



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **282 018 A5**5(51) C 08 K 5/00
C 08 L 23/02

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 08 K / 297 537 4	(22)	15.12.86	(44)	29.08.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) siehe (73)

(72) Fiedler, Peter, Dr. Dipl.-Phys.; Kurzhals, Regina, Dipl.-Ing.; Vogt, Hans, Dr. Dipl.-Chem.; Dorr, Heinz; Hofmann, Ingrid, Dipl.-Chem.; Haubold, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Richter, Günter, Dr. Dipl.-Chem., DD

(73) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna 3, 4220, DD

(54) Stabilisierte Polyolefin-Formmassen

(55) Stabilisierung; Polyolefine; Formmassen; Homo- und Copolymerisate von Ethylen mit α -Olefinen; Antioxidans; UV-Stabilisator; Wärmestabilisator; epoxidierte Verbindungen(57) Die Erfindung betrifft stabilisierte Polyolefin-Formmassen, die zur Herstellung von Folien, Rohren, Kabelisolationen, Hohlkörpern sowie Spritzgußteilen eingesetzt werden. Es soll die Alterungs- und UV-Beständigkeit von Polyolefin-Formmassen auf Basis von Homo- bzw. Copolymerisate von Ethylen mit α -Olefinen verbessert werden. Erfindungsgemäß enthält die Formmasse mit Ziegler-Katalysatoren hergestellte Homo- bzw. Copolymerisate von Ethylen mit α -Olefinen, epoxidierte Verbindungen, Octadecyl-3-(3,5 ditertiärbutyl 4-hydroxyphenyl)propionat und/oder 2-(2-Hydroxy-3-tert.-butyl-5'-methyl-phenyl)-5-chlorbenzotriazol bzw. andere bekannte Antioxidantien und UV-Stabilisatoren.

Patentansprüche:

1. Stabilisierte Polyolefin-Formmassen auf Basis von Homo- bzw. Copolymeren von Ethylen mit -olefinen, die nach dem Gasphasen-, Lösungs-, Suspensions- oder Hochdruckverfahren hergestellt worden, und UV- und Wärmestabilisatoren, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Formmassen ein mit Ziegler-Katalysatoren polymerisiertes Polyolefin mit einer Dichte von 0,88 bis 0,97 g/cm³ und einem Schmelzindex von 0,1 bis 50 g/10 min, 0,01 bis 0,5 Ma.-% einer epoxidierten Verbindung, 0,01 bis 0,5 Ma.-% Octadecyl 3-(3,5 ditertiärbutyl-4-hydroxyphenyl)propionat und/oder 0,01 bis 0,5 Ma.-% 2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'methylphenyl)-5-chlorbenzotriazol enthalten.
2. Stabilisierte Polyolefin-Formmassen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Formmassen als epoxidierte Verbindung epoxidiertes Sojabohnenöl, epoxidierten Rübölfettsäurebutylester oder Glycerindiglycidether enthalten.
3. Stabilisierte Polyolefin-Formmassen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Formmassen als UV-Stabilisatoren 2-Hydroxy-4-n-octoxybenzophenon oder Dimethylsuccinatpolymer mit 4 Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinäthanol oder ein Gemisch davon enthalten.
4. Stabilisierte Polyolefin-Formmassen nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Formmassen als Antioxidans Pentaerythryl-tetrakis[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat] oder 4,4'-Thiobis(3-methyl-6-tert.butylphenol) enthalten.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft stabilisierte Polyolefin-Formmassen, aus denen mit den in der Polymerverarbeitung üblichen Verarbeitungsverfahren Formkörper mit erhöhter Alterungs- und/oder UV-Beständigkeit sowie mit reduziertem Verschleiß hergestellt werden. Diese Formkörper sind vorzugsweise Folien, Rohre, Kabelisolationen, Hohlkörper sowie unterschiedliche Spritzgußartikel.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, daß epoxidierte Pflanzenöle in chlorhaltigen Polymeren, z. B. Polyvinylchlorid, chlorierten Polyethylen, als hochwirksame Co-Stabilisatoren zur Verarbeitungsstabilisierung sowie zur Verbesserung der Anfangsfarbe und Langzeitstabilität eingesetzt werden.

