäurediamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis-(salicyloyl)-hydrazin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis-(benzyliden)-oxalsäuredihydrazid.

4. Phosphite und Phosphonite, wie z. B. Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert.butylphenyl)-phosphit, Diisodecylpentaerythrit-diphosphit, Bis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 3,9-Bis-(2,4-di-tert.butylphenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecan.

5. Peroxidzerstörende Verbindungen, wie z. B. Ester der β -Thio-dipropionsäure, beispielsweise der Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol, das Zinksalz des 2-Mercaptobenzimidazols, Zink-dibutyl-dithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythrittrikis-(β -dodecylmercapto)-propionat.

6. Polyamidstabilisatoren, wie z. B. Kupfersalze in Kombination mit Jodiden und/oder Phosphorverbindungen und Salze des zweiwertigen Mangans.

7. Basische Co-Stabilisatoren, wie z. B. Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoff-Derivate, Hydrazin-Derivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkali- und Erdalkalisalze höherer Fettsäuren, beispielsweise Ca-Stearat, Zn-Stearat, Mg-Stearat, Na-Ricinoleat, K-Palmitat, Antimonbrenzcatechinat oder Zinnbrenzcatechinat.

8. Nukleierungsmittel, wie z. B. 4-tert.Butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenylessigsäure.

9. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, wie z. B. Calciumcarbonat, Silikate, Glasfasern, Asbest, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Russ, Graphit.

10. Sonstige Zusätze, wie z. B. Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, Optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatika, Treibmittel.

Zweckmäßige Zusammensetzungen nach vorliegender Erfindung sind demnach beispielsweise solche, enthaltend

- synthetische Polymere und
- wenigstens eine Verbindung der Formel I, wie vorstehend beschrieben. Das synthetische Polymer in genannter Zusammensetzung ist bevorzugt ein Polyolefin.

Andere zweckmäßige Zusammensetzungen enthalten

- eine funktionelle Flüssigkeit bevorzugt aus der Reihe der Schmierstoffe, der Hydraulikflüssigkeiten und der Metallbearbeitungsflüssigkeiten und
- wenigstens eine Verbindung der Formel I, wie vorstehend beschrieben.

Besonders bevorzugt sind Schmierstoffe und dabei sind die Mineralöle, die synthetischen Öle oder Mischungen davon von besonderem Interesse.

Als funktionelle Flüssigkeiten aus der Reihe der Schmierstoffe, der Hydraulikflüssigkeiten und der Metallbearbeitungsflüssigkeiten kommen die an sich bekannten Produkte zum Einsatz.

Die in Frage kommenden Schmierstoffe und Hydraulikflüssigkeiten sind dem Fachmann geläufig und z. B. in Dieter Klamann „Schmierstoffe und verwandte Produkte“, Verlag Chemie, Weinheim, 1982, in Schewe-Kobek, „Das Schmiermittel-Taschenbuch“, Dr. Alfred Hüthig-Verlag, Heidelberg, 1974, oder in „Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie“, Band 13, Seiten 85–94 (Verlag Chemie, Weinheim, 1977) beschrieben.

Beispiele hierfür sind Schmierstoffe und Hydraulikflüssigkeiten auf Mineralöl-Basis oder synthetische Schmierstoffe oder Hydraulikflüssigkeiten, insbesondere solche, die Carbonsäure-Esterderivate darstellen und bei Temperaturen von 20°C und höher verwendet werden.

Beispiele von synthetischen Schmierstoffen umfassen Schmierstoffe auf der Basis eines Diesters einer zweiwertigen Säure mit einem einwertigen Alkohol, wie z. B. Dioctylsebacat oder Dinonyladipat, eines Triesters von Trimethylolpropan mit einer einwertigen Säure oder mit einem Gemisch solcher Säuren, wie z. B. Trimethylolpropantripelargonat, Trimethylolpropan-tricaprylat oder Gemische davon, eines Tetraesters von Pentaerythrit mit einer einwertigen Säure oder mit einem Gemisch solcher Säure, wie z. B. Pentaerythrit-tetracaprylat, oder eines komplexen Esters von einwertigen und zweiwertigen Säuren mit mehrwertigen Alkoholen, wie z. B. ein komplexer Ester von Trimethylolpropan mit Capryl- und Sebacinsäure oder von einem Gemisch davon.

Besonders geeignet sind neben Mineralölen z. B. Poly- α -Olefine, Schmierstoffe auf Esterbasis, Phosphate, Glykole, Polyglykole und Polyalkylenglykole sowie deren Mischungen mit Wasser.

Die Verbindungen der Formel I sind gut in Schmierstoffen löslich und sind deshalb als Zusätze zu Schmierstoffen besonders geeignet, und es ist auf ihre überraschend gute antioxidative und antikorrosive Wirkung hinzuweisen.

Beispielsweise in Schmierstoffen für Verbrennungsmotoren, wie z. B. in Verbrennungsmotoren nach dem Otto-Prinzip, vermögen die Verbindungen der Formel I ihre überragenden Eigenschaften zu entfalten. So verhindern dabei die Verbindungen der Formel I in Schmierölen die Schlamm- oder Lackbildung oder reduzieren diese in überraschendem Maße.

Es ist auch möglich, sogenannte Masterbatches herzustellen.

Die Verbindungen der Formel I wirken schon in sehr geringen Mengen als Additive in Schmierstoffen. Sie werden den Schmierstoffen zweckmäßig in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 0,05 bis 3 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Schmierstoff, beigemischt.

Die Schmierstoffe können zusätzlich andere Additive enthalten, die zugegeben werden, um die Grundeigenschaften von Schmierstoffen noch weiter zu verbessern; dazu gehören: Antioxidantien, Metallpassivatoren, Rostinhibitoren, Viskositätsindex-Verbesserer, Stockpunktniedrager, Dispergiermittel, Detergentien, Hochdruck-Zusätze und Antiverschleiß-Additive.

Beispielsweise ist eine Reihe solcher Verbindungen obiger Auflistung „1. Antioxidantien“, insbesondere Punkte 1.1 bis 1.10 zu entnehmen. Darüber hinaus sind weitere Additive beispielhaft zu nennen:

Beispiele für aminische Antioxidantien:

N,N'-Di-isopropyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-sec-butyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1,4-dimethyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-ethyl-3-methyl-pentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-methyl-heptyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Dicyclohexyl-p-phenylendiamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-(naphthyl-2)-p-phenylendiamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1,3-Dimethyl-butyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1-Methyl-heptyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, 4-(p-Toluol-sulfonamido)-diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-phenylendiamin, Diphenylamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxy-diphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, z. B. p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butylamino-phenol, 4-Nonanoylamino-phenol, 4-Dodecanoylamino-phenol, 4-Octadecanoylamino-phenol, Di-(4-methoxy-phenyl)-amin, 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylamino-methyl-phenol, 2,4'-Di-amino-diphenylmethan, 4,4'-Diamino-diphenylmethan, N,N,N',N'-Tetra-methyl-4,4'-diamino-diphenylmethan, 1,2-Di-[(2-methyl-phenyl)-amino]-ethan, 1,2-Di-(phenylamino)-propan, (o-Tolyl)-biguanid, Di-[4-(1',3'-dimethyl-butyl)-phenyl]amin, tert-octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin, Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl-/tert-Octyldiphenylaminen, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, N-Allyl-phenothiazin.

