



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 651 580 A5

⑤① Int. Cl.4: C 08 K 5/34

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑫① Gesuchsnummer: 4864/82

⑫② Anmeldungsdatum: 13.08.1982

⑫③ Priorität(en): 23.09.1981 CS 7009-81

⑫④ Patent erteilt: 30.09.1985

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 30.09.1985

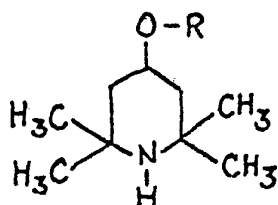
⑫⑦ Inhaber:
Chemické závody Juraja Dimitrova narodny
podnik Bratislava, Bratislava (CS)

⑫⑦② Erfinder:
Durmis, Julius, Bratislava (CS)
Balogh, Alojz, Bratislava (CS)
Karvas, Milan, Bratislava (CS)
Hrachovcova, Maria, Bratislava (CS)
Masek, Jan, Bratislava (CS)
Caucik, Pavol, Bratislava (CS)
Povaancova, Marta, Bratislava (CS)

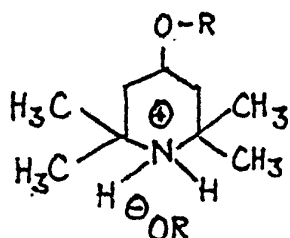
⑫⑦④ Vertreter:
Katzarov SA, Genève

⑫⑤④ Mischung zum Stabilisieren von Polymerisaten und Verfahren zur Herstellung dieser Mischung.

⑫⑤⑦ Die Mischung zur Stabilisierung von Polymerisaten besteht aus 80 bis 100% eines Gemisches der Ester des 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinols, der allgemeinen Formel



und aus 0 bis 20% eines Gemisches aus entsprechenden Ammoniumcarboxylaten der allgemeinen Formel



worin R einen von einer Carbonsäure mit 14 bis 18 Kohlenstoffatomen abgeleiteten Acylrest bedeutet.

Das Verfahren zur Herstellung dieser Mischung besteht darin, dass 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinol mit einem Gemisch aus Monocarboxylsäuren der allgemeinen Formel

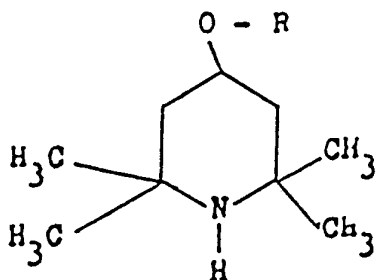


auf eine Temperatur von 150 bis 260°C erhitzt wird.

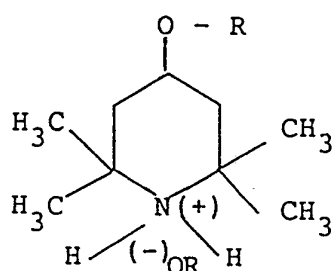
Die Mischung lässt sich mit Vorzug zur Stabilisierung von polymeren Fasern verwenden. Diese zeichnen sich dann durch hohen Schutz gegenüber der atmosphärischen Alterung aus.

PATENTANSPRÜCHE

1. Mischung auf Basis von 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinolestern zur Stabilisierung von Polymerisaten gegen deren atmosphärische Alterung, dadurch gekennzeichnet, dass sie aus 80 bis 100 Gew.-% eines Gemisches von 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinolestern der allgemeinen Formel I



und aus 0 bis 20 Gew.-% eines Gemisches der entsprechenden Ammoniumcarboxylate der allgemeinen Formel II



worin R einen von einer aliphatischen unverzweigten und/oder verzweigten und gegebenenfalls ungesättigten Carbonsäure mit 14 bis 18 Kohlenstoffatomen abgeleiteten Acylrest bedeutet, besteht.

