

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **78100271.2**

51 Int. Cl.²: **C07F9/48, C08K5/53,**
C10M1/46

22 Anmeldetag: **29.06.78**

30 Priorität: **07.07.77 CH 8431/77**

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

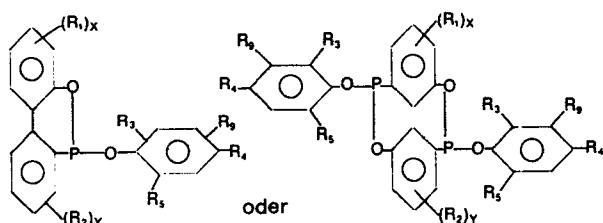
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: **24.01.79**
Patentblatt 79/2

72 Erfinder: **Rasberger, Michael, Dr.,**
Waltersgrabenweg 6, CH-4125 Riehen (CH)

84 Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB NL SE**

54 **Aromatische cyclische Phosphonigsäure-diester und mit diesen Verbindungen stabilisiertes organisches Material.**

57 Aromatische cyclische Phosphonigsäure-diester der Formeln



eignen sich als Stabilisatoren für organisches Material.

EP 0 000 352 A1

Case 3-11235/+

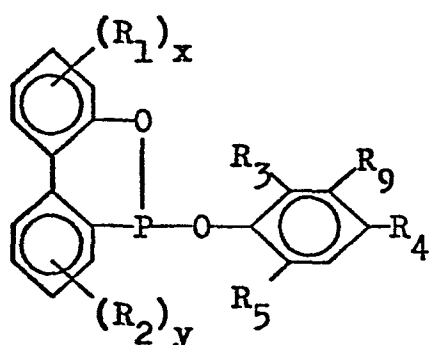
Neue Stabilisatoren

Die Erfindung betrifft neue Phosphonite, ihre Herstellung, Verwendung als Stabilisatoren für Kunststoffe und Elastomere, sowie die damit stabilisierten Polymeren.

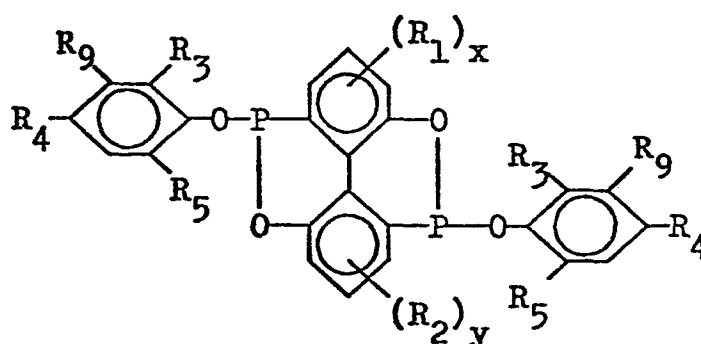
Phosphonite sind als Stabilisatoren bekannt, insbesondere das 6-Phenoxy-dibenz[c,e]-[1,2]-oxaphosphorin und das 6-(2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)-dibenz-[c,e]-[1,2]-oxaphosphorin (Beispiele 9 und 10 der DT-OS 2.034.887). Diese Phosphonite genügen jedoch nicht in jeder Hinsicht den hohen Anforderungen, denen ein Stabilisator genügen soll, insbesondere hinsichtlich Lagerstabilität, Wasseraufnahme, Hydrolyseempfindlichkeit, Verarbeitungsstabilisierung, Farbverbesserung, Flüchtigkeit, Verträglichkeit und Lichtschutzverbesserung.

Aufgabe der Erfindung war es, Stabilisatoren zu schaffen, die diese Nachteile nicht oder nur in schwächerem Mass aufweisen.

Demgemäss betrifft die Erfindung Phosphonite der Formeln I und II



(I)



(II) ,

worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander ein gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest oder Halogen sind,

x und y unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3 sind,

R_3 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest sind, und

R_4 Wasserstoff, ein gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest, $-\text{CO}-\text{X}-\text{R}_6$, $-\text{PO}-(\text{OR}_8)_2$ oder $-\text{OR}_8$ ist, worin

X $-\text{O}-$ oder $-\text{NR}_7-$ ist,

R_6 und R_7 unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest sind, und

- R_8 ein gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest ist,
wobei nicht alle drei Reste R_3 , R_4 und R_5 zugleich Wasserstoff sind, und
wobei im Fall von R_3 und R_5 gleich tert.-Butyl R_4 nicht Methyl ist, und
 R_9 Wasserstoff, und falls R_3 Wasserstoff ist, auch Methyl bedeutet.

R_1 und R_2 sind als gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest insbesondere ein solcher mit 1-8 C-Atomen, wie geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-8 C-Atomen, z.B. Methyl, i-Propyl oder tert.-Butyl, und als Halogen insbesondere Chlor.

