

①2

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②1 Anmeldenummer: 80810221.4

②2 Anmeldetag: 07.07.80

⑤1 Int. Cl.³: **C 07 C 103/38**, C 07 C 103/78,
C 07 D 209/48, C 07 D 209/78,
C 07 D 251/34, C 07 D 487/04,
C 08 K 5/20, C 08 K 5/34

③0 Priorität: 11.07.79 CH 6477/79

⑦1 Anmelder: **CIBA-GEIGY AG**, Patentabteilung Postfach,
CH-4002 Basel (CH)

④3 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 21.01.81
Patentblatt 81/3

⑦2 Erfinder: **Wehner, Wolfgang, Dr.**, Wetzbach 34,
D-6144 Zwingenberg (DE)
Erfinder: **Michaelis, Klaus-Peter, Dr.**, Am Hangweg 8,
D-6145 Lindenfels/Odenwald (DE)
Erfinder: **Schneider, Rainer, Dr.**, Grafenstrasse 8,
D-6140 Bensheim-Auerbach (DE)

⑧4 Benannte Vertragsstaaten: **BE DE FR GB IT**

⑤4 **Alkanolamid-beta-ketocarbonsäureester und ihre Verwendung zur Stabilisierung von chlorhaltigen Thermoplasten.**

⑤7 Alkanolamid-β-carbonsäureester der Formel I



Bezüglich der Bedeutungen der Substituenten und Symbole in der Formel I wird auf Anspruch 1 verwiesen. Diese neuen Alkanolamid-β-carbonsäureester gewährleisten eine gute thermostabilisierende Wirkung in chlorhaltigen Thermoplasten.

EP 0 022 749 A2

CIBA-GEIGY AG
Basel (Schweiz)

3-12433/+

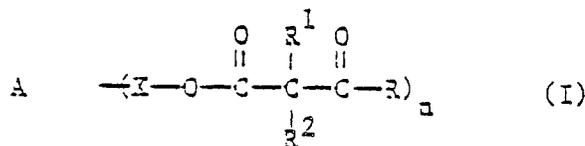
Alkanolamid-β-ketocarbonsäureester und ihre Verwendung zur Stabilisierung von chlorhaltigen
Thermoplasten

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Alkanolamid-β-keto-carbonsäureester sowie ihre Verwendung allein oder mit anderen Stabilisatoren zur Stabilisierung von chlorhaltigen Thermoplasten.

Stickstofffreie Acetessigester sind als ungiftige Thermo-Co-stabilisatoren zur Stabilisierung von Polyvinylchloridharzen, die insbesondere für Nahrungs- und Genussmittelverpackung zur Anwendung kommen sollen, aus der DE-OS 1 569 407 bekannt. Es hat sich aber gezeigt, dass die stabilisierende Wirkung dieser Verbindungen in der Praxis nicht immer ganz befriedigende Resultate zeigt.

Es ist nun gefunden worden, dass Alkanolamid-β-ketocarbonsäureester eine überraschend gute, auch für die Praxis befriedigende Stabilisierung von chlorhaltigen Thermoplasten gewährleisten.

Demnach betrifft die vorliegende Erfindung Verbindungen der Formel I

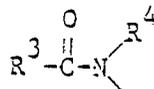


worin n die Zahlen 1 bis 3, R C₁-C₂₄ Alkyl oder Phenyl, R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder R und X gegebenenfalls durch -O- unterbrochenes C₁-C₆ Alkylen bedeuten und,

wenn n 1 ist, A eine der Gruppen der Formeln

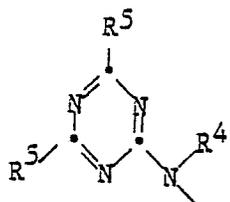


(II)

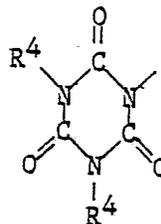


(III)

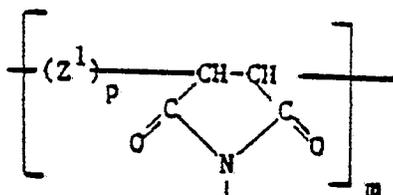




(IV)

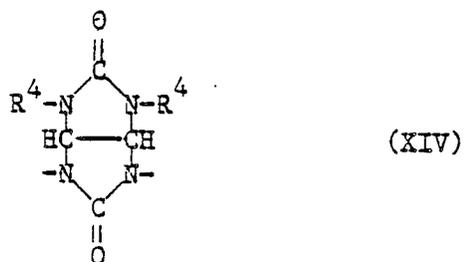
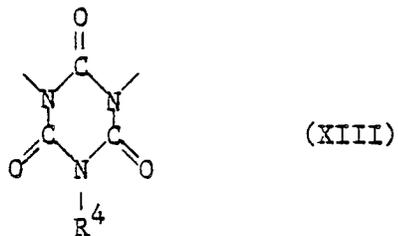
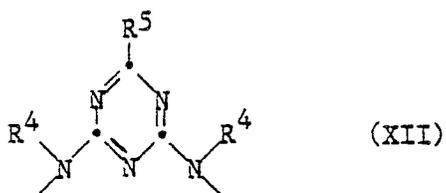
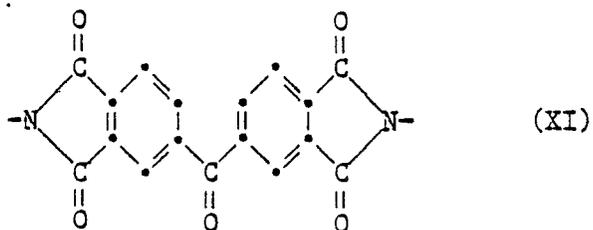
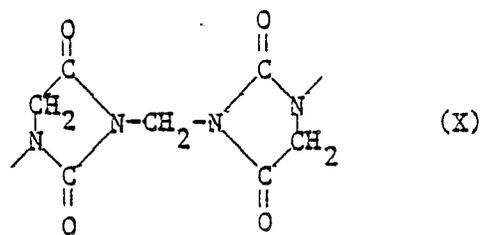
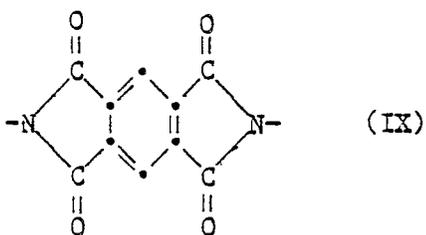
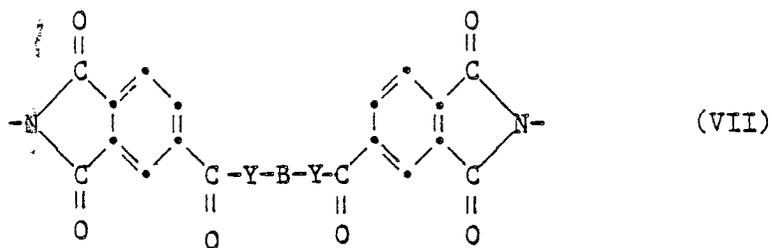


(V)