In Verbindung mit Ba/Cd-Systemen bei der Polyvinylchloridstabilisierung bewirken epoxidierte Pflanzenöle eine erhöhte Licht- und Witterechtheit der Erzeugnisse (R. Gächter, H. Müller; Taschenbuch der Kunststoffadditive Carl Hanser Verlag: München-Wien [1983]). Andererseits ist für katalytisch polymerisierte Copolymere des Ethylens mit α -Olefinen bekannt, daß deren Stabilisierung mit bekannten Rezepturen für durch Ziegler-Katalysatoren hergestellte Homopolymeren des Ethylens und den dort wirksamen Substanzklassen erfolgt (Schwarzenbach, K.; Kunststoffe 74 (1984), 623-625).

Bekannt ist weiterhin, daß zur Erhöhung der Stabilisatorwirksamkeit der Einsatz synergistischer Gemische erfolgt, bestehend aus sterisch gehinderten Phenolen als primäre Antioxidantien und Phosphiten oder Thioverbindungen (Ray, W. C.; Isenbart, K.; Polymer Engineering and Science 19 [1975], 703) als sekundäre Antioxidantien. So ist zur Stabilisierung von Copolymeren des Ethylens mit α -Olefinen bekannt, als primäres Antioxidans Octadecyl 3-(3,5 di-tert-äbutyl-4-hydroxyphenyl) propionat mit 1,3,5-Tris(2-hydroxyäthyl)-s-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)trion und als sekundäres Antioxidans Bis(2,4-di-äbutylphenyl)pentaerythritol-diphosphit im Mischungsverhältnis 1:1 einzusetzen (Scarry, G., Smith, P. D., Plastics Engineering 38 [1982] 12, 37-41). Bekannt ist auch die Kombination von Octadecyl 3-(3,5-ditertiärbutyl-4-hydroxyphenyl)propionat mit Tris(nonylphenyl-phosphit) im Mischungsverhältnis 1:3 (Capolupo, J. D., Plastics Engineering 41 [1985] 7, 35-39) sowie die Kombination von Octadecyl 3-(3,5 ditertiärbutyl-4-hydroxyphenyl)propionat mit Di-stearyl-penta-erithritoldiphosphit im Mischungsverhältnis 1:6 (Lewis, E., Polymer Science and Technology, Vol. 26, Pol. Add. 127-133).

Es ist weiterhin bekannt, daß bei der Herstellung von Polyolefinen unter Verwendung von Ziegler-Katalysatoren Metallstearate, insbesondere Ca- bzw. Zn-Stearat, als Antikorrosiva eingesetzt werden (DD-PS 223897). Als Grundstabilisierung ist allgemein bekannt, dem Polyolefin etwa 0,2 Ma.-% Ca-Stearat, 0,1 bis 0,2 Ma.-% Octadecyl 3-(3,5 ditertiärbutyl-4-hydroxyphenyl)propionat sowie 0,1% eines Phosphits zuzusetzen. Dabei wird bei der katalytischen Hochdruckpolymerisation z. B. das Metallstearat schon am Rektorausgang zum Abbruch der Polymerisation zugegeben (DE-OS 2607601, DE-OS 3150270). Dabei wird das Metallstearat so dosiert, daß noch unverbrauchtes Stearat zur Stabilisierung im Polymeren verbleibt. Bei der Herstellung von Polyolefinen mit Ziegler-Katalysatoren werden die Cl-haltigen Katalysatoren zwar deaktiviert, es verbleiben aber geringe Reste davon im Polyolefin, die bei der Verarbeitung durch die thermische Belastung zersetzt werden und korrodierend wirken. Ferner ist entsprechend der DE-OS 2946954 ein Verfahren zur Stabilisierung von Hochdruckpolyethylen bekannt, wo man die Antioxidantien nach Verlassen des Reaktors, jedoch vor den üblichen Abscheideeinrichtungen zur Auftrennung des Reaktionsgemisches zusetzt, wobei man jedoch als Antioxidantien unter hohem Druck stabile, einphasige Stabilisatorsysteme verwendet.