R_3 und R_5 sind als gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest insbesondere ein solcher mit 1-25 C-Atomen, wie C_1 - C_{12} , vor allem C_1 - C_8 Alkyl, z.B. Methyl, Aethyl, i-Propyl, tert.-Butyl, tert.-Pentyl oder tert.-Octyl, C_3 - C_4 Alkenyl, z.B. Allyl oder Methallyl, C_3 - C_4 Alkinyl, z.B. Propargyl, C_5 - C_{12} Cycloalkyl, z.B. Cyclohexyl, (C_1 - C_8 Alkyl)- C_5 - C_8 Cycloalkyl, z.B. α -Methylcyclohexyl, C_7 - C_{14} Aralkyl, z.B. Benzyl, α -Methylbenzyl oder α,α -Dimethylbenzyl, C_6 - C_{14} Aryl, z.B. Phenyl, C_7 - C_{14} Alkaryl, wie (C_1 - C_8 Alkyl)-phenyl, z.B. Tyl. R_3 und R_5 kann auch substituiertes Alkyl sein, insbesondere mit insgesamt 1-25 C-Atomen, wie $-(C_1-C_8)$ -Alkyl-CO-X- R_6 , worin X und R_6 obige und im folgenden als bevorzugt angegebene Bedeutung haben, wie 1,1-Dimethyl-4-äthoxycarbonyl-butyl, oder Di-(C_1 - C_8 Alkyl)-phosphonomethyl, z.B. Diäthylphosphonomethyl, oder C_1 - C_{36} Aminoalkyl, insbesondere Aminomethyl, wie (C_1 - C_{18} Alkyl)-aminomethyl oder Di-(C_1 - C_{18} Alkyl)-aminomethyl, z.B. Dimethylaminomethyl oder Di-n-butylaminomethyl, oder (C_1 - C_{18} Acyloxy)-methyl oder (C_1 - C_{18} Acylthio)-methyl, wie (C_1 - C_{18} Alkanoyloxy)-methyl, oder. (C_1 - C_{18} Alkanoylthio)-

methyl, N-alkyliertes (C_1-C_{18} Carbamoyloxy)-methyl, n-alkyliertes (C_1-C_{18} Carbamoylthio)-methyl oder N-alkyliertes (C_1-C_{18} Thiocarbamoylthio)-methyl, z.B. Acetoxymethyl, Propionylthiomethyl, N,N-Di-n-butyl-carbamoyloxy-methyl, N,N-Di-n-butyl-carbamoylthio-methyl, N,N-Di-n-butyl-thiocarbamoylthio-methyl oder N,N-Di-n-octyl-thiocarbamoylthio-methyl. R_5 kann zudem auch sein: C_1-C_{18} Alkoxy-carbonyl-methyl, z.B. Methoxycarbonylmethyl oder n-Octadecyloxy-carbonylmethyl, oder 2-(C_1-C_{18} Alkoxy-carbonyl)-äthyl, wie 2-(Methoxycarbonyl)-äthyl, oder Cyanomethyl.

R_4 hat als gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest insbesondere die für R_3/R_5 allgemein und als bevorzugt angegebene Bedeutung und ist als $-CO-X-R_6$ insbesondere (C_1-C_{18} Alkoxy)-carbonyl, z.B. Methoxycarbonyl oder n-Octadecyloxy-carbonyl, (C_6-C_{14} Aryloxy)-carbonyl, wie Phenoxycarbonyl, oder (C_1-C_{18} Alkyl)-phenoxycarbonyl, z.B. 2,4-Di-tert.-butyl-phenoxycarbonyl, oder (C_5-C_7 Cycloalkoxy)-carbonyl, z.B. Cyclohexyloxy-carbonyl. R_4 ist als $-PO-(OR_8)_2$ insbesondere solches, worin R_8 C_1-C_{18} Alkyl ist, wie Diäthylphosphono, Di-n-butylphosphono oder Di-n-octylphosphono.

R_4 ist als $-OR_8$ insbesondere C_1-C_{18} Alkoxy, z.B. Methoxy.

R_7 ist insbesondere Wasserstoff oder C_1-C_{18} Alkyl, z.B. Methyl.

R_9 ist insbesondere Wasserstoff.

Bevorzugt sind Phosphonite der Formel I, worin

R_1 C_1-C_8 Alkyl ist,

x 0,1 oder 2 ist,

y 0 ist,
 R_3 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{25} Alkyl, C_3 - C_4 Alkenyl, C_3 - C_4 Alkynyl, C_5 - C_{12} Cycloalkyl, C_6 - C_{13} α -Methylcycloalkyl, C_7 - C_{14} Aralkyl, C_7 - C_{14} Alkaryl oder C_6 - C_{14} Aryl sind,
 R_4 eine der für R_3/R_5 gegebenen Bedeutungen hat oder (C_1 - C_{18} Alkoxy)-carbonyl, (C_5 - C_7 Cycloalkoxy)-carbonyl, Phenoxy-carbonyl, (C_1 - C_{12} Alkyl)-phenoxy-carbonyl, C_1 - C_{18} Alkoxy oder 2-(C_1 - C_{18} Alkoxy-carbonyl)-äthyl ist,
wobei nicht alle drei Reste R_3 , R_4 und R_5 zugleich Wasserstoff sind, und
wobei im Fall von R_3 und R_5 gleich tert.-Butyl R_4 nicht Methyl ist.

