



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 264 445 A1

4(51) C 08 K 5/13

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 K / 307 604 4

(22) 05.10.87

(44) 01.02.89

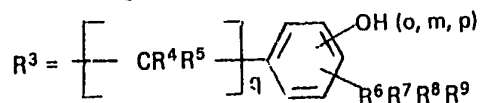
(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna 3, 4220, DD

(72) Görmär, Gerhard, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Seiffarth, Klaus, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Wendt, Dietmar, Dipl.-Phys.; Knopel, Reingard, Dipl.-Chem., DD

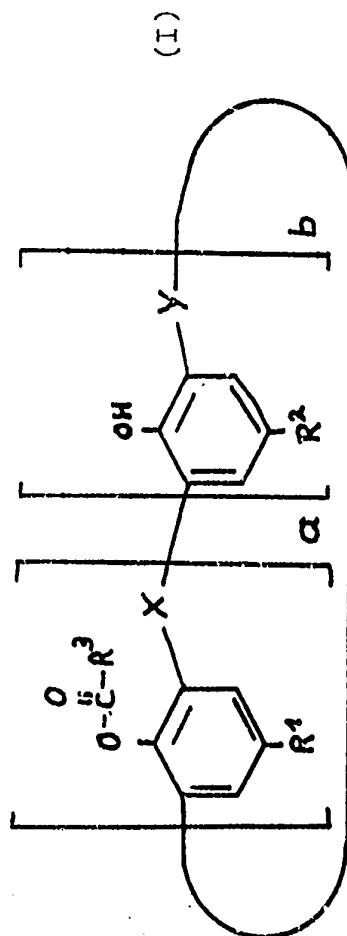
(54) Verfahren zur Stabilisierung von Hochpolymeren, niedermolekularen organischen Verbindungen und Ölen

(55) Verwendung, Stabilisatoren, Hochpolymere, niedermolekulare Verbindungen, Öle, Thermoxydation, Photooxydation, Calix[n]arene, Polymerverträglichkeit, Langzeitstabilisierung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Stabilisierung von Hochpolymeren, niedermolekularen organischen Verbindungen und Ölen. Die Beständigkeit der oben genannten Materialien gegen Sauerstoff, erhöhte Temperaturen und gegen Licht in Verbindung mit Sauerstoff und Wasser wird durch Zusatz von Stabilisatoren erhöht. Erfindungsgemäß werden dazu Stabilisatoren der allgemeinen Formel I, bei denen x und y vorzugsweise $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CO}-$; $a + b = 2$ bis 12; R^1 und R^2 Wasserstoff, Kohlenwasserstoffreste bzw. substituierte Kohlenwasserstoffreste und der Rest R^3 ein sterisch gehinderter Hydroxyphenylacrylrest

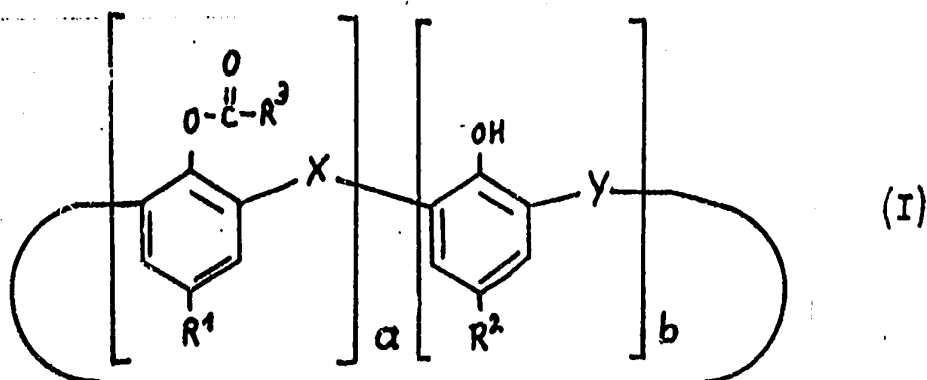


sind, eingesetzt, die den Substraten während der Verarbeitung oder der Formgebung zugesetzt werden. Die Stabilisatoren besitzen eine verbesserte Polymerverträglichkeit und werden in einer Konzentration von 0,01 bis 0,6 Masseanteilen in % eingesetzt und eignen sich insbesondere zur Langzeitstabilisierung von Polyolefinen und Olefinocopolymeren, ABS, Polyamiden, Polyestern, Fetten, Ölen und flüssigen Kohlenwasserstoffen. Formel (I)