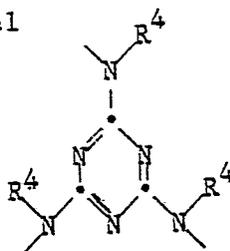
(VI)

bedeutet, worin p Null oder 1 und m die Zahlen 1 bis 250 bedeuten, Z^1 gegebenenfalls mit C_1-C_{24} Alkyl oder Alkoxy, C_2-C_{24} Alkenyl, Phenyl, C_2-C_{24} Carbalkoxy, Carbophenoxy, C_2-C_{24} Alkanoyloxy, Benzoyloxy, Halogen oder Cyano substituiertes Aethylen, R^3 H, gegebenenfalls Halogenatome substituiertes C_1-C_{24} Alkyl, gegebenenfalls durch -OH, -NH₂ oder C_1-C_4 Alkyl substituiertes C_6-C_{14} Aryl oder C_7-C_{16} Aralkyl, R^4 Wasserstoff, C_1-C_{24} Alkyl, eine Gruppe -X-OH oder -X-OCO-CH₂-CO-R und R^7 Wasserstoff, -OH, -OR³, -SR³, -R³, -NHR³ oder -X-OH sind, Q eine Gruppe -Z-CO- ist, wobei die Carbonylgruppe an den Stickstoff der Formel II gebunden ist und Z Aethylen ist, das gegebenenfalls an ein 1,3-Homo- oder (Oxa-, Aza-) Heterodien addiert ist, welches seinerseits, gegebenenfalls partiell, Bestandteil eines Homo- oder (Oxa-, Thia-, Aza-) Heterocyclus mit 5 bis 40 Ringgliedern und 1 bis 10 Ringen sein kann oder ferner Z Vinylen, gegebenenfalls durch eine Gruppe -CON(R⁶)R⁷, -COOR⁸, -COSR⁸ oder ggf. durch 4 Halogenatome substituiertes o-Phenylen oder die Gruppe -CH₂-S-CH₂- bedeutet, R^6 und R^7 gleich oder verschieden Wasserstoff oder C_1-C_{12} Alkyl sind und R^8 C_1-C_{12} Alkyl oder eine Gruppe -CH₂-COOR⁹, worin R^9 C_1-C_{12} Alkyl ist, bedeutet oder Q eine ringschliessende Gruppe, die zu einem 5-10 gliedrigen Heterocyclus mit mindestens 2 Heteroatomen führt, und wenn n 2 ist, A eine der Gruppen der Formeln



bedeutet, worin Y -O- oder -NH- sein kann, B C₁-C₆ Alkylen, p-Phenylen oder eine der Gruppen $\left\{ \left(\text{CH}_2 \right)_q \text{O} \right\}_r \left(\text{CH}_2 \right)_q$ oder $\left\{ \left(\text{CH}_2 \right)_q \text{S} \right\}_r \left(\text{CH}_2 \right)_q$ ist, worin q die Zahlen 1 bis 4 und r die Zahlen 1 bis 3 bedeuten, und B¹ eine direkte Bindung, B, C₁₀-C₁₄ Arylen oder C₅-C₈ Cycloalkylen bedeutet, und ferner

wenn n 3 ist, A eine Gruppe der Formel



(XV)

ist, worin R⁴ die oben angegebene Bedeutung hat.

Stellen etwaige Substituenten C₁-C₁₂ Alkyl dar, so handelt es sich um verzweigtes oder unverzweigtes Alkyl, wie z.B. Methyl, Aethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Methylpentyl, Hexyl, 2,4-Dimethylpentyl, Octyl, 6-Methylheptyl, 2-Aethyl-hexyl, Decyl oder Dodecyl.

In der Bedeutung von C₁-C₂₄ Alkyl können etwaige Substituenten z.B. die oben angeführten Gruppen und dazu noch beispielsweise verzweigtes oder unverzweigtes Tridecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, Eicosyl, Docosyl, Tricosyl oder Tetracosyl darstellen.

Stellen etwaige Substituenten C₁-C₆ Alkylen dar, so handelt es sich um verzweigtes oder insbesondere geradkettiges Alkylen, wie beispielsweise Methylen, Aethylen, Tri-, Tetra-, Penta- oder Hexamethylen. Bevorzugt sind Methylen und insbesondere Aethylen und Trimethylen.

Stellen etwaige Substituenten C₁-C₂₄ Alkoxy dar, so handelt es sich z.B. um Methoxy, Aethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, n-Hexyloxy, 2,4-Dimethylpentyl oxy, n-Octyloxy,

2-Aethyl-hexyloxy, oder um verzweigtes oder unverzweigtes Decyloxy, Dodecyloxy, Tridecyloxy, Tetradecyloxy, Hexadecyloxy, Octadecyloxy, Eicosyloxy, Docosyloxy, ...Tricosyloxy oder Tetracosyloxy. Bevorzugt sind Methoxy und Aethoxy.

Stellen etwaige Substituenten C_2-C_{24} Alkenyl dar, so handelt es sich beispielsweise um Vinyl, Allyl, Methallyl oder verzweigtes oder unverzweigtes 2-Butenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 2-Octenyl, 2-Dodecenyl, 3-Dodecenyl, 2-Tetradecenyl, 2-Hexadecenyl oder 2-Octadecenyl, Bevorzugt ist Allyl.

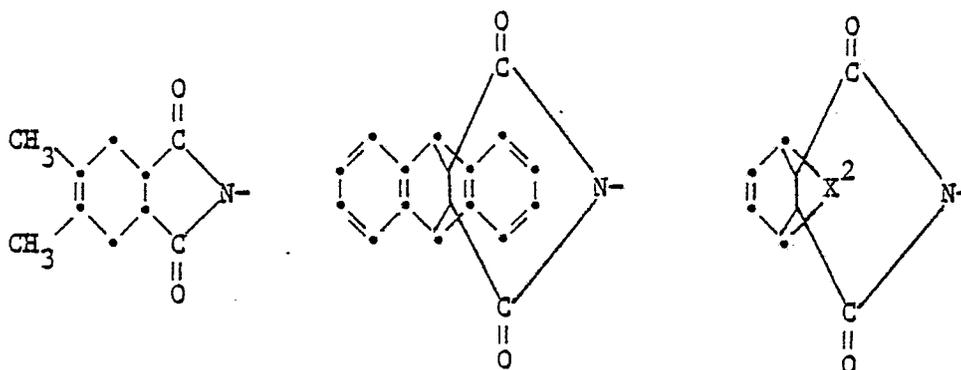
C_2-C_{24} Carboalkoxy bedeutet insbesondere Carbomethoxy, Carboäthoxy, Carbopropoxy, Carbobutoxy und C_2-C_{24} Alkanoyloxy ist bevorzugt Acetyloxy.

Stellen etwaige Substituenten Halogen dar, so handelt es sich vorzugsweise um Brom oder insbesondere um Chlor.

Bedeutet $B^1 C_{10}-C_{14}$ Arylen, so handelt es sich beispielsweise um 2,3- oder 1,8-Naphtylen oder um 2,3-Anthracenylen.

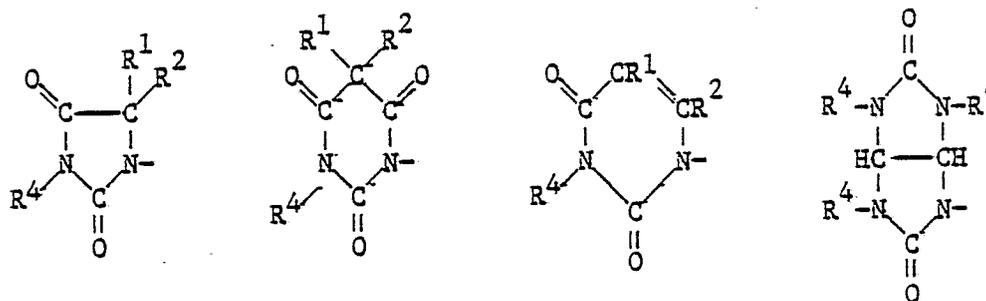
Stellt $B^1 C_5-C_8$ Cycloalkylen, so handelt es sich insbesondere um Hexylen.

Bedeutet Z Aethylen, das gegebenenfalls an ein 1,3-Homo- oder (Oxa-, Aza-) Heterodien addiert ist, welches seinerseits, gegebenenfalls partiell, Bestandteil eines Homo- oder (Oxa-, Thia-, Aza-) Heterocyclus mit 5 bis 40 Ringgliedern und 1 bis 10 Ringen sein kann, so handelt es sich bei A beispielsweise um einen der Reste der Formeln

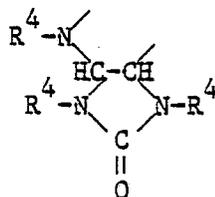


worin X^2 -O-, -S-, $-N(R^1)(R^2)-$ oder $-C(R^1)(R^2)-$ bedeutet.

Bedeutet Q eine ringschliessende Gruppe, die zu einem 5-10-gliedrigen Heterocyclus mit mindestens 2 Heteroatomen führt, so kann es sich bei A beispielsweise um Reste der folgenden Formeln handeln



dementsprechend bedeutet Q beispielsweise jeweils eine Gruppe $-C(R^1)(R^2)-CO-N(R^4)-$, $-CO-C(R^1)(R^2)-CO-N(R^4)-$, $-CR^1=CR^2-CO-N(R^4)-$ oder



wobei der Stickstoff jeweils an die Carbonylgruppe der Formel II gebunden ist.

