

# PATENTSCHRIFT 149 231

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.<sup>3</sup>

(11) 149 231 (44) 01.07.81 3(51) C 08 K 5/34  
(21) WP C 08 K / 219 151 (22) 20.02.80

- 
- (71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna, DD  
(72) Schulz, Manfred, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Krause, Horst,  
Dr. Dipl.-Chem.; Mögel, Lina, Dr. Dipl.-Chem.; Neubert, Gerd,  
Dr. Dipl.-Chem., DD  
(73) siehe (72)  
(74) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, FOIP, 4220 Leuna 3
- 

(54) Stabilisatoren für Hochpolymere, niedermolekulare organische Verbindungen und Öle

---

(57) Stabilisatoren für Hochpolymere, niedermolekulare organische Verbindungen und Öle gegen den Abbau durch Oxydation und Wärme. Es sollte die Beständigkeit von organischen Materialien bei ihrer Herstellung und Verwendung erhöht werden. Dabei geht es um den Einsatz von Stabilisatoren mit hoher Wirksamkeit bei hoher Eigenstabilität. Als Stabilisatoren werden Pyrazole der allgemeinen Formel den Substraten während der Verarbeitung oder während der Herstellung von Formstoffen zugesetzt. Die Stabilisatoren wirken in einem großen Temperaturbereich (273 bis 473 K). Sie werden in einer Konzentration von 0,01 bis 1 Ma.-% eingesetzt und eignen sich zur Stabilisierung von z.B. Polyethylen, Ethylen-Copolymeren, Polyvinylchlorid, Ölen, Tetralin. - Formel -

VEB Leuna-Werke  
"Walter Ulbricht"

Merseburg, d. 21. 12. 1979

LP 79115

Titel der Erfindung

Stabilisatoren für Hochpolymere, niedermolekulare organische Verbindungen und Öle

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Inhibitoren zum Stabilisieren von Hochpolymeren, niedermolekularen organischen Verbindungen und Ölen gegen den Abbau durch Oxydation und Wärme.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die stabilisierende Wirkung von einigen Pyrazolverbindungen in Polymeren ist bekannt. Z.B. ist bekannt, daß Diaminopyrazole als Oxydationsinhibitoren in Polyethylen, Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisaten, Polyvinylchlorid/Weichmacher-Gemischen und in Kohlenwasserstoffen wie Paraffinöl und Tetralin wirken (DD-PS 114 612). Weiterhin ist bekannt, Polypropylen, Polyethylen und andere Polymere mit metallkomplexierten Pyrazolen gegen den Abbau durch Licht und Oxydation zu stabilisieren (DD-PS 111 396). Ferner ist bekannt die Verwendung von triaryl- bzw. trialkylsubstituierten Pyrazolen gegen den Abbau von mit Weichmachern plastifiziertem Polyvinylchlorid durch Licht und Wärme (US PS 2 946 765).

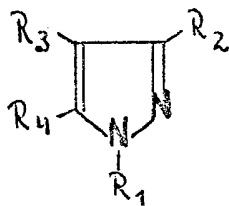
Die genannten Pyrazolderivate haben den Nachteil, daß sie die zu schützenden organischen Verbindungen entweder schon bei der Einarbeitung, insbesondere bei hoher Temperatur oder bei späterer höherer thermischer und/oder oxydativer Dauerbelastung störend verfärben, was ihre technische Verwendbarkeit einschränkt.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Verbesserung der thermischen und der thermooxydativen Stabilität von Hochpolymeren sowie niedermolekularen organischen Verbindungen und Ölen.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, Substanzen zu entwickeln, die sowohl eine Erhöhung der thermischen als auch der thermooxydativen Stabilität von organischen Verbindungen bei niedrigen und sehr hohen Temperaturen bewirken. Diese Aufgabe wird durch Stabilisatoren für Hochpolymere, niedermolekulare organische Verbindungen und Öle gegen den Abbau durch Oxydation und Wärme aus der Gruppe der Pyrazole gelöst, wobei erfindungsgemäß insbesondere Pyrazole der allgemeinen Formel



in der  $R_1$  und  $R_4$  gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls substituierte Reste sind, wobei  $R_1$  und  $R_4$  Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl-, Aryl- oder heterocyclische Reste sind,  $R_2$  ein unsubstituierter oder einfachsubstituierter bis mehrfachsubstituierter Anilin-Rest ist,  $R_3$  Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Aralkyl-Rest ist, der gegebenenfalls substituiert ist,