Beispiele für weitere Antioxidantien:

Aliphatische oder aromatische Phosphite, Ester der Thiodipropionsäure oder der Thiodiessigsäure, oder Salze der Dithiocarbamid- oder Dithiophosphorsäure.

Beispiele für Metall-Passivatoren, z. B. für Kupfer, sind:

Triazole, Benzotriazole und deren Derivate, Tolutriazole und deren Derivate, 2-Mercaptobenzthiazol, 2-Mercaptobenztriazol, 2,5-Dimercaptobenztriazol, 2,5-Dimercaptobenzthiadiazol, 5,5'-Methylenbisbenztriazol, 4,5,6,7-Tetrahydrobenztriazol, Salicyliden-propyldiamin, Salicylaminoguanidin und dessen Salze.

Beispiele für Rost-Inhibitoren sind:

- a) Organische Säuren, ihre Ester, Metallsalze und Anhydride, z. B.:
N-Oleoyl-sarcosin, Sorbitan-mono-oleat, Blei-naphthenat, Alkenylbernsteinsäureanhydrid, z. B. Dodecenylnbernsteinsäureanhydrid, Alkenylbernsteinsäure-Teilester und -Teilamide, 4-Nonylphenoxy-essigsäure.
- b) Stickstoffhaltige Verbindungen, z. B.:
I. Primäre, sekundäre oder tertiäre aliphatische oder cycloaliphatische Amine und Amin-Salze von organischen und anorganischen Säuren, z. B. öllösliche Alkylammoniumcarboxylate.
II. Heterocyclische Verbindungen, z. B.:
Substituierte Imidazoline und Oxazoline.
- c) Phosphorhaltige Verbindungen, z. B.:
Aminsalze von Phosphorsäurepartialestern oder Phosphonsäurepartialestern, Zinkdialkyldithiophosphate.
- d) Schwefelhaltige Verbindungen, z. B.:
Barium-dinonylnaphthalin-sulfonate, Calciumpetroleum-sulfonate.

Beispiele für Viskositätsindex-Verbesserer sind:

Polyacrylate, Polymethacrylate, Vinylpyrrolidon/Methacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidone, Polybutene, Olefin-Copolymere, Styrol/Acrylat-Copolymere, Polyether.

Beispiele für Stockpunktniedrager sind:

Polymethacrylat, alkylierte Naphthalinderivate.

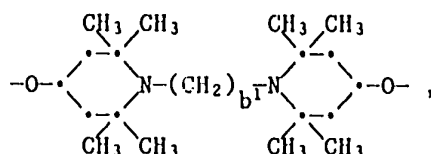
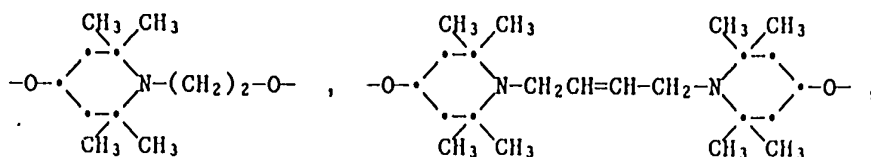
Beispiele für Dispergiermittel/Tenside/Detergentien sind:

Polybutenylbernsteinsäureamide oder -imide, Polybutenylphosphonsäurederivate, basische Magnesium-, Calcium-, und Bariumsulfonate und -phenolate.

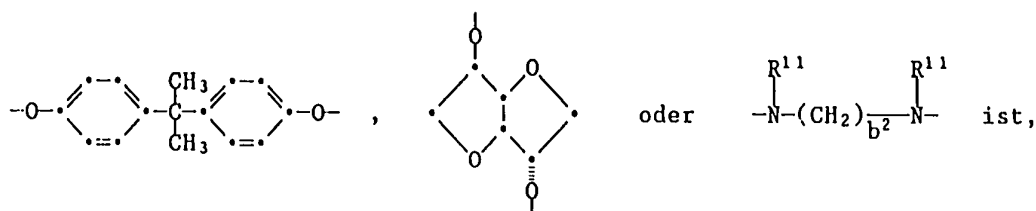
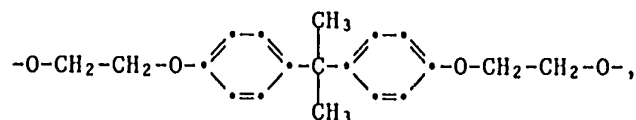
R^{6a} = Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Phenyl, mit einer oder mehreren Alkylgruppen mit insgesamt 1 bis 24 C-Atomen substituiertes Phenyl oder C_5 - C_8 -Cycloalkyl ist, oder,

wenn $n = 2$ ist,

$A = -O-C_xH_{2x}-O-$,
 $-O-(CH_2CH_2O)_xCH_2CH_2O-$,
 $-O-CH_2-CH_2-B-CH_2-CH_2-O-$,



$-O-CH_2CH=CHCH_2-O-$, $-O-CH_2C\equiv CCH_2-O-$, $-O-CH_2CH_2NH-C(=O)-C(=O)-NH-CH_2CH_2-O-$,



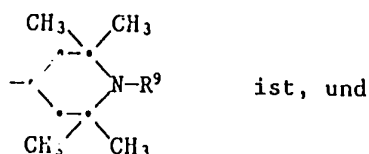
wobei

a eine Zahl von 1 bis 30 ist,

x eine Zahl von 2 bis 20 ist,

$B = -S-$, $-N-$ oder $-S-C(R^{12})(R^{13})-S-$ ist,

R_A = Alkyl mit 1 bis 20 C-Atomen, Phenyl oder mit einer oder mehreren Alkylgruppen mit insgesamt 1 bis 20 C-Atomen substituiertes Phenyl, Cyclohexyl oder



R^{11} , R^{12} und R^{13} , unabhängig voneinander, $-H$, Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen oder Phenyl sind oder R^{12} und R^{13} , mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen Cycloalkyling mit 5 bis 12 C-Atomen bilden,