Bedeutet R^3 gegebenenfalls durch $-OH$, $-NH_2$ oder C_1-C_4 Alkyl substituiertes C_6-C_{14} Aryl, so handelt es sich bevorzugt um ggf. 1,2- oder 3 mal substituiertes Phenyl und insbesondere um Phenyl, 3,5-Dimethyl-4-hydroxyphenyl oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl.

Bedeutet R^3 gegebenenfalls durch $-OH$, $-NH_2$ oder C_1-C_4 Alkyl substituiertes C_7-C_{16} Aralkyl, so handelt es sich bevorzugt um gegebenenfalls 1, 2 oder 3 mal substituiertes Benzyl oder Phenäthyl und insbesondere um 3,5-Dimethyl-4-hydroxybenzyl, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl, 2-(3,5-Dimethyl-4-hydroxyphenyl)-äthyl oder 2-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-äthyl.

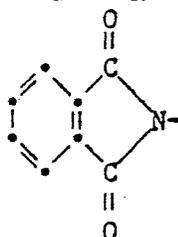
Besonders interessant sind Verbindungen der Formel I, worin n die Zahlen 1 oder 2, R Methyl oder Phenyl, R^1 und R^2 Wasserstoff, und X C_2-C_3 Alkylen oder eine Gruppe $-CH_2CH_2O-CH_2CH_2-$ bedeuten und,

wenn n 1 ist, A eine der Gruppen der Formeln II, III, IV oder V bedeutet, worin R^3 C_1-C_{24} Alkyl, R^4 eine Gruppe $-X-OCO-CH_2-CO-R$, worin X und R die für diese Bevorzugung bereits angegebene Bedeutung haben, und R^5 C_1-C_4 Alkoxy sind, und,

wenn n 2 ist, A eine der Gruppen der Formeln VIII, IX, XI oder XIV bedeutet, worin B^1 eine p-Phenylengruppe ist und R^4 Wasserstoff oder die Gruppe $-X-OCO-CH_2-CO-R$ bedeutet, worin X und R die für diese Bevorzugung bereits angegebene Bedeutung haben.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R Methyl und X C_2-C_3 Alkylen sind, n die Zahlen 1 oder 2 bedeuten und,

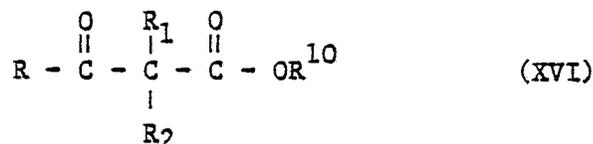
wenn n 1 ist, A eine Gruppe der Formel



bedeutet und,

wenn n 2 ist, A eine der Gruppen der Formeln VIII, IX, XI oder XIV bedeutet, worin B' eine p-Phenylengruppe ist und R⁴ Wasserstoff oder die Gruppe -X-OCO-CH₂-CO-R bedeutet, worin X und R die für diese Bevorzugung bereits angegebene Bedeutung haben.

Die Darstellung der erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I erfolgt sehr glatt in Analogie zu allgemein bekannten Umesterungsreaktionen, durch Einwirkung eines β -Ketocarbonsäureesters der Formel XVI



auf einem Alkanolamid der Formel XVII



worin n, A, R, R¹ und R² die oben angegebene Bedeutung haben und R¹⁰ Methyl oder Aethyl bedeutet.

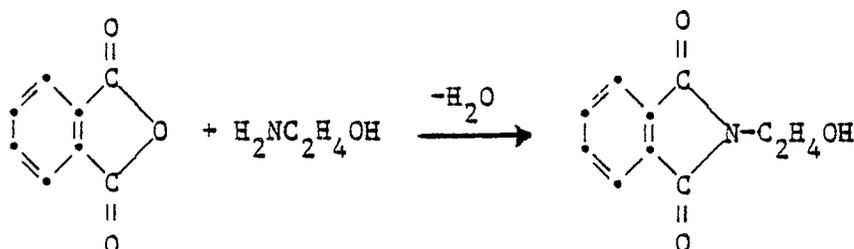
Es ist vorteilhaft, diese Umesterung unter Zuhilfenahme einer Destillationskolonne vorzunehmen; der als Reaktionsprodukt gebildete

Methyl- oder Aethylalkohol lässt sich damit am besten abtrennen. Die Temperatur für die Umesterung liegt im Bereich zwischen 50 und 200°C, vorzugsweise zwischen 120 und 160°C.

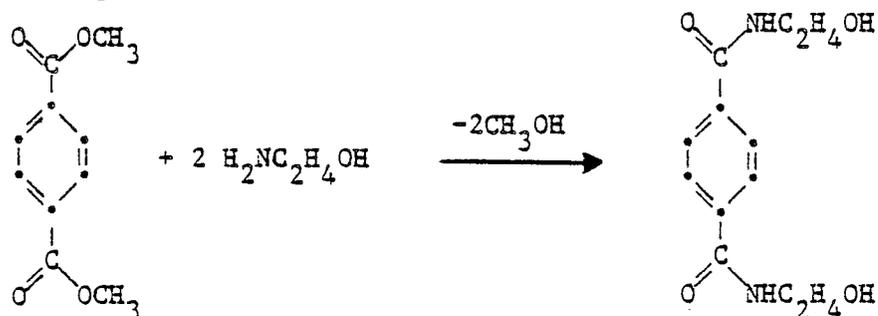
Wird totale Umesterung erstrebt, so ist es günstig, den Acetessigsäuremethylester in etwa der doppelten stöchiometrischen Menge einzusetzen. Unter stöchiometrischen Bedingungen wird nur eine partiell-statistische Umsetzung erreicht. Diese Produkte sind aber auch wertvolle Stabilisatoren.

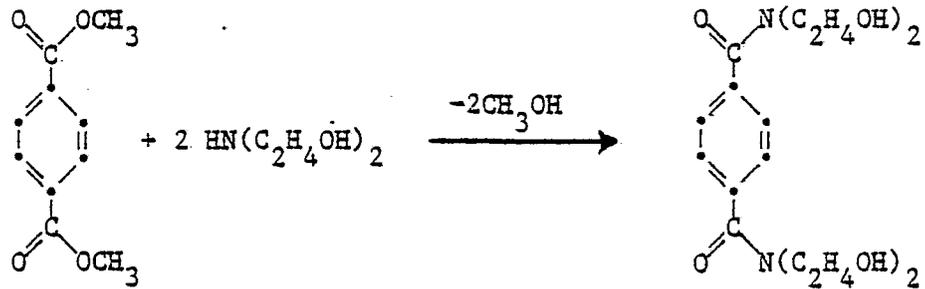
Die Alkanolamide, die als Ausgangsprodukte für die Herstellung der erfindungsgemässen Stabilisatoren dienen, sind an sich bekannt. Sollten einzelne von ihnen noch neu sein, so können sie in Analogie zu bekannten Reaktionen hergestellt werden, wie beispielsweise:

a) aus einem Carbonsäureanhydrid und einem Alkanolamin, z.B. nach der Gleichung

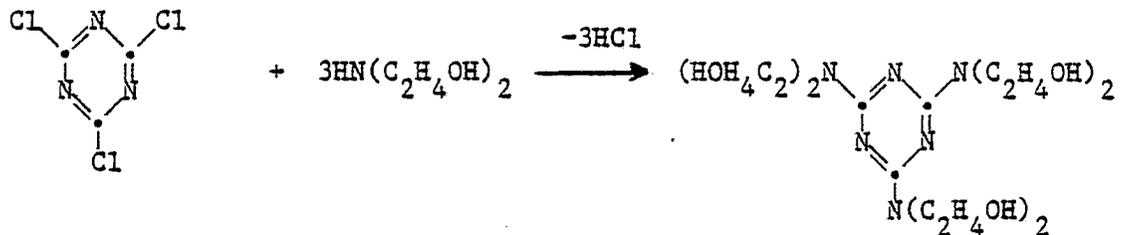
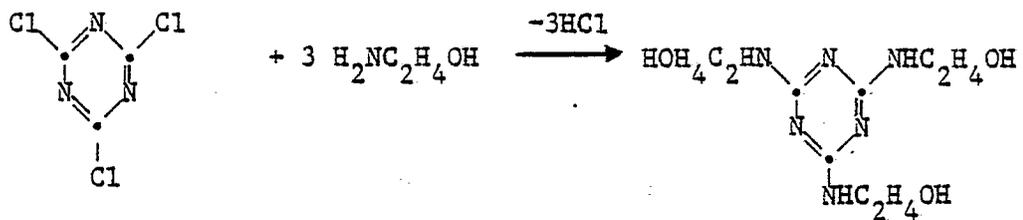


b) aus einem Carbonsäureester und Mono- oder Dialkanolamin, z.B. nach den Gleichungen

