



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 247 913 A1

4(51) C 08 K 5/41

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 K / 288 943 1

(22) 09.04.86

(44) 22.07.87

(71) Technische Universität Dresden, 8027 Dresden, Mommsenstraße 13, DD

(72) König, Thomas, Dipl.-Chem.; Menzel, Alix; Pionteck, Jürgen, Dipl.-Chem.; Schwetlick, Klaus, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Stabilisierung von Polymeren

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Stabilisierung von Polymeren ohne konjugierte Mehrfachbindungen in der Polymerkette und von niedermolekularen organischen Stoffen gegen thermooxidativen Abbau. Ziel der Erfindung ist es, mit einem ökonomisch günstigen Verfahren die Stabilität von organischen Verbindungen bei thermischen Belastungen zu erhöhen. Die Aufgabe besteht darin, wirksame, polymerverträgliche, gegebenenfalls noch nichtfärbende und untoxische Stabilisatoren einzusetzen. Erfindungsgemäß wird dies durch Zumischung von linearen oder cyclischen Estern der schwefligen Säure erreicht.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Stabilisierung von Polymeren ohne konjugierte Mehrfachbindungen in der Polymerkette und von niedermolekularen organischen Verbindungen gegen thermooxidativen Abbau, **gekennzeichnet dadurch**, daß dem zu stabilisierenden Polymer bzw. niedermolekularen organischen Stoff Ester der schwefligen Säure der allgemeinen Formel I oder II



wobei R; R' = Alkyl-, Aralkyl-, Aryl- und Alkarylreste, speziell in 2,4 und/oder 6-Stellung alkylsubstituierte Phenylreste
R'' = Di- oder polyfunktionelle Alkyl-, Aralkyl-, Aryl- oder Alkarylreste
bedeuten, zugesetzt werden.

2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Stabilisatoren in einer Konzentration von 0,01 bis 3% bezogen auf den zu stabilisierenden Stoff zu einem beliebigen Zeitpunkt vor dessen thermischer Belastung zugesetzt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die erfindungsgemäßen Stabilisatoren in Kombination mit anderen als Stabilisatoren verwendeten Verbindungen, wie Phenole, Phosphite und Schwefelderivaten zugesetzt werden können.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Stabilisierung von Polymeren ohne konjugierte Mehrfachbindungen in der Polymerkette und von niedermolekularen organischen Stoffen gegen thermooxidativen Abbau.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Organische Verbindungen, speziell Polymere, unterliegen vielfältigen Umwelteinflüssen. Dabei nehmen thermisch und/oder photochemisch ausgelöste Oxidationsprozesse einen breiten Raum ein. Diese Reaktionen bewirken eine Verschlechterung der anwendungstechnischen Eigenschaften, die bis zur vollständigen Unbrauchbarkeit führen können. Für die Verwendung der Polymere bei höheren Temperaturen, aber auch für die bei der Verarbeitung auftretende thermische Belastung müssen Polymere, aber auch niedermolekulare organische Stoffe mit Antioxidantien stabilisiert werden. Die wichtigsten Antioxidantien sind dabei Phenole und Amine, aber auch Phosphite, Thioether und andere Stickstoff- und Schwefelverbindungen nehmen einen breiten Raum ein. (R. Gächter, H. Müller; „Plastics Additives Handbook“; Carl Hanser Verlag, München 1985)
Eine optimale, allen Belangen gerecht werdende Stabilisierung mit einem Stabilisator konnte bisher noch nicht erreicht werden. Für die unterschiedlichen Anwendungsgebiete werden deshalb eine Vielzahl von Antioxidantien bzw. Antioxidansgemische benötigt.

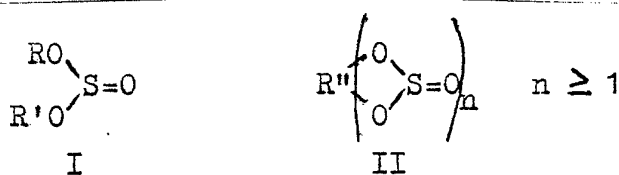
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, mit einem ökonomisch günstigen Verfahren die Stabilität von Polymeren und niedermolekularen organischen Verbindungen bei thermischen Belastungen zu erhöhen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung ist es, Polymere und andere organische Verbindungen vor thermisch ausgelösten Oxidationsvorgängen zu schützen und damit einer Veränderung physikalischer und anwendungstechnischer Parameter vorzubeugen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß dem Polymer bzw. niedermolekularen organischen Stoff Ester der schwefligen Säure der allgemeinen Formel I oder II



wobei R; R' = Alkyl-, Aralkyl-, Aryl- und Alkarylreste, speziell in 2,4 und/oder 6-Stellung alkylsubstituierte Phenylreste
R'' = Di- oder polyfunktionelle Alkyl-, Aralkyl-, Aryl- oder Alkarylreste

bedeuten, in Konzentrationen von 0,01 bis 3% bezogen auf den zu stabilisierenden Stoff zugegeben wird. Die Zugabe der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt vorteilhafterweise während der Polymerherstellung, kann jedoch auch zu einem beliebigen anderen Zeitpunkt vor der thermischen Belastung erfolgen. In allen Fällen ist durch geeignete Verfahren eine innige Vermischung mit dem zu stabilisierenden Stoff zu gewährleisten.