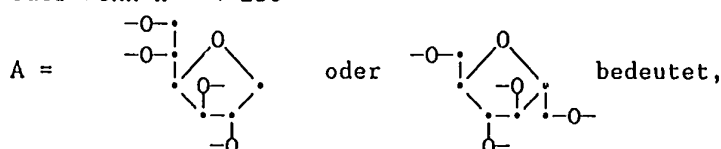
b^1 eine Zahl von 2 bis 10 ist, und

b^2 eine Zahl von 0 bis 6 darstellt,

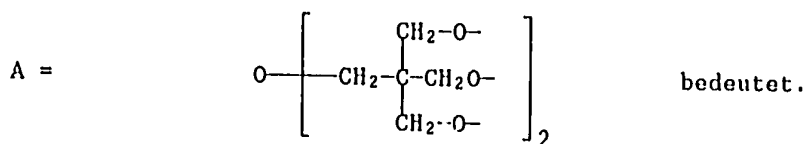
oder wenn $n = 3$ ist,

$A = -OCH_2CH_2-N-CH_2CH_2O-$ oder $-O-CH_2-CH-CH_2-O-$ bedeutet,

oder wenn $n = 4$ ist



oder wenn $n = 6$ ist,



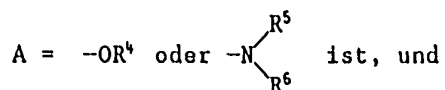
Zweckmäßige Verbindungen der Formel Ia sind solche, in denen

R^1 = Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder Benzyl,

R^2 = -H, Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder Benzyl und

R^3 = -H bedeuten und

n eine Zahl von 1 bis 4 oder 6 bedeutet, wobei,
wenn $n = 1$ ist,



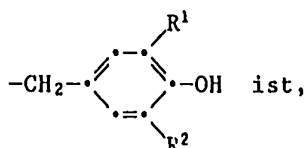
R^4 die Bedeutung von -H, Alkyl mit 5 bis 20 C-Atomen, Cyclohexyl, Alkenyl mit 2 bis 18 C-Atomen oder $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-XR}^{5a}$ hat, und

R^5 -H, Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, Phenyl, Cyclohexyl, C_1 - C_4 alkylsubstituiertes Cycloalkyl mit 5 bis 12 C-Atomen, Alkenyl mit 3 bis 8 C-Atomen, Benzyl oder -NH_2 bedeutet, und

R^6 -H oder Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen bedeutet,

R^{6a}
 X = -O-, -S- oder -N- ist,

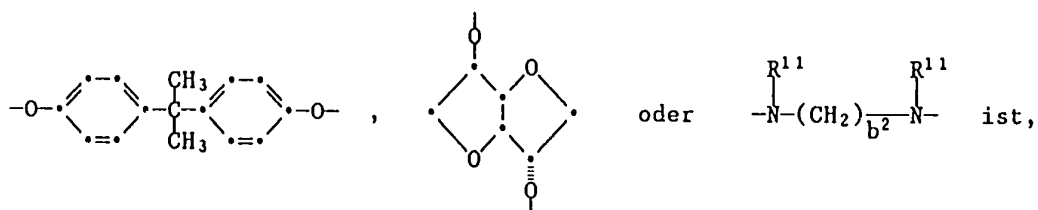
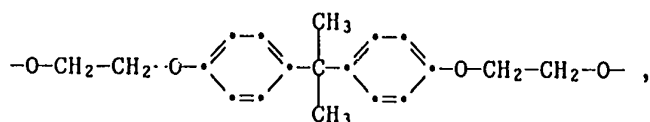
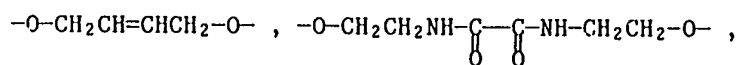
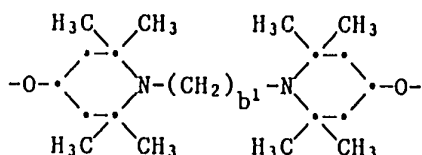
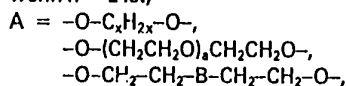
R^{5a} = -H, Alkyl mit 1-12 C-Atomen, Phenyl, Cyclohexyl oder



und

R^{6a} = Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, Phenyl oder mit einer oder mehreren Alkylgruppen mit insgesamt 1 bis 18 C-Atomen substituiertes Phenyl ist, oder,

wenn $n = 2$ ist,



wobei

a eine Zahl von 1 bis 12 ist,

x eine Zahl von 2 bis 12 ist,

B = -S- oder -N- ist,

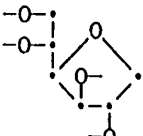
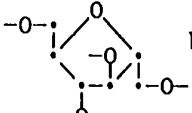
R_A = Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, Phenyl, oder mit einer oder mehreren Alkylgruppen mit insgesamt 1 bis 18 C-Atomen substituierendes Phenyl, oder Cyclohexyl ist, und

R^{11} , -H, Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen oder Phenyl ist und

b^1 eine Zahl von 2 bis 6 ist, und

b^2 eine Zahl von 0 bis 6 darstellt, oder wenn $n = 3$ ist,

A = $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-}{\underset{\text{O}-}{\text{N}}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ oder $-\text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}-}{\underset{\text{O}-}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{O}-$ bedeutet, oder wenn $n = 4$ ist

A =  oder  bedeutet,

oder wenn $n = 6$ ist,

A = $\text{O}-\left[\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_2-\text{O}-}{\underset{\text{CH}_2-\text{O}-}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{O}-\right]_2$ bedeutet.

Besonders zweckmäßige Verbindungen der Formel Ia sind solche, in denen

R^1 = Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, Cyclohexyl oder Phenyl,

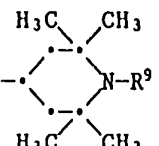
R^2 = -H, Alkyl mit 1 bis 8 C-Atomen, Cyclohexyl oder Phenyl und

R^3 = -H darstellen und

$n = 1$ ist und

A = $-\text{OR}^4$ oder $-\overset{\text{R}^5}{\underset{\text{R}^6}{\text{N}}}$ darstellt, wobei

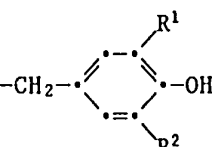
R^4 = -H, Alkyl mit 5 bis 18 C-Atomen, Cyclohexyl, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$,

 oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{XR}^{5a}$ bedeutet, wobei

R^9 = -H, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen, $-\text{O}^+$, $-\text{O}-$ Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Cyclohexyl ist,

X = $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ oder $-\overset{\text{R}^{6a}}{\text{N}}-$ ist,

R^{5a} = -H, Alkyl mit 1 bis 18 C-Atomen, Phenyl, $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OR}^b$,

$-\overset{\text{R}^c}{\text{CH}}-\overset{\text{R}^a}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{OR}^b$ oder  ist, wobei

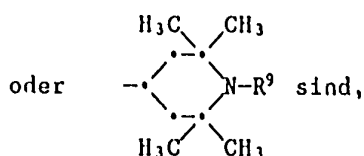
R^b = Alkyl mit 1 bis 24 C-Atomen ist,

R^a = -H oder $-\text{CH}_3$ ist,

R^c = -H ist und

R^{6a} = Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen oder Phenyl ist, und

R^5 und R^6 , unabhängig voneinander, -H, Alkyl mit 1 bis 12 C-Atomen, Phenyl



wobei R^9 die oben angegebene Bedeutung hat, oder
 $R^5 - NH_2$ und $R^6 - H$ bedeutet,

oder,

n gleich 2 ist, wobei

$A = -O-C_xH_{2x}-O-$ bedeutet und

$x = 2$ bis 8 ist.