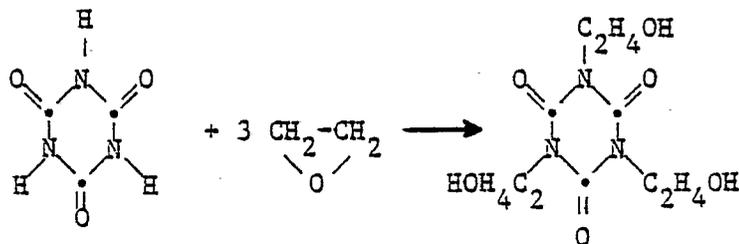




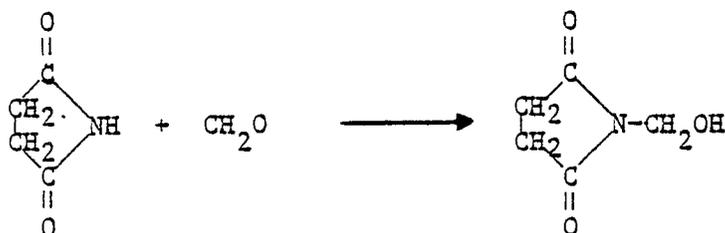
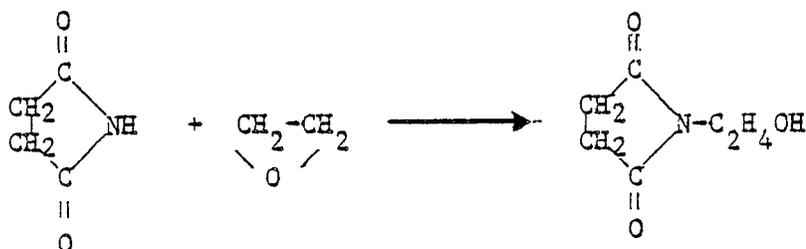
c) aus Cyanurchlorid und einem Mono- oder Dialkanolamin, z.B. nach den Gleichungen



d) aus Cyanursäure und Aethylenoxyd, nach der Gleichung



e) Aus einem Imid und Aethylenoxyd oder Formaldehyd, z.B. nach den Gleichungen



Bei den β -Ketocarbonsäureestern der Formel XVI handelt es sich um bekannte Verbindungen.

Die erfindungsgemässen Alkanolamid- β -ketocarbonsäureester eignen sich sehr gut zum Schutz gegen den Abbau durch Wärmeeinwirkung von chlorhaltigen Thermoplasten. Sie können einzeln oder untereinander vermischt den zu stabilisierenden Thermoplasten vor der Verarbeitung in üblichen Einrichtungen einverleibt werden, und zwar in jeweiligen Mengen von 0,05-5,0, bevorzugt 0,1-1,5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung sind demnach stabilisierte Zusammensetzungen enthaltend ein chlorhaltiges thermoplastisches Polymer und als Stabilisator eine Verbindung oder ein Gemisch von Verbindungen der Formel I, bevorzugt zusammen mit anderen Stabilisatoren.

Als chlorhaltige Thermoplaste seien genannt: Polyvinylidenchlorid und bevorzugt Polymere aus oder auf der Grundlage von Vinylchlorid. Bevorzugt sind Suspensions- und Massepolymere und ausgewaschene, also emulgatorarme Emulsionspolymere. Beim Polyvinylchlorid kann es sich um weichmacherhaltiges oder um Hart-PVC handeln.

Als comonomere für Thermoplaste auf der Grundlage von Vinylchlorid seien genannt: Vinylidenchlorid, Transdichloräthen, Äthylen, Propylen, Butylen, Maleinsäure, Acrylsäure, Fumarsäure oder Itaconsäure.

Vor, während oder nach der Zugabe des erfindungsgemässen Stabilisators oder Stabilisatorgemisches können je nach Verwendungszweck der Formmasse weitere Zusätze einverleibt werden.

Als weitere Additive, mit denen zusammen die erfindungsgemäss verwendbaren Stabilisatoren eingesetzt werden können, sind beispielsweise zu nennen:

Antioxydantien, wie 2,6-Dialkylphenole, Derivate von alkylierten Hydrochinonen, hydroxylierte Thiodiphenyläther, Alkyliden-bisphenole, O-, N- und S-Benzylverbindungen, hydroxybenzylierte Malonester, Hydroxybenzyl-Aromaten, 2-Triazinverbindungen, Amide der β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, Ester der β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure, Ester der β -(5-tert.-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure, Ester der 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyllessigsäure, Acylaminophenole, Benzylphosphonate, Aminoaryl-derivate, UV-Absorber und Lichtschutzmittel, wie 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, 2,4-Bis-(2'-hydroxyphenyl)-6-alkyl-s-triazine, 2-Hydroxybenzophenone, 1,3-Bis-(2'-hydroxybenzoyl)-benzole, Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoesäuren, Acrylate, des weiteren Nickelverbindungen, sterisch gehinderte Amine, Oxalsäure-

diamide, Metalldesaktivatoren, Epoxide, Phosphite, peroxidzerstörende Verbindungen, Polyamidstabilisatoren, basische Co-Stabilisatoren, Nukleierungsmittel oder sonstige Zusätze, wie z.B. Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Füllstoffe, Russ, Asbest, Kaolin, Talk, Glasfasern, Pigmente, optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatica.

Beispiele für weitere Additive, mit denen zusammen die erfindungsgemäss verwendbaren Stabilisatoren eingesetzt werden können, finden sich in der DE-OS 2 427 853 auf Seiten 18 bis 24.

Bevorzugte Costabilisatoren sind Ca/Zn-Carboxylate und Phosphite, wie z.B. Trialkyl-, Triaryl-, Trialkaryl- oder gemischte Alkyl/Aryl-Phosphite.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der näheren Erläuterung der Erfindung. Teile sind dabei Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente.

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1: 46,5 g Adipinsäure-bis-äthanolamid (0,2 Mol) werden unter Umesterungsbedingungen bei 150°C während 3 Stunden unter Rühren mit 93 g Acetessigsäuremethylester (0,8 Mol) erhitzt. Nach dem Abdestillieren des entstandenen Methanols wird unter Vakuum der überschüssige Acetessigester entfernt. Der Rückstand wird aus Aceton unter Aktivkohle-Zusatz unmkristallisiert. Man erhält 58,1 g (73% d.Th.) Adipinsäure-bis-2-äthanolamid-acetoacetat mit Smp. 98-100°C

Analyse:	C	H	N	$O = C - NHC_2H_4 - OCOCH_2COCH_3$
ber.:	54,0	7,1	7,0	$\begin{array}{c} \\ (CH_2)_4 \\ \end{array}$
gef.:	53,5	7,1	7,3	$O = C - NHC_2H_4 - OCOCH_2COCH_3$

(Stabilisator 1)

Beispiel 2: Ersetzt man in Beispiel 1 das Adipinsäure-bis-äthanolamid durch die äquivalente Menge Bernsteinsäure-bis-äthanolamid, so erhält man nach Umkristallisation 51,0 g (69% d.Th.) Bernsteinsäure-bis-2-äthanolamid-acetoacetat mit Smp. 108-110°C