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> gegebenenfalls auch zu einem Ring geschlossen sind, als Inhibitoren eingesetzt werden.

Pyrazolderivate, die sich besonders als Stabilisatoren eignen, sind:

- 1-Phenyl-3-anilino-5-phenyl-pyrazol
- 1-Phenyl-3-(p-methylanilino)-5-phenyl-pyrazol
- 1-(p-Bromphenyl)-3-(p-methylanilino)-5-phenyl-pyrazol
- 1-(p-Methoxyphenyl)-3-anilino-5-phenyl-pyrazol
- 1-(p-Tolyl)-3-anilino-5-phenyl-pyrazol
- ± 1-Phenyl-3-(p-chloranilino)-5-(p-methoxyphenyl)-pyrazol
- ± 1-Phenyl-3-(p-hydroxyanilino)-5-(p-tolyl)-pyrazol
- 1-(p-Nitrophenyl)-3-anilino-5-phenyl-pyrazol

Die genannten alkyl-arylsubstituierten 3-Anilino-Pyrazolverbindungen können auch in Kombination mit anderen Stabilisatoren bzw. Plasthilfsstoffen wie Quenchern, Komplexbildnern, Gleitmitteln, UV-Absorbern und Antistatika eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden die Pyrazole in einer Konzentration von 0,01 bis 1 Masseprozent, insbesondere von 0,1 bis 0,5 Masseprozent, bezogen auf die Substratmenge und die bekannten Zusätze, in einer Konzentration von 0,01 bis 0,6 Masseprozent, insbesondere von 0,05 bis 0,3 Masseprozent, bezogen auf die Substratmenge, eingesetzt. Die zuzusetzende Stabilisatormenge ist abhängig von der Struktur der zu stabilisierenden organischen Verbindungen. So ist zur Stabilisierung von Polyolefinen ein Stabilisatorgehalt von 0,01 bis 0,3 Masseprozent erforderlich. Zur Stabilisierung von Ölen und niedermolekularen organischen Verbindungen hat sich 0,1 bis 1 Masseprozent Stabilisator als wirksam erwiesen.

Die Einarbeitung der Stabilisatoren in die Plaste ohne oder mit weiteren Zusätzen erfolgt zweckmäßigerweise in der Verarbeitungsphase zum Formstoff bei den üblichen oder erhöhten Verarbeitungstemperaturen. Bei der Stabilisierung von Ölen oder niedermolekularen organischen Verbindungen werden die Pyrazole entweder in diesen Stoffen gelöst, suspendiert oder mit ihnen vermischt.

Die besondere Wirkung der erfindungsgemäßen Stabilisatoren besteht darin, daß sie auch bei erhöhter Temperatur unter Einwirkung von Sauerstoff den hochmolekularen und niedermolekularen organischen Verbindungen eine höhere Stabilität verleihen und sich durch höhere Farbstabilität auszeichnen als die bekannten aminischen Stabilisatoren.