Zur UV-Stabilisierung von Copolymeren des Ethylens mit α -Olefinen werden Benzophenonverbindungen entweder allein (HP 7574579) oder in Kombination mit Benzotriazolverbindungen (JP 8176442) bzw. Benzophenonverbindungen in Kombination mit Thermostabilisatoren (DE-OS 2819875), Nickel- oder Cobaltkomplexen in Kombination mit Wärmestabilisatoren (US-PS 3856750) sowie HALS-Verbindungen (US-PS 4514465, E-P 54268) eingesetzt, die in der Regel in einem zusätzlichen Konfektionierungsvorgang dem Polymeren zugemischt werden.

Alle diese Lösungen suchen nach effektiven Varianten der Polymerstabilisierung, wobei eine hohe Wirksamkeit durch Kombination unterschiedlicher Wirksubstanzen sowie deren optimale Verteilung angestrebt werden.

Nachteil des Standes der Technik ist, daß die Stabilisierung mit den bekannten UV- und Wärmestabilisatoren für viele Anwendungsgebiete nicht ausreicht. Einer Erhöhung der zugesetzten Stabilisatormenge sind aus Kostengründen und durch gesetzliche Bestimmungen Grenzen gesetzt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung sind alterungs- und/oder ultraviolettbeständige Polyolefinformmassen auf Basis katalytisch hergestellter Homo- bzw. Copolymeren von Ethylen mit α -Olefinen nach den Gasphasen-, Lösungs-, Suspensions- oder Hochdruckverfahren.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine Zusatzstoffkombination zur Herstellung alterungs- und/oder ultraviolettbeständiger Polyolefinformmassen zu entwickeln.

Diese Aufgabe wird durch stabilisierte Polyolefin-Formmassen auf Basis von Homo- bzw. Copolymeren von Ethylen mit α -Olefinen, die nach dem Gasphasen-, Lösungs-, Suspensions- oder Hochdruckverfahren hergestellt worden, und UV- und Wärmestabilisatoren gelöst, wobei die Formmassen erfindungsgemäß ein mit Ziegler-Katalysator polymerisiertes Polyolefin mit einer Dichte von 0,88 bis 0,97 g/cm³ und einem Schmelzindex von 0,1 bis 50 g/10 min, 0,01 bis 0,5 Ma.-% einer epoxidierten Verbindung, 0,01 bis 0,5 Ma.-% Octadecyl 3-(3,5 ditertiäbutyl-4-hydroxyphenyl)propionat und/oder 0,01 bis 0,5 Ma.-% (2-(2'-Hydroxy-3'-tert.butyl-5'-methyl-phenyl)-5-chlorbenzotriazol) enthalten. Vorteilhafterweise enthalten die Formmassen als epoxidierte Verbindung epoxidiertes Sojabohnenöl, epoxidierten Rübölfettsäurebutylester oder Glycerindiglycidäther. Der Epoxidsauerstoffgehalt beträgt mindestens 3%, vorzugsweise 6%; die Säurezahl beträgt maximal 1,0; die Jodzahl liegt bei maximal 15 und der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen beträgt maximal 1%.

Die Formmassen enthalten mit Vorteil als UV-Stabilisatoren 2-Hydroxy-4-n-octoxybenzophenon oder Dimethylsuccinatpolymer mit 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinäthanol oder ein Gemisch davon.

Als Antioxidans können die Formmassen Pentaerythryl-tetrakis[3(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenol) propionat] oder 4,4'-Thiobis(3-methyl-6-tert.-butylphenol) enthalten.

Vorteilhaft bei dem Einsatz der erfindungsgemäßen Kombination ist neben der in den Ausführungsbeispielen aufgezeigten guten Alterungs- und Ultraviolettstabilität, sowie einer unwesentlichen Korrosionswirkung der Polyolefinformmasse, die synergistische Wirkung und die Tatsache, daß die epoxidierte Verbindung schon am Reaktorausgang dem Polymerisationsgemisch zugesetzt werden kann und gegebenenfalls als Desaktivator für Katalysatorreste wirkt. Die Einarbeitung wird erleichtert, denn gerade für die Einarbeitung und Verteilung von Zusatzstoffen <0,5 Ma.-% in Polyolefinen nach herkömmlicher Art sind komplizierte Technologien und mehrere Einarbeitungsstufen erforderlich.

