



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 08 K 5/15
C 08 K 5/34
C 07 D 307/83
C 07 D 209/34

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪ 645 908

⑳① Gesuchsnummer:	7495/80	㉚③ Inhaber:	Sandoz AG, Basel
㉚② Anmeldungsdatum:	05.02.1980	㉚⑦ Erfinder:	Hinsken, Hans, Lörrach (DE) Schneider, Hermann, Grenzach-Wyhlen (DE) Mayerhöfer, Horst, Oberwil BL Müller, Wolfgang, Allschwil
㉚③ Priorität(en):	05.02.1979 CH 1104/79 28.09.1979 CH 8793/79	㉚⑧ Internationale Anmeldung:	PCT/CH 80/00017 (De)
㉚④ Patent erteilt:	31.10.1984	㉚⑨ Internationale Veröffentlichung:	WO 80/O1566 (De) 07.08.1980
㉚⑤ Patentschrift veröffentlicht:	31.10.1984		

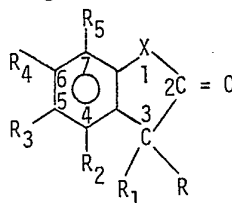
⑤④ Verfahren zum Stabilisieren von polymeren organischen Materialien.

⑤⑦ Verfahren zum Stabilisieren von polymeren organischen Materialien gegen thermooxydative, photooxydative und die durch die mechanische Belastung auftretende Degradation, indem man in die zu schützenden Materialien eine Benzofuranon(2)verbindung und/oder Indolinon(2)verbindung, welche in 3-Stellung entweder mindestens ein Wasserstoffatom oder einen über eine Doppelbindung gebundenen organischen Rest aufweisen, und/oder eine gegebenenfalls substituierte Bis-3-benzofuranon(2)verbindung und/oder eine gegebenenfalls substituierte Bis-3-indolinon(2)verbindung vor, während oder nach der Polymerisation einbringt, wobei (i) in 3-Stellung unsubstituierte Benzofuran-2(3H)onverbindungen in 5-Stellung kein durch tert. Butyl sterisch gehindertes Hydroxyl aufweisen, (ii) die Indolinon(2)verbindungen, insofern deren (1-) Stickstoffatom an Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl gebunden ist und nur die 3-Stellung einen weiteren Substituenten trägt, dieser keine Acetamidstruktur aufweist und (iii) bei der Verwendung von 3-Acyl-Benzofuranon(2)en das polymere organische Material im wesentlichen halogenfrei ist sowie derart stabilisierte polymere Materialien.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Stabilisieren von polymeren organischen Materialien gegen thermooxydative, photooxydative und die durch die mechanische Belastung auftretende Degradation, dadurch gekennzeichnet, dass man in die zu stabilisierenden Materialien eine Benzofuranon(2)verbindung und/oder Indolinon(2)verbindung, welche in 3-Stellung entweder mindestens ein Wasserstoffatom oder einen über eine Doppelbindung gebundenen organischen Rest aufweisen, und/oder eine gegebenenfalls substituierte Bis-3-benzofuranon(2)verbindung und/oder eine gegebenenfalls substituierte Bis-3-indolinon(2)verbindung vor, während oder nach der Polymerisation einbringt, wobei (i) in 3-Stellung unsubstituierte Benzofuran-2(3H)onverbindungen in 5-Stellung kein durch tert.-Butyl sterisch gehindertes Hydroxyl aufweisen, (ii) die Indolinon(2)verbindungen, insofern deren (1-)Stickstoffatom an Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl gebunden ist und nur die 3-Stellung einen weiteren Substituenten trägt, dieser keine Acetamidstruktur aufweist und (iii) bei der Verwendung von 3-Acyl-Benzofuranon(2)verbindungen das polymere organische Material im wesentlichen halogenfrei ist.

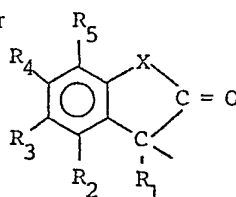
2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



(I), 25

einbringt,
woring im einzelnen bedeuten:

R Wasserstoff oder



(a/1), 35

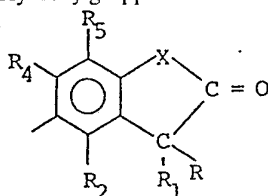
oder

R und R₁ zusammen einen über eine Doppelbindung gebundenen organischen Rest,

R₁ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl(C₁₋₂₂), Cycloalkyl(C_{5,6}), Alkyl(C₁₋₅)cycloalkyl(C_{5,6}), gegebenenfalls substituiertes Phenyl, oder für X = Sauerstoff: einen über dessen 7-Stellung gebundenen, gegebenenfalls substituierten Benzofuranon(2)rest,

R₂, R₃, R₄, R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl-C₁₋₁₂), höchstens zwei dieser Substituenten Cycloalkyl(C_{5,6}), Alkyl(C₁₋₅)cycloalkyl(C_{5,6}), Hydroxyl, Alkoxy(C₁₋₂₂), gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, gegebenenfalls substituiertes Alkyl(C₁₋₁₈)carbonyloxy, gegebenenfalls substituiertes Aryl- oder Heterocyclocarbonyloxy, Chlor höchstens einer dieser Substituenten Alkoxy(C₁₋₁₂)carbonyl, Aryloxycarbonyl, COOH, Nitro, gegebenenfalls substituiertes Phenylmerkpto, Aminocarbonyl, -CH=O, Alkyl(C₁₋₁₂)carbonyl, Cycloalkyl-(C₅₋₁₀)carbonyl, oder gegebenenfalls substituiertes Phenylcarbonyl, wobei die drei letztgenannten Substituenten immer zu einer Hydroxylgruppe benachbart sind oder

R₃ auch einen Rest



65 oder

R₁' Wasserstoff, Alkyl(C₁₋₂₂), Cycloalkyl(C_{5,6}), Alkyl(C₁₋₅)cycloalkyl(C_{5,6}), einen gegebenenfalls durch 1-3 Alkyl-(C₁₋₁₂)reste mit zusammen höchstens 18 C-Atomen und/

im weiteren

R₂ und R₃ zusammen einen ankondensierten Benzolrest,

R₃ und R₄ zusammen



(b/1),

dessen Brückensauerstoff in 5- oder 6-Stellung gebunden ist, oder

R₄ und R₅ zusammen Tetramethylen, oder einen Rest (b/1),

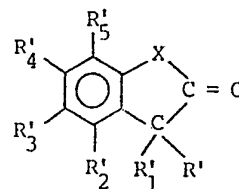
dessen Brückensauerstoff in 6- oder 7-Stellung gebunden ist, wobei, wenn ein Rest (b/1) anwesend ist, X immer

Sauerstoff bedeutet,

X Sauerstoff, oder ein durch Wasserstoff, Alkyl(C₁₋₁₈), Cycloalkyl, Benzyl, (C_{5,6}), Alkyl(C₁₋₅)cycloalkyl(C_{5,6}), oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituierter Stickstoff, wobei das Molekül als Substituenten höchstens einen direkt gebundenen Benzofuranon(2)- oder Indolinon(2)rest aufweist, und wenn weder R₁ noch R₃ alleine noch R₁ zusammen mit R einen direkt gebundenen Rest einer Benzofuranon(2)- oder Indolinon(2)verbindung bilden: einer der Substituenten R₁, R₂, R₃, R₄ oder R₅ oder R₁ zusammen mit R auch ein geeignetes Brückenglied bilden kann, welches weitere Reste einer Benzofuranon(2)- und/oder Indolinon(2)verbindung, welche in 3-Stellung mindestens ein Wasserstoffatom oder einen über eine Doppelbindung gebundenen organischen Rest aufweisen, tragen kann, wobei im weiteren die in 3-Stellung unsubstituierten Benzofuranon-2(3H)-verbindungen in 5-Stellung kein durch tert.-Butyl sterisch gehindertes Hydroxyl aufweisen und die Indolinon(2)verbindungen insofern deren (1-)Stickstoffatom an Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl gebunden ist und nur die 3-Stellung einen weiteren Substituenten trägt, dieser keine Acetamidstruktur aufweist.

3. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 und 2,

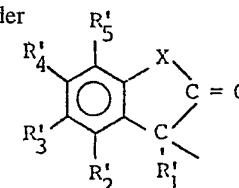
dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



(Ia),

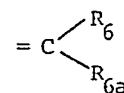
einarbeitet,

worin R' Wasser oder



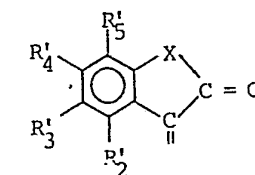
(aa/1),

oder R' und R₁' zusammen einen Rest



(a/2),

oder

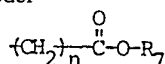


(a/3),

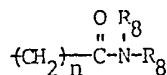
65 oder

R₁' Wasserstoff, Alkyl(C₁₋₂₂), Cycloalkyl(C_{5,6}), Alkyl(C₁₋₅)cycloalkyl(C_{5,6}), einen gegebenenfalls durch 1-3 Alkyl-(C₁₋₁₂)reste mit zusammen höchstens 18 C-Atomen und/

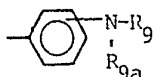
oder 1 oder 2 Hydroxyl oder 1 Alkoxy(C₁₋₁₂)rest oder 1 Acyl(C₁₋₁₈)oxyrest, 1 Chlor oder 1 Nitrogruppe substituierten Phenylrest oder



(a/4),

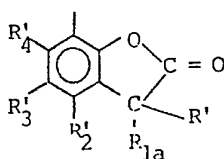


(a/5),



(a/6),

und für X = Sauerstoff: auch



(a/7),

X

Sauerstoff oder -NR₁₀, wobei wenn X = -NR₁₀ und nur die 3-Stellung einen weiteren Substituenten trägt, dieser keine Acetamidstruktur aufweist,

R_{1a} einen gegebenenfalls durch 1-3 Alkyl(C₁₋₁₂)reste mit zusammen höchstens 18 C-Atomen und/oder 1 oder 2 Hydroxyl oder 1 Alkoxy(C₁₋₁₂)rest oder 1 Acyl(C₁₋₁₈)oxyrest oder 1 Nitrogruppe oder 1 Chlor substituierten Phenylrest,

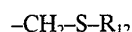
R_{2'} R_{3'}, R_{4'}, R_{5'} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl(C₁₋₁₂), höchstens zwei der Substituenten R₃, R₄, R₅ Cycloalkyl(C_{5,6}), Alkyl(C₁₋₅)-cycloalkyl(C_{5,6}), Hydroxyl, Alkoxy(C₁₋₂₂), Alkyl(C₁₋₁₈)carbonyloxy, Phenylcarbonyloxy oder Chlor oder einer dieser Substituenten gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl(C₁₋₁₂) mit zusammen bis zu 16 C-Atomen substituiertes Phenoxy, Phenylalkyl(C₁₋₉), dessen Phenylkern durch Alkyl(C₁₋₁₂), Hydroxyl, Alkyl(C₁₋₁₈)-carbonyloxy und/oder Phenylcarbonyloxy substituiert sein kann, Alkoxy(C₁₋₂₂)carbonyl, Phenoxycarbonyl, COOH, Nitro, Phenylmerkaptodessen Phenylkern bis zu 3 Substituenten tragen kann und gegebenenfalls durch Alkyl(C₁₋₁₂), Hydroxyl, Alkyl(C₁₋₂₂)carbonyloxy und/oder Phenylcarbonyloxy substituiert ist, 2-Furanylcarbonyloxy, 2-Thienylcarbonyloxy,



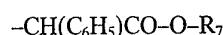
(b/2),

oder gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl(C₁₋₁₂)reste mit zusammen höchstens 16 C-Atomen substituiertes Phenyl, wobei: wenn R₁₁ Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl, der Rest (b/2) immer zu einer Hydroxylgruppe benachbart ist, und wenn R₃ = OH dieses nicht zu einer tert.-Butylgruppe benachbart ist, im weiteren

R_{2'} und R_{3'} einen ankondensierten Benzolrest, R_{3'} einen Rest (a/4) oder (a/5) oder

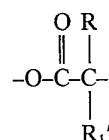


(b/3),



(b/4),

R_{3'} und R_{4'} zusammen



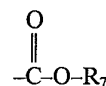
(ba/1),

dessen Brückensauerstoffatom in 5- oder 6-Stellung gebunden ist,

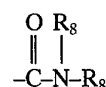
R_{5'} einen der Reste (a/4) oder (a/5), wobei für R_{5'} immer n = 1 ist, oder

R_{4'} und R_{5'} zusammen Tetramethylen oder einen Rest (ba/1) dessen Brückensauerstoff in 6- oder 7-Stellung gebunden ist, wobei: wenn ein Rest (ba/1) anwesend ist, X immer Sauerstoff bedeutet,

R₆ Alkyl(C₁₋₁₈), Cycloalkyl(C_{5,6}), Alkyl(C₁₋₅)cycloalkyl(C_{5,6}), Benzyl, (C₆H₅)₂CH-, gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl-(C₁₋₁₂)reste mit zusammen höchstens 16 C-Atomen, 1 Hydroxy, 1 oder 2 Methoxy, 1 Chlor oder 1 Dimethylamino substituiertes Phenyl, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl, β-Naphtyl, Pyridinyl, 2-Furyl oder



(c/1),



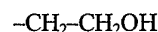
(c/2),

R_{6a} Wasserstoff, Alkyl(C₁₋₁₈), Cycloalkyl(C_{5,6}), Alkyl(C₁₋₅)-cycloalkyl(C_{5,6}), Phenyl oder Benzyl, oder

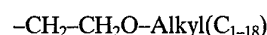
R₆ und R_{6a} zusammen mit dem gemeinsamen C-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen, gegebenenfalls durch eine Alkyl(C₁₋₄)-gruppe substituierten, alifatischen Ring,

R₇ Wasserstoff, Alkyl(C₁₋₁₈), welches gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochen ist, Dialkyl(C₁₋₄)-aminoalkyl(C₁₋₈), Cycloalkyl(C_{5,6}), gegebenenfalls durch 1 bis 3 Alkyl(C₁₋₁₂) mit zusammen höchstens 18 C-Atomen substituiertes Phenyl,