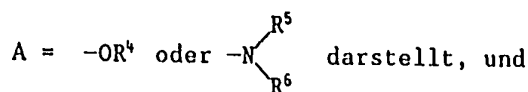
Bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia, wobei

$R^1 = \text{tert.-Butyl}$

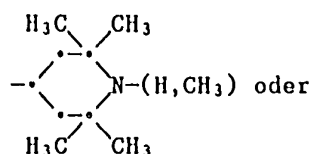
$R^2 = -H, \text{Methyl oder tert.-Butyl}$ und

$R^3 = -H$ darstellen und

n gleich 1 ist, wobei



$R^4 = \text{Alkyl mit 6 bis 18 C-Atomen, } -(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7CH_3,$



$-CH_2CH_2-SR^{5a}$ ist, wobei

$R^{5a} = -H$ oder $-CH_2-CH_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\parallel}}-O-R^b$ bedeutet, wobei

$R^b = n-C_4H_9$ bis $n-C_8H_{17}$ oder tert.-C_4H_9 bis tert.-C_8H_{17} ist,

oder

n gleich 2 ist, wobei

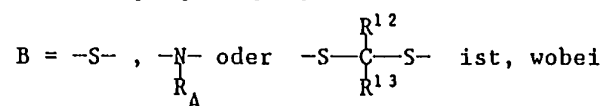
$A = -O-C_xH_{2x}-O-$ und

$x = 2$ bis 8 ist, oder

$A = -O-(CH_2-CH_2-O)_a-CH_2-CH_2-O$ und

$a = 1$ bis 4 ist, oder

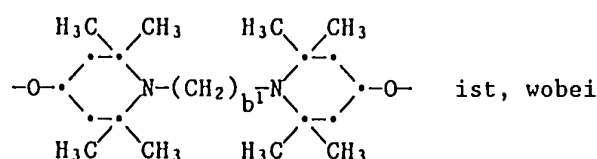
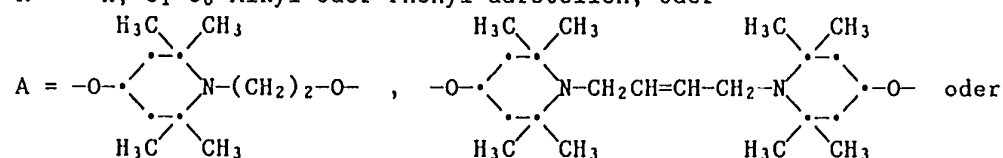
$A = -O-CH_2-CH_2-B-CH_2-CH_2-O$ und



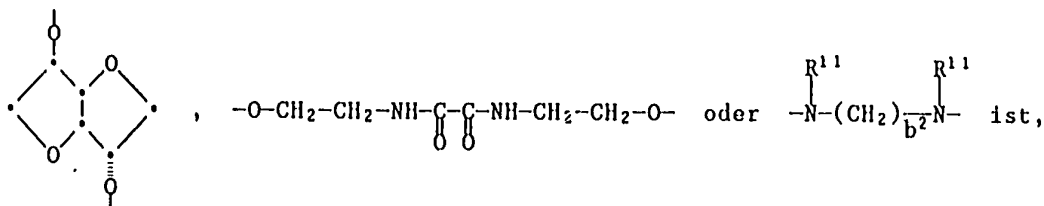
$R_A = C_4-C_8\text{-Alkyl oder Phenyl},$

$R^{12} = H, C_1-C_8\text{-Alkyl und}$

$R^{13} = H, C_1-C_8\text{-Alkyl oder Phenyl darstellen, oder}$



$b^1 = 2$ bis 6 ist, oder
 $A = -O-CH_2-CH=CH-CH_2-O-$,
 $-O-CH_2-C\equiv C-CH_2-O-$,



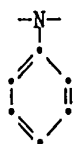
wobei
 $b^2 = 0$ bis 6 und
 $R^{11} = -H$ oder C_1-C_8 -Alkyl darstellen.

Weitere bevorzugte Verbindungen der Formel Ia sind solche, in denen

$R^1 =$ tert.-Butyl
 $R^2 = -H, -CH_3$ oder tert.-Butyl und
 $R^3 = -H$ darstellen und
 $n = 1$ ist und dabei
 $A = -OR^4$ bedeutet und
 $R^4 = C_6-C_{18}$ -Alkyl ist.

Zu den weiteren bevorzugten Verbindungen der Formel Ia zählen auch diejenigen, in denen

$R^1 =$ tert.-Butyl
 $R^2 = -H, -CH_3$ oder tert.-Butyl und
 $R^3 = -H$ darstellen und
 $n = 2$ ist und dabei
 $A = -O-C_xH_{2x}-O-$ und
 $x = 2$ bis 6 ist, oder
 $A = -O-(CH_2-CH_2-O)_a-CH_2-CH_2-O-$ und
 $a = 1, 2$ oder 3 ist,
 oder
 $A = -O-CH_2-CH_2-B-CH_2-CH_2-O-$ und
 $B = -S-$ oder $-N-$ ist,



oder
 $A = -O-CH_2-CH_2-NH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NH-CH_2-CH_2-O-$

oder
 $A = -NH-NH-$ ist.

Auch bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia, wobei

$R^1 =$ tert.-Butyl,
 $R^2 = -H, -CH_3$ oder tert.-Butyl
 $R^3 = -H$ darstellen,
 $n = 1$ ist und dabei
 $A = -OR^4$ darstellt, wobei
 $R^4 = C_6-C_{18}$ -Alkyl ist, oder
 $n = 2$ ist und dabei
 $A = -O-C_xH_{2x}-O-$ und $x = 2-6$,
 $-OCH_2CH_2-S-CH_2CH_2-O-$ oder
 $-O(CH_2CH_2O)_aCH_2CH_2$ und
 $a = 1$ bis 4 sind.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia oben angegebener Art, wobei $a = 1$ oder 2 ist.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia, wie vorbeschrieben, worin R^4 Alkyl mit 9 bis 18 C-Atomen ist.