#### Ausführungsbeispiele

In den Tabellen werden für die erfindungsgemäßen Stabilisatoren folgende Abkürzungen verwendet:

1-Phenyl-3-anilino-5-phenyl-pyrazol	= A
1-(p-Nitrophenyl)-3-anilino-5-phenyl-pyrazol	= B
1-Phenyl-3-(p-methylanilino)-5-phenyl-pyrazol	= C
1-(p-Methoxyphenyl)-3-anilino-5-phenyl-pyrazol	= D

Für die bekannten Stabilisatoren werden folgende Abkürzungen verwendet:

4,4'-Thio-bis-(3-methyl-6-tert.-butylphenol)	= U
3-(p-Methoxyanilino)-5-amino-pyrazol-carbonsäure-(4)-ethylester	= V
2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6- $\alpha$ -methyl-cyclohexylphenol)	= W
Phenyl- $\beta$ -naphthylamin	= X
Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin	= Y

#### Beispiel 1

0,2 Masseprozent 1-Phenyl-3-anilino-5-phenyl-pyrazol (A) bzw. 1-(p-Nitrophenyl)-3-anilino-5-phenyl-pyrazol (B) werden in Polyethylen eingemischt. Die Mischung wird bei 383 K innerhalb von 10 Minuten auf einem Walzwerk zu 0,25 mm dicken Folien verarbeitet. Die Beurteilung der Farbstabilität der Polymerfolien erfolgt visuell nach Alterung in Luftatmosphäre bei 423 K. Die folgende Tabelle zeigt den Vergleich zu Proben ohne Stabilisator und mit bekannten Stabilisatoren (U, V).

Polyethylen	Farbe der Folie	
	nach Herstellung	nach 48 Std. Alterung an der Luft bei 423 K
ohne Stabilisator	farblos	stark gelb
mit A	farblos	farblos
mit B	farblos	farblos
mit U	farblos	fast farblos
mit V	fast farblos	schwach braun

## Beispiel 2

0,2 Masseprozent 1-Phenyl-3-anilino-5-phenyl-pyrazol (A) bzw. 1-Phenyl-3-(p-methylanilino)-5-phenyl-pyrazol (C) werden bei 383 K innerhalb von 10 Minuten auf einem Walzwerk in Polyethylen eingemischt. Anschließend wird die Mischung unter einem Druck von 30 MPa zu 0,03 mm dicken Folien gepreßt. Die Oxydationsstabilität der Folienproben wird bei 446 K in reinem Sauerstoff geprüft. Die Tabelle zeigt die Sauerstoffabsorption im Vergleich zur Folienprobe ohne Stabilisator und mit bekannten Stabilisatoren (U, V).

Polyethylen	Beginn der Sauerstoff- aufnahme nach min	Aufnahme von 2 mmol Sauerstoff/g PE nach min
ohne Stabilisator	8	23
mit A	85	180
mit C	62	434
mit U	75	148
mit V	22	41

## Beispiel 3

In ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymeres werden 0,2 Masseprozent 1-Phenyl-3-anilino-5-phenyl-pyrazol (A) bzw. 1-Phenyl-3-(p-

methylanilino)-5-phenyl-pyrazol (C) eingemischt. Die Mischung wird bei 323 K innerhalb von 10 Minuten auf einem Walzwerk zu 0,25 mm dicken Folien verarbeitet. Die Tabelle zeigt das Ergebnis der visuellen Beurteilung der Folie nach Alterung in Luftatmosphäre bei 423 K im Vergleich zur Folie ohne Stabilisator und mit bekannten Stabilisatoren (W, V).

Ethylen-Vinylacetat-Copolymeres	Farbe der Folie	
	nach Herstellung	nach 48 Std. Alterung an der Luft bei 423 K
ohne Stabilisator	farblos	stark gelb
mit A	farblos	farblos
mit C	farblos	farblos
mit W	farblos	fast farblos
mit V	farblos	fast farblos

#### Beispiel 4

0,2 Masseprozent 1-Phenyl-3-anilino-5-phenyl-pyrazol (A) bzw. 1-Phenyl-3-(p-methylanilino)-5-phenyl-pyrazol (C) werden bei 223 K innerhalb von 10 Minuten in ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymeres eingemischt. Die Mischung wird anschließend unter einem Druck von 30 MPa zu 0,05 mm dicken Folien gepreßt. Die Oxydationsstabilität der Folienproben wird bei 346 K in reinem Sauerstoff geprüft. Die Tabelle zeigt das Ergebnis im Vergleich zu Proben ohne Stabilisator und mit bekannten Stabilisatoren (W, V).