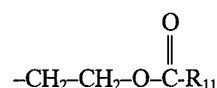
R₈ unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl(C₁₋₁₈), Cycloalkyl(C_{5,6}), Alkyl(C₁₋₅)cycloalkyl(C_{5,6}) gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl(C₁₋₁₂) mit zusammen höchstens 16 C-Atomen substituiertes Phenyl oder



(d/1),



(d/2),



(d/3),

oder beide R₈ zusammen mit dem gemeinsamen N-Atom den Rest



(d/4),

R₉ eine der Bedeutungen von R₈ mit Ausnahme des Restes (d/4),

R_{9a} Wasserstoff, Alkyl(C₁₋₁₈) oder einen der Reste (d/1), (d/2) oder (d/3),

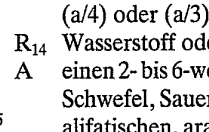
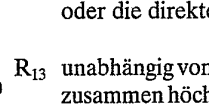
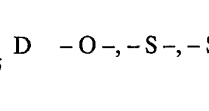
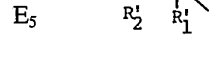
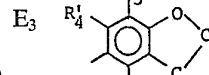
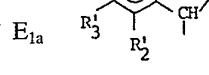
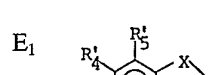
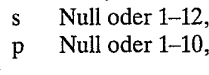
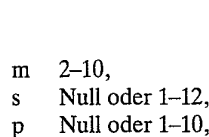
R₁₀ Wasserstoff, Alkyl(C₁₋₁₈), Cycloalkyl(C_{5,6}), Alkyl(C₁₋₅)-cycloalkyl(C_{5,6}) oder gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl-(C₁₋₁₂)reste mit zusammen höchstens 16 C-Atomen substituiertes Phenyl, Benzyl,

R₁₁ Wasserstoff, Alkyl(C₁₋₂₂), Cycloalkyl(C_{5,6}), Phenylalkyl(C₁₋₆), gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl(C₁₋₁₂)reste mit zusammen höchstens 16 C-Atomen substituiertes Phenyl,

R₁₂ Alkyl(C₁₋₁₈), 2-Hydroxyäthyl, Phenyl oder Alkyl(C₁₋₉)-phenyl,

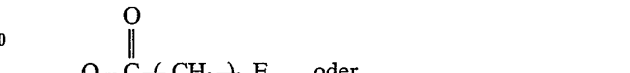
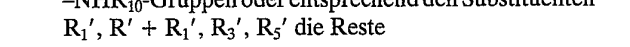
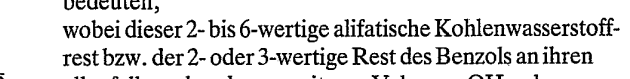
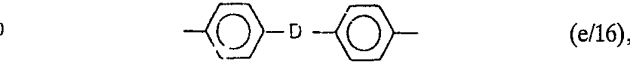
n Null, 1 oder 2,

bedeuten, wobei das Molekül höchstens einen der Reste (aa/1),

$$\text{Z} \quad -\text{S}- \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} \text{R}_{13} \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{R}_{13} \end{array} \quad \text{oder die direkte Bindung,}$$


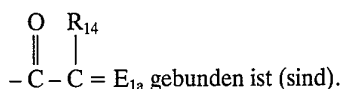
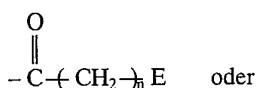
R₁₄ A (a/4) oder (a/3) und Wasserstoff oder Methyl
einen 2- bis 6-wertigen gesättigten, gegebenenfalls durch Schwefel, Sauerstoff oder Stickstoffatome unterbrochenen alifatischen, aralifatischen oder cycloalifatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1–22 C-Atomen, oder einen 2- oder 3-wertigen Reste des Benzols, oder für den Rest (e/1) oder (e/9) auch

(e/9) auch


$$-O-\overset{\overset{\text{||}}{\text{O}}}{\text{C}}-\overset{\overset{\text{X}}{\text{|}}}{\text{C}}=\text{E}_{12} \quad \text{oder}$$
$$\text{R}_{10} \text{ O } \text{R}_{14}$$


5 tragen können, bzw. wenn sich (eine) freie Valenz(en) von

A an einem in A selbst gebundenen N-Atom befindet(n),
diese, entsprechend den Substituenten R_1' , $R' + R_1'$, R_3' ,
 R_5' an einen der Reste



4. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1–3, dadurch gekennzeichnet, dass man weitere Stabilisatoren und Costabilisatoren einarbeitet.

5. Verfahren nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Stabilisator auf der Basis von sterisch gehinderten Phenolen oder einem schwefel- oder phosphorhaltigen Costabilisator oder ein Gemisch aus einem phenolischen Antioxidans und einem schwefel- oder phosphorhaltigen Costabilisator einarbeitet.

6. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1–5, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,01–5%, bezogen auf das zu schützende Material, an Stabilisatormenge einarbeitet.

7. Die nach dem Verfahren gemäß einem der Patentansprüche 1–6 stabilisierten polymeren organischen Materialien.

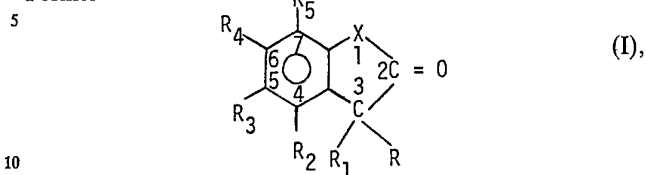
8. Stabilisiertes, polymeres organisches Material nach Patentanspruch 7, auf Basis von Polyolefinen, Polyestern, Polycarbonaten, Polymethylmethacrylaten, Polyphenylenoxiden, Polyamiden, Polyurethanen, Polypropylenoxiden, Phenol-Formaldehydharzen, Epoxiharzen, Polyacrylnitrilen und entsprechenden Copolymerisaten sowie ABS-Terpolymeren.

9. Mittel zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Patentansprüche 1–6, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Benzofuranon(2)verbindung und/oder Indolinon(2)verbindung, welche in 3-Stellung entweder mindestens ein Wasserstoffatom oder einen über eine Doppelbindung gebundenen organischen Rest aufweisen und/oder eine gegebenenfalls substituiertes Bis-3-benzofuranon(2)verbindung und/oder eine gegebenenfalls substituierte Bis-3-indolinon(2)verbindung enthalten, wobei (i) in 3-Stellung unsubstituierte Benzofuran-2(3H)on-Verbindungen in 5-Stellung kein durch tert.-Butyl sterisch gehindertes Hydroxyl aufweisen, (ii) die Indolinon(2)verbindungen, insofern deren (1-)Stickstoffatom an Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl gebunden ist und nur die 3-Stellung einen weiteren Substituenten trägt, dieser keine Acetamidstruktur aufweist (iii) unter Ausschluss von 3-Acyl-Benzofuranon(2)-Verbindungen, falls es sich bei dem Verfahren um die Stabilisierung von halogenhaltigen polymeren organischen Materialien handelt.

Verfahren zum Stabilisieren von polymeren organischen Materialien gegen thermooxydative, photooxydative und die durch die mechanische Belastung auftretende Degradation, dadurch gekennzeichnet, dass man in die zu stabilisierenden Materialien eine Benzofuranon(2)verbindung und/oder Indolinon(2)verbindung, welche in 3-Stellung entweder mindestens ein Wasserstoffatom oder einen über eine Doppelbindung gebundenen organischen Rest aufweisen, und/oder eine gegebenenfalls substituierte Bis-3-benzofuranon(2)verbindung und/oder eine gegebenenfalls substituierte Bis-3-indolinon(2)verbindung vor, während oder nach der Polymerisation einbringt, wobei (i) in 3-Stellung unsubstituierte Benzofuran-2(3H)on-Verbindungen in 5-Stellung kein durch tert.-Butyl sterisch gehindertes Hydroxyl aufweisen, (ii) die Indolinon(2)verbindungen, insofern deren (1-)Stickstoffatom an Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl gebunden ist und nur die 3-Stellung einen weiteren Substituenten trägt, dieser keine Acetamidstruktur aufweist und (iii) bei der Verwendung von 3-Acyl-Benzofuranon(2)verbindungen das polymere

organische Material im wesentlichen halogenfrei ist.

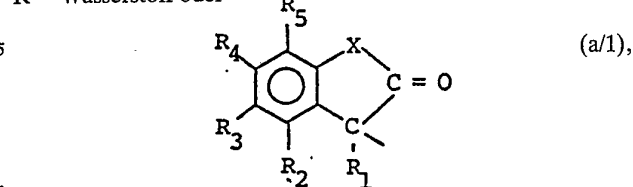
Insbesondere betrifft die Erfindung Verfahren zum Stabilisieren, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



einbringt,

worin im einzelnen bedeuten:

R Wasserstoff oder



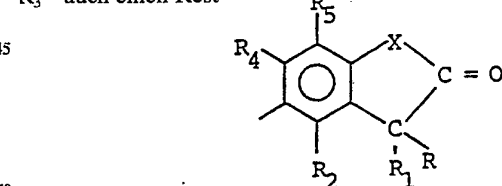
oder

R und R₁ zusammen einen über eine Doppelbindung gebundenen organischen Rest

R₁ Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl(C₁₋₂₂), Cycloalkyl(C_{5,6}), Alkyl(C₁₋₅)cycloalkyl(C_{5,6}), gegebenenfalls substituiertes Phenyl, oder, für X = Sauerstoff: einen über dessen 7-Stellung gebundenen gegebenenfalls substituierten Benzofuranon(2)rest,

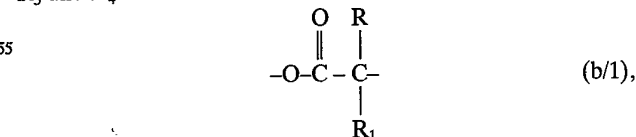
R₂, R₃, R₄, R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl(C₁₋₁₂), höchstens zwei dieser Substituenten Cycloalkyl(C_{5,6}), Alkyl(C₁₋₅)cycloalkyl(C_{5,6}), Hydroxyl, Alkoxy(C₁₋₂₂), gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Aryloxy, gegebenenfalls substituiertes Alkyl(C₁₋₁₈)carbonyloxy, gegebenenfalls substituiertes Aryl- oder Heterocyclocarbonyloxy, Chlor, höchstens einer dieser Substituenten Alkoxy(X₁₋₁₂)carbonyl, Aryloxy-carbonyl, COOH, Nitro, gegebenenfalls substituiertes Phenylmerkapto, Aminocarbonyl, –CH = O, Alkyl(C₁₋₂₂)carbonyl, Cycloalkyl(C₅₋₁₀)carbonyl, oder gegebenenfalls substituiertes Phenylcarbonyl, wobei die drei letztgenannten Substituenten immer zu einer Hydroxylgruppe benachbart sind oder

R₃ auch einen Rest



im weiteren

R₂ und R₃ zusammen einen ankondensierten Benzolrest, R₃ und R₄ zusammen



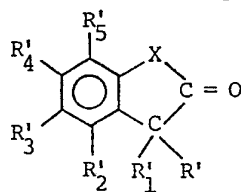
dessen Brückensauerstoff in 5- oder 6-Stellung gebunden ist, oder

R₄ und R₅ zusammen Tetramethylen, oder einen Rest (b/1), dessen Brückensauerstoff in 6- oder 7-Stellung gebunden ist, wobei, wenn ein Rest (b/1) anwesend ist, X immer Sauerstoff bedeutet,

X Sauerstoff, oder ein durch Wasserstoff, Alkyl(C₁₋₁₈), Cycloalkyl, Benzyl, (C_{5,6}), Alkyl(C₁₋₅)cycloalkyl(C_{5,6}), oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl substituierter Stickstoff,

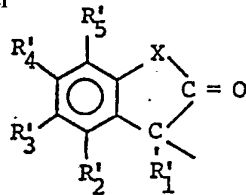
wobei das Molekül als Substituenten höchstens einen direkt gebundenen Benzofuranon(2)- oder Indolinon(2)rest aufweist, und wenn weder R_1 noch R_3 alleine noch R_1 zusammen mit R einen direkt gebundenen Rest einer Benzofuranon(2)- oder Indolinon(2)verbindung bilden: einer der Substituenten R_1 , R_2 , R_3 , R_4 oder R_5 oder R_1 zusammen mit R auch ein geeignetes Brückenglied bilden kann, welches weitere Reste einer Benzofuranon(2)- und/oder Indolinon(2)verbindung, welche in 3-Stellung mindestens ein Wasserstoffatom oder einen über eine Doppelbindung gebundenen organischen Rest aufweisen, tragen kann, wobei im weiteren die in 3-Stellung unsubstituierten Benzofuranon-2(3H)-verbindungen in 5-Stellung kein durch tert.-Butyl sterisch gehindertes Hydroxyl aufweisen und die Indolinon(2)verbindungen insofern deren (1)-Stickstoffatom an Wasserstoff, Alkyl oder Aralkyl gebunden ist und nur die 3-Stellung einen weiteren Substituenten trägt, dieser keine Acetamidstruktur aufweist.