Besonders bevorzugt sind Phosphonite der Formel

I, worin

x und y 0 sind,

R_3 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{12} Alkyl, Cyclohexyl, α -Methylcyclohexyl, Benzyl, α,α -Dimethylbenzyl, Phenyl oder (C_1 - C_{18} Alkoxy)-carbonyl- C_1 - C_8 -alkyl sind, und

R_4 eine der für R_3/R_5 gegebenen Bedeutungen hat oder (C_1 - C_{18} Alkoxy)-carbonyl, oder 2-(C_1 - C_{18} Alkoxy-carbonyl)-äthyl ist;

wobei nicht alle drei Reste R_3 , R_4 und R_5 zugleich Wasserstoff sind, und

wobei im Fall von R_3 und R_5 gleich tert.-Butyl R_4 nicht Methyl ist.

Vor allem betrifft die Erfindung Phosphonite der Formel I, worin

x und y 0 sind,

R_3 und R_5 unabhängig voneinander C_1 - C_{12} Alkyl, Cyclohexyl, α -Methylcyclohexyl, Benzyl, α,α -Dimethylbenzyl oder Phenyl sind, oder eines von R_3 und R_4 Wasserstoff ist und das andere obige Bebeutung hat, und

R_4 Wasserstoff, C_1 - C_{12} Alkyl, (C_1 - C_{18} Alkoxy)-carbonyl oder 2-(C_1 - C_{18} Alkoxycarbonyl)-äthyl ist,

wobei im Fall von R_3 und R_5 gleich tert.-Butyl R_4 nicht Methyl ist.

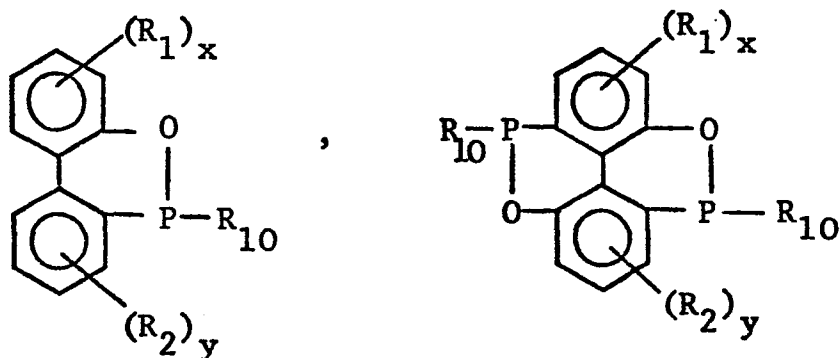
Bevorzugt sind insbesondere die folgenden Verbindungen, neben den in den Beispielen genannten Verbindungen:

1. 6-(2,6-Di-äthyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin,
2. 6-(2,4,6-Tri-methyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin,
3. 6-(2-Phenyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin,
4. 6-(2,6-Di-isopropyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin,
5. 6-(2,6-Di-phenyl-4-methoxy-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]-oxaphosphorin,
6. 6-(2,6-Di-tert.-butyl-4-n-octadecyloxycarbonyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin,
7. 6-[2,6-Di-tert.-butyl-4-diäthylphosphono-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin,
8. 6-(2-Methyl-4-di-n-butylaminomethyl-6-tert.-butyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin,

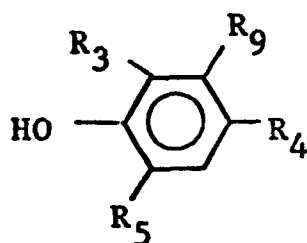
9. 6-[2,6-Di-tert.-butyl-4-(N,N-di-n-octylthiocarbamoyl-thiomethyl)-phenoxy]-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin,
10. 6-[2,6-(Di-1,1-dimethyl-4-äthoxycarbonyl-butyl)-4-methyl-phenoxy]-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin,
11. 6-(2-Methyl-4-n-octadecyloxycarbonylmethyl-6-tert.-butyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin,
12. 6-(2,6-Di-i-propyl-4-(2-methoxycarbonyl-äthyl)-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin,
13. 6-[2-Methyl-4-(2,4-di-tert.-butyl-phenoxy)-6-tert.-butyl-phenoxy]-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin,
14. 6-(2-Cyclohexyl-4-tert.-octyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin,
15. 6-(2-Methyl-4-diäthylphosphonomethyl-6- α,α -dimethylbenzyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin,
16. 6-(2,4-Di-i-propyl-6-phenyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]-oxaphosphorin,
17. 2-tert.-Butyl-6-(2,4-di-tert.-butyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin,
18. 2,4-Di-tert.-butyl-6-(2,4-di-tert.-butyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin,
19. 2,4-Di-tert.-butyl-6-(2,6-di-i-propyl-4-tert.-octyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin,
20. 4-tert.-Butyl-6-(2,4-di-tert.-butyl-6-phenyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin,
21. 2,4-Di-tert.-butyl-6-[2-methyl-4-(2-n-octadecyloxycarbonyläthyl)-6-tert.-butylphenoxy]-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin,
22. 2,4-Di-tert.-butyl-6-(2,6-di-tert.-butyl-4-methyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin,