Analyse:	C	H	N	$O = \underset{\begin{array}{c} \\ (CH_2)_2 \end{array}}{C} - NHC_2H_4OCOCH_2COCH_3$
ber.:	51,6	6,5	7,5	
gef.:	51,0	6,5	7,8	$O = C - NHC_2H_4OCOCH_2COCH_3$

(Stabilisator 2)

Beispiel 3: Ersetzt man in Beispiel 1 das Adipinsäure-bis-äthanolamid durch die äquivalente Menge Oxalsäure-bis-äthanolamid, so erhält man nach Umkristallisation 45,2 g (68% d. Th.) Oxalsäure-bis-2-äthanolamid-acetoacetat mit Smp. 114-116°C

Analyse:	C	H	N	$\begin{array}{c} O \\ // \\ C - NHC_2H_4OCOCH_2COCH_3 \\ // \\ C - NHC_2H_4OCOCH_2COCH_3 \\ O \end{array}$
ber.:	48,8	5,9	8,1	
gef.:	48,8	5,8	8,2	

(Stabilisator 3)

Beispiel 4: Ersetzt man in Beispiel 1 das Adipinsäure-bis-äthanolamid durch die äquivalente Menge Terephthalsäure-bis-äthanolamid, so erhält man 69,6 g (83% d. Th.) Terephthalsäure-bis-2-äthanolamid-acetoacetat mit Smp. 145°C.

Analyse:	C	H	N	$O = C - NHC_2H_4OCOCH_2COCH_3$
ber.:	57,14	5,71	6,66	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$
gef.:	59,2	6,6	6,4	$O = C - NHC_2H_4OCOCH_2COCH_3$

(Stabilisator 4)

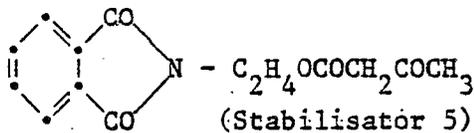
Die Bis-äthanolamide, die in den oben beschriebenen Beispielen als Ausgangsprodukte dienen können nach bekannten Methoden aus den entsprechenden Carbonsäurediäthylestern durch Umsetzung mit Aethanolamin

hergestellt werden, wie beispielsweise hier für das Bernsteinsäure-bis-äthanolamid beschrieben ist:

62,2 g Bernsteinsäurediäthylester (0,357 Mol) werden unter Rühren während 3 Stunden bei 130-140°C mit 48 g Aethanolamin (0,785 Mol) erhitzt. Nachdem das entstandene Methanol abdestilliert wurde, wird der bei 110°C erstarrende Rückstand in Aceton digeriert, filtriert und abgesaugt. Das Rohprodukt wird aus absolutem Aethanol umkristallisiert. Man erhält 69 g (95% d.Th.) eines farblosen Pulvers mit Smp. 155-157°C.

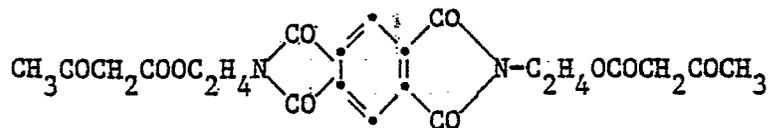
Analyse:	C	H	N
ber.:	47,0	7,9	13,7
gef.:	46,7	7,7	13,7

Beispiel 5: 148,1 g Phthalsäureanhydrid (1 Mol) werden unter Rühren in 67,2 g (1,1 Mol) Aethanolamin gegeben (exotherm, Innentemperatur IT ~100°C). Es wird 2 Stunden bei 140°C Badtemperatur (IT ~120°C) gerührt und dann in 30 Minuten unter Vakuum Wasser und überschüssiges Aethanolamin abgezogen. Es werden nun 500 g Acetessigsäuremethylester (4,2 Mol) zugegeben und unter schwachem Vakuum (120-150 Torr) während 2 Stunden bei 120°C Badtemperatur das entstehende Methanol abdestilliert. Danach wird der überschüssige Acetessigester unter Vakuum bei 120°C Badtemperatur innert 2 Stunden abgezogen. Der Rückstand wird in wenig kaltem Methanol umkristallisiert, dann abfiltriert und getrocknet. Man erhält 209 g (76% d.Th.) eines schwachgelben Pulvers von 1-(Acetoacetyloxy-2-äthyl)phthalimid mit Smp. 83-87°C.



Beispiel 6: In eine Lösung von 122 g Aethanolamin (2 Mol) in 300 ml Dimethylformamid werden in kleine Portionen unter Rühren 218 g Pyromellitsäuredianhydrid (1 Mol) eingetragen (exotherm; Schwarzfärbung). Anschliessend wird am Rückfluss erhitzt (142°C), ca. 80 ml Dimethyl-

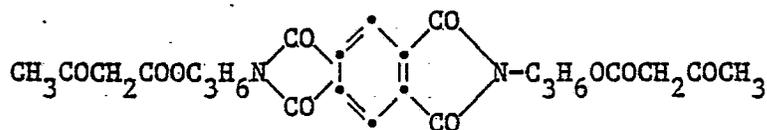
formamid/Wasser-Gemisch abdestilliert, bis zur konstanten Siedetemperatur des Dimethylformamids (153°C). Nach dem Abkühlen wird der kristalline Niederschlag abfiltriert und mit 300 ml Acetessigsäuremethylester am Umesterungskühler so lange unter Rückfluss gekocht, bis das entstandene Methanol abdestilliert ist. Ueberschüssiger Acetessigester wird abgezogen. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton liefert 384 g (80% d.Th.) reines Bis-N-(acetoacetyloxy-2-äthyl)-Pyromellitsäurediimid mit Smp. 161-163°C



(Stabilisator 6).

Analyse:	C	H	N
ber.:	55,93	4,27	5,93
gef.:	56,02	4,33	6,0

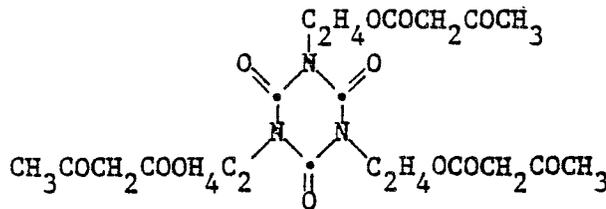
Beispiel 7: Ersetzt man in Beispiel 6 das Aethanolamin durch die äquivalente Menge 3-Amino-1-propanol, so erhält man als Endprodukt 429,0 g (86% d.Th.) reines Bis-N-(acetoacetyloxy-3-propyl)-Pyromellitsäurediimid mit Smp. 115-117°C



(Stabilisator 7).

Analyse:	C	H	N
ber.:	57,54	4,79	5,59
gef.:	57,73	4,81	5,63

Beispiel 8: Ersetzt man im Beispiel 1 das Adipinsäure-bis-äthanolamid durch die äquivalente Menge Tris-hydroxyäthyl-isocyanurat, so erhält man nach abziehen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum 60,0 g (86% d.Th.) Isocyanursäure-tris-N-2-äthylacetoacetat als viskose Substanz mit einem Brechungsindex n_D^{20} 1,4991.

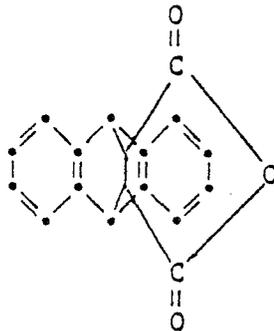


(Stabilisator 8).

Analog ist auch 1,1-Methylen-bis[3-(hydroxyäthyl)5,5-dimethylhydantoin] umsetzbar.