Bevorzugt stabilisiert man mit Verbindungen der Formel



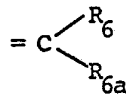
(Ia),

worin R' Wasser oder



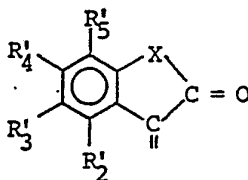
(aa/1),

oder R' und R_1' zusammen einen Rest



(a/2),

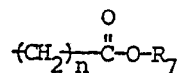
oder



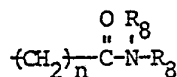
(a/3),

oder

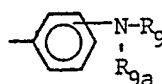
R_1' Wasserstoff, Alkyl(C_{1-22}), Cycloalkyl($C_{5,6}$), Alkyl(C_{1-5})-cycloalkyl($C_{5,6}$), einen gegebenenfalls durch 1–3 Alkyl- (C_{1-12})reste mit zusammen höchstens 18 C-Atomen und/oder 1 oder 2 Hydroxyl oder 1 Alkoxy(C_{1-12})rest oder 1 Acyl(C_{1-18})oxyrest, 1 Chlor oder 1 Nitrogruppe substituierten Phenylrest oder



(a/4),

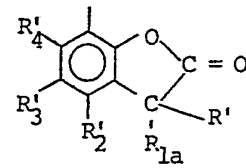


(a/5),



(a/6),

und für X = Sauerstoff: auch



(a/7),

Sauerstoff oder $-NR_{10}$, wobei wenn $X = -NR_{10}$ und nur die 3-Stellung einen weiteren Substituenten trägt, dieser keine Acetamidstruktur aufweist,

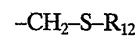
R_{1a} einen gegebenenfalls durch 1–3 Alkyl(C_{1-12})reste mit zusammen höchstens 18 C-Atomen und/oder 1 oder 2 Hydroxyl oder 1 Alkoxy(C_{1-12})rest oder 1 Acyl(C_{1-18})oxyrest oder 1 Nitrogruppe oder 1 Chlor substituierten Phenylrest,

R_2' R_3' , R_4' , R_5' unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl(C_{1-12}), höchstens zwei der Substituenten R_3 , R_4 , R_5 Cycloalkyl($C_{5,6}$), Alkyl(C_{1-5})-cycloalkyl($C_{5,6}$), Hydroxyl, Alkoxy(C_{1-22}), Alkyl(C_{1-18})carbonyloxy, Phenylcarbonyloxy oder Chlor oder einer dieser Substituenten gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl(C_{1-12}) mit zusammen bis zu 16 C-Atomen substituiertes Phenoxy, Phenylalkyl(C_{1-9}), dessen Phenylkern durch Alkyl(C_{1-12}), Hydroxyl, Alkyl(C_{1-18})carbonyloxy und/oder Phenylcarbonyloxy substituiert sein kann, Alkoxy(C_{1-22})carbonyl, Phenoxy carbonyl, COOH, Nitro, Phenylmerkapto dessen Phenylkern bis zu 3 Substituenten tragen kann und gegebenenfalls durch Alkyl(C_{1-12}), Hydroxyl, Alkyl(C_{1-22})carbonyloxy und/oder Phenylcarbonyloxy substituiert ist, 2-Furanylcarbonyloxy, 2-Thienylcarbonyloxy,

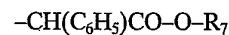


(b/2),

oder gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl(C_{1-12})reste mit zusammen höchstens 16 C-Atomen substituiertes Phenyl, wobei: wenn R_{11} Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl, der Rest (b/2) immer zu einer Hydroxylgruppe benachbart ist, und wenn $R_3 = OH$ dieses nicht zu einer tert.-Butylgruppe benachbart ist, im weiteren R_2' und R_3' einen ankondensierten Benzolrest, R_3' einen Rest (a/4) oder (a/5) oder

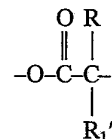


(b/3),



(b/4),

R_3' und R_4' zusammen



(ba/1),

dessen Brückensauerstoffatom in 5- oder 6-Stellung gebunden ist,

R_5' einen der Reste (a/4) oder (a/5), wobei für R_5' immer $n = 1$ ist, oder

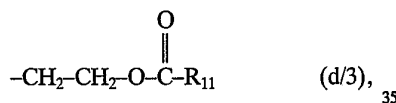
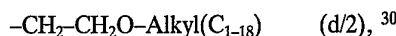
R_4' und R_5' zusammen Tetramethylen oder einen Rest (ba/1) dessen Brückensauerstoff in 6- oder 7-Stellung gebunden ist, wobei: wenn ein Rest (ba/1) anwesend ist, X immer Sauerstoff bedeutet,

R_6 Alkyl(C_{1-18}), Cycloalkyl($C_{5,6}$), Alkyl(C_{1-5})cycloalkyl($C_{5,6}$), Benzyl, $(C_6H_5)_2CH-$, gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl- (C_{1-12})reste mit zusammen höchstens 16 C-Atomen,

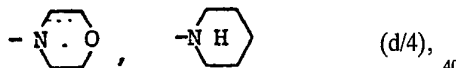
1 Hydroxy, 1 oder 2 Methoxy, 1 Chlor oder 1 Dimethylamino substituiertes Phenyl, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl, β -Naphthyl, Pyridinyl, 2-Furyl oder



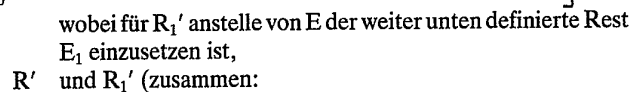
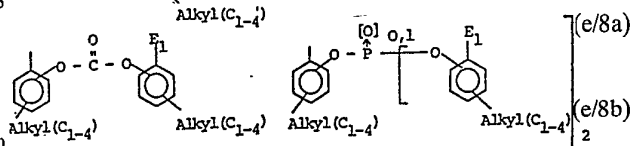
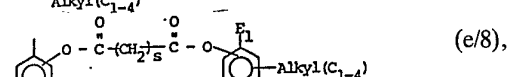
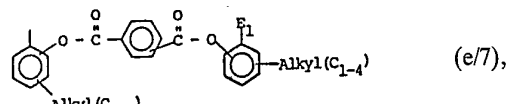
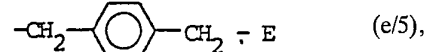
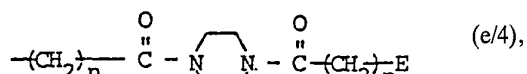
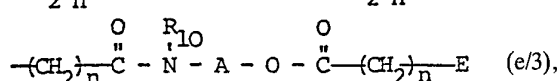
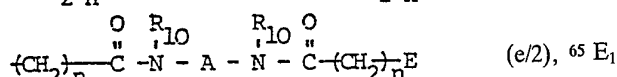
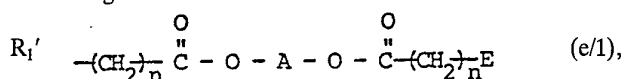
- R_{6a} Wasserstoff, Alkyl(C_{1-18}), Cycloalkyl($C_{5,6}$), Alkyl(C_{1-5})-cycloalkyl($C_{5,6}$), Phenyl oder Benzyl oder
 R_6 und R_{6a} zusammen mit dem gemeinsamen C-Atom einen 5- oder 6-gliedrigen, gegebenenfalls durch eine Alkyl(C_{1-4})-gruppe substituierten, alifatischen Ring,
 R_7 Wasserstoff, Alkyl(C_{1-18}), welches gegebenenfalls durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochen ist, Dialkyl(C_{1-4})-aminoalkyl(C_{1-8}), Cycloalkyl($C_{5,6}$), gegebenenfalls durch 1 bis 3 Alkyl(C_{1-12}) mit zusammen höchstens 18 C-Atomen substituiertes Phenyl,
 R_8 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl(C_{1-18}), Cycloalkyl($C_{5,6}$), Alkyl(C_{1-5})-cycloalkyl($C_{5,6}$) gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl(C_{1-12}) mit zusammen höchstens 16 C-Atomen substituiertes Phenyl oder



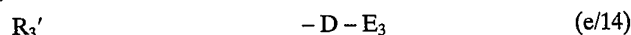
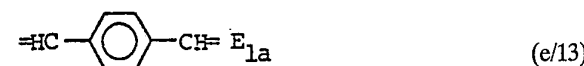
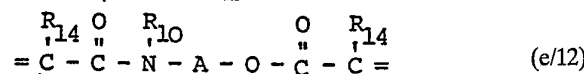
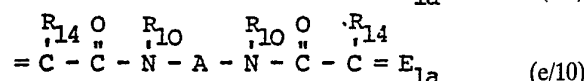
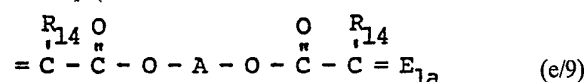
oder beide R_8 zusammen mit dem gemeinsamen N-Atom den Rest



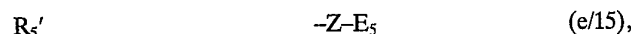
- R_9 eine der Bedeutungen von R_8 mit Ausnahme des Restes (d/4),
 R_{9a} Wasserstoff, Alkyl(C_{1-18}) oder einen der Reste (d/1), (d/2) oder (d/3),
 R_{10} Wasserstoff, Alkyl(C_{1-18}), Cycloalkyl($C_{5,6}$), Alkyl(C_{1-5})-cycloalkyl($C_{5,6}$) oder gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl(C_{1-12})reste mit zusammen höchstens 16 C-Atomen substituiertes Phenyl, Benzyl,
 R_{11} Wasserstoff, Alkyl(C_{1-22}), Cycloalkyl(C_{5-12}), Phenylalkyl(C_{1-6}), gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl(C_{1-12})reste mit zusammen höchstens 16 C-Atomen substituiertes Phenyl,
 R_{12} Alkyl(C_{1-18}), 2-Hydroxyäthyl, Phenyl oder Alkyl(C_{1-9})-phenyl,
 n Null, 1 oder 2, bedeuten, wobei das Molekül höchstens einen der Reste (aa/1), (a/3), (a/7) aufweist und wenn weder ein Rest (aa/1) noch ein Rest (a/3) oder (a/7) anwesend ist, einer der Substituenten R_1' , $R' + R_1'$ (zusammengefasst), R_3' oder R_5' eine der zusätzlichen Bedeutungen haben kann:



wobei für R_1' anstelle von E der weiter unten definierte Rest E_1 einzusetzen ist, und R_1' (zusammen):

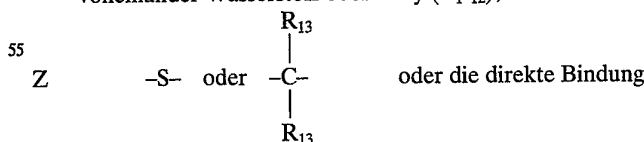


oder einen der Reste (e/1), (e/2), (e/3), (e/4), wobei für E jeweils E_3 einzusetzen ist, einen der Reste (e/1), (e/2), (e/3), (e/4), wobei für E = E_5 und $n = 1$ einzusetzen ist, oder

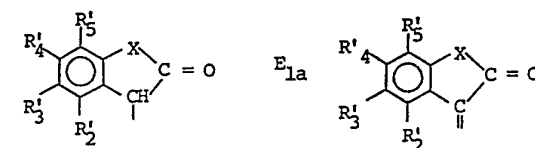


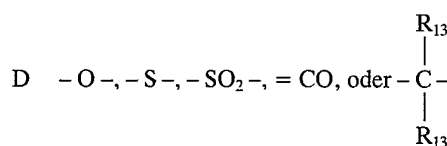
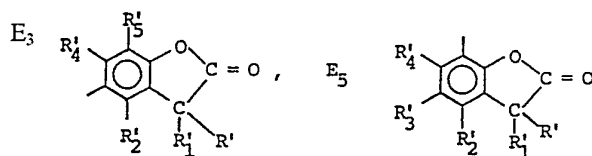
wobei im Rest (e/15)

$R' = \text{H}$, $R_1' =$ gegebenenfalls substituiertes Phenyl gemäss der obigen Definition in R_1' und R_2' , R_3' , R_4' unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl(C_{1-12}),



$60 \quad m$ 2-10,
 s Null oder 1-12,
 p Null oder 1-10,



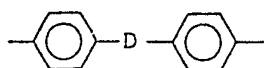


oder die direkte Bindung,

R_{13} unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl(C_{1-16}) mit zusammen höchstens 16 C-Atomen, Phenyl oder einen Rest (a/4) oder (a/3) und

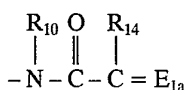
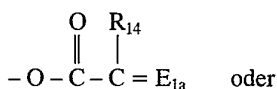
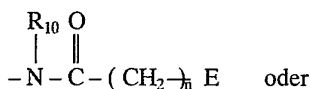
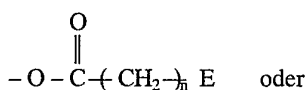
R_{14} Wasserstoff oder Methyl

A einen 2- bis 6-wertigen gesättigten, gegebenenfalls durch Schwefel, Sauerstoff oder Stickstoffatome unterbrochenen alifatischen, aralifatischen oder cycloalifatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1-22 C-Atomen, oder einen 2- oder 3-wertigen Reste des Benzols, oder für den Rest (e/1) oder (e/9) auch

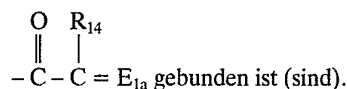
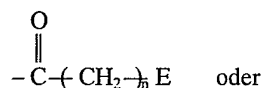


(e/16),

bedeuten, wobei dieser 2- bis 6-wertige alifatische Kohlenwasserstoffrest bzw. der 2- oder 3-wertige Rest des Benzols an ihren allenfalls vorhandenen weiteren Valenzen OH- oder $-NHR_{10}$ -Gruppen oder entsprechend den Substituenten $R_1', R' + R_1', R_3', R_5'$ die Reste



tragen können, bzw. wenn sich (eine) freie Valenz(en) von A an einem in A selbst gebundenen N-Atom befindet(n), diese, entsprechend den Substituenten $R_1', R' + R_1', R_3', R_5'$ an einen der Reste



Die Verbindungen der Formel (I) lassen sich aufteilen

- (i) in Verbindungen mit nur einem einzigen Benzofuranon(2)- oder Indolinon(2)kern,
- (ii) in Verbindungen, die 2 direkt aneinander gebundene Benzofuranon(2)- oder Indolinon(2)kerne aufweisen (Reste [a/1], [a/3], [a/7], und den direkt gebundenen Rest E_3 und

- (iii) Verbindungen die über ein Brückenglied (Reste [e/1] bis [e/15]) gebunden zwei oder mehrere Benzofuranon(2)- oder Indolinon(2)kerne aufweisen.

In der Folge werden vorerst die Gruppen (i) und (ii) zusammen behandelt.

Für die Verbindungen der Gruppen (i) und (ii) bedeutet R vorzugsweise R' oder zusammen mit R_1' einen Rest (a/2) vorzugsweise R' , vorzugsweise Wasserstoff. R' in (a/7) ist vorzugsweise Wasserstoff. R_1 bedeutet vorzugsweise R_1' oder zusammen mit R' einen Rest (a/2), vorzugsweise R_1' , vorzugsweise R_1'' , d. h. Wasserstoff, Alkyl(C_{1-18}), gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl(C_{1-8}) und/oder Hydroxyl substituiertes Phenyl, oder einen der Reste (a/4), (a/5) oder zusammen mit R' (a/2), vorzugsweise R_1'' , d. h. Alkyl(C_{1-18}) oder gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl(C_{1-8}) und/oder Hydroxyl substituiertes Phenyl, vorzugsweise R_1''' , d. h. gegebenenfalls durch 1 Alkyl(C_{1-4}) substituiertes Phenyl, vorzugsweise Phenyl. R_1 als substituiertes Phenyl ist vorzugsweise frei von Chlor.