Patentansprüche

1. Verfahren zur Stabilisierung von Hochpolymeren, niedermolekularen organische Verbindungen und Ölen - insbesondere Polyolefinen und Olefinocopolymeren, ABS, Polyamiden und Polyestern, gegen den Abbau durch Thermooxidation und Photooxidation durch Einarbeitung von Inhibitoren, die gegebenenfalls kombiniert werden mit anderen bekannten Stabilisatoren wie Quenchern, UV-Absorbern, Gleitmitteln, Antistatika, welche dann in einer Konzentration von 0,01 bis 0,6 Masseanteilen in %, insbesondere von 0,05 bis 0,3 Masseanteilen in %, bezogen auf die Substratmenge eingesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, daß als Stabilisator in einer Konzentration von 0,01 bis 0,6 Masseanteilen in %, bezogen auf die Substratmenge, Verbindungen der allgemeinen Formel I



eingesetzt werden, in der

$$x \text{ und } y = \left[\text{CR}^4\text{R}^5 \right]_p \quad \text{mit } R_4; R_5 = \text{Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylrest und } p = 1 \text{ bis } 3;$$

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

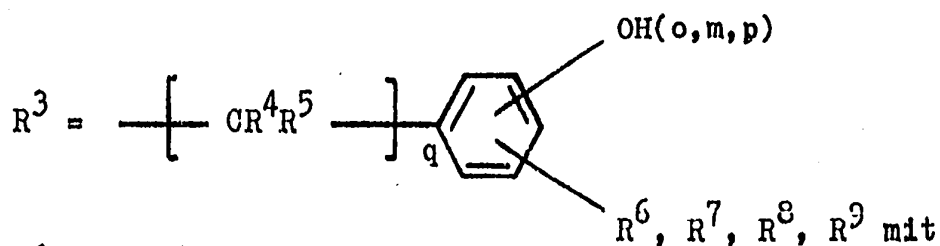
$R^1; R^2 = \text{Wasserstoff, Alkyl- bzw. ein substituierter Alkylrest}$

$$z \left[\text{CR}^4\text{R}^5 \right]_q \quad - \text{insbesondere mit}$$

$z = R^4\text{O}-\text{CO}-; R^4R^5\text{N}-\text{CO}-; R^4-\text{CO}-;$

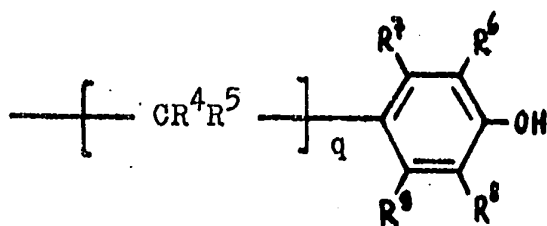
Halogen-, $R^4R^5\text{N}-$; Aryl- und $q = 1 \text{ bis } 30$ -

ein Cycloalkyl- bzw. substituierter Cycloalkylrest oder Aryl- bzw. substituierter Arylrest;

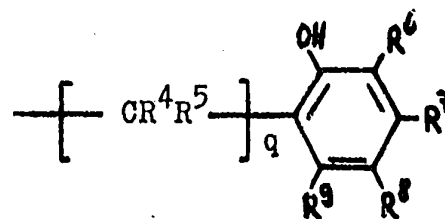


$R^6; R^7; R^8; R^9$ = Wasserstoff, Alkylrest, Cycloalkylrest, Arylrest, Aralkylrest oder Hydroxylrest,
 $a = 1$ bis 12 , $b = 0$ bis 11 , wobei $a+b = 2$ bis 12 ist, sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Stabilisator Verbindungen der allgemeinen Formel I eingesetzt werden, in der $a+b = 4, 6$ oder 8 ist, wobei $a = 1$ bis 8 und $b = 0$ bis 7 ist, und der Rest R^3 die Strukturen II oder III



(II)



(III)

besitzt, wobei $R^6; R^8$ = tert.-Alkylrest, Hydroxyl-, Cycloalkyl-, tert.-Aralkyl-, $R^4 = R^5 = R^7 = R^9$ = Wasserstoff und $q = 0$ bis 3 sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen I in einer Konzentration von $0,05$ bis $0,5$ Masseanteilen in %, bezogen auf die Substratmenge, eingesetzt werden.