2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gemisch der Verbindungen der allgemeinen Formel I sowie das gegebenenfalls anwesende Gemisch der Verbindungen der allgemeinen Formel II jeweils aus 37 bis 70 Gew.-% einer Verbindung, in welcher R den Stearoylrest, 20 bis 52 Gew.-% einer Verbindung, in welcher R den Palmitoylrest, 0,2 bis 6,0 Gew.-% einer Verbindung, in welcher R den Heptadecanoylrest, 0,1 bis 5,0 Gew.-% einer Verbindung, in welcher R den Myristoylrest und 0,2 bis 6,0 Gew.-% einer Verbindung, in welcher R den Oleoylrest darstellt, besteht, wobei die einzelnen Verbindungen zusammen 100 Gew.-% des Gemisches bilden.

3. Verfahren zur Herstellung der Mischung nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinol mit einem Monocarboxylsäuregemisch der allgemeinen Formel IV

R-OH

worin R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, auf eine Temperatur von 150°C bis 260°C unter kontinuierlicher Abdestillierung des Reaktionswassers erhitzt.

Die ersten Derivate der Monocarboxylsäureester mit 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinol sind in «Chemische Berichte» 45, 2060 (1912) beschrieben worden, und zwar der Benzoe- und Essigsäureester.

Die Ester dieser sowie auch weiterer aliphatischer Monocarboxylsäuren mit 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinol sind in

der britischen Patentschrift Nr. 1 390 250 beschrieben worden. Ebenfalls ist auch ihre Verwendung in Polymerisaten gegen schädliche Wirkung des Lichtes und der Wärme beschrieben worden, beispielsweise in der österreichischen Patentschrift Nr. 320 992. Die Ester des 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinols und 1-Alkyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinols mit Mono-, Di-, Tri- und Tetracarboxylsäuren, welche aromatische und alicyclische Gruppen sowie auch Heteroatome enthalten, sind beispielsweise in der BRD-Patentschrift Nr. 2 258 752 oder in der USA-Patentschrift Nr. 3 992 390 erwähnt. Es sind ferner verschiedene Methoden zur Herstellung dieser Ester bekannt. Eine der vorteilhaftesten ist die Umesterung der Säurealkylester, welche von den niedermolekularen Alkoholen abgeleitet sind, beispielsweise Methyl-, Äthyl- oder Propylester, mit entsprechenden 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinolen oder mit ihren Derivaten (britische Patentschrift Nr. 1 390 252).

Obwohl die Piperidylester der aliphatischen Monocarboxylsäuren, insbesondere mit einer kleineren Zahl der Kohlenstoffatome in der Säure als 12, allgemein bekannt sind, ist es beispielsweise bei den 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinolestern mit ungesättigten Monocarboxylsäuren nicht der Fall; es wurde nun darüberhinaus festgestellt, dass Gemische der Ester von aliphatischen Monocarboxylsäuren mit 14 bis 18 Kohlenstoffatomen mit 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinol, welche die Ester von ungesättigten Monocarboxylsäuren mit 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinol und gegebenenfalls noch Ammoniumsalze dieser aliphatischen ungesättigten Monocarboxylsäuren mit ihren 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidylestern einer bestimmten Zusammensetzung enthalten, überraschende und unerwartete Eigenschaften aufweisen, welche im Vergleich nicht nur mit den bekannten Piperidylestern, sondern auch mit den bis jetzt bekannten Stabilisatoren auf Basis des 2,2,6,6-Tetramethylpiperidins überhaupt, ausserordentlich vorteilhaft sind.

Die bis jetzt bekannten Lichtstabilisatoren auf Basis der 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinolderivate einschliesslich der aliphatischen Monocarboxylsäureester, sind zwar durch eine gute lichtstabilisierende Wirksamkeit in Polymerisaten, insbesondere in den Polyolefinen, gekennzeichnet, aber diese lichtstabilisierende Wirksamkeit wird stark herabgesetzt, wenn das Polymerisat einer Belastung bei höheren Aufarbeitungstemperaturen, bzw. dem Extraktionseinfluss von Flüssigkeiten, beispielsweise bei der Extraktion, beim Waschen u. ähnl., ausgesetzt wird. Es ist ausserdem bekannt, dass sich monomere Produkte auf Basis der 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinderivate in denjenigen Fällen nicht verwenden lassen, wo es erforderlich ist, dass die akute orale Toxizität des Produktes, LD₅₀, mehr als 10 g/kg Lebendgewicht beträgt.