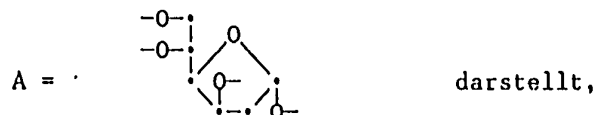
Ebenfalls bevorzugt sind Verbindungen der Formel Ia, wobei

$R^1 =$ tert.-Butyl
 $R^2 = -H, -CH_3$, tert.-Butyl und
 $R^3 = -H$ darstellen und
 n gleich 3 ist und dabei

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}- \\ | \\ \text{A} = -\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}- \end{array}$$
 darstellt,

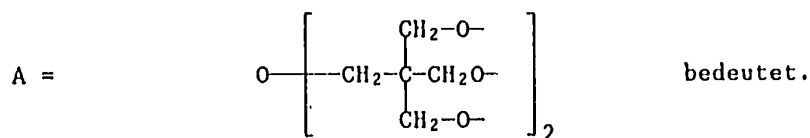
oder

n = 4 ist und dabei

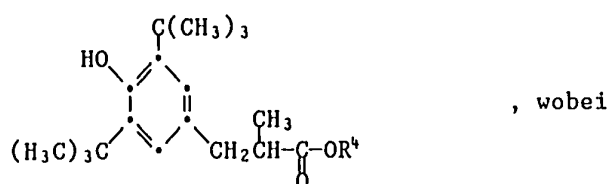
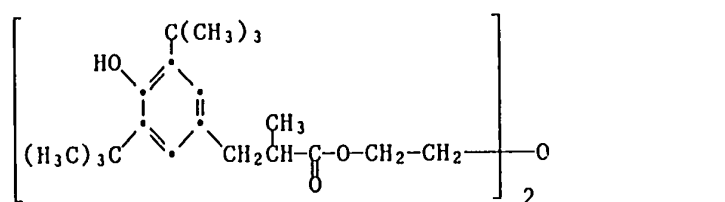
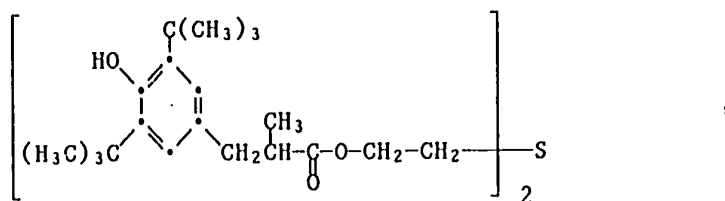


oder

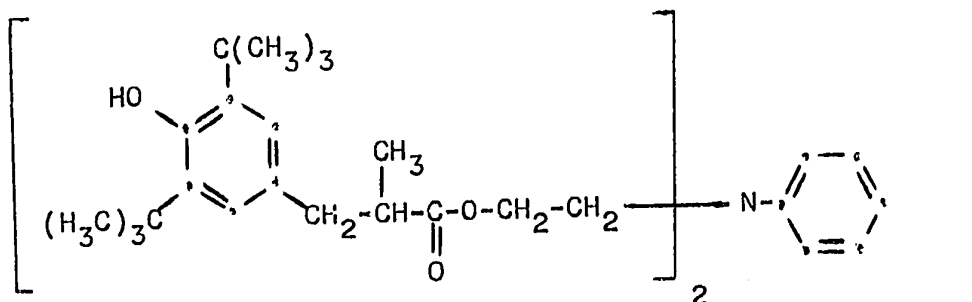
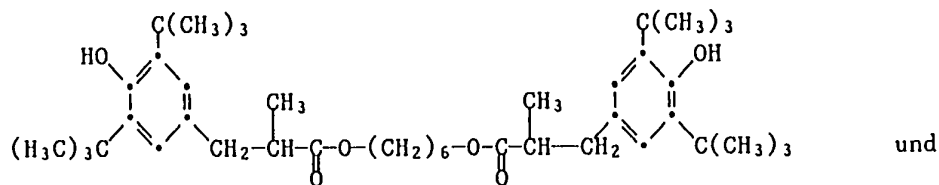
n = 6 ist und dabei



Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen aus der Reihe mit den Formeln



R⁴ die Bedeutung von C₈-C₁₈-Alkyl und insbesondere von -i-C₈H₁₇, -n-C₁₂H₂₅ oder -n-C₁₈H₃₇ hat,

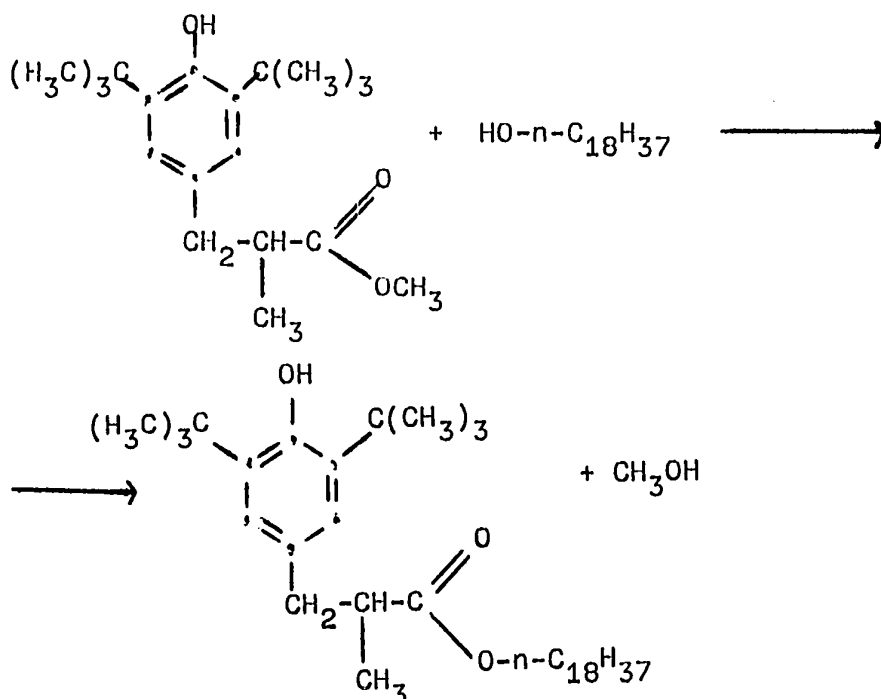


Im Umfang vorliegender Erfindung ist auch die Verwendung der Verbindungen der Formel I gemäß obenstehender Beschreibung als Antioxidantien in gegen oxidativen, thermischen oder actinischen Abbau empfindlichen organischen Materialien. Die Materialien an sich, als auch deren bevorzugte Gruppen und Verbindungen, sind weiter oben definiert. Besonders bevorzugt ist die Verwendung der Verbindungen der Formeln I und Ia in Schmierstoffen.

Ausführungsbeispiele

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung weiter, ohne sie in ihrem Umfang zu beschränken. Die Angaben in Teilen oder Prozenten beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, immer auf das Gewicht.