Hierzu 1 Seite Formeln

Titel der Erfindung

Verfahren zur Stabilisierung von Hochpolymeren, niedermolekularen organischen Verbindungen und Ölen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Stabilisierung von Hochpolymeren, niedermolekularen organischen Verbindungen und Ölen gegen den Abbau durch Oxidation und Wärme sowie durch Oxidation in Gegenwart von Licht.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die stabilisierende Wirkung von phenolischen Verbindungen, wie z.B. 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol ist bekannt. Die niedermolekularen phenolischen Stabilisatoren haben aber auf Grund ihrer Flüchtigkeit nur eine geringe Langzeitwirkung bei Raumtemperatur sowie keine bzw. nur sehr geringe Wirkung bei Einarbeitungstemperaturen größer 400 K.

Bekannt ist, daß durch Vergrößerung des Molekulargewichts des Stabilisators dessen Flüchtigkeit verringert und damit dessen Wirkung verbessert werden kann. Die Verwendung cyclischer Mehrkernmethylenalkylphenolverbindungen - Calix[n]arene - als Stabilisatoren gegen Thermo- und Photooxidation von Polymeren und von anderen organischen Verbindungen ist bereits vorgeschlagen worden bzw. ist bekannt (US-PS 4617336, JP-PS 61293238).

Die Antioxidanswirkung ist infolge der geringen sterischen Hinderung unbefriedigend. Infolge der hohen Schmelzpunkte und des schlechten Löseverhaltens besitzen einige Vertreter der Calix[n]arene eine schlechte Polymerverträglichkeit und bereiten Probleme bei der Einarbeitung.

Ziel der Erfindung

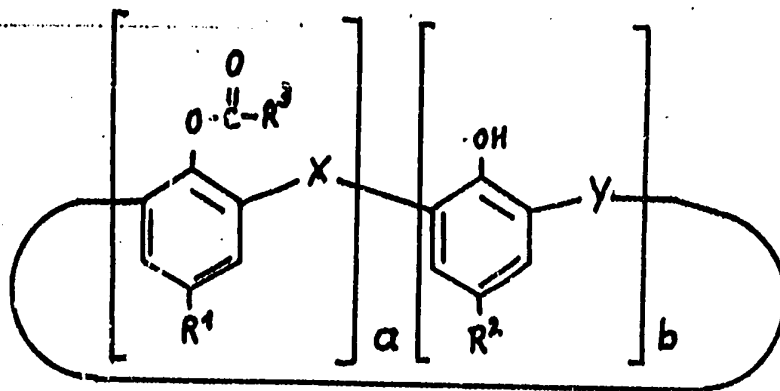
Unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs besonders bei erhöhten Temperaturen sowie in Gegenwart von Licht verlieren organische Hochpolymere sowie auch niedermolekulare organische Verbindungen ihr gewünschtes Eigenschaftsprofil infolge thermo- bzw. photo-oxidativer Alterung.

Ziel der Erfindung ist die Verbesserung der thermooxidativen und photooxidativen Stabilität von Hochpolymeren, niedermolekularen organischen Verbindungen und Ölen durch gleichmäßig im Substrat verteilbare und mit dem Substrat gut verträglich, schwerflüchtige und wenig diffundierende Stabilisatoren, die durch einfache Synthesen und billig verfügbare Rohstoffe zugänglich sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