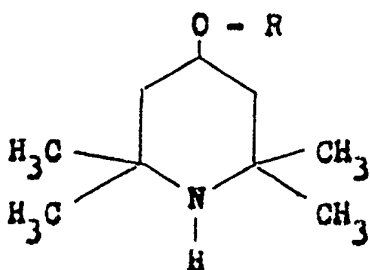
Die Verwendung von polymeren Stabilisatoren setzt die Empfindlichkeit der Piperidininstabilisatoren gegenüber der Extraktion mit Flüssigkeiten herab und bildet die Voraussetzungen für den Einsatz in solchen Fällen, welche beispielsweise den Kontakt mit Lebensmitteln erfordern. Trotzdem sind sogar diese Stabilisatoren durch eine verminderte Wirksamkeit in einem Polymerisat, insbesondere im Polypropylen, gegenüber den monomeren Typen gekennzeichnet.

Die bekannten Verfahren zur Herstellung von 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinolestern (siehe z.B. die BRD-Patentschrift Nr. 2 204 659) sind durch einen beträchtlichen Arbeitsaufwand charakterisiert. Auch bei den vorteilhaftesten Verfahren ist mindestens eine zusätzliche Stufe beispielsweise die Herstellung des Alkylesters, des Säurechlorids und ferner die Verwendung eines Katalysators erforderlich. Ausserdem fällt bei diesem Verfahren Abwasser an und es ist notwendig die Nebenprodukte, wie niedere Alkohole, bzw. Halogenwasserstoff und Katalysatoren zu entfernen. Ferner ist es bei den bekannten Verfahren notwendig bereits bei der Herstellung

der Zwischenprodukte (Säurechloriden oder niederen Säureestern) aus chemisch reinen Stoffen auszugehen, und es sind deshalb weitere Prozesse zur Reinigung der Rohstoffe notwendig.

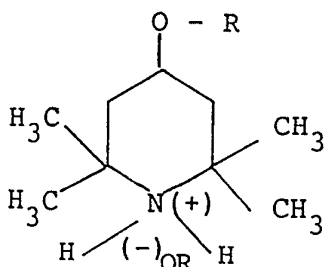
Diese Nachteile beseitigt gemäss der Erfindung die Mischung zum Stabilisieren von Polymerisaten und das Verfahren zur Herstellung dieses Gemisches.

Die Mischung zur Stabilisierung von Polymerisaten besteht aus 80 bis 100 Gew.-% eines Gemisches von 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinolestern der allgemeinen Formel I



I

und aus 0 bis 20 Gew.-% eines Gemisches der entsprechenden Ammoniumcarboxylate der allgemeinen Formel II

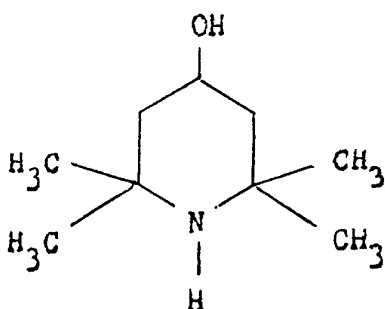


II

wobei R in beiden Formeln einen von einer aliphatischen unverzweigten und/oder verzweigten und gegebenenfalls ungesättigten Carbonsäure mit 14 bis 18 Kohlenstoffatomen abgeleiteten Acylrest bedeutet.