Ausführungsbeispiele

Beispiele 1 bis 21:

Aus den in der Tabelle genannten Gemischen werden die Korrosionsuntersuchungen am Granulat, die Wärmealterung an gepreßten Platten und die Klimatestuntersuchungen an 150 μ m Prüffolien durchgeführt. Die Untersuchungen zur Chlorkorrosion erfolgt in der Weise, daß polierte Metallplättchen unter definierten Bedingungen mit der Schmelze bzw. mit den Gasen der zu untersuchenden Produkte in Kontakt gebracht werden. Nach einer festgelegten Zeit wird von den polierten Metallplättchen der entstandene Belag abgetragen und in der Mengeneinheit g als Maß für die Korrosion angegeben.

Zur Bewertung der alterungsstabilisierten Wirkung der Zusatzstoffkombination wird die Bestimmung der Restdehnung an gepreßten Prüfkörpern nach beschleunigter Alterung (10 Tage bei 373K) herangezogen. Die Bestimmung der Dehnung erfolgt nach TGL 200-169ü/02. Als Maß gilt die verbleibende Bruchdehnung vom Ausgangswert der ungealterten Probe in %. Die Wirksamkeit von Zusatzstoffkombinationen bzgl. UV-Stabilität wird mittels Schnellbewitterungsmethode im Klimatest ermittelt, dabei werden sowohl die unstabilierten 150- μ m-Prüffolien als auch die stabilisierten Folien einer Bestrahlung in Zyklen von jeweils 24 h unterworfen (1 Zyklus $\hat{=}$ 8stündige Bestrahlung mit 2 UV-Strahlern bei 343K und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 65% und 16stündige Lagerung bei 343K und gleiche Luftfeuchtigkeit).

Als Maß für die UV-Stabilität gilt die Restdehnung vom Ausgangswert der unbestrahlten Probe in %.

Die eingesetzten Polyolefine sind katalytisch hergestellte Homo- bzw. Copolymere von Ethylen mit α -Olefinen nach dem Gasphasen-, Lösungs-, Suspensions- oder Hochdruckverfahren mit einer Dichte von 0,88 bis 0,97 g/cm³ und einem Schmelzindex (463K, 2,16kp) von 0,1 bis 50 g/10 min, wobei Dichte und Schmelzindex nach TGL 29979/02 bestimmt werden.

Die Tabelle enthält die Mischungszusammensetzungen, wobei folgende Abkürzungen verwendet wurden:

PO₁ = Ethylen-Buten-1 Copolymeres mit i = 1 g/10 min; Dichte ~ 0,920 g/cm³

PO₂ = Ethylen-Octen-1 Copolymeres mit i = 0,2 g/10 min; Dichte ~ 0,935 g/cm³

PO₃ = Ethylen-Hexen-1 Copolymeres mit i = 50 g/10 min; Dichte ~ 0,890 g/cm³

CaST = Ca-Stearat

ODHP = Octadecyl 3-(3,5 ditertiärbutyl-4-hydroxy-phenyl)propionat

ESBO = epoxidiertes Sojabohnenöl

HTMC = 2-(2'-hydroxy-3'-tert.butyl-5'methyl-phenyl)-5-chlorbenzotriazol

EFFO = epoxidiertes Rübölfettsäurebutylester

GDGA = Glycerindiglycidäther

PTHP = Pentaerythryl-tetrakis[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat]

TMBP = 4,4'-Thiobis(3-methyl-6-tert.-butylphenol)

HOBP = 2-Hydroxy-4-n-octoxybenzophenon

DSHP = Dimethylsuccinatpolymer mit 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinäthanol

(V) = Vergleichsbeispiel

Bei Beispiel 21 wurde am Reaktorausgang dosiert. Bei allen anderen Beispielen und Vergleichsbeispielen erfolgte die Dosierung der Stabilisatorkombination im Austragsextruder.