23. 2,4-Di-tert.-butyl-6-(2,6-di-tert.-butyl-phenoxy)-di-benz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin,
24. 6-(2,6-Di-tert.-butyl-4-diäthylphosphonomethyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin,
25. 6-(2,6-Di-tert.-butyl-4-tert.-octyl-phenoxy)-dibenz-[c,e,]-[1,2]oxaphosphorin,
26. 6-(2-tert.-Butyl-4-methyl-6- α -methylcyclohexyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin,
27. 6-[2,6-Di-(α,α -dimethylbenzyl)-4-n-octadecyloxycarbonyl-methyl-phenoxy]-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin,
28. 6-(2-tert.-Butyl-4-methyl-6-tert.-pentyl-phenoxy)-di-benz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin,
29. 6-(2-tert.-Butyl-4,6-di-tert.-octyl-phenoxy)-dibenz-[c,e]-[1,2]oxaphosphorin,
30. 6-[2,6-Di-tert.-butyl-4-(2,4-di-tert.-butyl-phenoxy-carbonyl)-phenoxy]-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin,
31. 6-[2,6-Di-tert.-pentyl-4-(2-äthoxycarbonyl-äthyl)-phenoxy]-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin,
32. 6-[2-tert.-Butyl-4-methyl-6-(1,1-dimethyl-4-äthoxy-carbonyl-butyl)-phenoxy]-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin,
33. 6-(2,6-Di-tert.-butyl-4-cyanomethyl-phenoxy)-dibenz-[c,e]-[1,2]oxaphosphorin.
34. 6-(2-tert.-Butyl-5-methyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin.
35. 6-(2,4-Di-tert.butyl-5-methyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin.

Die Phosphonite der Formeln I und II können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden, insbesondere durch Veresterungs- bzw. Umesterungsreaktionen, z.B. dadurch, dass man ein Phosphonit der Formeln



worin R_{10} eine reaktionsfähige Gruppe ist und R_1 , R_2 , x und y die oben angegebene Bedeutung haben, mit einem Phenol der Formel



worin R_3 , R_4 , R_5 und R_9 die oben angegebene Bedeutung haben umsetzt.

Eine reaktionsfähige Gruppe R_{10} ist beispielsweise Halogen, insbesondere Chlor; Alkoxy oder gegebenenfalls substituiertes Phenoxy.

Die Umsetzung kann in an sich bekannter Weise geschehen, z.B. durch Erhitzen, bevorzugt auf über etwa 80°C, insbesondere über 150°C, wie 150-240°, z.B. 220°, wobei H R₁₀ abgespalten wird, wobei R₁₀ die oben angegebene Bedeutung hat; oder aber in Gegenwart von Basen, wie Aminen, z.B. Triäthylamin, Pyridin, N,N-Dimethylanilin oder Natriumcarbonat, bevorzugt in einem inerten Lösungsmittel, wie aprotische Lösungsmittel, z.B. Ligroin, Toluol, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, Sulfolan, Methyläthylketon, Acetonitril oder Essigester, wobei aber auch Aminbasen im Ueberschuss verwendet werden können und dabei als Lösungsmittel dienen (vgl. auch DT-OS 2.034.887).

Die Ausgangsstoffe sind bekannt oder können, sofern sie neu sind, in Analogie zu bekannten hergestellt werden. P-Cl Phosphonite sind z.B. aus der DT-OS 2.034.887 bekannt, während die Ausgangsphenole seit langem bekannte Verbindungen und vielfach handelsüblich sind.

Die Verbindungen der Formel I/II können gemäss der vorliegenden Erfindung als Stabilisatoren für Kunststoffe und Elastomere gegen deren Schädigung durch Einwirkung von Sauerstoff, Licht und Wärme verwendet werden. Beispiele für solche Kunststoffe sind die in der DT-OS 2.456.864 auf den Seiten 12-14 aufgeführten Polymeren.

Geeignete Substrate sind z.B.:

1. Polymere, die sich von einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen ableiten, wie Polyolefine, wie z.B. Polyäthylen, niederer und hoher Dichte, das gegebenenfalls vernetzt sein kann, Polypropylen, Polyisobutylen, Polymethylbuten-1, Polymethylpenten-1.