Das Estergemisch der allgemeinen Formel I, sowie auch das gegebenenfalls anwesende Estergemisch der allgemeinen Formel II enthält beispielsweise insbesondere 37 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 44 bis 65 Gew.-%, einer Verbindung, in welcher R den Stearoylrest, insbesondere 20 bis 52 Gew.-%, vorzugsweise 31 bis 49 Gew.-%, einer Verbindung, in welcher R den Palmitoylrest, insbesondere 0,2 bis 6,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 4,0 Gew.-%, einer Verbindung, in welcher R den Heptadecanoylrest, insbesondere 0,1 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2,2 Gew.-%, einer Verbindung, in welcher R den Myristoylrest und insbesondere 0,2 bis 6,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,3 bis 1,5 Gew.-%, einer Verbindung, in welcher R den Oleoylrest darstellt. Diese einzelnen Verbindungen bilden zusammen jeweils 100 Gew.-% des Gemisches.

Gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung des Stabilisierungsgemisches erhitzt man 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinol (Formel III)



III

mit einem Monocarboxylsäuregemisch der allgemeinen Formel IV

5 R-OH

(IV)

worin R die obige Bedeutung hat, auf eine Temperatur von 150 bis 260°C, vorzugsweise 180 bis 240°C, unter kontinuierlicher Abdestillierung des Reaktionswassers.

Als eine Quelle der Monocarboxylsäuren kann man «Stearin» benutzen, das gewöhnlich 37 bis 70 Gew.-%, meistens 44 bis 65 Gew.-% Stearinsäure, 20 bis 52 Gew.-%, meistens 31 bis 49 Gew.-% Palmitinsäure, 0,2 bis 6,0 Gew.-%, meistens 0,3 bis 4,8 Gew.-% Heptadecansäure, 0,1 bis 5,0 Gew.-%, meistens 1,0 bis 2,2 Gew.-% Myristinsäure und 0,2 bis 6,0 Gew.-%, meistens 0,3 bis 1,5 Gew.-% Ölsäure enthält.

Das Säuregemisch wird durch Spaltung von Naturfetten erhalten und neben den genannten Säuren kann es noch höhermolekulare aliphatische, gegebenenfalls ungesättigte Carboxylsäuren, sowie auch weitere Beimischungen enthalten, deren Charakter von der Art der zur Spaltung eingesetzten Fette abhängig ist.

Es ist möglich mit einem Molarüberschuss der sauren oder der basischen Komponente zu arbeiten, aber am vorteilhaftesten ist die Verwendung von äquimolaren Mengen. Das Produkt kann man weiter mittels der üblichen technologischen Operationen reinigen, wie die Kristallisation oder Destillation. Beim Erhitzen der Reaktionskomponenten wird nach 10 Stunden ist die Reaktion beendet. Als Rohprodukt erhält man ein Gemisch der 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinolester mit den Monocarboxylsäuren der oben angegebenen Zusammensetzung und der Ammoniumcarboxylate dieser Ester. Die Zusammensetzung des Gemisches hängt teils von der Zusammensetzung der Ausgangssäuren, teils von dem Molarverhältnis der Säuren zum 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinol ab. Die Ausbeute des Produktes beträgt mehr als 90% der Theorie, in einigen Fällen wurde sogar eine bis 99% der Theorie entsprechende Ausbeute erzielt.

Die Ester, welche den Verbindungen der allgemeinen Formel I entsprechen, lassen sich aus dem Gemisch mit den Verbindungen der allgemeinen Formel II durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel, beispielsweise Hexan, bequem isolieren. Durch anschliessende Filtration und Abdampfen des Lösungsmittels aus dem Filtrat erhält man in quantitativer Ausbeute das Produkt der allgemeinen Formel I, wobei das Produkt der allgemeinen Formel II in Reinform als Filtrierkuchen abgetrennt wird. Die Verbindungen der allgemeinen Formel I kann man aus dem erwähnten Gemisch auch durch Kristallisation isolieren.