Ist R_1 als Phenylrest durch Hydroxyl substituiert, so befindet sich zu diesem in para-Stellung vorzugsweise 1 Alkylgruppe.

Ist R_1 als Phenylrest durch eine $-O-C(=O)-$ Gruppe substituiert, so befindet sich diese vorzugsweise in 2- oder 4-Stellung, vorzugsweise in 2-Stellung. Vorzugsweise ist auch gleichzeitig eine Alkylgruppe (C_{1-4}), vorzugsweise in para-Stellung zur

$-O-C(=O)-$ Gruppe anwesend.

R_{1a} ist vorzugsweise frei von Chlor. Vorzugsweise bedeutet R_{1a} gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl(C_{1-8}) und/oder Hydroxyl substituiertes Phenyl, vorzugsweise gegebenenfalls durch 1 Alkyl(C_{1-4}) substituiertes Phenyl, vorzugsweise Phenyl. Bedeutet R_1 gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder R einen Rest (a/1), so ist R_2 vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl, vorzugsweise Wasserstoff. Ansonsten bedeutet R_2 vorzugsweise R_2' und vorzugsweise R_2'' , d. h. Wasserstoff, Alkyl(C_{1-4}) oder zusammen mit R_3 einen ankondensierten Rest des Benzols, vorzugsweise R_2''' , d. h. Wasserstoff oder Methyl, vorzugsweise Wasserstoff.

R_3 bedeutet vorzugsweise R_3' und vorzugsweise R_3'' , d. h. Wasserstoff, Alkyl(C_{1-12}), Phenyl, Alkoxy(C_{1-18}), Phenoxy, Alkyl(C_{1-18})carbonyloxy, einen Rest (a/4), (a/5), (b/2), (b/4) oder zusammen mit R_4 einen Rest (ba/1), oder zusammen mit R_2 einen ankondensierten Rest des Benzols, vorzugsweise R_3''' , d. h. Wasserstoff, Alkyl(C_{1-12}), Phenyl, oder einen Rest (a/4) oder zusammen mit R_2 einen ankondensierten Rest des Benzols, vorzugsweise R_3''' , d. h. Wasserstoff, Alkyl(C_{1-9}) oder (a/4), vorzugsweise R_3^V , d. h. Wasserstoff oder Alkyl(C_{1-9}), vorzugsweise Wasserstoff oder Alkyl(C_{1-5}), vorzugsweise Wasserstoff, Methyl, tert.-Butyl oder tert.-Amyl, vorzugsweise tert.-Butyl.

Bedeutet R_2 und R_3 zusammen einen ankondensierten Benzolrest, so bedeuten die Substituenten R_4 und R_5 vorzugsweise Wasserstoff oder einer der beiden Alkyl(C_{1-4}) und der andere Wasserstoff; vorzugsweise bedeuten beide Wasserstoff.

Bedeutet R_3 zusammen mit R_4 einen Rest (b/1), so ist dessen Brückensauerstoffatom vorzugsweise in 6-Stellung gebunden.

R_4 bedeutet vorzugsweise R_4' oder eine der Bedeutungen von R_4' und R_5' (zusammengenommen) oder von R_4'' und R_5'' (zusammengenommen), vorzugsweise R_4'' , d. h. Wasserstoff, Alkyl(C_{1-12}), Alkoxy(C_{1-18}), Phenoxy, vorzugsweise R_4''' , d. h. Wasserstoff oder Alkyl(C_{1-12}), vorzugsweise Wasserstoff.

R_4 als Alkyl hat vorzugsweise 1-8, vorzugsweise 1-4 C-Atome und bedeutet vorzugsweise Methyl oder tert.-Butyl. Bilden R_4 und R_5 einen Rest (b/1), so befindet sich dessen Brückensauerstoffatom vorzugsweise in 7-Stellung.

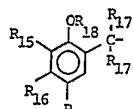
R_5 bedeutet vorzugsweise R_5' , vorzugsweise R_5'' , d. h. Wasserstoff, Alkyl(C_{1-12}), Phenyl, oder einen Rest (a/4), (a/5), (g/1),

(g/2), oder zusammen mit R₄' Tetramethylen, vorzugsweise R₅', d. h. Wasserstoff oder Alkyl(C₁₋₈), vorzugsweise R₅'', d. h. Alkyl(C₁₋₈), vorzugsweise R₅'', d. h. Alkyl(C₁₋₅), vorzugsweise Methyl, tert.-Butyl, tert.-Amyl, vorzugsweise tert.-Butyl.

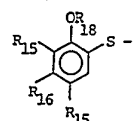
Vorzugsweise bedeutet keiner der Substituenten R₂, R₃, R₄ oder R₅ Hydroxyl.

Vorzugsweise ist die Verbindung frei von Nitrogruppen.

Für die Substituenten Phenylalkyl und Phenylmerkapto kommen vorzugsweise R₃ oder R₅ vorzugsweise R₅ in Frage. Vorzugsweise sind dann die übrigen Substituenten R₂, R₄ Wasserstoff und R₃ oder R₅ Wasserstoff oder Methyl. Bevorzugt sind solche Substituenten der Formel



oder



worin

R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, lineares oder verzweigtes Alkyl(C₁₋₉),

R₁₆ Wasserstoff, lineares Alkyl(C₁₋₄),

R₁₇ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Alkyl(C₁₋₄).

R₁₈ Wasserstoff oder $\text{--C(=O)Alkyl(C}_{1-18}\text{)}$ oder --C(=O)Phenyl .

Die Substituenten R₃', R₄' und R₅' als substituierte Phenylreste sind vorzugsweise frei von Chlor.

X bedeutet vorzugsweise X', d. h. Sauerstoff, --NH-- , $\text{--N(Alkyl(C}_{1-12}\text{))--}$, oder $\text{--N(C}_6\text{H}_5\text{)--}$, vorzugsweise Sauerstoff, $\text{--N(Alkyl(C}_{1-4}\text{))--}$ oder $\text{--N(C}_6\text{H}_5\text{)--}$, vorzugsweise Sauerstoff oder $\text{--N(C}_6\text{H}_5\text{)--}$ vorzugsweise Sauerstoff.

Bedeutet X nicht Sauerstoff, so ist R₁' vorzugsweise gegebenenfalls substituiertes Phenyl.

Bedeutet X --N--R_{10} , so ist R₁ vorzugsweise von (a/5) verschieden.

R₆ als gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeutet vorzugsweise gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl(C₁₋₁₂)reste mit zusammen höchstens 16 C-Atomen substituiertes Phenyl, Hydroxyphenyl oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl, vorzugsweise gegebenenfalls durch 1 Alkyl(C₁₋₁₂) substituiertes Phenyl oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl, vorzugsweise Phenyl.

R₆ bedeutet vorzugsweise R₆', d. h. Alkyl(C₁₋₁₈), Phenyl, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl oder einen Rest (c/1) oder zusammen mit T_{6a} Cyclohexylen vorzugsweise R₆'', d. h. Alkyl(C₁₋₁₂), Phenyl oder zusammen mit R_{6a} Cyclohexylen, vorzugsweise R₆'', d. h. Alkyl(C₁₋₁₂) oder Phenyl. R₆ als Alkyl hat vorzugsweise 1-12, vorzugsweise 1-8, vorzugsweise 1-4 C-Atome.

R_{6a} bedeutet vorzugsweise R_{6a}', d. h. Wasserstoff, Alkyl(C₁₋₁₂) oder zusammen mit R₆' Cyclohexylen, vorzugsweise Wasserstoff. R_{6a} als Alkyl hat vorzugsweise 1-8, vorzugsweise 1-4 C-Atome und bedeutet vorzugsweise Methyl.

Ist R₆ ein substituiertes Phenylrest oder $\text{--CH(C}_6\text{H}_5\text{)}_2$ oder (c/1), so bedeutet R_{6a} vorzugsweise Wasserstoff.

R₇ bedeutet vorzugsweise R₇', d. h. Wasserstoff, Alkyl(C₁₋₁₈), gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl(C₁₋₁₂) mit zusammen höchstens 16 C-Atomen substituiertes Phenyl, vorzugsweise R₇', d. h. Alkyl(C₁₋₁₈) oder gegebenenfalls durch 1 Alkyl(C₁₋₁₂) substituiertes Phenyl, vorzugsweise Alkyl(C₁₋₁₈), vorzugsweise Alkyl(C₈₋₁₈).

R₈ bedeutet unabhängig voneinander vorzugsweise Wasserstoff, Alkyl(C₁₋₁₈), oder beide R₈ zusammen mit dem gemeinsamen N-Atom einen Rest (d/4), vorzugsweise Wasserstoff oder Alkyl(C₁₋₄).

R₉ bedeutet vorzugsweise Wasserstoff, Alkyl(C₁₋₁₈) oder $\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, vorzugsweise Wasserstoff oder Alkyl(C₁₋₁₈), vorzugsweise Alkyl(C₁₋₈), vorzugsweise mit 1-4 C-Atomen.

R_{9a} bedeutet vorzugsweise Wasserstoff, (Alkyl(C₁₋₈)) oder $\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. R_{9a} als Alkyl hat vorzugsweise 1-8 vorzugsweise 1-4 C-Atome.

R₁₀ (an X gebunden) bedeutet vorzugsweise R₁₀', d. h. Wasserstoff, Alkyl(C₁₋₁₂) oder Phenyl, vorzugsweise R₁₀'', d. h.

Alkyl(C₁₋₄) oder Phenyl, vorzugsweise Phenyl. R₁₀ als Alkyl hat vorzugsweise 1-4 C-Atome. Bedeutet R₁₀ Phenyl, so ist auch R₁ vorzugsweise Phenyl. R₁₀ (als NR₁₀ an A gebunden) bedeutet vorzugsweise Wasserstoff oder Alkyl(C₁₋₄).

R₁₁ bedeutet vorzugsweise R₁₁', d. h. Wasserstoff, Alkyl(C₁₋₂₂), gegebenenfalls durch 1 oder 2 Alkyl(C₁₋₁₂) mit zusammen höchstens 16 C-Atomen substituiertes Phenyl, vorzugsweise R₁₁'', d. h. Alkyl(C₁₋₁₈) oder Phenyl. Für den Rest (b/2) bedeutet R₁₁ bevorzugt Phenyl. R₁₁ als Alkyl hat vorzugsweise 1-17 C-Atome. Ist ein Rest (b/2) anwesend, so befindet sich dieser vorzugsweise in 5-Stellung, wobei sich -- wenn R₁₁ von Wasserstoff verschieden ist -- die benachbarte Hydroxylgruppe vorzugsweise in 6-Stellung befindet.

R₁₂ ist vorzugsweise Alkyl(C₁₋₁₂), Phenyl oder 4-Alkyl(C₁₋₉)phenyl.

n bedeutet vorzugsweise 1 oder 2, vorzugsweise 2. n in (a/4)

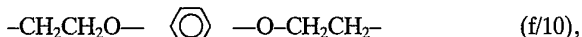
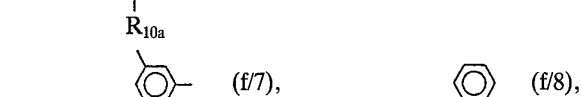
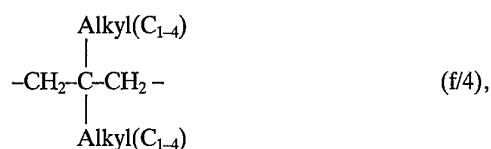
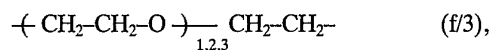
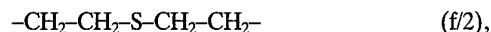
oder (a/5) für R₁ ist vorzugsweise 1, und für R₃ vorzugsweise 2.

R₁₄ bedeutet vorzugsweise Wasserstoff.

Cycloalkyl bzw. Alkylcycloalkyl bedeuten vorzugsweise jeweils Cyclohexyl bzw. Methylcyclohexyl, vorzugsweise Cyclohexyl.

Ergänzend zu diesen Bedeutungen gilt für die obig definierten Verbindungen der Gruppe (iii):

A als 2wertiger Rest bedeutet vorzugsweise

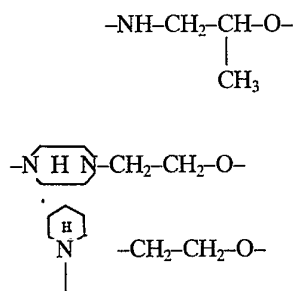


vorzugsweise (f/1), (f/3) und (f/4). Die Reste (f/2), (f/3), (f/4), (f/5), (f/9) und (f/10) sind beidseitig vorzugsweise an Sauerstoff gebunden. Der Rest (f/1) ist geradkettig oder verzweigt.

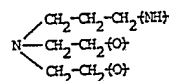
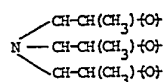
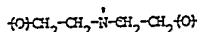
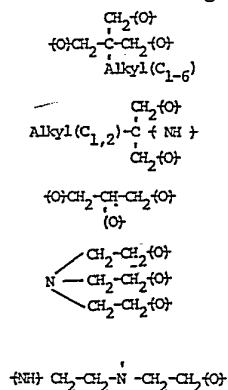
q bedeutet 2-10, vorzugsweise 2-6 oder 10; R_{10a} vorzugsweise Alkyl(C₁₋₃) oder Phenyl

Bevorzugte Beispiele für --N--A--O-- sind



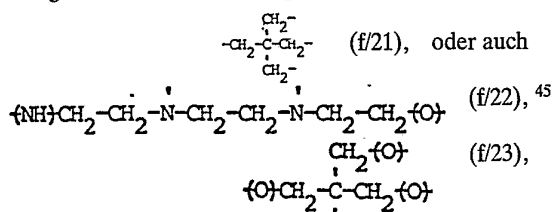


A als 3wertiger Rest bedeutet vorzugsweise



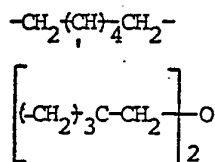
vorzugsweise (f/17 und (f/18, wobei in den Formeln (f/15) bis (f/20) die angrenzenden Atome (bzw. Gruppe) in Klammern eingezeichnet sind.

A als 4wertiger Rest bedeutet vorzugsweise



vorzugsweise (f/21).