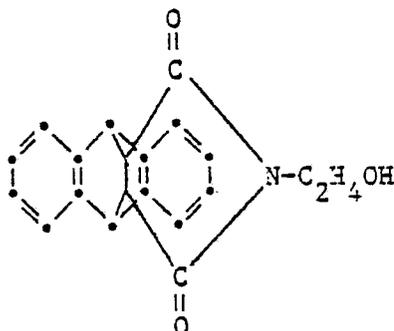
Beispiel 9:

a) In eine Lösung von 98 g Maleinsäureanhydrid (1 Mol) in 200 ml Xylol werden portionenweise 178 g Anthracen (1 Mol) unter Rühren zugegeben. Dann wird ca. 2 Stunden am Rückfluss gekocht und nach dem Abkühlen der Rückstand abgesaugt. Man erhält 257 g Anhydrid der Formel



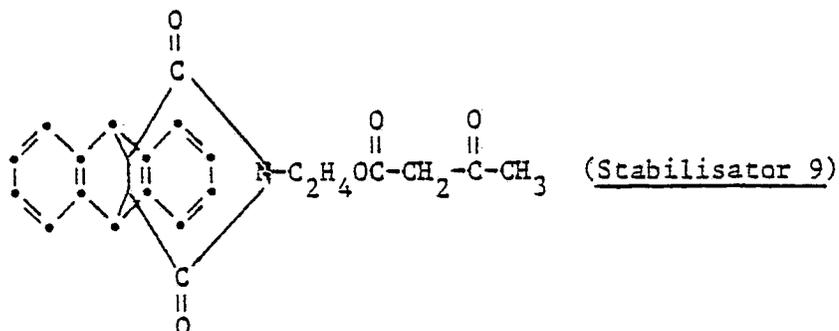
in Form eines weissen Pulvers mit Smp. 263-267°C.

b) In eine Lösung von 41,1 g des wie unter a) beschrieben erhaltenen Anhydrids (0,15 Mol) in 100 ml Chloroform wird unter Rühren eine Lösung von 9,2 g Aethanolamin (0,15 Mol) in 20 ml Chloroform zugetropft. Es entsteht bei exothermer Reaktion ein Niederschlag. Man gibt überschüssiges Toluol zu und kocht 5 Stunden am Umesterungskühler bis das entstandene Wasser abgezogen ist. Der Rückstand wird abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und getrocknet. Man erhält 46,4 g Aethanolimid der Formel



in Form eines farblosen Pulvers mit Smp. 216-218°C.

c) 31,7 g des wie unter b) beschrieben erhaltenen Aethanolimids (0,1 Mol), 23,2 g Acetessigsäuremethylester (0,2 Mol) und 0,5 ml Tetrabutyl-titanat werden zusammen unter Rühren auf 160°C während 15 Stunden am Umesterungskühler erhitzt, wobei das gebildete Methanol abgezogen wird. Der dunkle Rückstand wird in Aceton gelöst, mit Aktivkohle behandelt und abfiltriert. Die Lösung wird eingeeengt bis ein gelber klebriger Rückstand zurückbleibt. Dieser wird in Diisopropyläther digeriert, abgesaugt und getrocknet. Man erhält 30 g (75% d.Th.) des Aethanolimid-acetoacetats der Formel



in Form von farblosen Kristallen mit Smp. 128-130°C.

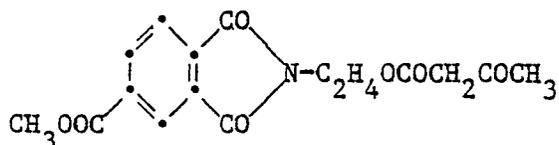
Beispiel 10:

a) 38,4 g (0,2 Mol) Trimellithsäureanhydrid werden in 200 ml Toluol vorgelegt. Unter Rühren tropft man 12,3 g (0,2 Mol) Aethanolamin zu, wobei unter Eiskühlung die Temperatur auf maximal 45°C gehalten wird. Nach beendeter Zugabe wird unter Rückfluss erhitzt und das Reaktionswasser azeotrop ausgekreist. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile wird in wenig Aethanol aufgenommen und gekühlt. Der Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet, wobei 53 g (82% d.Th.) einer farblosen Substanz mit Smp. 197-198°C erhalten wird. Es handelt sich um 1-(2-Hydroxyäthyl)-4-hydroxycarbonylphthalimid.

b) 35,3 g (0,15 Mol) 1-(2-Hydroxyäthyl)-4-hydroxycarbonylphthalimid aus a) werden in 250 ml Methanol suspendiert. Man leitet dann unter Erhitzen am Rückfluss HCl-Gas bis zur Sättigung ein. Die klare Lösung wird etwas eingeengt und gekühlt, wobei ein Produkt ausfällt, das nach dem Trocknen 35,2 g = 94% d.Th. einen Smp. von 81-82°C zeigt. Es handelt sich um 1-(2-Hydroxyäthyl)-4-methoxycarbonylphthalimid.

Durch Umesterung mit Stearylalkohol ist das entsprechende Stearylprodukt in quantitativer Ausbeute erhältlich. Durch Umesterung mit Aethylacetoacetat ist der entsprechende Acetessigester zugänglich.

c) 24,9 g (0,1 Mol) 1-(2-Hydroxyäthyl)-4-methoxycarbonylphthalimid aus b) werden in 100 ml Methylacetoacetat gelöst. Nach zweistündigem Erhitzen auf 145°C ist die Umesterung beendet. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum erhält man 30 g (90% d.Th.) eines nahezu farblosen hochviskosen Oeles. Es handelt sich um 1-(Acetoacetyloxy-2-äthyl)-methoxycarbonylphthalimid



(Stabilisator 10).

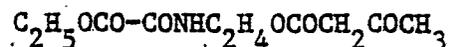
Durch Umesterung mit Stearylalkohol ist daraus ein langkettig modifiziertes wachsartiges Acetoacetat erhältlich.

Beispiel 11:

a) 1620 g (12 Mol) Diäthyloxalat werden langsam in 300 ml Aethanol mit 183 g (3 Mol) Aethanolamin versetzt, bei einer maximalen Temperatur von 0°C. Dann werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird im Hochvakuum (Sdp. 160°C/0,001 Torr) destilliert und man erhält 266 g (55% d.Th.) Oxalsäure-äthylester-(2-äthanolamid) als viskoses Öl.

Durch Umesterung mit Stearylalkohol ist das entsprechende wachsartige Stearylderivat zugänglich, aus welchem durch Umesterung mit Aethylacetoacetat die entsprechende Acetessigesterverbindung erhältlich ist.

b) 80,6 g (0,5 Mol) Oxalsäure-äthylester-(2-äthanolamid) aus a) werden bei 160°C in 200 ml Aethylacetoacetat umgeestert. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile verbleibt ein hochviskoses Öl, das alsbald erhärtet. Nach Digerieren in Diäthyläther erhält man 85 g (70% d.Th.) Oxalsäure-äthylester-(2-äthanolamidacetoacetat) als hellgelbes Pulver mit Smp. 39-40°C



(Stabilisator 11).

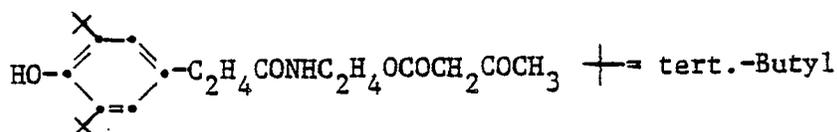
Durch Umesterung mit Stearylalkohol lässt sich ein langkettig modifiziertes wachsartiges Produkt erhalten.

Beispiel 12:

a) 146,2 g (0,5 Mol) β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy)-propionsäure-methylester werden mit 30,5 g (0,5 Mol) Aethanolamin bei 160°C

umgesetzt. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile erhält man in quantitativer Ausbeute ein Öl, das alsbald perlmutterartig erstarrt. Nach dem Umkristallisieren aus Toluol erhält man 148 g (92% d.Th.) β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy)-propionsäure-(2-äthanolamid) mit Smp. 122-123°C.

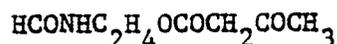
b) 32,0 g (0,1 Mol) β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy)-propionsäure-(2-äthanolamid) aus a) werden in 150 ml Methylacetoacetat bei 145°C umgeestert. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile verbleiben 40 g (98% d.Th.) β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy)-propionsäure-(2-äthanolamidacetoacetat) als hochviskoses, nahezu farbloses Öl



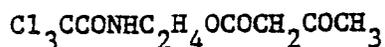
(Stabilisator 12).