Man hat eingangs gezeigt, dass Verbindungen, die den Verbindungen ähnlich sind, aus welchen das Stabilisierungsgemisch gemäss der vorliegenden Erfindung besteht, gegen die schädliche Licht- und Wärmewirkung in Polymerisaten verwendet werden. Trotzdem aber hat man in der bisher bekannten Literatur die Anwendung von 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidylestern mit höheren aliphatischen und ungesättigten Säuren, isoliert aus dem durch Spaltung von Fetten erhaltenen Gemisch, und von Gemischen dieser Ester mit Ammoniumsalzen derartiger Säuren und deren unerwartet ausserordentlich vorteilhaften Eigenschaften nicht in Betracht genommen.

Das Stabilisierungsgemisch, welches Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet, lässt sich mit Vorzug zur Steigerung der Beständigkeit gegen Lichtwirkung und gegen atmosphärische Einflüsse verwenden in synthetischen polymeren Materialien, welche der Degradation unterliegen, und zwar

vorzugsweise in Polyolefinen, wie Polyäthylen mit hohem und niedrigem spezifischem Gewicht, und in Polypropylen, Styrolpolymerisaten und deren Copolymerisaten und Polyurethanen.

Das Gemisch zur Stabilisierung gemäss der Erfindung vereinigt vorteilhafte Eigenschaften der beiden bis jetzt bekannten wirksamsten Gruppen der Lichtstabilisatoren auf Basis des 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinols, einer Gruppe der monomeren Stabilisatoren. Es ist in erster Linie durch eine ausserordentlich hohe lichtstabilisierende Wirksamkeit in Polymerisaten, insbesondere in Polyolefinen, charakterisiert. Diese Wirksamkeit kann sich nach einer vorhergehenden thermischen Belastung des Polymerisats entweder ändern oder sogar erhöhen. Nach der Extraktion mit Flüssigkeiten, und zwar entweder mit Wasser mit Zusatz eines Detergens oder mit sonstigen Flüssigkeiten, wird die Wirksamkeit zwar herabgesetzt, aber wesentlich weniger als bei den bisher bekannten Stabilisatoren auf Basis des 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinols, auch nach der Extraktion ist sie höher als bei den polymeren Stabilisatortypen auf Basis des 2,2,6,6-Tetramethylpiperidins. Einen grossen Vorteil stellt auch die aussergewöhnlich geringe perorale Toxizität dar. Der LD₅₀-Wert beträgt mehr als 10 g/kg Lebendgewicht. Das Gemisch ist in Applikationen unter extremen Bedingungen verwendbar, welche an das polymere Substrat, beispielsweise auf Polypropylenfasern, gestellt werden.

Das Verfahren zur Herstellung des Stabilisierungsgemisches gemäss der Erfindung hat gegenüber den bisher bekannten Arbeitsweisen viele bedeutsame Vorteile. Im Prinzip ist es vor allem verhältnismässig einfach, weil es sich um eine direkte Veresterung handelt. Eine weitere günstige Tatsache liegt darin, dass es nicht erforderlich ist, die in Reaktion tretenden Stoffe vorher zu reinigen. Es ist auch nicht notwendig die Nebenprodukte zu beseitigen und das Verfahren ist nicht mit dem Abwasserproblem belastet, was sich auch auf die Betriebskosten günstig auswirkt.

Die folgenden Beispiele zeigen mögliche Realisationen des Herstellungsverfahrens gemäss der Erfindung und möglichen Anwendungen des Stabilisierungsgemisches in Polymeren.