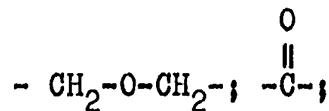
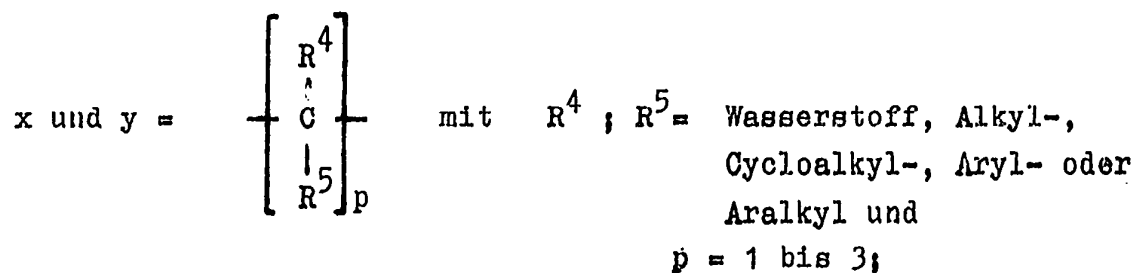
Aufgabe der Erfindung ist es, neue Substanzen zu erschließen, die eine Erhöhung der thermischen, der thermooxidativen sowie der photooxidativen Stabilität von organischen Verbindungen bei niederen und hohen Temperaturen bewirken und in das zu schützende Material leicht einarbeitbar und verteilbar sind.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Stabilisierung von Hochpolymeren, niedermolekularen organischen Verbindungen und Ölen, insbesondere von Polyolefinen und Olefincopolymeren, ABS, Polyamiden und Polyestern, gegen den thermooxidativen, photo-oxidativen sowie thermischen Abbau durch Einarbeitung von Inhibitoren gelöst, wobei erfindungsgemäß als Stabilisator Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

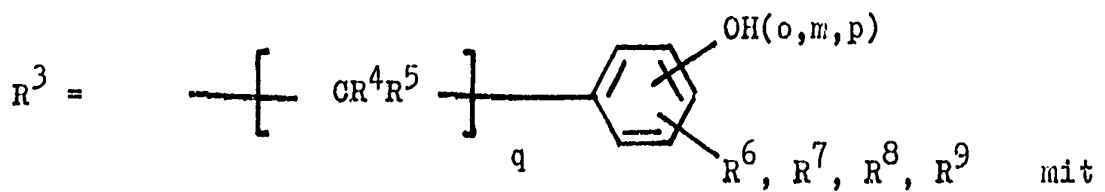


(I)

eingesetzt werden, in der



$R^1 = R^2 =$ Wasserstoff; Alkyl- bzw. ein substituierter Alkylrest, $Z \left[CR^4R^5 \right]_q$ — insbesondere mit $Z = R^4O-CO-; R^4R^5N-CO-; R^4-CO-; \text{Halogen-}; R^4R^5N-; \text{Aryl- und } q = 1 \text{ bis } 30; —$ ein Cycloalkyl- bzw. substituierter Cycloalkylrest oder Aryl- bzw. substituierter Arylrest;

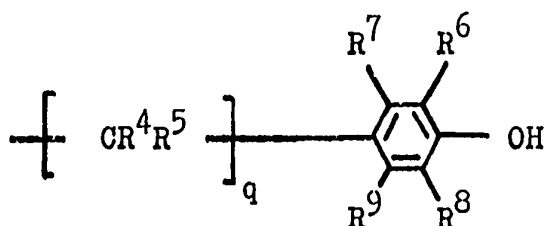


$R^6, R^7, R^8, R^9 =$ Wasserstoff, Alkylrest, Cycloalkylrest, Arylrest, Aralkylrest oder Hydroxylrest;

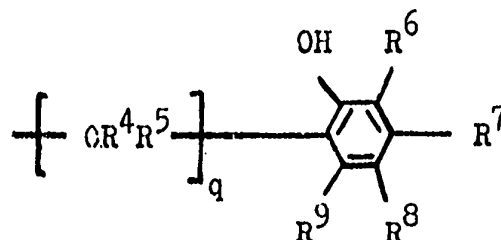
$a = 1$ bis 12 und

$b = 0$ bis 11, wobei $a + b = 2$ bis 12 ist, sind.