2. Mischungen der unter 1 genannten Homopolymeren, wie z.B. Gemische von Polypropylen und Polyäthylen, Polypropylen und Polybuten-1, Polypropylen und Polyisobutylen.
3. Copolymere der dem unter 1 genannten Homopolymeren zugrundeliegenden Monomeren, wie Aethylen-Propylen-Copolymere, Propylen-Buten-1-Copolymere, Propylen-Isobutylen-Copolymere, Aethylen-Buten-1-Copolymere, sowie Terpolymere von Aethylen und Propylen mit einem Dien, wie z.B. Hexadien, Di-cyclopentadien oder Aethylidennorbornen.
4. Polystyrol und seine Copolymeren, wie SAN, ABS, IPS, ASA und EP modifizierte Styrolcopolymerisate.
5. Polyamide.
6. Lineare Polyester.
7. Polyurethane.
8. Polycarbonate.
9. Elastomere, wie Polybutadien, SBR, Polyisopren, Polychloropren und Nitrilkautschuk.
10. Thermoplastische Elastomere, wie SBS, SIS und S-EP-S.
11. Polyvinylchlorid etc..
12. Schmieröle auf synthetischer oder mineralischer Basis.

Ein weiterer Gegenstand vorliegender Erfindung ist ein Verfahren zum Stabilisieren von Polymeren gegen den thermooxidativen Abbau während Herstellung, Isolierung, Verarbeitung und Gebrauch, das dadurch gekennzeichnet ist,

dass man dem Polymeren mindestens eine Verbindung der Formel I/II zusetzt.

Die Verbindungen der Formel I/II werden den Substraten in einer Konzentration von 0,005 bis 5 Gew.-%, berechnet auf das zu stabilisierende Material, einverleibt.

Vorzugsweise werden 0,01 bis 1,0, besonders bevorzugt 0,02 bis 0,5 Gew.-% der Verbindungen, berechnet auf das zu stabilisierende Material, in dieses eingearbeitet. Die Einarbeitung kann beispielsweise durch Einmischen mindestens einer der Verbindungen der Formel I/II und gegebenenfalls weiterer Additive nach den in der Technik üblichen Methoden, vor oder während der Formgebung, oder auch durch Aufbringen der gelösten oder dispergierten Verbindungen auf das Polymere, gegebenenfalls unter nachträglichem Verdunsten des Lösungsmittels, erfolgen.

Die neuen Verbindungen können auch in Form eines Masterbatches, der diese Verbindungen beispielsweise in einer Konzentration von 2,5 bis 25 Gew.-% enthält, den zu stabilisierenden Kunststoffen zugesetzt werden.

Im Falle von vernetztem Polyäthylen werden die Verbindungen vor der Vernetzung beigelegt.

Die Erfindung betrifft daher auch die durch Zusatz von 0,01 bis 5 Gew.-% einer Verbindung der Formel I/II stabilisierten Kunststoffe, die gegebenenfalls noch andere Zusätze enthalten können. Die so stabilisierten Kunststoffe können in verschiedenster Form angewendet werden z.B. als Folien, Fasern, Bändchen, Profile oder als Bindemittel für Lacke, Klebemittel oder Kitte.

Als Beispiele weiterer Additive, mit denen zusammen die Stabilisatoren eingesetzt werden können, sind zu nennen: Antioxydantien, UV-Absorber und Lichtschutzmittel, wie 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benztriazole, 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, Oxalsäurediamide, Metalldesaktivatoren, 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.

Die Erfindung wird mit dem nachfolgenden Beispiel näher erläutert.

Beispiele 1-18

10 g 6-Chlor-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin (0,0426 Mol), 10 g 2,6-Di-isopropyl-4-tert.-butyl-phenol und 30 ml Triäthylamin werden für 15 Stunden bei einer Innentemperatur von 110°C zur Reaktion gebracht.

Nach beendeter Reaktion nimmt man das Reaktionsgut in 100 ml Toluol auf, filtriert die Lösung, engt das Filtrat unter vermindertem Druck ein und kristallisiert den Rückstand aus Acetonitril um. Das 6-(2,6-Di-isopropyl-4-tert.-butyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin schmilzt bei 128-130°C (Verbindung 1).

In analoger Weise erhält man folgende Verbindungen:

2. 6-(2,6-Di-tert.-butyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin, F. 152°C,
3. 6-(2,6-Di-tert.-butyl-4-isopropyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin, F. 95-96°C,
4. 6-[2,6-Di-tert.-butyl-4-(2-methoxycarbonyl-äthyl)-phenoxy]-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin, F. 100°C,
5. 6-[2,6-Di-tert.-butyl-4-(2-n-octadecyloxycarbonyl-äthyl)-phenoxy]-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin, F. 75°C,
6. 6-(2,4,6-Tri-tert.-butyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin, F. 149°C,
7. 6-(2,4,6-Tri-isopropyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin, F. 112°C,