Beispiel 1

In einen 3-Liter-Reaktionskolben, versehen mit einem Aufsatz zur azeotropen Destillation des Reaktionswassers, gibt man 962,8 g (6,12 Mol) 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinol und 1587 g (5,79 Mol) eines Gemisches von aliphatischen Monocarboxylsäuren, bestehend aus 60 Gew.-% Stearinsäure, 38 Gew.-% Palmitinsäure und 0,3 Gew.-% Ölsäure. Man erhitzt das Gemisch 10 Stunden lang in einem Ölbad auf Temperaturen von 180 bis 200°C. Gleichzeitig destilliert man durch den Aufsatz das Reaktionswasser ab. Die Reaktion ist nach 10 Stunden beendet. Das rohe Reaktionsgemisch (99% der Theorie) kristallisiert man aus Petroläther um. Der weisse kristalline Stoff schmilzt bei 30 bis 58°C. Durch Analyse mit der Infrarotspektroskopie, durch Bestimmung der Säurezahl und mit Hilfe der NMR-Spektroskopie wurde festgestellt, dass das Produkt ein Gemisch von 90,2 Gew.-% der oben angeführten Fettsäureester mit 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinol der allgemeinen Formel I und 9,8 Gew.-% der Salze der oben erwähnten Säuren mit ihren Estern mit 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinol (allgemeine Formel II) ist.

Beispiel 2

Auf dieselbe Weise wie im Beispiel 1 wurde aus 78,37 g (0,28 Mol) eines Gemisches, enthaltend 44 Gew.-% Stearinsäure, 49 Gew.-% Palmitinsäure, 4,8 Gew.-% Heptadecansäure, 1,9 Gew.-% Myristinsäure und 0,3 Gew.-% Ölsäure und aus 45 g (0,28 Mol) 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinol ein Produkt mit einem Schmelzpunkt von 29 bis 45°C erhalten,

welches 4,5 Gew.-% Salze und 95,5 Gew.-% Ester enthält. Ausbeute 96,0% der Theorie.

Beispiel 3

In einen 250-ml-Reaktionskolben, versehen mit einem Aufsatz zur azeotropen Destillation des Reaktionswassers, gibt man 45 g (0,28 Mol) 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinol und 86,2 g (0,31 Mol) eines Gemisches von aliphatischen Monocarboxylsäuren, bestehend aus 65 Gew.-% Stearinsäure, 31 Gew.-% Palmitinsäure und 0,3 Gew.-% Heptadecansäure, 2,2 Gew.-% Myristinsäure und 1,5 Gew.-% Ölsäure. Man erhitzt das Gemisch in einem Ölbad auf Temperaturen von 200 bis 240°C 10 Stunden lang. Das abdestillierte Wasser sammelt man in dem azeotropen Aufsatz. Nach 10 Stunden destillierten 5,2 ml Wasser aus. Nach Abkühlen wurde das Rohprodukt analysiert. Es enthielt 80,2 Gew.-% der oben aufgeführten Säureester und 19,8 Gew.-% Salze dieser Säuren mit ihren Estern. Ausbeute 98% der Theorie. Das Rohprodukt wurde durch Vakuumdestillation bei 190 bis 220°C/133 Pa gereinigt. Man erhielt einen weissen Stoff mit F. 29 bis 45°C.

Beispiel 4

Auf dieselbe Weise wie im Beispiel 1 wurde das Rohprodukt hergestellt. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in Aceton gelöst, die erhaltene Suspension wurde abfiltriert und das Filtrat wurde zur Trockne abgedampft. Der Rückstand wurde im Vakuum bei 190 bis 205°C/133 Pa destilliert. Es wurde ein Gemisch der 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinolester nachfolgender Zusammensetzung erhalten: 59,27 Gew.-% 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinylstearat, 35,48 Gew.-% 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinylpalmitat, Spuren von 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinylheptadecanoat, 2,51 Gew.-% 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinylmyristat und 1,7 Gew.-% 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinoleat (Gaschromatographie).

Beispiel 5

In ein nicht stabilisiertes pulverförmiges Polypropylen mit einem Isotacticitätsindex von 96,64 und mit einem Schmelzflussindex $\eta = 230^\circ\text{C}$ 8,58 g/10 min. wurde in einer Menge von 0,1 Gew.-% 3,5-ditert. Butyl-4-hydroxyphenyl-octadecylpropionat und 0,15 Gew.-% Calciumstearat eingerührt. Aus dem auf diese Weise vorbereiteten Gemisch wurden zwei Proben vorbereitet. Der einen wurde, zum Vergleich, als Lichtstabilisator 2-Hydroxy-4-octyloxy-benzophenon in einer Menge von 0,3 Gew.-% zugesetzt. Zu der zweiten Probe wurde die gleiche Menge eines Gemisches der 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinolester und deren Salze, hergestellt nach Beispiel 1, zugegeben.