Mit Vorteil werden Verbindungen der allgemeinen Formel I eingesetzt, in der $a + b = 4, 6$ oder 8 ist, wobei $a = 1$ bis 8 und $b = 0$ bis 7 ist, und der Rest R^3 die Strukturen II oder III



(II)



(III)

besitzt, wobei $R^6, R^8 = \text{tert.-Alkylrest, Hydroxyl-, Cycloalkyl-, tert.-Aralkyl}$; $R^4 = R^5 = R^7 = R^9 = \text{Wasserstoff}$ und $q = 0$ bis 3 sind.

Die Verbindungen I können auch in Kombination mit anderen Stabilisatoren bzw. Plasthilfsstoffen wie Quenchern, Komplexbildnern, Gleitmitteln, UV-Absorbern und Antistatika eingesetzt werden.

Die Stabilisatoren der allgemeinen Formel I werden in einer Konzentration von 0,01 bis 0,6 Masseanteilen in %, insbesondere von 0,05 bis 0,5 Masseanteilen in %, bezogen auf die Substratmenge, und die bekannten Zusätze in einer Konzentration von 0,01 bis 0,6 Masseanteilen in %, insbesondere von 0,05 bis 0,3 Masseanteilen in %, bezogen auf die Substratmenge, eingesetzt.

Überraschend zeigten die Verbindungen der allgemeinen Formel I gegenüber niedermolekularen Einkernphenolen, z.B. Di-tert.-butyl-4-methylphenol sowie den Calix-[n]-arenen selbst (Formel I mit $a = 0$ und $b = 4, 6, 8$) eine deutlich bessere antioxidative Wirksamkeit.

Verbindungen, die sich besonders als Antioxidantien gegen thermooxidative und photooxidative Alterung eignen, weisen z.B. folgende Strukturmerkmale auf:

$a + b = 4, 6, 8$, wobei $a = 1$ bis 8 und $b = 0$ bis 7 ist,

$R_1 = R_2 =$ Methyl-, t.-Butyl-, t.-Amyl-,
iso-Butyl-, iso-Octyl-, iso-Nonyl-,
- $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Z}$

$x = y = -\text{CH}_2 -$

$R_3 =$ Strukturen II und III mit

$R_4 = R_5 =$ Wasserstoff, n-Alkyl,

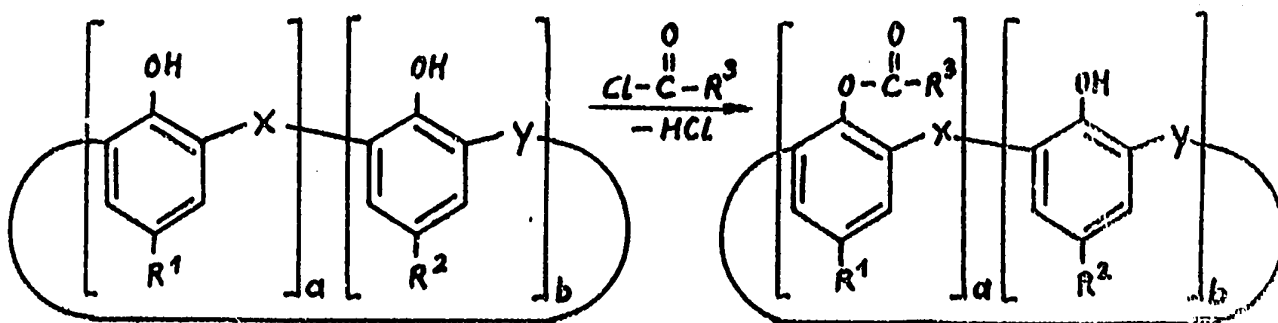
$R_6 = R_8 =$ tert.-Alkyl mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen und

$R_7 = R_9 =$ Wasserstoff

Diese erfindungsgemäßen Stabilisatoren werden aus dem Alkalisalz der Calix[n]arene (Formel I, $a = 0$; $b = 2$ bis 12) durch Umsetzung mit den entsprechenden Säurechloriden in einem inerten Lösungsmittel oder durch andere geeignete Estersynthesen hergestellt.