A als 6wertiger Rest bedeutet vorzugsweise



wobei die freien Valenzen an Sauerstoff gebunden sind.

R₁₀ in den Resten (e/2) und (e/3) bedeutet vorzugsweise Wasserstoff oder Alkyl(C₁₋₄), vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl.

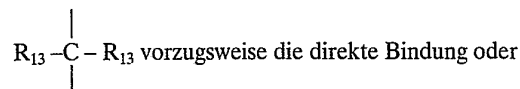
m bedeutet vorzugsweise 2-6, vorzugsweise 2-5, vorzugsweise 2-4.

s bedeutet vorzugsweise Null oder 1-12, vorzugsweise Null oder 1-8 oder 10,

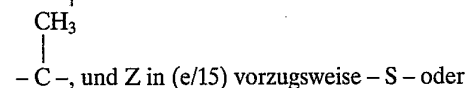
p bedeutet vorzugsweise 2 oder 3, vorzugsweise 3.

D bedeutet vorzugsweise die direkte Bindung, Sauerstoff oder

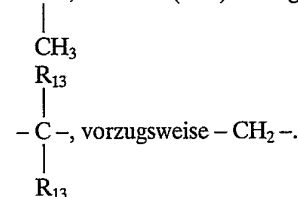
(f/12),



(f/13),



(f/14),



(f/15),

R₁₃ bedeutet unabhängig voneinander vorzugsweise R₁₃', d. h. 15

(f/16),

Wasserstoff, Alkyl(C₁₋₄) oder einer der beiden R₁₃ einen Rest (a/4), worin R₇ einen einwertigen Rest bedeutet, vorzugsweise Wasserstoff oder Alkyl(C₁₋₄), vorzugsweise Methyl.

(f/17),

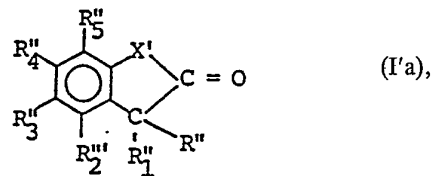
Von den Verbindungen der Gruppen (iii) sind diejenigen bevorzugt, die über je ein Brückenglied gebunden 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 3, vorzugsweise 1 Reste E aufweisen. Hiervon wieder sind diejenigen Verbindungen bevorzugt, welche die Reste E₁, E₃ oder E₅, vorzugsweise die Reste E₁ oder E₃, vorzugsweise die Reste E₃ aufweisen.

(f/18),

R₅' ist vorzugsweise von (E/15) verschieden.

(f/18a),

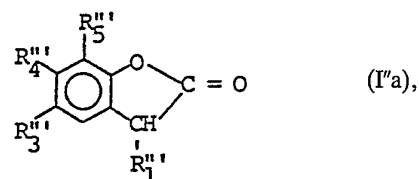
Von den Verbindungen der Gruppe (i) sind die folgenden bevorzugt:



(f/18b),

(f/19),

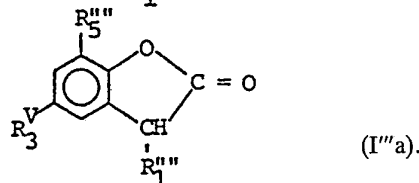
insbesondere:



(f/20),

40

insbesondere:



Von den Verbindungen der Gruppe (ii) sind diejenigen bevorzugt, in welchen R einen Rest (a/1) oder R₃ einen Rest E₃ bedeutet, vorzugsweise solche, in denen R₁ gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeutet.

(f/24),

(f/25),

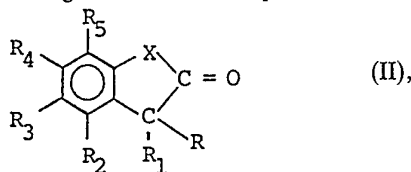
Von den Verbindungen der Gruppe (iii) sind diejenigen bevorzugt, welche der obigen Definition der Formel (I'a) entsprechen, mit der Einschränkung, dass die Verbindung immer einen der Reste (e/1), (e/6), (e/7), (e/8), (e/9) oder (e/14) aufweisen.

Bevorzugt sind die Verbindungen gemäss der Definition (I''a), welche eines dieser Brückenglieder aufweisen und insbesondere solche Verbindungen gemäss der Definition (I'''a).

Bevorzugt sind entsprechend die Verbindungen, die einen Rest (e/1), (e/6) aufweisen, vorzugsweise (e/1), vorzugsweise in 5-Stellung.

Viele Verbindungen der Gruppen (i) und (ii) sind bekannt. Insofern sie nicht bekannt sind, können sie in analoger Weise hergestellt werden.

Die folgenden Verbindungen sind neu und entsprechen der Formel



worin X, R, R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ die für die Formel (II) angegebene Bedeutung haben und auch die dortigen Einschränkungen gelten, mit der Massgabe, dass weder ein Rest (aa/1) noch ein Rest (a/3) anwesend ist, und immer entweder R₁ einen der Reste (e/1), (e/2), (e/3), (e/4), (e/5), (e/6), (e/7), (e/8) worin für E = E₁ oder R + R₁ (zusammen) einen der Reste (e/9), (e/10), (e/11), (e/12), (e/13) oder R₃ einen der Reste (e/1), (e/2), (e/3), (e/4), (e/14), worin E = E₃ und für (e/14): R₁ = gegebenenfalls substituiertes Phenyl, oder R₅ einen der Reste (e/1), (e/2), (e/3), (e/4), worin E = E₅ und n = 1, oder (e/15), worin R₁ = gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeuten.

Man stellt die Verbindungen der Formel (II), worin einer der Substituenten R₁, R₃ oder R₅ einen der Reste (e/1), (e/2), (e/3) oder (e/4) bedeutet, her, indem man eine Verbindung der Formel (I), in welcher einer der Substituenten R₁, R₃ oder R₅ den Rest

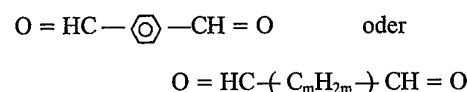
$\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-C(=O)-OH}$ oder ein funktionelles Derivat dieses Restes bedeutet, mit einer gesättigten, alifatischen, gegebenenfalls durch Schwefel, Sauerstoff oder Stickstoffatome unterbrochenen Verbindung mit 1–22 C-Atomen, welche 2–6 Hydroxyl- und/oder

R_{10}
-NH-Gruppen enthält, oder einem 2- oder 3wertigen Phenol oder einem durch 2 oder 3 -NH-(R₁₀)-Gruppen substituierten

Benzol oder $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{D}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ in an sich bekannter Weise oder für (e/4): mit Piperazin umsetzt.

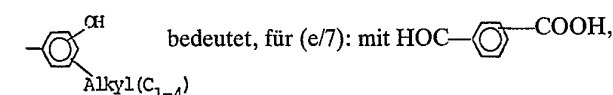
Als funktionelle Derivate der Säuregruppe kommen vorallem das Säurechlorid oder die niedrigen Alkylester in Frage.

Die Verbindungen der Formel (II), in welchen R₁ einen der Reste (e/5) oder (e/6) bedeutet, stellt man her, indem man eine Verbindung der Formel (I), worin R und R₁ je Wasserstoff bedeuten, mit einer Verbindung der Formel



in an sich bekannter Weise umsetzt und das dabei entstehende Zwischenprodukt katalytisch hydriert.

Die Verbindungen der Formel (II), in welchen R₁ einen der Reste (e/7), (e/8), (e/8a) oder (e/8b) bedeutet, stellt man her, indem man eine Verbindung der Formel (I), worin R₁ einen Rest



für (e/8): mit $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$, für (e/8a): mit OOC_2H_5 und für (e/8b): mit $[\text{O}]\text{-PCl}_2$ oder einem funktionellen Derivat

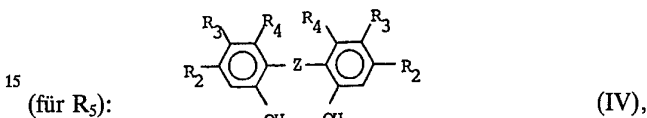
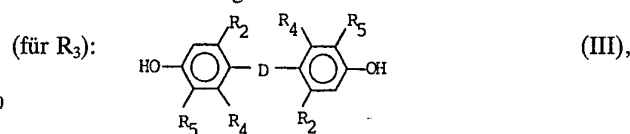
derselben, in an sich bekannter Weise, umsetzt.

Als funktionelle Derivate gelten vorallem die entsprechenden niedrigen Alkylester oder für (e/7) und (e/8) die Säurechloride.

Die Verbindungen der Formel (II), worin R + R₁ zusammen einen der Reste (e/9), (e/10), (e/11), (e/12), (e/13) bedeuten,

stellt man her, indem man eine Verbindung der Formel (I), worin R und R₁ Wasserstoff bedeuten, mit den entsprechenden Aldehyden des Brückengliedes umsetzt.

Die Verbindungen der Formel (II) worin R₃ einen Rest (e/14) oder R₅ einen Rest (e/15) bedeuten, stellt man her, indem man 1 Mol einer Verbindung der Formel

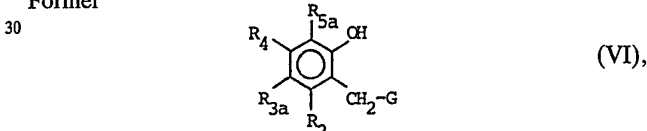


worin R₂, R₃, R₄, R₅, D und Z die obige Bedeutung haben, mit 2 Mol einer Verbindung der Formel



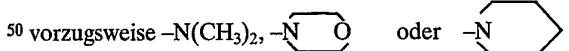
worin R₁ gegebenenfalls substituiertes Phenyl bedeutet, in an sich bekannter Weise kondensiert.

Die Verbindungen der Formel (I) in denen R und R₁ Wasserstoff bedeuten, stellt man her, indem man eine Verbindung der Formel



worin R_{3a} und R_{5a} die obigen Bedeutungen von R₃ bzw. R₅ haben mit der Ausnahme, dass kein Rest (a/5) anwesend ist und in einem allfällig anwesenden Rest (a/4) R₇ nur Wasserstoff, und G einen sekundären Aminrest oder Halogen bedeutet, mit mindestens der äquivalenten Menge an Cyanidionen erhitzt und das erhaltene Produkt in Gegenwart von Wasser in an sich bekannter Weise hydrolysiert und mit der phenolischen Hydroxylgruppe unter Wasserabspaltung kondensiert, und anschliessend, sofern R₇ im Endprodukt von Wasserstoff verschieden sein oder der Rest (a/5) erzielt werden soll, mit dem entsprechenden Alkohol verestert oder dem entsprechenden Amin amidiert.

G als sekundärer Aminorest ist vorzugsweise -N[Alkyl(C₁₋₄)]₂,



G als Halogen ist vorzugsweise Chlor oder Brom, vorzugsweise Chlor. Als Cyanid verwendet man vorzugsweise Alkali- oder Erdalkylcyanid, vorzugsweise Natrium- oder Kaliumcyanid.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch die erfindungsgemäss stabilisierten polymeren organischen Materialien. Die so eingesetzten Verbindungen schützen die polymeren Substanzen vor thermischem, photooxydativem und thermomechanischem

Abbau.

Die Menge der einzubringenden Schutzmittel kann in weiten Grenzen schwanken, z. B. zwischen 0,01 und 5 %, vorzugsweise zwischen 0,02 und 1 % bezogen auf das zu schützende Material. Besonders bevorzugt ist ein Verfahren zum Stabilisieren der oben erwähnten polymeren organischen Materialien, bei welchem den erfindungsgemässen Benzofuranon(2)verbindungen und/oder Indolinon(2)verbindungen noch zusätzliche Additive zur Verbesserung der Eigenschaften der polymeren organischen

Materialien zugesetzt werden. Diese weiteren Hilfsmittel können entweder Antioxidantien auf der Basis sterisch gehinderten Phenole sein, oder Schwefel – oder Phosphor – enthaltende Costabilisatoren oder eine Mischung von geeigneten sterisch gehinderten Phenolen und Schwefel und/oder Phosphor enthaltenden Verbindungen.

Besonders zahlreich sind die Anwendungsmöglichkeiten im Kunststoffsektor. So beispielsweise für Polyolefine, insbesondere Polyäthylen und Polypropylen, Äthylen/Propylen Copolymere, Polybutylen sowie Polystyrol, chloriertes Polyäthylen sowie Polyvinylchlorid, Polyester, Polycarbonat, Polymethylmethacrylate, Polyphenylenoxide, Polyamide wie Nylon, Polyurethane, Polypropylenoxid, Phenol-Formaldehydharze, Epoxidharze, Polyacrylnitril und entsprechende Copolymerisate sowie ABS-Terpolymere. Vorzugsweise verwendet man die erfindungsgemässen Verbindungen zum Stabilisieren von Polypropylen, Polyäthylen inklusive hochmolekularem Polyäthylen, Äthylen/Propylen-Copolymeren, Polyvinylchlorid, Polyester, Polyamid, Polyurethanen, Polyacrylnitril, ABS-Terpolymeren, Terpolymeren von Acrylester, Styrol und Acrylnitril, Copolymeren von Styrol und Acrylnitril oder Styrol und Butadien, vorzugsweise für Polypropylen, Polyäthylen Äthylen/Propylen-copolymer oder ABS.

Es können auch Naturstoffe stabilisiert werden, wie beispielsweise Kautschuk sowie auch Schmieröle. Die Einverleibung oder die Beschichtung der zu schützenden Materialien erfolgt nach an sich bekannten Methoden. Ein besonders wichtiges Anwendungsverfahren besteht in der innigen Vermischung eines Kunststoffes mit den neuen Verbindungen in der Schmelze, z. B. in einem Kneten oder durch Extrudieren, Spritzgiessen, Blasformen, Verspinnen zu entsprechenden Artikeln. Vorzugsweise setzt man Polypropylen oder Polyäthylen in Granulatform, Gries- oder Pulverform ein.

Beim Verarbeiten z. B. durch Extrusion, Spritzguss, Rotationsguss oder durch Blasformen erhält man beispielsweise Folien, Filme, Schläuche, Rohre, Behälter, Flaschen, Profile, Fäden oder Bändchen. Man kann auch Metalldrähte mit der Polymerschmelze mittels eines geeigneten Extruders überziehen. Auch bei der Wiederaufbereitung von Abfallpolymeren (recycling) verbessern Zusätze der beanspruchten Verbindungen die Qualität des so wieder gewonnenen Polymermaterials.