Beispiel 1: Octadecyl-2-methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat



30,6g (0,1 Mol) Methyl-2-methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat und 27g (0,1 Mol) 1-n-Octadecanol werden in einem 4-Hals-Glaskolben vorgelegt und auf 100°C aufgeheizt. Dann gibt man 0,25g (1 Mol-%) Dibutylzinnoxid zu und erhitzt bis auf 180°C. Dabei spaltet sich Methanol ab. Die Temperatur wird während 6 Stunden auf 180°C gehalten. Das Reaktionsgemisch wird mit HCl (20%) neutralisiert am Hochvakuum getrocknet. Man erhält 52,4g $\pm$ 96,2% d. Th. eines leicht gelblichen Öles, das langsam kristallisiert. Der Schmelzpunkt liegt dann bei über 40°C.

Analyse:	berechnet	79,35% C	11,84% H
	gefunden	79,57% C	11,68% H

Beispiel 2: n-Nonyl-2-methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat



30,6g Methyl-2-methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat und 14,4g n-Nonylalkohol werden in einem 100-ml-Sulfierkolben vorgelegt und auf 100°C aufgeheizt. Es werden 0,2g Dibutylzinnoxid zugegeben und bei Temperatur bis auf 150°C erhöht. Ab einer Temperatur von 125°C spaltet sich Methylalkohol ab. Die Reaktion wird während 6h bei 150°C gehalten. Der Ansatz wird in 60ml Toluol gelöst. Es wird am Rotationsverdampfer eingeeengt und 2h lang bei 80°C am Hochvakuum getrocknet.

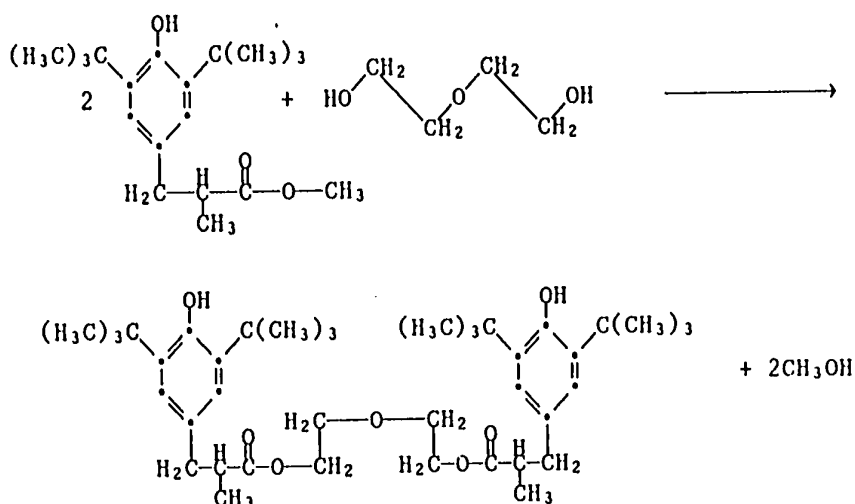
Man erhält 39,4g $\pm$ 94% d. Th. eines viscosen leicht gelblichen Öls.

Analyse:	berechnet	77,46% C	11,08% H
	gefunden	77,35% C	10,93% H

Analog Beispiel 2 wird die Reaktion wiederholt, wobei gemäß:

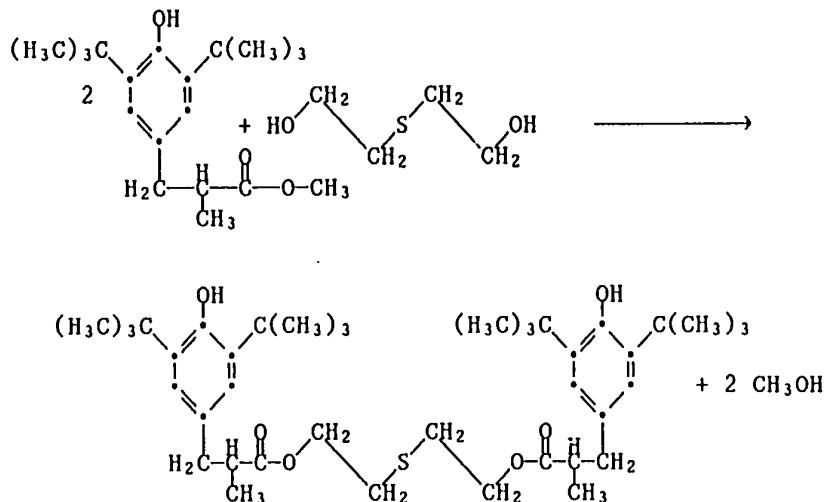
Beispiel 3: Durch Umsetzung von iso-Nonylalkohol nach einer Reaktionszeit von 7 Stunden bei 140°C ein gelbliches Öl, enthaltend 96,8% iso-Nonyl-2-methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat erhalten werden.

Analyse:	berechnet	77,46% C	11,08% H
	gefunden	77,33% C	11 % H

Beispiel 4: Diethylenglykol bis[2-methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxy-phenyl)-propionat]

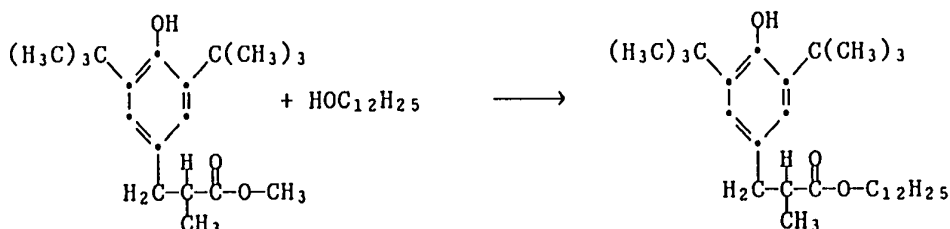
61,2 g (0,2 Mol) Methyl-2-methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxy-phenyl)-propionat und 10,6 g (0,1 Mol) Diethylenglykol werden in einem 4-Hals-Glaskolben vorgelegt und auf 100°C aufgeheizt. Dann werden 0,5 g $\pm$ 1 Mol-% Dibutylzinnoxid zugegeben und das Reaktionsgemisch wird auf 180°C aufgeheizt, wobei sich Methanol abspaltet. Die Temperatur wird während 5 Stunden gehalten. Die Aufarbeitung erfolgt durch Hochvakuumtrocknung. Man erhält 64,2 g $\pm$ 98% d. Th. eines braunen zähflüssigen Öles. Dieses Öl wird mittels Säulenchromatographie nachgereinigt, wobei ein leicht gelbliches zähflüssiges Öl in einer Ausbeute von 79,4% der eingesetzten Menge erhalten wird.