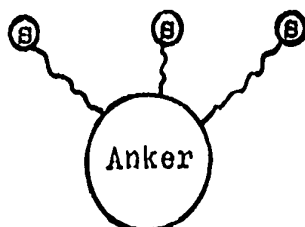
Möglich ist auch die Umsetzung der Calix[n]arene mit den Säurechloriden in Gegenwart einer Lewisäure, vorzugsweise Aluminiumchlorid.

Durch Umsetzung der Calix[n]arene mit Säurechloriden aliphatischer und aromatischer Carbonsäuren können die Schmelzpunkte erniedrigt und die Polymerverträglichkeit verbessert werden.



Die erfindungsgemäßen Stabilisatoren besitzen eine bessere Polymerverträglichkeit als die Ausgangscalix[n]arene und infolge der Molekülgröße eine geringe Flüchtigkeit. Das Besondere dieser Verbindungen besteht darin, daß Stabilisatoren mit Ankergruppen vorliegen,

einem bisher nicht beschriebenen Prinzip zur Herabsetzung der Beweglichkeit.



s = Stabilisator (nieder-
molekular)

Diese erfindungsgemäßen Verbindungen schützen flüssige und wachsartige Kohlenwasserstoffe wie Schmieröle, Schmierfette und vor allem Hochpolymere wie z.B. Polyolefine, Olefinopolymere, ABS, Polyamide, Polyester, Kautschuk, Polyurethane, Polyoxymethylen gegen den thermooxidativen und photooxidativen Abbau.

Die Einarbeitung der Stabilisatoren erfolgt bekannterweise im Austragsextruder oder gegebenenfalls gemeinsam mit weiteren Zusätzen im Nachverarbeitungsextruder, wobei die besten Verteilungen des Hilfsstoffs durch einen Doppelschneckenextruder erzielt werden. Auch ist eine Einarbeitung in der Verarbeitungsphase zum Formstoff möglich.

Die besondere Wirkung der erfindungsgemäßen Stabilisatoren besteht darin, daß sie auch bei erhöhter Temperatur unter Einwirkung von Sauerstoff und in Gegenwart von Licht Kohlenwasserstoffe und hochmolekulare Verbindungen gegen Abbau stabilisieren und daß diese Verbindungen auf Grund ihres hohen Molekulargewichts eine sehr geringe Neigung zur Migration aus dem Polymeren besitzen im Vergleich zu den bekannten phenolischen Stabilisatoren.

Ausführungsbeispiele:

In den Beispielen wurden folgende Stabilisatoren eingesetzt:

Stabilisator 1

1,5 g tetra-p-tert.-butylcalix[4]aren werden in einem Gemisch von 15 ml Tetrahydrofuran und 1,5 ml DMF (Dimethylformamid) gelöst, zur Lösung 0,3 g NaH zugegeben und etwa 1 h am Rückfluß erhitzt.

Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur werden 2,5 g 2-(4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butylphenyl-)propionsäurechlorid zugegeben und 2 h gerührt. Während der Zugabe wird die Lösung rot. Anschließend wird mit 50 ml Chloroform verdünnt und dreimal mit 20 ml H₂O gewaschen.

Die Chloroformlösung wird mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Es wird ein rosa-gefärbter Feststoff erhalten. Dieser wird in Methanol gelöst und mit Wasser ausgefällt.

Ausbeute: 1,9 g

Fp. 125 - 128 °C

IR (KBr): $\nu_{\text{OH(frei)}}$ = 3650 cm⁻¹;
 ν_{CO} = 1775 cm⁻¹

$\nu_{\text{OH(ass)}}$ = 3400 - 3600 cm⁻¹

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 171,6 ppm (C=O); 152,4 ppm; 147,7 ppm;
 142,5 ppm; 136,0 ppm; 125,8 ppm;
 125,5 ppm; 125,0 ppm (Ar.);
 34,2 ppm ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 34,0 ppm ($\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$)
 30,3 ppm (CH₃-)

Elementaranalyse: (C₁₁₂, H₁₅₂, O₁₂; MG = 1690,34)

ber.: C 79,57 % H 9,06 %

gef.: C 79,65 % 9,72 %
 79,41 % 9,77 %

Stabilisator 2

2,5 g p-t.-Butylcalix[4]aren werden in einem Gemisch von 25 ml Tetrahydrofuran und 2,5 ml DMF gelöst, zur Lösung 0,8 g NaH zugegeben und 1 h am Rückfluß erhitzt.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 2,5 g 4-Hydroxy-3,5-di-tert.-butylbenzoesäurechlorid portionsweise innerhalb von 20 min zugegeben. Anschließend wird 3 h nachgerührt.