8. 6-(2,4-Di-tert.-butyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin, F. <50°C,
9. 6-(2,4-Di-tert.-butyl-6-methyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin, F. 110°C,
10. 6-(2-tert.-Butyl-6-methyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]-oxaphosphorin, F. 98-100°C,
11. 6-(2,4-Di-tert.-octyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin, F. 109°C.
12. 6- { 2,4-Di-(α,α -dimethylbenzyl)phenoxy } -dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin, F. 130°C,
13. 6-(2,4-Di-tert.amyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin, Kp. 180°C/0,05 mm Hg,
14. 6-(2-tert.Butyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin, Kp. 163°C/0,04 mm Hg,
15. 6-(2,6-Di-tert.butyl-4-methoxy-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin, F. 104-105°C
16. 6-(1,1,3,3-Tetramethyl-6-tert.butyl-5-indanoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin F. 140°C
17. 6-(1,1,3,3-Tetramethyl-6-tert.octyl-5-indanoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin F. 126°C
18. 6-(2,4-Dimethyl-6-t.butylphenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin F. 126°C.

Beispiel 19

100 Teile Polycarbonat-Granulat (welches zuvor in einem Vacuum-Ofen während 12 Stunden bei 120°C getrocknet worden war) werden in einem Schüttelapparat mit 0,1 Teile der Verbindung 11 gemischt.

Das erhaltene Gemisch wird in einem Labor-Einschneckenextruder bei 280°C Düsentemperatur extrudiert und anschliessend granuliert. Das zu Vergleichszwecken benötigte Granulat ohne Zusatz wird auf analoge Weise hergestellt. Vor der Weiterverarbeitung werden die Granulate in einem Vakuum-Ofen während 12 Stunden bei 120°C getrocknet.

Die Prüfung auf Wirksamkeit des Stabilisators gegen das Vergilben des Materials erfolgt in einer Labor-Spitzgussmaschine bei maximal 310°C. Die Vergilbung der 2 mm dicken Spitzgussplatten wird durch Messung des Yellowness Index nach ASTM 1925-63 beurteilt. Die Werte in der Tabelle zeigen, dass die stabilisatorhaltigen Platten sowohl direkt nach deren Herstellung, als auch nach Ofenalterung bei 140°C eine geringere Vergilbung aufweisen. (Höheren Yellowness Index = stärkere Vergilbung).

Stabilisator	Yellowness Index	
	Anlieferzustand	Nach 100 Tagen, 140°C Ofenalterung
Keiner	9,3	48,3
0,1% Verbindung Nr. 11	4,2	44,2

Beispiel 20

100 Teile Polypropylen Pulver (Propathene HF 20 der Firma ICI) werden mit 0,1 Teil Calciumstearat, mit der Verbindung 11 in den in den untenstehenden Tabellen angegebenen Mengen und mit Pentaerythrit—tetrakis-[3-(3,5-ditertiärbutyl-4-hydroxy-phenyl)-propionat) (0,1 Teil in Tabelle A und 0,05 Teilen in Tabelle B) vermischt.

Diese Gemische werden einerseits 5x hintereinander in einem Einschnckenextruder bei maximal 260°C andererseits 3x hintereinander im gleichen Extruder bei 280°C extrudiert, in jedem Fall mit 100 Umdrehungen pro Minute. Jeweils nach der 1. 3. und 5., beziehungsweise nach der 1. und 3. Extrusion wird der Schmelzindex des Polymeren, gemessen, wobei die Belastung 2160 g, die Temperatur 230°C und die Messgrösse g/10 Min. ist. Der Abbau des Polymeren äussert sich in einem Ansteigen des Schmelzindex.

Tabelle A

Stabilisator	Schmelzindex nach mehreren Extrusionen				
	bei 260°C			bei 280°C	
	1.	3.	5.	1.	3.
keiner	6,3	8,9	15,0	7,1	21,4
mit 0,025 Teilen Verbindung 11	3,0	3,8	5,1	3,4	5,1

Tabelle B

Stabilisator	Schmelzindex nach mehreren Extrusionen				
	bei 260°C			bei 280°C	
	1.	3.	5.	1.	3.
Keiner	6,3	8,9	15,0	7,1	21,4
0,05 Teilen Ver- bindung 2				3,7	7,5
0,05 Teilen Ver- bindung 6				4,0	11,0
0,1 Teile Ver- bindung 8	2,4	3,0	4,1		
0,05 Teilen Ver- bindung 9				3,4	5,2
0,025 Teilen Ver- bindung 11	3,6	5,3	7,9	4,7	9,8
0,05 Teilen Ver- bindung 11	2,6	3,3	4,2	3,2	4,6
0,1 Teile Ver- bindung 11	2,9	3,2	3,5	3,3	4,4
0,05 Teilen Ver- bindung 13				5,7	14,0

Beispiel 21

Es wurde wie in Beispiel 20 verfahren, wobei ein anderes Polypropylen Pulver verwendet wurde (Shell Carlona HY 61/1090/1324) von Pentaerythrit-tetrakis-[3-(3,5-ditertiär-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionat] wurden 0,07 Teile eingesetzt.