Jede Probe wurde ferner in der Mischkammer eines Plastographs (Brabender) bei einer Temperatur von 190°C in Stickstoffatmosphäre 5 Minuten lang homogenisiert. Aus dem homogenisierten Polymerisat wurden Folien mit einer Dicke von 0,5 mm gepresst, aus welchen Prüfkörperchen hergestellt wurden. Eine Gruppe der Prüfkörperchen wurde der Waschprüfung im Wasser, das 4 g/Liter Detergens enthielt, bei einer Temperatur von 50°C 24 Stunden lang unterworfen. Diese Gruppe, zusammen mit der Gruppe der nicht gewaschenen Körperchen, wurde der Prüfung auf beschleunigte Alterung mit dem Xenotest 450, bei einer Temperatur von 45°C, bei einer relativen Feuchtigkeit von 65% und unter Brausen unterworfen. Der ganze Zyklus, bestehend aus dem trockenen Gang, 10 Minuten Brausen und der Drehung des Rahmens, dauerte 170 Minuten.

Die Alterung wurde durch Verfolgung der Carbonylgruppenzunahme bewertet, auf Grund der Absorption mit einem Infrarotspektrofotometer bei einer Wellenlänge von 1720 cm⁻¹.

Die Ergebnisse, welche bei der Exposition von Proben mit verschiedenen Lichtstabilisatoren erhalten wurden, sind in der Tabelle 1 angegeben, charakterisiert als Lebensdauer, d.h. die Zeit in Stunden, die zum Erreichen von $\Delta A = 0,3$ not-

wendig ist. ΔA ist der Absorptionsunterschied bei $\sqrt{\lambda} = 1720 \text{ cm}^{-1}$ zwischen der ursprünglichen Probe und der den oben angeführten Prüfungen unterworfenen Probe.

Tabelle 1

Bezeichnung der Probe	Lichtstabilisator	Lebensdauer A	(in Std.) B
1	2-Hydroxy-4-octyl-oxybenzophenon	2020	1860
2	bis(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinyl)sebacat	7100	3500
3	Gemisch der 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinolester und deren Salze nach Beispiel 1	7800	7800

Bemerkung: A – nicht gewaschene Proben
B – bei 50°C gewaschene Proben

Beispiel 6

Aus dem im Beispiel 5 spezifizierten Polymerisat wurden in einem Labor-Schnellmischer Gemische mit Zusätzen hergestellt. Als Grundsystem wurde ein Gemisch aus 0,1 Gew.-% 2,6-ditert. Butyl-4-methylphenol, 0,2 Gew.-% tris-(2,4-ditert. Butylphenyl)phosphit und 0,15 Gew.-% Calciumstearat verwendet. Zu den angeführten Antioxidantien wurden in einzelnen Proben jeweils 0,3 Gew.-% 2-Hydroxy-4-octyl-hydroxybenzophenon oder 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinolester nach Beispiel 3 oder bis (2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperi-

dinyl)sebacat zugegeben. Die homogenisierten Proben wurden wiederholtem Strangpressen durch einen Labor-20 Extruder (D = 26 mm, L = 20 D) unterworfen, aus dem nach einzelnen Durchgängen erhaltenen Granulat wurden Folien mit einer Dicke von 0,5 mm gepresst (Temperatur 260°C, Presszeit 10 Minuten), aus welchen Prüfkörperchen hergestellt wurden. Diese wurden im Xenotest 450 unter im Bei-25 spiel 5 angeführten Bedingungen gealtert. Die erhaltenen Ergebnisse, ausgedrückt als Lebensdauer in Stunden, sind in der Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