Die Kunststoffe müssen nicht unbedingt fertig polymerisiert bzw. kondensiert sein bevor die Vermischung mit den erfindungsgemässen Antioxidantien erfolgt. Man kann auch Monomere oder Vorpolymerisate bzw. Vorkondensate mit den erfindungsgemässen Stabilisatoren vermischen und erst nachher beim oder nach dem Kondensieren oder Polymerisieren den Kunststoff in die endgültige Form überführen. Beispiele solcher Mischungen sind Benzofuranon(2)- und/oder Indolinon(2)-verbindungen mit sterisch gehinderten Phenolen wie β -(4-Hydroxy-3,5-ditert.-butylphenyl)-propionsäurestearylester, Tetrakis[methylen-3(3',5'-ditert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat]-methan, 1,3,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)-butan, 1,3,5-Tris(4-tert.-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion, Bis(4-tert.-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithiolterephthalat, Tris(3,5-ditert.-butyl-4-hydroxybenzylisocyanurat, Triester der 3,5-ditert.-butyl-4-hydroxyhydro Zimtsäure mit 1,3,5-tris-(2-hydroxyäthyl)-5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)-trion, Bis[3,3-bis-(4'-hydroxy-3-tert.-butylphenyl)-butansäure]-glycolester, 1,3,5-Tris-methyl-2,4,6 tris-(3,5-ditert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenyl)terephthalat, 4,4-Methylen-bis-(2,6-ditert.-butylphenol, 4,4'-Butyriden-bis-(6-tert.-butyl-meta-kresol), 4,4-Thio-bis-(2-tert.-butyl-5-methyl-phenol), 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-tert.-butyl-phenol) im Verhältnis 1:15 bis 5:1 vorzugsweise 1:3 bis 2:1. Beispiele von Co-Stabilisatoren sind schwefelhaltige Verbindungen, z. B. Distearylthiodipropionat, Dilaurylthiodipropionat, Tetrakis

(methylen-3-hexyl-thiopropionat)-methan, Tetrakis (methylen-3-dodecyl-thiopropionat)-methan und Dioctadecyldisulfid oder phosphorhaltige Verbindungen wie z. B. Trinonylphenylphosphit; 4,9-Distearyl-3,5,8,10-tetraoxadiphosphaspiroundecan, 5 Tris-(2,4-ditert.-butylphenyl)-phosphit oder Tetrakis (2,4-ditert.-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonat. Das Verhältnis der Benzofuranon(2)- bzw. Indolinon(2)-verbindungen zu den weiter zugesetzten Stabilisatoren bzw. Stabilisatorgemischen ist beispielsweise 1:15 bis 5:1 vorzugsweise 1:6 bis 3:1 und, 10 wenn nur phenolische Stabilisatoren vorliegen vorzugsweise 1:3 bis 1:1.

Die genannten Benzofuranon(2)- und/oder Indolinon(2)-verbindungen, und deren obig erwähnte Mischungen kann man auch in Gegenwart weiterer Additive verwenden. Solche sind an sich bekannt und z. B. in der DOS 2606358 beschrieben. Diese gehören z. B. zur Gruppe der Aminoarylverbindungen, der UV-Absorber und Lichtschutzmittel wie die 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, 2-Hydroxybenzophenone, 1,3-Bis-(2'-hydroxybenzoyl)-benzole, Salicylate, Zimtsäureester, Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoesäuren, sterisch gehinderte 20 Amine, Oxalsäurediamide.

Daneben können die beanspruchten Verbindungen auch zusammen mit Metalldesaktivatoren, z. B. N,N'-Dibenzoylhydrazid, N-Benzoyl-N'-Salicyloylhydrazid, N,N'-Distearylhydrazid, N,N'-Bis-[3-(3,5-ditert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyl]-hydrazid, N,N'-Bissalicyloylhydrazid, Oxalyl-bis-(benzylidenhydrazid), N,N'-Bis(3-methoxy-2-naphthoyl)-hydrazid, N,N'-Di- α -phenoxybutyloxy(isophthalyl)-dihydrazid u. a. eingesetzt werden.

30 Weitere Additive sind z. B. Flammenschutzmittel, Antistatika und weitere an sich bekannte Zusätze. Die Erfindung betrifft auch antioxydativ wirkende Mittel zum Stabilisieren von Polymeren, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Benzofuranin(2)-verbindung und/oder Indolin(2)-verbindung, welche in 3-Stellung 35 entweder mindestens ein Wasserstoffatom oder einen über eine Doppelbindung gebundenen organischen Rest aufweisen und/oder eine gegebenenfalls substituierte Bis-3-Benzofuranon(2)-verbindung und/oder eine gegebenenfalls substituierte Bis-3-Indolinon(2)-verbindung enthalten. Solche Mittel sind z. B. als Masterbatches bekannt und enthalten beispielsweise 5-90%, 40 vorzugsweise 20-60%, vorzugsweise 20-30% der Benzofuranon(2)- und/oder Indolinon(2)-verbindungen in einem polymeren organischen Material.

Die genannten Benzofuranon(2)- und/oder Indolinon(2)-verbindungen können auch mit geeigneten, sterisch gehinderten Phenolen und/oder Lichtschutzmitteln und/oder Metalldeaktivatoren zusammengeschmolzen und nach Erkalten oder Schmelze gemahlen werden. Ein so hergestelltes Additivgemisch hat den grossen Vorteil gegenüber einer physikalischen Mischung verschiedener Additivpulver, dass eine Entmischung der Einzelkomponenten aufgrund verschiedener Korngrösse, Dichte, Adsorptionskräften, statische Aufladung und andere denkbare physikalische Eigenschaften nicht mehr möglich ist.

Wird gleichzeitig ein geeigneter optischer Aufheller, z. B. 7- 55 [2H-Naphtho(1,2d)-triazol-2-yl]-3-phenylcumarin mit eingeschmolzen, so kann man durch einfache Messung der Fluoreszenzintensität die Konzentration an zugesetztem Additivgemisch bestimmen, da die relative Fluoreszenzintensität über einen relativ breiten Konzentrationsbereich des optischen Aufhellers linear zur Konzentration des Additivgemisches, welches in ein Polymeres eingearbeitet ist, in Beziehung steht. Dadurch bringt die Verwendung von über die Schmelze hergestellter Additivgemische neben dem Vorteil der Additivhomogenität auch eine wirkungsvolle und rasche Produktionskontrolle bei der Stabilisierung von Kunststoffen, da diese einfache Messung der Fluoreszenzintensität z. B. direkt am Produktionsextruder durchgeführt werden kann.

Eine solche gemahlene Schmelze der genannten Verbindun-

gen zusammen mit geeigneten phenolischen Antioxidantien sowie gegebenenfalls geeigneten Lichtschutzmitteln, Metalldeaktivatoren, Nukleierungsmitteln und Gleitmitteln sowie einem optischen Aufheller kann zur optimalen Verteilung der Additivkomponenten im Polymeren und der einfachen Bestimmung des Additivgehaltes durch Messung der Intensität der Fluoreszenzstrahlung, die durch den anwesenden optischen Aufheller durch UV-Bestrahlung verursacht wird, verwendet werden.

In den folgenden Beispielen bedeuten die Teile Gewichtsteile und die Prozente Gewichtsprozente. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben. Die Strukturen wurden durch Mikroanalyse und spektroskopische Daten gesichert.

Beispiel 1 (Verbindung Nr. 4, Tabelle 1)

15,2 g Mandelsäure und 20,6 g 2,4-Di-tert.-butylphenol werden zusammengegeben und unter einer Stickstoffatmosphäre während ca. 20 Stunden auf 185°C erhitzt. Dabei destilliert das bei der Reaktion entstandene Wasser ab. Nach Erkalten löst man das Reaktionsgemisch in Äther und schüttelt zunächst mit wässriger Natriumbicarbonat-Lösung dann mit Wasser aus. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Methanol erhält man weisse Kristalle vom Schmelzbereich 113–114°C gemäss der Verbindung Nr. 4 der Tabelle 1.

Nimmt man anstelle von 2,4-Di-tert.-butylphenol im obigen Beispiel Phenol, p-Kresol, m-tert.-Butylphenol, p-tert.-Butylphenol, 3,5-Dimethylphenol, 2,4-Di-tert.-butyl-5-Methylphenol, 2,4-Di-tert.-amylphenol, 2,4-Di-methylphenol, 3-(4-Hydroxyphenyl)-propionsäureoctadecylester, 2,5-Di-tert.-butylphenol, m-Kresol, 4-Phenylphenol, 2-Phenylphenol, Resorcinmonomethyläther, Resorcin, Stearinsäure-3-hydroxyphenylester, 4-Hydroxybenzoesäuremethylester, 2-tert.-Butylphenol, o-Kresol, 2,4-Dihydroxybenzophenon, 4-Hydroxybenzoesäure, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, β-Naphthol, den Diester aus 1,5-Phentandiol und 3-(4-Hydroxyphenyl)-propionsäure, Resorcin, 2,4-Dihydroxybenzoesäure, und setzt diese Verbindungen in analoger Weise mit 1 bzw. 2 Äquivalenten Mandelsäure um, so erhält man die Verbindungen 1–3, 5–20, 22–28 der Tabelle 1.

Die Verbindung Nr. 17 gewinnt man durch Veresterung der Verbindung Nr. 16 mit Stearinsäurechlorid; die Verbindung Nr. 21 durch Veresterung der Verbindung Nr. 20 mit Stearylalkohol in an sich bekannter Weise.

Beispiel 2 (Verbindung Nr. 30, Tabelle 1)

1,34 Teile der Verbindung Nr. 1 der Tabelle 1, 1,0 Teile Cyclohexanon, 0,02 Teile Piperidinbenzoat und 20 Teile Toluol werden zusammengegeben und während 21 Stunden am Rückfluss erhitzt. Danach wird das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer eingedunstet. Der Rückstand wird in 120 Teilen Äther gelöst, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen, über Glaubersalz getrocknet und danach eingedampft. Nach Umkristallisation aus Methanol erhält man weisse Kristalle vom Schmelzbereich 74–75°C, der Verbindung Nr. 30 der Tabelle 1.

Analog wie Verbindung Nr. 30 werden die Verbindungen Nr. 31 der Tabelle 1 sowie Nr. 35 und 42 der Tabelle 2 hergestellt.

Beispiel 3 (Verbindungen Nr. 33, Tabelle 1)

In eine Lösung von 5,67 Teilen α-Chlorphenylacetylchlorid in 8 Teilen Äther gibt man tropfenweise zuerst eine Lösung von 10,14 Teilen Diphenylamin in 40 Teilen Äther, danach 2,92 Teile Triäthylamin.

Anschliessend erhitzt man auf 40°C während 15 Stunden, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser und Äther. Man erhält so weisse Kristalle vom Schmelzbereich 143–144°C.

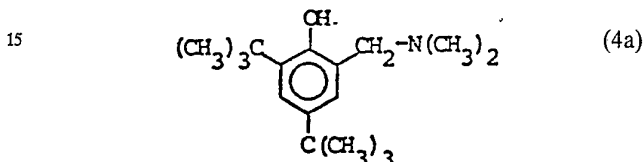
Zu 4,82 Teilen dieser weissen Kristalle in 60 Teilen Nitrobenzol gibt man langsam in kleinen Portionen 4 Teile Aluminium-

chlorid, wobei die Temperatur im Reaktionskolben auf 30°C ansteigt und eine klare gelbe Lösung entsteht. Nach 3 Stunden dampft man das Lösungsmittel ab und gibt den Rückstand in eine Mischung von 100 Teilen Eiswasser und 80 Teilen konzentrierter Salzsäure. Man extrahiert mit Äther, wäscht die vereinigten Ätherlösungen mit Wasser, trocknet über MgSO₄, und dampft den Äther ab. Das zurückgebliebene gelbe Öl wird durch Waschen mit Petroläther kristallin. Schmelzbereich 96–98°C; entspricht der Verbindung Nr. 33, Tabelle 1.

Analog wie Verbindung Nr. 33 stellt man Nr. 32 und Nr. 34 her.

Beispiel 4

78,9 Teile der Verbindung

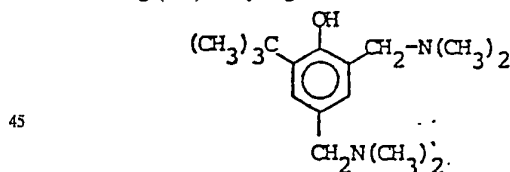


werden in 450 Teilen Diäthylenglykolmonomethyläther gelöst. Dazu gibt man 39 Teile Kaliumcyanid und 6 Teile Kaliumjodid. Bei einer Temperatur von 80°C lässt man langsam 63 Teile Wasser hinzutropfen. Dann wird die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 130°C erhöht und 16 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur gibt man 1000 Teile Eiswasser hinzu. Beim vorsichtigen Ansäuern mit Salzsäure (HCN-Entwicklung) fällt ein Niederschlag aus, der sich nach Zugabe von 400 Teilen Äther wieder löst. Die org. Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird mit Toluol versetzt, zum Sieden erhitzt, während ca. 1 Stunde. Dabei scheidet sich Kondensationswasser ab.

Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus wenig Methanol erhält man farblose Kristalle vom Schmelzbereich 88–89°C entsprechend der Verbindung Nr. 44 der Tabelle 2.

Beispiel 5

Verfährt man wie in Beispiel 4, verwendet aber anstelle der Verbindung (Aa), diejenige der Formel



so erhält man die Verbindung Nr. 45 der Tabelle 2.

Beispiel 6 (Verbindung Nr. 51, Tabelle 2)

2,54 Teile der Verbindung Nr. 38 (Tabelle 2) und 1,52 Teile Mandelsäure werden auf 200°C erhitzt, während 16 Stunden. Danach wird das Reaktionsgemisch durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Äther/Petroläther 1:2) aufgetrennt. Man erhält so Kristalle vom Schmelzbereich 185–187°C, die der Struktur von Verbindung Nr. 51 entsprechen.