Stabilisator	Schmelzindex nach mehreren Extrusionen				
	bei 260°C			bei 280°C	
	1.	3.	5.	1.	3.
Keiner	5,0	7,8	11,3	7,4	17,4
mit 0,025 Teilen Verbindung 11	2,3	3,4	5,2	3,0	5,5
mit 0,05 Teilen Verbindung 11	2,0	2,3	3,0	2,2	3,5

Beispiel 22 Polyäthylen

100 Teile hochmolekulares Polyäthylen-Pulver, (Lupolen 52602 der Firma BASF) wurden mit 0,05 Teilen Pentaerythrit-tetrakis-[3-(3,5-ditertiärbutyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] und den in der untenstehenden Tabelle angegebenen erfindungsgemässen Verbindungen gemischt und im Brabender Plastographen der Firma bei 220°C bei 50 Umdrehungen pro Minute geknetet. Während dieser Zeit wird der Knetwiderstand als Drehmoment kontinuierlich registriert. Im Verlauf der Knetzeit beginnt das Polymere nach längerer Konstanz zu vernetzen, was anhand der raschen Zunahme des Drehmoments festgestellt werden kann. Die Wirksamkeit der Stabilisatoren äussert sich in einer Verlängerung der Konstantzeit.

Stabilisator	Zeit in Minuten bis sich das Drehmoment ändert
0,1 Teil Verbindung 1	7
0,1 Teil Verbindung 2	7
0,1 Teil Verbindung 3	11
0,1 Teil Verbindung 4	10
0,1 Teil Verbindung 5	5
0,1 Teil Verbindung 6	8
0,1 Teil Verbindung 7	6
0,1 Teil Verbindung 8	17
0,1 Teil Verbindung 9	13
0,1 Teil Verbindung 10	12,5
0,1 Teil Verbindung 11	12,5
0,05 Teile Verbindung 11	9,0
0,025 Teile Verbindung 11	7,5
0,1 Teil Verbindung 12	9
0,1 Teil Verbindung 13	10
0,1 Teil Verbindung 14	13
keiner	3

Beispiel 23Prüfung des Oxidationsverhaltens von Turbinen- und
Hydraulikölena) Beschleunigte "CIGRE"-Methode(Modifizierte Methode IP 280)

Durch 25 g Oel wird bei 150°C während 4 Stunden ein Sauerstoffstrom von 4 l/h durchgeleitet. Das Oel enthält als Katalysator 20 mg Fe (III)/kg Oel und 20 mg Cu (II)/kg Oel. Nach Abschluss der Prüfung bestimmt man Menge der gebildeten, im Oel gelösten Menge Säure.

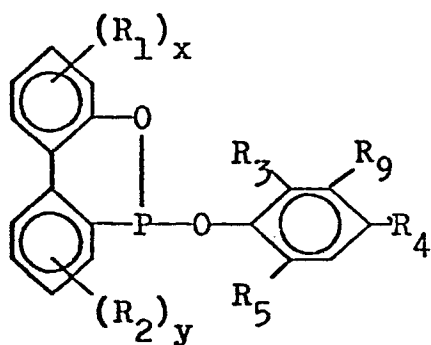
b) Oxidation in der rotierenden Bombe:"ROBOT" gemäss ASTM D 2272/IP 229

Das zu prüfende Oel wird zusammen mit Wasser und einer Kupferspirale als Katalysator in ein Glasgefäss gebracht und das Glasgefäss in ein mit Druckregistriervorrichtung versehenes Druckgefäss gestellt. Nachdem das Druckgefäss mit Sauerstoff gespült und auf 6.25 bar (90 psi) eingestellt wurde, wird es in einem Bad bei konstanter Temperatur (150°C) axial rotiert. Die Zeit bis zum Eintreten eines Druckverlustes von 1.7 bar (25 psi) wird bestimmt.

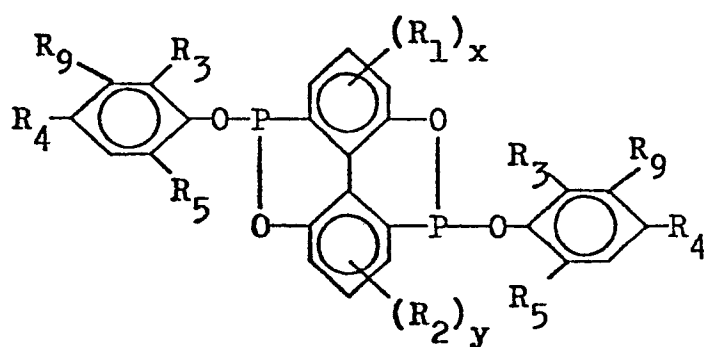
Grundöl: Solvent Neutralöl, Viskosität bei 100°C 10.6 c St (mm ² /sec.)			
Verbindung Nr.	Konz. %	beschleunigter CIGRE Säurezahl (mg KOH/g)	ROBOT (ASTMD-2272) Bomben-leben min.
8	0.5	0.44	116
10	0.5	0.26	459
18	0.5	0.22	322
11	0.5	0.85	
Grundöl: ohne Zusatz		3.6	16