In Analogie zu den in den Beispielen 1-12 beschriebenen Verfahren können aus entsprechenden bekannten Ausgangsstoffen folgende weitere erfindungsgemässe Stabilisatoren erhalten werden:

Amisensäure-(2-äthanolamidacetoacetat)



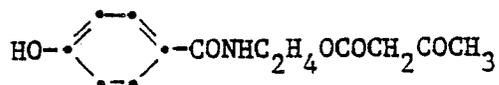
Trichloressigsäure-(2-äthanolamidacetoacetat)



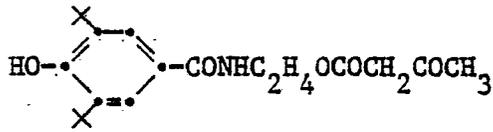
p-Aminobenzoesäure-(2-äthanolamidacetoacetat)



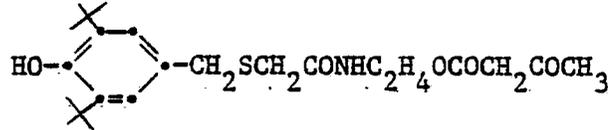
p-Hydroxybenzoesäure-(2-äthanolamidacetoacetat)



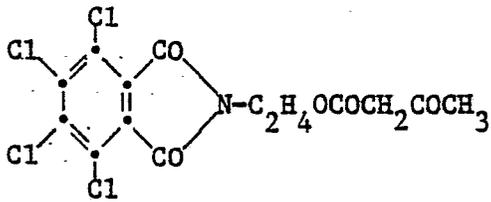
3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzoesäure-(2-äthanolamidacetoacetat)



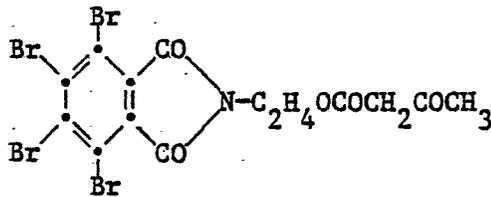
3-Thia-4-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxy)-buttersäure-(2-äthanolamidacetoacetat)



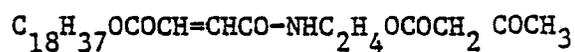
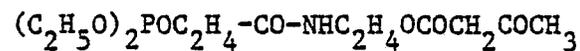
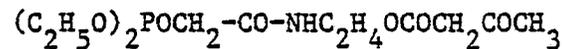
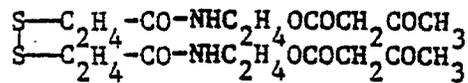
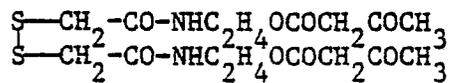
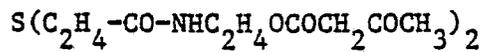
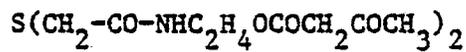
1-(Acetoxyacetyloxy-2-äthyl)-3,4,5,6-tetrachlor-phthalimid



1-(Acetoacetyloxy-2-äthyl)-3,4,5,6-tetrabrom-phthalimid



sowie Verbindungen der Formeln:



Applikationsbeispiele

Eine Trockenmischung bestehend aus 100 Teilen S-PVC (K-Wert 58), 2 Teilen epoxidiertem Sojabohnenöl, 0,5 Teilen Tris-nonyl-phenyl-phosphit, 0,6 Teilen Ca-Stearat, 0,4 Teilen Zn-Stearat und der in der nachstehenden Tabelle angegebenen Menge an erfindungsgemässen Stabilisator wird auf einem Mischwalzwerk 5 Minuten bei 180°C gewalzt. Vom gebildeten Walzfell werden Testfolienstücke von 0,3 mm Dicke entnommen.

Die Folienproben werden in einem Ofen bei 180°C thermisch belastet und im zeitlichen Abstand von 15 Minuten an einer Probe der Yellowness-Index (YI) nach ASTM D 1925-70 bestimmt.

Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst.

Test Nr.	Stabilisator	Teile	Walzfolie	Yellowness-Index nach	
				15 Min.	30 Min.
1	—	—	45,2	75,7	92,2
2	Stabilisator 5	0,8	11,2	20,1	51,7
3	Stabilisator 7	0,8	9,0	17,3	49,0
4	Stabilisator 8	0,8	7,2	10,8	18,9

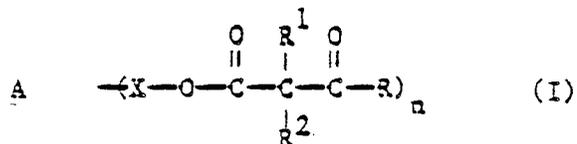
Dieser Versuch wurde in gleicher Weise wiederholt mit der Ausnahme, dass 4 Teile epoxidiertes Sojabohnenöl, 0,4 Teile Ca-Stearat, 0,2 Zn-Stearat und anstatt Tris-nonyl-phenyl-phosphit die in der nachstehenden Tabelle angegebene Menge Phosphit A (Gemisch aus $C_6H_5O-P(OC_{14}H_{29})_2$ und $C_{14}H_{29}O-P(OC_6H_5)_2$) eingesetzt wurden.

Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengefasst:

Test Nr.	Stabilisator	Teile	Walzfolie	Yellowness-Index nach	
				15 Min.	30 Min.
5	Stabilisator 5	0,6	6,7	12,6	33,0
	Phosphit A	0,3			
6	Stabilisator 5	0,6	6,0	13,0	21,5
	Phosphit A	0,6			

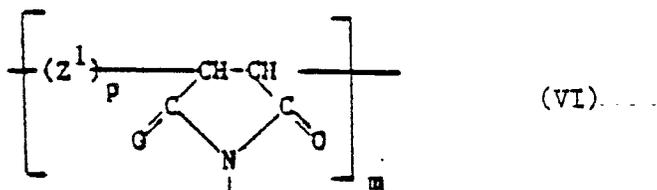
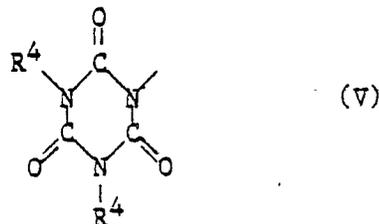
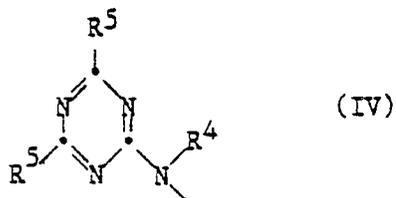
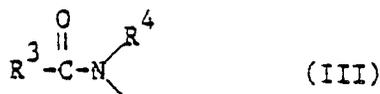
Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel I



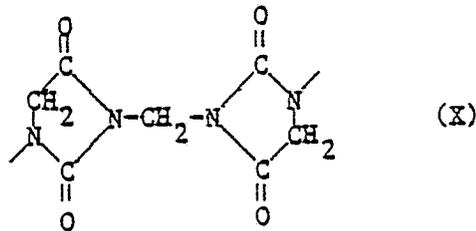
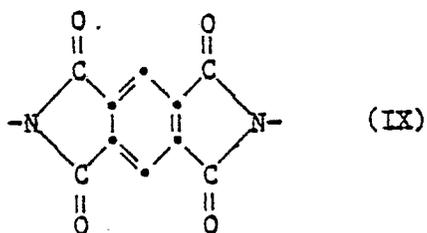
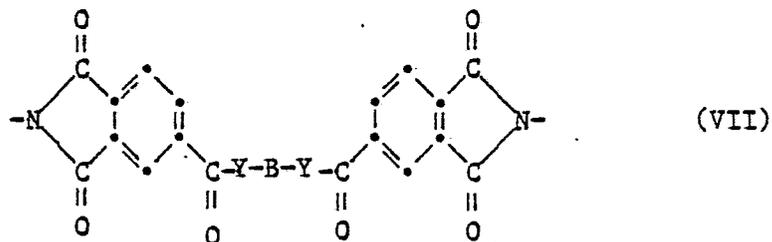
worin n die Zahlen 1 bis 3, R C₁-C₂₄ Alkyl oder Phenyl, R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff oder R und X gegebenenfalls durch -O- unterbrochenes C₁-C₆ Alkylen bedeuten und,