Beispiel 7 (Verbindung Nr. 61)

60 Eine Mischung von 19,36 Teilen der Verbindung Nr. 44 (Tabelle 2), 5,36 Teilen Terephthaldehyd, 024 Teilen Piperidinbenzoat und 100 Teilen Toluol heizt man während 15 Stunden bei Rückflusstemperatur. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wird 65 aus Aceton umkristallisiert. Die so erhaltenen Kristalle werden mit wenig eiskaltem Äther gewaschen und getrocknet. Aspekt: gelbes Pulver vom Schmelzbereich 241–242°C, dessen Struktur mit der von Verbindung Nr. 61 identisch ist.

Beispiel 8 (Verbindung Nr. 62)

2,0 Teile Pentaerythrit-tetra-[3-(4-hydroxy-phenyl)-propionat] und 2,1 Teile Mandelsäure werden zusammen auf 180°C erhitzt während 23 Stunden. Nach dem Abkühlen trennt man das Reaktionsgemisch chromatographisch (Kieselgel, Fließmittel: 9 Volumeneinheiten Toluol und 1 Volumeneinheit Aceton). Man erhält so ein Produkt vom Schmelzbereich 90–95°C, dessen analytische Daten (JR, NMR) mit der Struktur der Verbindung Nr. 62 im Einklang sind.

Beispiel 9 (Verbindung Nr. 58)

In einer Mischung von 5,1 Teilen der Verbindung Nr. 38 (Tabelle 2), 100 Teilen Toluol und 2,1 Teilen Triäthylamin gibt man langsam bei Zimmertemperatur eine Lösung von 2,0 Teilen Terephthalsäuredichlorid in 40 Teilen Toluol. Dabei fällt ein weisser Niederschlag aus. Man rührt noch einige Stunden bei Raumtemperatur, danach 2 Stunden bei 80°C. Der Niederschlag wird abfiltriert und verworfen, die klare Lösung eingedampft. Der Rückstand besteht aus weissen Kristallen vom Smp. 245–246°C (Aceton/Petroläther).

Beispiel 10 (Verbindung Nr. 60)

1,60 Teile der Verbindung Nr. 61 werden bei Raumtemperatur und unter Normaldruck katalytisch hydriert. Als Lösungsmittel verwendet man 20 Teile Eisessig, als Katalysator nimmt man 0,2 Teile Palladium auf Bariumsulfat. Nach Entfernung des Katalysators und des Lösungsmittels wird der Rückstand in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird erst mit Na-

bicarbonatlösung dann mit Wasser ausgeschüttelt, über MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Der Rückstand weist einen Schmelzbereich von 258–259°C (Petroläther) auf und entspricht der Struktur der Verbindung Nr. 60.

Beispiel 11

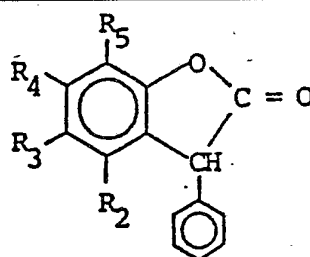
Eine Mischung aus 1200 Teilen eines handelsüblichen unstabilisierten Polypropylens (Profax 6501) 0,6 Teilen Calciumstearat, 0,6 Teilen Tetrakis[methylen-3(3'5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxy-phenyl)-propionat]-methan und 0,6 Teilen der Verbindung Nr. 4 nach Tabelle 1 werden in einer Schüttelvorrichtung 10 Minuten kräftig durchmischt und auf einem Extruder mit einem Temperaturprofil von 150–240–260–200°C in den einzelnen Heizzonen und 120 U/Min. zu einem Strang extrudiert, der nach Durchlaufen eines Wasserbades granuliert wird. Das erhaltene Granulat wird weitere 9 mal extrudiert und granuliert, wobei jeweils ein Teil entnommen wird zur Bestimmung des Melt Flow Index (MFI nach ASTM D 1238 L, 230°C; 2,16 kp), der als Mass für die thermomechanische oxidative Degradation des Polymeren dient. In gleicher Weise wird eine Mischung extrudiert, welche keine Benzofuranonverbindung enthält.

Ein Vergleich der MFI-Werte zwischen den beiden Mischungen zeigt, dass die Verbindung Nr. 4 eine ausgezeichnete Verbesserung der Schmelzstabilisierung während der Dauereextrusion bewirkt.

In analoger Weise wirken die übrigen aufgeführten Verbindungen. In analoger Weise wird auch in Äthylen-Propylen-Copolymeren eine ausgezeichnete Verbesserung der Schmelzstabilität erzielt.

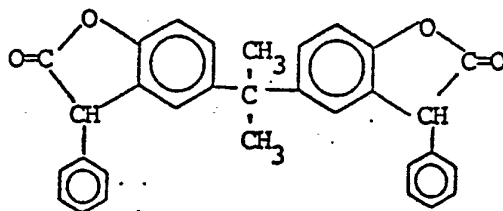
Tabelle 1

Nr.	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Smp., °C
1	H	H	H	H	113 –115
2	H	CH ₃	H	H	103 –104
3	H	H	–C(CH ₃) ₃	H	129 –130
4	H	–C(CH ₃) ₃	H	–C(CH ₃) ₃	113 –114
5	H	–C(CH ₃) ₃	H	H	133 –134
6	–CH ₃	H	–CH ₃	H	99,5–100
7	–CH ₃	–C(CH ₃) ₃	H	–C(CH ₃) ₃	147 –149
8	H	–C(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅)	H	–C(CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅)	Öl
9	H	–CH ₃	H	–CH ₃	Öl
10	H	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C} \\ \\ \text{H}_{37}\text{C}_{18}-\text{O} \end{array}$	H	H	35
11	–C(CH ₃) ₃	H	H	–C(CH ₃) ₃	126 –129
12	H	H	–CH ₃	H	66 –109
13	H		H	H	104 –106
14	H	H	H		112 –124
15	H	H	CH ₃ O–	H	126 –128
16	H	H	OH	H	Öl



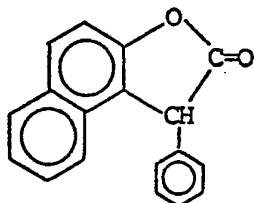
Nr.	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Smp., °C
17	H	H	$\text{O}=\text{C}-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$	H	68 - 70
18	H	$-\text{COOCH}_3$	H	H	Öl
19	H	H	H	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	129 - 130
20	H	$-\text{CH}-\text{COOH}$ 	H	$-\text{CH}_3$	Öl
21	H	$-\text{CH}-$  $\text{COOC}_{18}\text{H}_{35}$ $\text{O}=\text{C}-$ 	H	$-\text{CH}_3$	Wachs
22	H	$-\text{C}-$ 	OH	H	143 - 145
23	H	$-\text{COOH}$	OH	H	Öl

Nr. 24



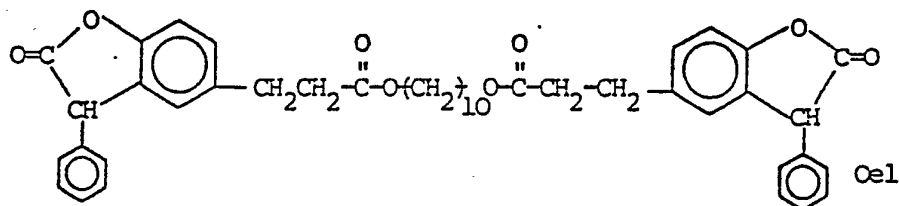
Smp. 87-118°

Nr. 25



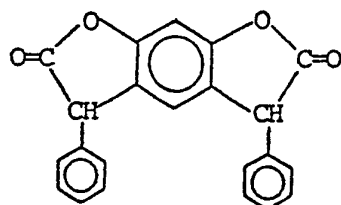
Smp. 181-183°

Nr. 26



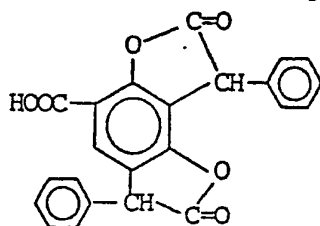
Oel

Nr. 27



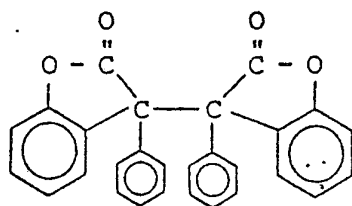
Oel

Nr. 28



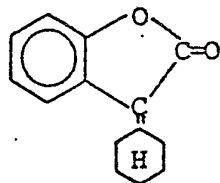
Smp. 64-65°

Nr. 29



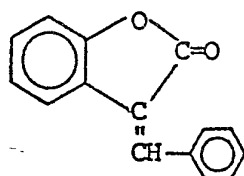
Smp. 149-150°

Nr. 30



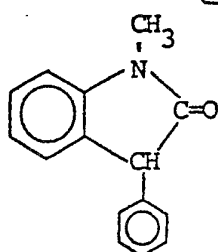
(Smp. 74-75°

Nr. 31



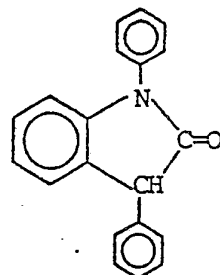
(Smp. 76-78°

Nr. 32



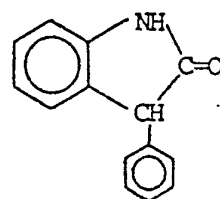
(Smp. 114-116°

Nr. 33



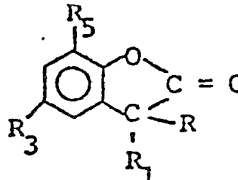
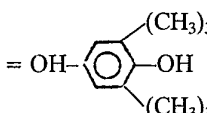
(Smp. 96-98°

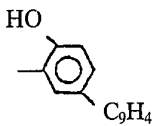
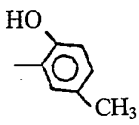
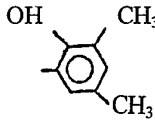
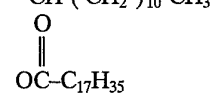
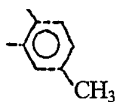
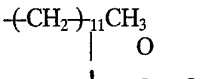
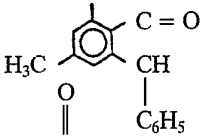
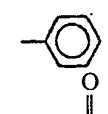
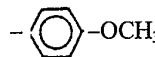
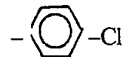
Nr. 34



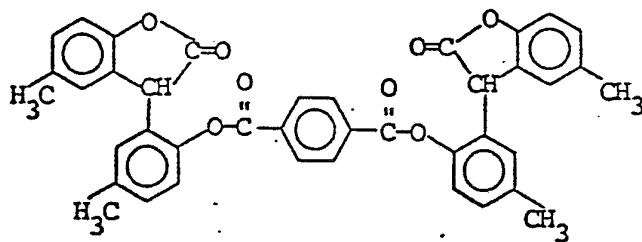
(Smp. 182-185°

Tabelle 2

					
Nr.	R ₁	R	R ₃	R ₅	Smp., °C
35		-	-C(CH ₃) ₃	-C(CH ₃) ₃	90- 95
36		H	-C(CH ₃) ₂ -CH ₂ C(CH ₃) ₃	-C(CH ₃) ₂ CH ₂ C(CH ₃) ₃	

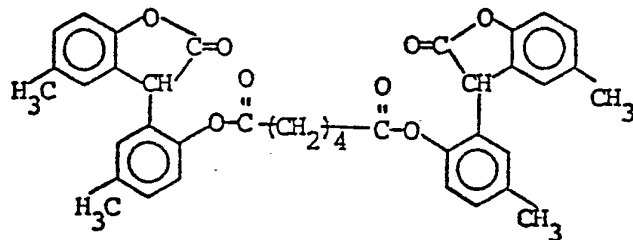
Nr.	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	Smp., °C
37		H	C ₉ H ₁₉	H	Öl
38		H	CH ₃	H	203–205
39		H	CH ₃	CH ₃	175
40		H	H		116–118
41		H	–CH ₂ COOC ₁₈ H ₃₇	–C(CH ₃) ₃	Öl
42	$\text{=CH}-(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ 	H	–C(CH ₃) ₃	–C(CH ₃) ₃	Öl
43		H	CH ₃	H	65– 66
44	H	H	–C(CH ₃) ₃	–C(CH ₃) ₃	88– 89
45	H	H	–CH ₂ –COOH	–C(CH ₃) ₃	175–177
46	H	H	–CH ₂ –COOC ₁₈ H ₃₇	–C(CH ₃) ₃	50– 53
47		H	–CH ₂ –S– 	–C(CH ₃) ₃	Öl
48		H	–CH ₂ –S–C ₁₂ H ₂₅	–C(CH ₃) ₃	Öl
49		H	H	H	74– 75
50	$(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ 	H	–C(CH ₃) ₃	–C(CH ₃) ₃	Öl
51		H	CH ₃	H	185–187
52	–CH ₂ –C(=O)–O–C ₄ H ₉	H	–C(CH ₃) ₃	–C(CH ₃) ₃	Öl
53		H	–C(CH ₃) ₃	–CH ₂ –C(=O)–C ₁₈ H ₃₇	Wachs
54	$\text{=CH}–\text{C}(=\text{O})–\text{O}–\text{C}_4\text{H}_9$	–	–C(CH ₃) ₃	–C(CH ₃) ₃	70– 72
55	$\text{=CH}–\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	–	–C(CH ₃) ₃	–C(CH ₃) ₃	67– 73
56		H	–C(CH ₃) ₃	–C(CH ₃) ₃	94– 97
57		H	–C(CH ₃) ₃	–C(CH ₃) ₃	121–123,5