Analyse: berechnet 73,26% C 9,54% H
 gefunden 73,51% C 9,38% H

Beispiel 5: Thiodiethylenglykol bis[2-methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat]

91,9 g (0,3 Mol) Methyl-2-methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat und 18,3 g (0,15 Mol) Thiodiethylenglykol werden in einem 4-Hals-Glaskolben vorgelegt und auf 100°C aufgeheizt. Man gibt 0,4 g Dibutylzinnoxid $\pm$ 0,5 Mol-% zu und erwärmt bis auf 180°C, wobei sich Methanol abspaltet. Man hält die Temperatur während 6 Stunden bei 180°C. Nach dem Waschen mit Wasser und einer Hochvakuumtrocknung werden 96,3 g $\pm$ 95,7% d. Th. eines braunen Öles erhalten. Mittels Säulenchromatographie wird das braune Öl nachgereinigt, wobei 72,4% der eingesetzten Menge in Form eines leicht braunen viskosen Öles erhalten werden.

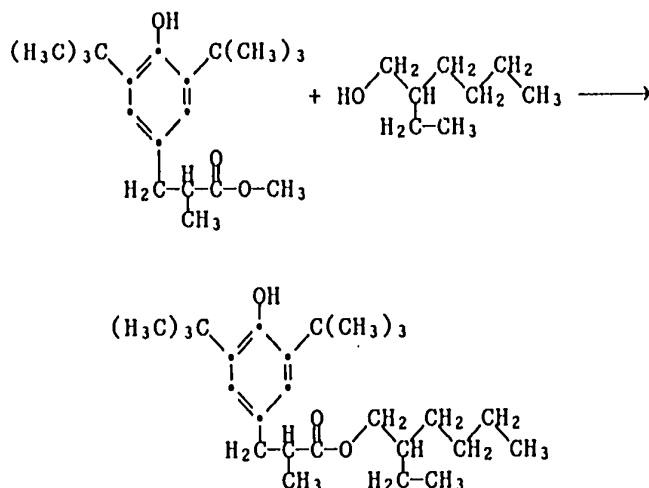
Analyse: berechnet 71,60% C 9,31% H 4,78% S
 gefunden 71,66% C 9,08% H 4,90% S

Beispiel 6: Dodacyl-2-methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat

30,6g (0,1 Mol) Methyl-2-methyl-3-(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat und 18,6g (0,1 Mol) 1-Dodecanol werden in einem 4-Hals-Glaskolben vorgelegt und auf 100°C aufgeheizt, dann 0,25g $\pm$ 1 Mol-% Dibutylzinnoxid zugegeben und auf 180°C weiter erhitzt, wobei die Methanolabspaltung einsetzt. Das Reaktionsgemisch wird während 6 Stunden bei 180°C gehalten. Es schließt sich eine Hochvakuumtrocknung an. Man erhält 45,8g $\pm$ 99,3% d. Th. eines leicht gelblichen Öles.

Analyse:	berechnet	78,20% C	11,38% H
	gefunden	78,32% C	11,27% H

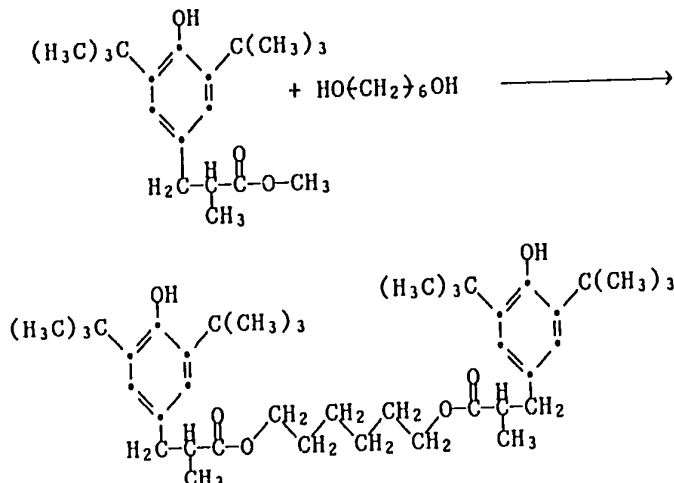
Beispiel 7: 2-Ethylhexyl-[2-methyl-3-(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat]



61,3g (0,2 Mol) Methyl-2-methyl-3-(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat und 26g (0,2 Mol) 2-Ethyl-1-hexanol werden in einem 4-Hals-Glaskolben vorgelegt und auf 100°C aufgeheizt. Dann wird 1g (2 Mol-%) Dibutylzinnoxid zugegeben und die Temperatur auf 180°C gesteigert. Es spaltet sich Methanol ab. Das Reaktionsgemisch wird während 9 Stunden bei 180°C gehalten. Das Endprodukt wird ohne Aufarbeitung, rein, in einer Ausbeute von 79,4g $\pm$ 98,2% d. Th., als leicht gelbliches Harz erhalten.

Analyse:	berechnet	77,18% C	10,96% H
	gefunden	77,05% C	11,03% H

Beispiel 8: 1,6-Hexandiol bis[2-methyl-3-(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat]

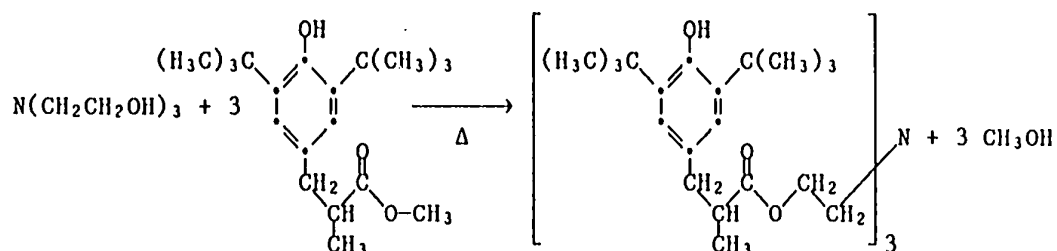


46g (0,15 Mol) Methyl-2-methyl-3-(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat und 8,9g (0,075 Mol) 1,6-Hexandiol werden in einem 200-ml-4-Hals-Glaskolben vorgelegt und auf 100°C aufgeheizt. 0,38g $\pm$ 2 Mol-% Dibutylzinnoxid werden dann zugegeben und das Reaktionsgemisch wird anschließend auf 180°C aufgeheizt. Es spaltet sich dabei Methanol ab. Die Reaktion wird 6 Stunden bei 180°C gehalten. Die anschließende Aufarbeitung erfolgt durch Kristallisieren des Ansatzes aus 100ml eines Gemisches aus Isopropanol und Wasser (7:3), Abnutschen und Waschen mit 2 $\times$ 30ml kaltem Isopropanol/Wasser-Gemisch (7:3), sowie Trocknen im Ofen bei 50°C.