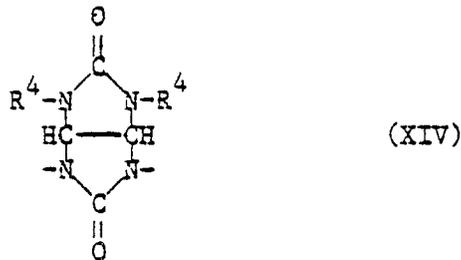
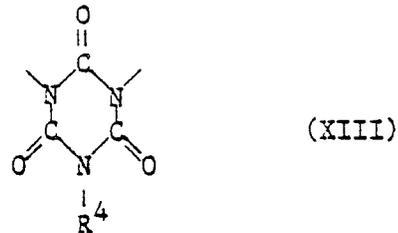
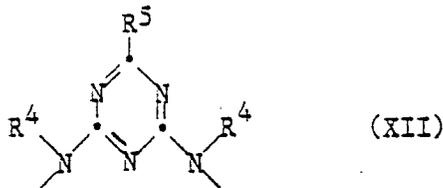
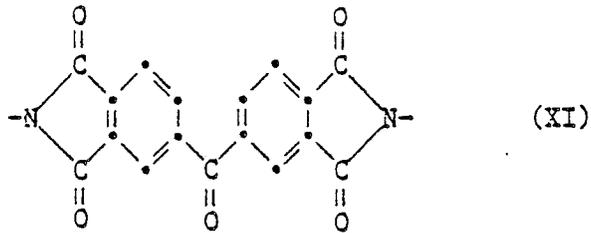
wenn n 1 ist, A eine der Gruppen der Formeln



bedeutet, worin p Null oder 1 und m die Zahlen 1 bis 250 bedeuten, Z¹ gegebenenfalls mit C₁-C₂₄ Alkyl oder Alkoxy, C₂-C₂₄ Alkenyl, Phenyl, C₂-C₂₄ Carbalkoxy, Carbophenoxy, C₂-C₂₄ Alkanoyloxy, Benzoyloxy, Halogen oder Cyano substituiertes Aethylen, R³ H, gegebenenfalls durch Halogenatome substituiertes C₁-C₂₄ Alkyl, gegebenenfalls durch -OH- -NH₂ oder C₁-C₄ Alkyl substituiertes C₆-C₁₄ Aryl oder C₇-C₁₆ Aralkyl,

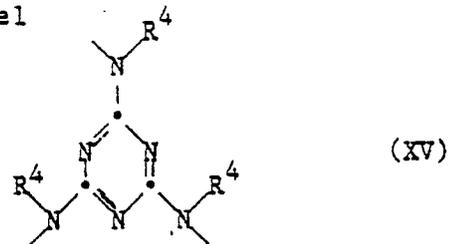
R^4 Wasserstoff, C_1-C_{24} Alkyl, eine Gruppe $-X-OH$ oder $-X-OCO-CH_2-CO-R$ und R^5 Wasserstoff, $-OH$, $-OR^3$, $-SR^3$, $-R^3$, $-NHR^3$ oder $-X-OH$ sind, Q eine Gruppe $-Z-CO-$ ist, wobei die Carbonylgruppe an den Stickstoff der Formel II gebunden ist und Z Aethylen ist, das gegebenenfalls an ein 1,3-Homo- oder (Oxa-, Aza-) Heterodien addiert ist, welches seinerseits, gegebenenfalls partiell, Bestandteil eines Homo- oder (Oxa-, Thia-, Aza-) Heterocyclus mit 5 bis 40 Ringgliedern und 1 bis 10 Ringen sein kann oder ferner Z Vinylen, gegebenenfalls durch eine Gruppe $-CON(R^6)R^7$, $-COOR^8$, $-COSR^8$ oder ggf. durch 4 Halogenatome substituiertes *o*-Phenylen oder die Gruppe $-CH_2-S-CH_2-$ bedeutet, R^6 und R^7 gleich oder verschieden Wasserstoff oder C_1-C_{12} Alkyl sind und R^8 C_1-C_{12} Alkyl oder eine Gruppe $-CH_2-COOR^9$, worin R^9 C_1-C_{12} Alkyl ist, bedeutet oder Q eine ringschliessende Gruppe, die zu einem 5-10 gliedrigen Heterocyclus mit mindestens 2 Heteroatomen führt, und wenn $n = 2$ ist, A eine der Gruppen der Formeln





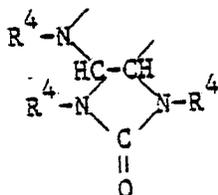
bedeutet, worin Y -O- oder -NH- sein kann, B C₁-C₆ Alkylen, p-Phenylen oder eine der Gruppen $\{(\text{CH}_2)_q\text{O}\}_r$ oder $\{(\text{CH}_2)_q\text{S}\}_r$ ist, worin q die Zahlen 1 bis 4 und r die Zahlen 1 bis 3 bedeuten, und B¹ eine direkte Bindung, B, C₁₀-C₁₄ Arylen oder C₅-C₈ Cycloalkylen bedeutet, und ferner,

wenn n 3 ist, A eine Gruppe der Formel



ist, worin R⁴ die oben angegebene Bedeutung hat.

2. Verbindungen gemäss Anspruch 1, der Formel I, worin A eine Gruppe der Formel II ist und Q eine der Gruppen $-C(R^1)(R^2)-CO-N(R^4)-$, $-CO-C(R^1)(R^2)-CO-N(R^4)-$, $-CR^1=CR^2-CO-N(R^4)-$ oder



bedeutet, wobei der Stickstoff jeweils an die Carbonylgruppe der Formel II gebunden ist, und R^4 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

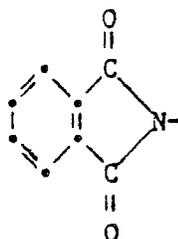
3. Verbindungen gemäss Anspruch 1 der Formel I, worin n die Zahlen 1 oder 2, R Methyl oder Phenyl, R^1 und R^2 Wasserstoff, und X C_2-C_3 Alkylen oder eine Gruppe $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$ bedeuten und,

wenn n 1 ist, A eine der Gruppen der Formeln II, III, IV oder V bedeutet, worin R^3 C_1-C_{24} Alkyl, R^4 eine Gruppe $-X-OCO-CH_2-CO-R$, worin X und R die in diesem Anspruch bereits angegebene Bedeutung haben, und R^5 C_1-C_4 Alkoxy sind, und,

wenn n 2 ist, A eine der Gruppen der Formeln VIII, IX, XI oder XIV bedeutet, worin B^1 eine p-Phenylengruppe ist und R^4 Wasserstoff oder die Gruppe $-X-OCO-CH_2-CO-R$ bedeutet, worin X und R die in diesem Anspruch bereits angegebene Bedeutung haben.

4. Verbindungen gemäss Anspruch 1 der Formel I, worin R Methyl und X C_2-C_3 Alkylen sind, n die Zahlen 1 oder 2 bedeutet und,

wenn n 1 ist, A eine Gruppe der Formel



bedeutet und,

wenn n 2 ist, A eine der Gruppen der Formeln VIII, IX, XI oder XIV bedeutet, worin B' eine p-Phenylengruppe ist und R⁴ Wasserstoff oder die Gruppe -X-OCO-CH₂-CO-R bedeutet, worin X und R die für diese Bevorzugung bereits angegebene Bedeutung haben.

5. Stabilisierte Zusammensetzung enthaltend ein chlorhaltiges thermoplastisches Polymere und als Stabilisator eine Verbindung oder ein Gemisch von Verbindungen gemäss Anspruch 1 in einer Menge von 0,05 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zusammensetzung.
6. Stabilisierte Zusammensetzung gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich noch andere Stabilisatoren enthält.
7. Stabilisierte Zusammensetzung gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass eines der zusätzlichen Stabilisatoren Ca/Zn-Carboxylat ist.
8. Stabilisierte Zusammensetzung gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass eines der zusätzlichen Stabilisatoren ein Phosphit ist.
9. Stabilisierte Zusammensetzung gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der chlorhaltige Thermoplast ein Polymer aus oder auf der Grundlage von Vinylchlorid ist.
10. Verwendung einer Verbindung gemäss Anspruch 1 zum Stabilisieren von chlorhaltigen thermoplastischen Polymeren.