Die Lösung war gelblich gefärbt. Anschließend wird mit 100 ml Chloroform verdünnt, dreimal mit 20 ml Wasser gewaschen und die Chloroformlösung über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel

wird am Rotationsverdampfer abdestilliert.

Der Rückstand wird in Ethanol gelöst und mit Wasser ein weißes Produkt isoliert.

Ausbeute 3,1 g Fp. 260°C Zersetzung

IR (KBr) ν OH(frei) = 3640 cm^{-1} ; ν OH(aus) = 3400-3500 cm^{-1}

ν CO = 1750 cm^{-1} ;

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ = 166,6 ppm (C=O); 158,9 ppm; 136,2 ppm;
128,1 ppm; 124,9 ppm (Ar)
146,65 ppm; 144,8 ppm; 128,7 ppm; 125,6 ppm
(Ar.);
34,5 ppm ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 34,0 ppm ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$);
31,5 ppm (CH_3^-); 30,2 ppm (CH_3^-);
32,0 ppm ($-\text{CH}_2-$)

Elementaranalyse: ($\text{C}_{104} \text{H}_{136} \text{O}_{12} \cdot 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; MG = 1762,4)

ber.: C	76,32 %	H	9,15 %
gef.: C	76,09 %	H	9,10 %
	75,99 %		8,83 %

Beispiel 1 bis 3 :

0,05 mm dicke Polymerfolien wurden bei 150 °C im Stabilimeter PVC 05(CSSR-Gerät) in Gegenwart von Luftsauerstoff thermooxidativ gealtert und der Zeitpunkt des Beginns der Verfärbung der Proben ermittelt.

Beispiel Nr.	Polymer	Stabilisator	Konzentration (Masseanteile in %)	Beginn der Ver- färbung (h)
-----------------	---------	--------------	---	----------------------------------

1	PE-ND	ohne	0	12
---	-------	------	---	----

Beispiel Nr.	Polymer	Stabilisator	Konzentration (Masseanteile in %)	Beginn der Ver- färbung (h)
2	PE-ND	Stabilisator 1	0,05	24
			0,1	50
			0,15	50
3	PE-ND	Stabilisator 2	0,05	13
			0,1	15
			0,15	20
			0,20	24

Beispiel 4 bis 10:

Die erfindungsgemäßen Stabilisatoren wurden in Polymermaterialien auf einem Laborwalzwerk bzw. Laborextruder eingemischt, die Polymerproben zu 0,05 mm dicken Proben gepreßt und bei erhöhter Temperatur der Thermooxidation in Sauerstoffatmosphäre in einer Meßkammer unterzogen.

Die Sauerstoffaufnahme unter isobaren Bedingungen wurde registriert und die Induktionsperiode der Oxidation ermittelt (Prüftemperatur 446 K).

Beispiel Nr.	Polymer	Stabilisator	Konzentration (Masseanteile in %)	Induktionsperiode (min)
4	PE-ND	ohne	0	18
5	PE-ND	Tetra-p-tert.- butylcalix [4] aren	0,10 0,20	40 74
6	PE-ND	Stabilisator 1	0,05 0,10 0,15 0,20	55 113 178 327
7	PE-ND	Stabilisator 2	0,05 0,10 0,15 0,20	24 35 54 65
8	LLDPE	ohne	0	13
9	LLDPE	Stabilisator 1	0,05 0,10 0,15 0,20	35 92 215 203
10	LLDPE	Stabilisator 2	0,05 0,10 0,15 0,20	15 30 42 36