Patentansprüche

1. Phosphonit der Formeln I und II



(I)



(II) ,

worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander ein gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest oder Halogen sind,

x und y unabhängig voneinander 0, 1, 2 oder 3 sind,

R_3 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest sind, und

R_4 Wasserstoff, ein gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest, $-\text{CO}-\text{X}-\text{R}_6$, $-\text{PO}-(\text{OR}_8)_2$ oder $-\text{OR}_8$ ist, worin

X $-\text{O}-$ oder $-\text{NR}_7-$ ist,

R_6 und R_7 unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest sind, und
 R_8 ein gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest ist,
 wobei nicht alle drei Reste R_3 , R_4 und R_5 zugleich Wasserstoff sind, und
 wobei im Fall von R_3 und R_5 gleich tert.-Butyl R_4 nicht Methyl ist, und
 R_9 Wasserstoff, und falls R_3 Wasserstoff ist, auch Methyl bedeutet.

2. Phosphonit nach Anspruch 1 der Formel I, worin

R_1 C_1 - C_8 Alkyl ist,

x 0,1 oder 2 ist,

y 0 ist,

R_3 und R_5 unabhängig voneinander Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_{25} Alkyl, C_3 - C_4 Alkenyl, C_3 - C_4 Alkynyl, C_5 - C_{12} Cycloalkyl, C_6 - C_{13} α -Methylcycloalkyl, C_7 - C_{14} Aralkyl, C_7 - C_{14} Alkaryl oder C_6 - C_{14} Aryl sind,

R_4 eine der für R_3 / R_5 gegebenen Bedeutungen hat oder (C_1 - C_{18} Alkoxy)-carbonyl, (C_5 - C_7 Cycloalkoxy)-carbonyl, Phenoxy-carbonyl, (C_1 - C_{12} Alkyl)-phenoxy-carbonyl, C_1 - C_{18} Alkoxy oder 2-(C_1 - C_{18} Alkoxy-carbonyl)-äthyl ist,

wobei nicht alle drei Reste R_3 , R_4 und R_5 zugleich Wasserstoff sind, und

wobei im Fall von R_3 und R_5 gleich tert.-Butyl R_4 nicht Methyl ist.

3. Phosphonit nach Anspruch 1 der Formel I, worin
x und y 0 sind,
R₃ und R₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂ Alkyl,
Cyclohexyl, α-Methylcyclohexyl, Benzyl, α,α-Di-
methylbenzyl, Phenyl oder (C₁-C₁₈ Alkoxy)-carbo-
nyl-C₁-C₈-alkyl sind, und
R₄ eine der für R₃/R₅ gegebenen Bedeutungen hat oder
(C₁-C₁₈ Alkoxy)-carbonyl, oder 2-(C₁-C₁₈ Alkoxy-
carbonyl)-äthyl ist,
wobei nicht alle drei Reste R₃, R₄ und R₅ zugleich
Wasserstoff sind, und
wobei im Fall von R₃ und R₅ gleich tert.-Butyl R₄ nicht
Methyl ist.
4. Phosphonit nach Anspruch 1 der Formel I, worin
x und y 0 sind,
R₃ und R₅ unabhängig voneinander C₁-C₁₂ Alkyl, Cyclohexyl,
α-Methylcyclohexyl, Benzyl, α,α-Dimethylbenzyl
oder Phenyl sind, oder eines von R₃ und R₄ Was-
serstoff ist und das andere obige Bebeutung hat,
und
R₄ Wasserstoff, C₁-C₁₂ Alkyl, (C₁-C₁₈ Alkoxy)-
carbonyl oder 2-(C₁-C₁₈ Alkoxycarbonyl)-äthyl
ist,
wobei im Fall von R₃ und R₅ gleich tert.-Butyl R₄ nicht
Methyl ist.
5. Phosphonit nach Anspruch 1 der Formel I, worin
R₉ Wasserstoff ist.
6. Phosphonit nach Anspruch 1, nämlich das 6-(2,6-
Di-isopropyl-4-tert.-butyl-phenoxy)-dibenz[c,e]-[1,2]-oxa-
phosphorin.

7. Stabilisiertes organisches Material enthaltend ein Phosphonit der Formel I nach Anspruch 1.
8. Stabilisiertes organisches Material nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Material ein Polyolefin ist.
9. Stabilisiertes organisches Material nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Material ein Schmieröl ist.
10. Phosphonit nach Anspruch 1, nämlich das 6-(2,4-Di-tert.octyl-phenoxy-dibenz[c,e]-[1,2]oxaphosphorin.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>US - 3 702 878 (SAITO)</u> * Patentansprüche 1,2; Zusammenfassung * -----	1-10	C 07 F 9/48 C 08 K 5/53 C 10 M 1/46
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			C 07 F 9/48 C 08 K 5/53
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort Den Haag	Abschlußdatum der Recherche 24-08-1978		Prüfer MARANDON