Die Ausbeute beträgt 24,7g $\pm$ 49,4% d. Th. eines leicht beigen pulverförmigen Produktes.

Analyse:	berechnet	75,63% C	9,97% H
	gefunden	75,85% C	9,97% H

Beispiel 9:



4,5g N-Triäthanolamin und 30,6g Methyl-2-methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat werden in einem 100-ml-Sulfierkolben mit absteigendem „Liebig“-Kühler unter leichtem Stickstoffstrom vorgelegt. Es wird auf 120°C aufgeheizt und 0,25g Dibutylzinnoxid zugegeben und anschließend die Temperatur bis 160°C erhöht, wobei MeOH abgespalten wird. Die Reaktionstemperatur wird während 6h bei 160°C gehalten.

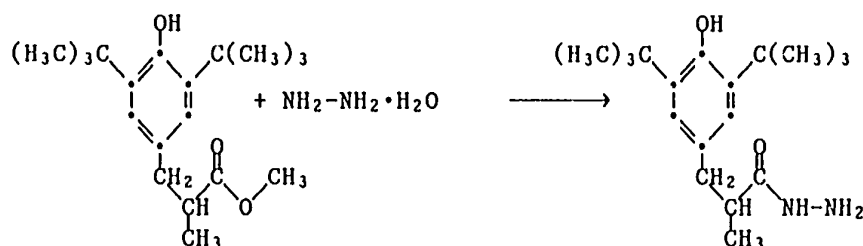
Der Ansatz wird auf 80°C abgekühlt, dann in 60ml Toluol aufgenommen und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Man erhält 26,8g eines leicht braunen Öles.

Nach Reinigung mittels „Flash“-Chromatographie mit Toluol:Essigester = 9:1 als Lösungsmittel erhält man 23,6g $\pm$ 81,1% d. Th. eines leicht braunen Öles.

Analyse:

gefunden	berechnet
74,32	74,11 % C
9,65	9,64 % H
1,52	1,44 % N

Beispiel 10:

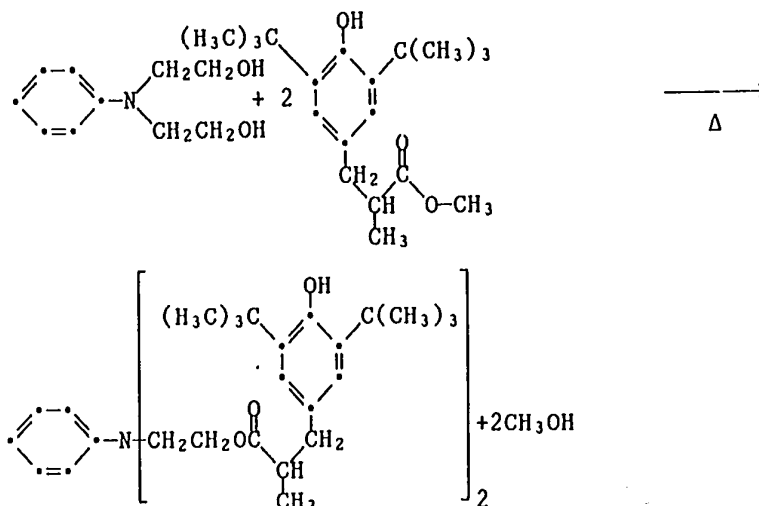


46g Methyl-2-methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat werden in 100ml Ethanol vorgelegt und bei Raumtemperatur zur klaren, leicht gelblichen Lösung von 7,5g Hydrazinhydrat innerhalb 30 Minuten zugetropft. Die Temperatur wird erhöht, der Ethanol abdestilliert und dann die Reaktionstemperatur bis auf 100°C gesteigert, wobei ein unrührbarer dicker Brei entsteht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Mischen mit Hexan wird abgesaugt und im Ofen bei 60°C getrocknet. Man erhält 39,8g $\pm$ 86,5% d. Th. eines weißen Pulvers mit einem Schmelzpunkt von 128°C.

Analyse:

gefunden	berechnet
70,72	70,55 % C
10,03	9,87 % H
9,03	9,14 % N

Beispiel 11:



18,1 g N-Phenyldiäthanolamin und 61,3 g Methyl-2-methyl-3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat werden in einem 350-ml-Sulfierkolben mit absteigendem „Liebig“-Kühler unter leichtem Stickstoffstrom vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird auf 120°C aufgeheizt, 0,5 g Dibutylzinnoxid zugegeben und die Temperatur auf 160°C erhöht, wobei sich MeOH abspaltet. Bei 150°C wird 8 h ausreagieren gelassen. Der Ansatz wird auf 80°C abgekühlt und in 100 ml Toluol aufgenommen. Am Rotationsverdampfer wird eingeeengt. Man erhält 74 g eines braunen Öles.
Die Reinigung erfolgt mittels „Flash“-Chromatographie mit Toluol:Essigester 9:1 als Lösungsmittel.
Man erhält 59,5 g $\pm$ 81,5 % d. Th. eines orangenen Öles.

Analyse:

	gefunden	berechnet
	75,68	75,83 % C
	9,25	9,26 % H
	1,92	1,87 % N

Beispiel 12: Verschiedene der Verbindungen nach den Beispielen 1–11 werden auf ihre Eignung als Stabilisatoren gegen oxidativen Abbau eines Schmieröles geprüft.

Ein handelsübliches mineralisches Schmieröl (Mobil 15 SS 4) wird mit 0,05 Gew.-% eines handelsüblichen Korrosionsinhibitors des Types Alkenylsuccinylsäurehalbester versetzt.

Diesem vorbereiteten Öl wurden nun die einzelnen Stabilisatoren, entsprechend den vorstehenden Beispielen, in einer Menge von 0,25 Gew.-%, bezogen auf das Öl, zugemischt und diese stabilisierten Öle einem Oxidationstest unterzogen.

Das Testverfahren ist bekannt als TOST-Test, (Oxidationscharakteristika von Mineralöl Mobil 15 SS 4, ASTM D 934/DIN 51587/ IP 157).

Das zu testende Öl wird in Gegenwart von Wasser, Sauerstoff, einem Eisen-Kupfer-Katalysator und dem Stabilisator während 500 Stunden auf 95°C erwärmt. Danach wird der Säurewert TAN (in mg KOH-Verbrauch pro g Testöl) sowie der Schlamm (Sludge) (in mg Rückstand pro Ansatz) bestimmt. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Stabilisator gemäß	500 Std TOST	
	TAN (mg KOH/g Öl)	SLUDGE (mg) Schlamm
Beispiel 1	0,11	22
Beispiel 2	0,20	103
Beispiel 3	0,30	76
Beispiel 4	0,06	30
Beispiel 7	0,09	72
Beispiel 8	0,07	33
ohne	> 2,0	> 1000