Tabelle

Beispiel	Teile PO	Mischungszusammensetzung		
		Teile epoxidierte Verbindung	Teile Antioxidans	Teile UV-Stabilisator
1 (V)	100 PO ₁	0,3 CaST	0,15 ODHP	–
2	100 PO ₁	0,3 ESBO	0,15 ODHP	–
3 (V)	100 PO ₁	0,3 CaST	–	0,3 HTMC
4	100 PO ₁	0,3 ESBO	–	0,3 HTMC
5 (V)	100 PO ₁	0,3 CaST	0,15 ODHP	0,3 HTMC
6	100 PO ₁	0,3 ESBO	0,15 ODHP	0,3 HTMC
7	100 PO ₂	0,5 ESBO	0,3 ODHP	0,4 HTMC
8	100 PO ₃	0,4 ESBO	0,1 ODHP	0,5 HTMC
9 (V)	100 PO ₁	0,05 CaST	0,1 ODHP	–
10 (V)	100 PO ₁	0,2 CaST	0,1 ODHP	–
11 (V)	100 PO ₁	0,3 CaST	0,1 ODHP	–
12	100 PO ₁	0,05 ESBO	0,1 ODHP	–
13	100 PO ₁	0,2 ESBO	0,1 ODHP	–
14	100 PO ₁	0,3 ESBO	0,1 ODHP	–
15 (V)	100 PO ₁	0,075 CaST	–	0,2 HTMC
16 (V)	100 PO ₁	0,15 CaST	–	0,2 HTMC
17 (V)	100 PO ₁	0,225 CaST	–	0,2 HTMC
18	100 PO ₁	0,075 ESBO	–	0,2 HTMC
19	100 PO ₁	0,15 ESBO	–	0,2 HTMC
20	100 PO ₁	0,225 ESBO	–	0,2 HTMC
21	100 PO ₁	0,2 ESBO	0,15 ODHP	–
22	100 PO ₁	0,4 EFFO	0,15 ODHP	–
23	100 PO ₁	0,4 EFFO	0,15 ODHP	0,3 HTMC
24	100 PO ₁	0,4 GDGA	0,15 ODHP	–
25	100 PO ₁	0,4 GDGA	0,15 ODHP	0,3 HTMC
26	100 PO ₁	0,4 ESBO	0,15 TMBP	0,3 HTMC
27	100 PO ₁	0,4 ESBO	0,15 PTHP	0,3 HTMC
28	100 PO ₁	0,4 ESBO	0,15 ODHP	0,5 HOBP
29	100 PO ₁	0,4 ESBO	0,15 ODHP	0,15 HOBP + 0,15 DSHP
30	100 PO ₁	0,4 EFFO	0,15 ODHP	0,15 HOBP + 0,15 DSHP

Fortsetzung der Tabelle

Beispiel	Korrosionsuntersuchung		Wärmealterung Restdehnung (%)	Klimatest Dehnung nach 2 Zyklen (%)
	Gasraum (g)	Schmelze (g)		
1 (V)	0,068	0,065	87	11
2	0,043	0,023	93	21
3 (V)	-	-	34	72
4	-	-	90	77
5 (V)	0,131	0,056	88	69
6	0,039	0,007	93	91
7	-	-	99	100
8	-	-	95	100
9 (V)	-	-	83	-
10 (V)	-	-	85	-
11 (V)	-	-	86	-
12	-	-	85	-
13	-	-	90	-
14	-	-	95	-
15 (V)	-	-	-	53
16 (V)	-	-	-	56
17 (V)	-	-	-	58
18	-	-	-	56
19	-	-	-	59
20	-	-	-	65
21	-	-	95	23
22	-	-	100	7
23	-	-	87	78
24	-	-	99	12
25	-	-	100	76
26	-	-	100	74
27	-	-	92	91
28	-	-	89	100
29	-	-	94	95
30	-	-	99	92