Ethylen-Vinylacetat-Copolymeres	Beginn der Sauerstoffaufnahme nach min	Aufnahme von 1 mmol Sauerstoff/g nach min
ohne Stabilisator	6	17
mit A	52	472
mit C	60	516
mit W	80	242
mit V	55	360

## Beispiel 5

0,01 m Mol 1-Phenyl-3-anilino-5-phenyl-pyrazol (A) bzw. 1-Phenyl-3-(p-methylanilino)-5-phenyl-pyrazol (C) bzw. 1-(p-Methoxyphenyl)-3-anilino-5-phenyl-pyrazol (D) und 0,2 m Mol Azoisobutyronitril als Initiator werden in 20 ml Tetralin gelöst. Die Lösung wird bei 333 K und einem Sauerstoffpartialdruck von 0,1 MPa gerührt. Die Tabelle zeigt die Sauerstoffaufnahme im Vergleich zu Proben ohne Stabilisator und mit bekannten Stabilisatoren (X, U).

Tetralin + Azoisobutyronitril	Zeit [min] bis zur Sauerstoffaufnahme von 10 ml
ohne Stabilisator	35
mit A	280
mit C	380
mit D	340
mit X	255
mit U	210

## Beispiel 6

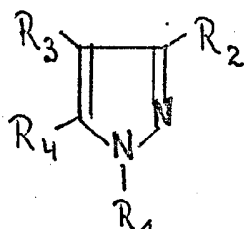
Handelsübliches gereinigtes Paraffinöl (Weißöl), das 0,05 Masseprozent Azoisobutyronitril als Initiator und 0,2 Masseprozent 1-Phenyl-3-anilino-5-phenyl-pyrazol (A) enthält, wird in

einem Ölbad auf 433 K erhitzt und unter einem Sauerstoffpartialdruck von 0,1 MPa gerührt. Die Tabelle zeigt die Induktionsperiode im Vergleich zu Proben ohne Stabilisator und mit bekanntem Stabilisator (Y).

Paraffinöl + Azoisobutyronitril	Induktionsperiode [min]
ohne Stabilisator	keine
mit Y	240
mit A	430

Erfindungsanspruch

1. Stabilisatoren für Hochpolymere, niedermolekulare organische Verbindungen und Öle gegen den Abbau durch Oxydation und Wärme aus der Gruppe der Pyrazole, dadurch gekennzeichnet, daß insbesondere Pyrazole der allgemeinen Formel,



- in der  $R_1$  und  $R_4$  gleiche oder verschiedene, gegebenenfalls substituierte Reste sind, wobei  $R_1$  und  $R_4$  Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl-, Aryl- oder heterocyclische Reste sind,  $R_2$  ein unsubstituierter oder ein einfach- bis mehrfachsubstituierter Anilin-Rest ist,  $R_3$  Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl-, Aryl-Rest ist, der gegebenenfalls substituiert ist,  $R_3$  und  $R_4$  gegebenenfalls auch zu einem Ring geschlossen sind, als Inhibitoren eingesetzt werden.
2. Stabilisatoren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß Pyrazole in Kombination mit anderen bekannten Stabilisatoren wie Quenchern, UV-Absorbern, Komplexbildnern, Gleitmitteln, Antistatika eingesetzt werden.
  3. Stabilisatoren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pyrazole in einer Konzentration von 0,01 bis 1 Masseprozent, insbesondere von 0,1 bis 0,5 Masseprozent, bezogen auf die Substratmenge, und die bekannten Zusätze in einer Konzentration von 0,01 bis 0,6 Masseprozent, insbesondere von 0,05 bis 0,3 Masseprozent, bezogen auf die Substratmenge, eingesetzt werden.