Nr. 58



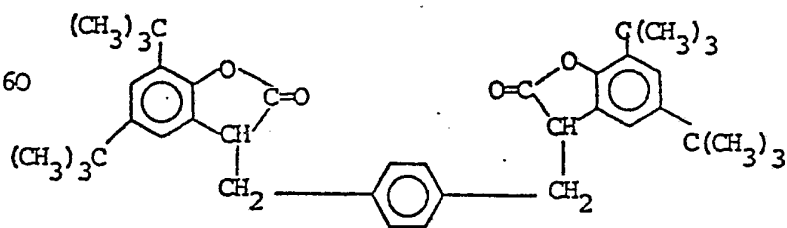
Smp. 244-5°

Nr. 59



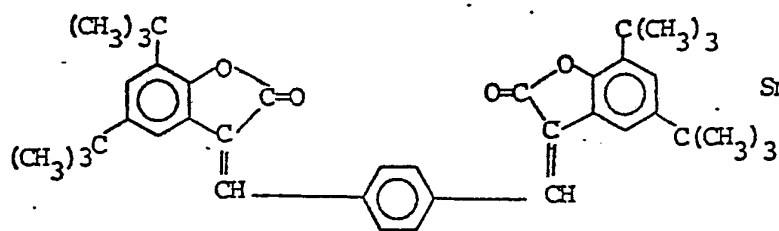
Smp. 198-202°

Nr. 60



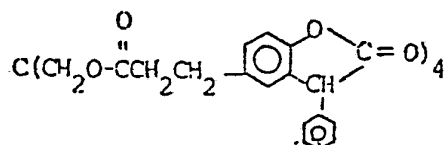
Smp. 258-9°

Nr. 61



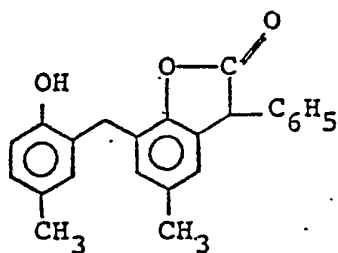
Smp. 241-242°

Nr. 62

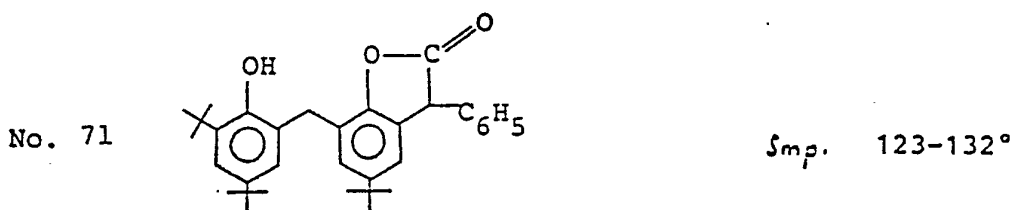
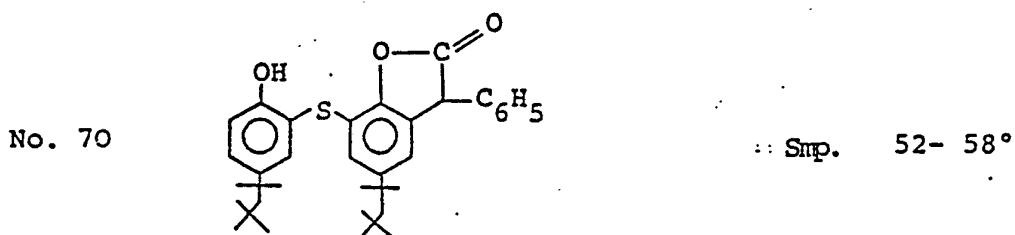
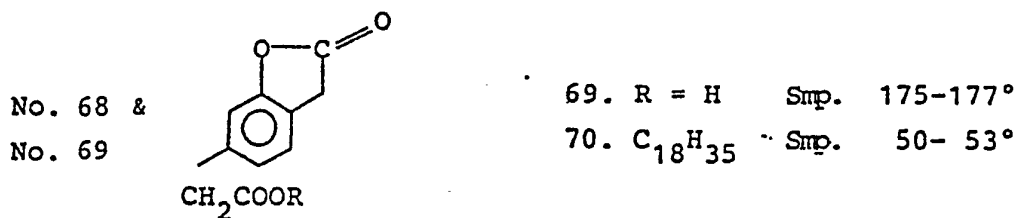
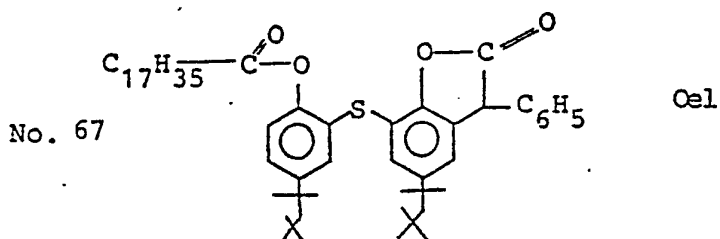
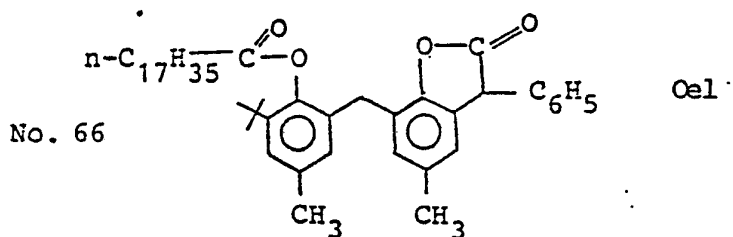
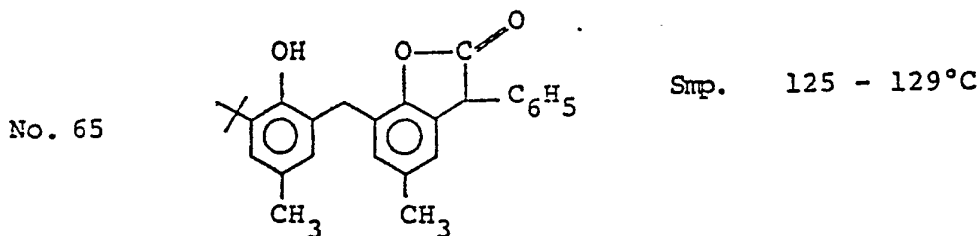
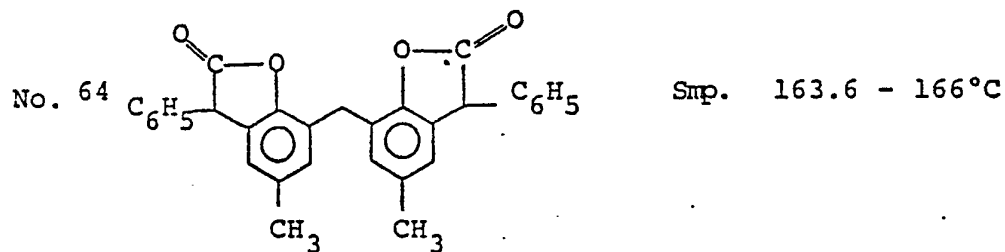


Smp. 90-95°

No. 63



glasige Masse



Beispiel 12

100 Teile unstabilisiertes HD-Polyäthylenpulver (Phillips Typ) werden mit 0,02 Teilen der Verbindung Nr. 5, Tabelle 1 und

0,01 Teilen Tetrakis[methylen-3-(3'5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat]-methan stabilisiert. Das Pulver wird einem modifizierten MFI-Test bei 230°C/0,325 kg auf einem Daven-

port-MFI-Gerät unterworfen. Mit einem Spezialwerkzeug wird das Pulver in den beheizten Stahlzylinder eingedrückt, der normale Stempel mit dem 325 g Gewicht aufgesetzt und nach genau 60 Sekundenintervallen das ausgepresste Polymer an der Düse abgestochen. Die erhaltenen Proben wurden auf Gramm/10 Minuten umgerechnet. Je stärker die Vernetzung des Polyäthylens durch ungenügende Stabilisierung ist, umso niedriger wird der so berechnete MFI-Wert. Nach 5–15 Minuten hat sich ein konstanter Wert eingestellt. Zwischen verschiedenen Rezepturen wird der nach 25 Minuten bestimmte MFI-Wert gewählt.

Man erhält durch die Stabilisierung mit der obigen Mischung sehr gute Werte. In analoger Weise verwendet man die übrigen aufgeführten Verbindungen.

Beispiel 13

Zu 100 Teilen handelsüblichem Suspensions-PVC (K-Wert-60) werden in einem Fluid-Mischer (Papenmeier Typ TEHK 8) 1,0 Teile Octylstearat, 1,5 Teile Ba-Cd Stabilisator (pulverförmig) sowie 1 Teil der Verbindung Nr. 4 der Tabelle 1 und 0,5 Teile eines handelsüblichen Arylalkylphosphates vermischt, bis die Temperatur auf 110°C angestiegen ist. Die so homogenisierte Mischung wird auf einem Walzwerk bei 180°C, während 5 Stunden zu einem Fell verarbeitet und bei 200°C während 1,5 Minuten bei 2 atü und 1,5 Minuten bei 20 atü zu 1 mm dicken Platten verpresst. Die daraus hergestellten Prüfkörper wurden in einem Umluft-Trockenschrank bei 180°C 30 Minuten thermisch belastet. Ein Vergleichsmuster, das kein Material der Verbindung 4 enthält und statt 1,5 Teilen Ba-Cd-Stabilisator 2,5 Teile enthält, ist sowohl zu Beginn als auch nach 30minütiger Belastung stärker verfärbt.

Beispiel 14

300 Teile ABS-Pulver (Fa. Marbon AOE 301 075) werden in 2200 Teilen Chloroform gelöst und diese Lösung zu 8000 Teilen Methanol zugetropft, wobei das ABS ausfällt. Nach Filtration wird das so vom Stabilisatorsystem befreite ABS über Nacht bei Raumtemperatur im Vakuum vom Lösungsmittelgemisch befreit.

100 Teile entstabilisiertes ABS Pulver werden in 750 Teilen Chloroform gelöst und mit 0,2 Teilen der Verbindung Nr. 10 versetzt und 15 Minuten unter Stickstoff verrührt. Mit einem 1-mm-Rakel wird die Lösung anschließend auf einer Glasplatte zum Film gezogen und das Lösungsmittel verdunsten gelassen, wobei ein kompakter ca. 1500 µ dünner Film zurückbleibt, der über Nacht im Vakuum bei Raumtemperatur von letzten Lösungsmittelresten befreit wird.

Die aus diesen Filmen hergestellten Prüflinge werden in einem Heräus Umluftofen bei 95°C gelagert. Durch wiederholte IR-Messung bis $\Delta \epsilon = 0,4$ bei 1715 cm^{-1} wird deren Alterungsbeständigkeit überprüft. Es zeigt sich, dass die Prüflinge, welche Verbindung Nr. 10 enthalten, wesentlich längere Ofenstandzeiten haben, verglichen zu Prüflingen, welche keinen Zusatz enthalten.

Beispiel 15

100 Teile Polyäthylenterephthalatgranulat werden in einer Stiftmühle zu einem grobkörnigen Pulver gemahlen und bei 100°C über Nacht im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Hierzu wird 1 Teil der Verbindung Nr. 41, Tabelle 2, zugegeben, die Mischung auf einer Schüttelmaschine homogenisiert, dann auf einem Extruder granuliert und bei 280°C zu Fasern verspon-

nen. (120 den/14) versteckt und verzwirnt. Die so erhaltenen Fasern werden auf weisse Karten aufgewickelt und im Atlas-Weatherometer belichtet. Die Fasern, welche Verbindung Nr. 41 enthalten, haben gegenüber Fasermaterial ohne diesen Zusatz sowohl eine geringere Vergilbungstendenz während der Bestrahlung als auch wesentlich längere Verweilzeiten im Weatherometer bis zur gleichen Abnahme der Reiss-Festigkeit (50%) die durch Bestrahlung aufgrund der Faserschädigung auftritt.

Beispiel 16

1000 Teile einer 20%igen Styrol-Butadien-Kautschuk-Emulsion wird unter Rühren mit einer salzsauren, 5%igen NaCl-Lösung versetzt, wobei der Kautschuk koaguliert. Bei einem pH von 3,5 wird noch 1 Stunde nachgerührt. Das Koagulat wird nach der Filtration mehrmals gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuumtrockenschrank zur Gewichtskonstanz getrocknet.

25 Teile des so erhaltenen Kautschuks werden unter Stickstoff im Brabender-Plastographen auf 125°C erhitzt und mit 0,25 Teilen der Verbindung Nr. 26, Tabelle 1, 10 Minuten gemischt und anschließend zu 0,5 mm dicken Platten bei 125°C verpresst. Die daraus hergestellten Prüflinge werden im Atlas-Weatherometer in Intervallen von 24 Stunden bestrahlt. Der Vergleich der Vergilbung (Yellowness-Index) mit Material, das keinen Stabilisator enthält, zeigt eine deutlich bessere Lichtbeständigkeit des stabilisierten Materials.

Beispiel 17

49,5 Teile der Verbindung Nr. 4 in Tabelle 1 werden mit 49,5 Teilen Tetrakis[methylen-3-(3'5'-ditert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat]-methan und 1 Teil Calciumstearat sowie 0,02 Teilen des optischen Aufhellers 7-[2H-Naphtho-(1,2 d)triazol-2-yl]-3-phenylcumarin unter Inertgas auf 160°C erhitzt, wobei die Mischung unter Umrühren schmilzt. Die erhaltene Schmelze wird in eine flache Schale gegossen und nach Abkühlen gemahlen. Das so hergestellte rieselfähige Material schmilzt bei 70–75°C.

0,5 Teile dieser gemahlenen Schmelze werden zusammen mit 1000 Teilen eines unstabilisierten HDPE-Pulvers (Ziegler Typ, MFJ 190/2 = 0,7) in einem Plastiksack durch mehrmaliges Umschütteln vermischt.

43 Teile dieser Pulvermischung werden in einem Brabender Plasti-Corder PLV 151 bei 50 Upm auf 220°C erhitzt und der Verlauf des Drehmomentes bis zu einem deutlichen Abfall registriert. Das Polymere ist durch die zugesetzte Additivmischung besser stabilisiert als in einem Vergleichsversuch, bei dem die doppelte Menge einer 1:1-Mischung aus Tetrakis[methylen-3-(3'5'-ditert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)-propionat]-methan und 2,6-Ditert.-butyl-4-methyl-phenol zugesetzt wurde.

Werden verschiedene Konzentrationen der obigen Schmelzmischung in Polyäthylen- oder Polypropylenpulver eingemischt und durch Extrusion zu einem Strang verarbeitet, der anschließend granuliert wird, so kann durch den eingearbeiteten optischen Aufheller die relative Fluoreszenzintensität mit einem Fluoreszenz-Spektrophotometer bestimmt werden. Diese Fluoreszenzintensität ist in dem Konzentrationsbereich von 0,01 bis 1 ppm Aufheller im Polymeren linear zur Konzentration der Schmelzmischung.

Dadurch kann durch einfache Messung der Fluoreszenzintensität der Gehalt an Additiv im Polymergranulat bestimmt werden.