Die Vorteile des Verfahrens bestehen darin, daß die Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Antioxidantien gegen den thermooxidativen Abbau besonders bei erhöhten Temperaturen angewendet werden können und sich dabei polymerverträglich verhalten und im allgemeinen nichtfärbend und untoxisch sind. Ihre Effektivität wird erreicht durch einen direkten Eingriff in den Abbauprozess und ihre Fähigkeit autokatalytisch wirkende Hydroperoxide zu zersetzen.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

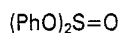
40 mg unstabilisiertes Polypropylenpulver werden in reinem Sauerstoff auf 180°C erhitzt. Die Probe beginnt nach 50 min Sauerstoff mit einer Geschwindigkeit von $1,2 \cdot 10^{-2}$ ml/min aufzunehmen.

Beispiel 2 (Stand der Technik)

Unstabilisiertes Polypropylenpulver wird mit 0,05 mol/kg (= 2,6 Ma.-%) Tris-(2-tert-butyl-4-methylphenyl)phosphit innig vermischt. Von dieser Mischung werden Proben zu je 40 mg in reinem Sauerstoff auf 180°C erhitzt. Die Proben beginnen nach 240 min Sauerstoff aufzunehmen mit einer Geschwindigkeit die 70% der von Beispiel 1 (unstabilisiertes Polypropylen) entspricht.

Beispiel 3

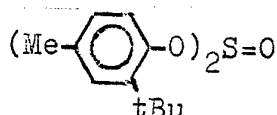
Unstabilisiertes Polypropylenpulver wird mit 0,05 mol/kg (= 1,2 Ma.-%) Diphenylsulfid (Formel Ia) innig vermischt. Von dieser Mischung werden Proben zu je 40 mg in reinem Sauerstoff auf 180°C erhitzt. Die Proben beginnen nach 125 min Sauerstoff mit einer Geschwindigkeit von 60% der des unstabilisierten Polypropylens aufzunehmen.



Ia

Beispiel 4

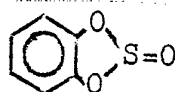
Unstabilisiertes Polypropylenpulver wird mit 0,05 mol/kg (= 1,9 Ma.-%) Di-(2-tert-butyl-4-methylphenyl)sulfid (Formel Ib) innig vermischt. Von dieser Mischung werden Proben zu je 40 mg in reinem Sauerstoff auf 180°C erhitzt. Die erste Sauerstoffaufnahme ist nach 100 min zu beobachten. Die Sauerstoffaufnahme-geschwindigkeit beträgt mit $1,2 \cdot 10^{-3}$ ml/min jedoch nur 10% der von unstabilisiertem Polypropylen und sie verringert sich im Verlauf der Reaktion noch weiter.



Ib

Beispiel 5

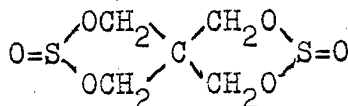
Unstabilisiertes Polypropylenpulver wird mit 0,05 mol/kg (= 0,9 Ma.-%) 2-Oxo-1,3,2-benzodioxasulfol (Formel IIa) innig vermischt. Von dieser Mischung werden Proben zu je 40 mg in reinem Sauerstoff auf 180°C erhitzt. Nach 350 min beginnt eine Sauerstoffaufnahme mit einer Geschwindigkeit von 20% der des unstabilisierten Polypropylens.



IIa

Beispiel 6

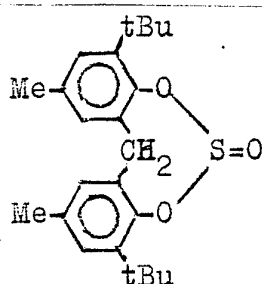
Unstabilisiertes Polypropylenpulver wird mit 0,05 mol/kg (= 1,1 Ma.-%) 5,5'-Spirobi-(2-oxo-1,3,2-dioxasulforinan) (Formel IIb) innig vermischt. Nach einer Induktionsperiode von 40 min beginnen die Proben bei 180°C in reinem Sauerstoff mit einer Geschwindigkeit von 3,6 ml/min Sauerstoff aufzunehmen.



IIb

Beispiel 7

Unstabilisiertes Polypropylenpulver wird mit 0,05 mol/kg (= 1,9 Ma.-%) 4,8-Di-tert-butyl-2,10-dimethyl-6-oxo-12-H-dibenzo-[d,g]-[1,3,2]-dioxasulfoin (Formel IIc) innig vermischt. In reinem Sauerstoff beginnt die Sauerstoffaufnahme der Proben zu je 40 mg nach 110 min mit einer Geschwindigkeit von 10% der von unstabilisiertem Polypropylen. Im weiteren Verlauf der Oxidation verringert sich die Sauerstoffaufnahme-geschwindigkeit weiter.



IIc