Bezeichnung der Probe	Lichtstabilisator	Lebensdauer nach 1 Durchgang	(in Std.) nach 15 Durchgängen
1	2-Hydroxy-4-octyl-oxybenzophenon	1850	1720
2	bis(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinyl)sebacat	8800	7900
3	Gemisch der 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinolester und deren Salze nach Beispiel 3	9700	9900

Beispiel 7

In das im Beispiel 5 charakterisierte Polymerisat wurde in einer Menge von 0,1 Gew.-% 2,6-ditert. Butyl-4-methylphenol und 0,15 Gew.-% Calciumstearat als das grundlegende Stabilisierungssystem eingerührt. Zu diesem System wurden in einzelnen Proben je 0,25 Gew.-% der in der Tabelle 3 angeführten Lichtstabilisatoren zugegeben. Die Proben wurden homogenisiert und auf die im Beispiel 5 beschriebene Weise wurden daraus Prüfkörperchen hergestellt, welche einer Waschbeanspruchung mit 4 g/Liter Detergens enthal-

40 tendem Wasser, in zwei Gruppen, unterworfen wurden. Die erste Gruppe der Proben wurde bei einer Temperatur von 90°C Stunden lang gewaschen, die zweite Gruppe bei 50°C, 24 Stunden lang. Nach dem Waschen wurden die Proben der Alterung im Xenotest 450 unter den im Beispiel 5 angegebenen Bedingungen unterworfen und nach 1500 Stunden wurden sie auf die Zunahme der Carbonylgruppen spektrophotometrisch untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind als Unterschiede in der Absorption vor und nach der Alterung in der Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Bezeichnung der Probe	Lichtstabilisator	ΔA	
		A	B
1	2-Hydroxy-octyl-oxybenzophenon	0,276	0,973
2	Polymerer Stabilisator auf Basis des Piperidins	0,052	0,101
3	2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinyl-octat	0,048	0,120
4	Gemisch der 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinolester und deren Salze nach Beispiel 1	0,036	0,044

Bemerkung: A – bei t = 50°C 24 Std. gewaschene Proben
B – bei t = 90°C 50 Std. gewaschene Proben

Beispiel 8

Die im Beispiel 7 nach dem beschriebenen Verfahren hergestellten und stabilisierten Proben wurden in zwei Serien

einer thermischen Beanspruchung in einem Heisslufttrockenschrank unterworfen. Die erste Serie wurde der thermischen Alterung bei einer Temperatur von 120°C 120 min. lang

unterworfen, die zweite Serie wurde bei $t = 140^{\circ}\text{C}$, 30 min. Nach dieser Beanspruchung wurden die Proben der Alterung im Xenotest und der spektrophotometrischen Bewertung auf

die Carbonylgruppenbildung, wie in vorstehenden Beispielen, unterworfen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

Bezeichnung der Probe	Lichtstabilisator	ΔA nach 1278 Std. im Xenotest	
		120°C	140°C
1	2-Hydroxy-4-octyl-oxybenzophenon	0,319	0,341
2	Polymerer Stabilisator auf Basis des Piperidins	0,022	0,101
3	bis(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidiny)sebacat	0,020	0,98
4	Gemisch der 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinolester und deren Salze nach Beispiel 3	0,012	0,014

Beispiel 9

Die im Beispiel 5 beschriebenen Polymerisat-Antioxidansgemische wurden dem Kneten in der Knetkammer des Brabender-Plastographs bei Temperaturen von 190 und 250°C 10 min. lang unterworfen. Nach der Beanspruchung wurden

Folien auf die im Beispiel 7 beschriebene Weise hergestellt und auf dieselbe Weise im Xenotest 450 bewertet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 5 als Unterschiede in der Absorption (ΔA) angegeben.

Tabelle 5

Bezeichnung der Probe	UV Stabilisator	ΔA			
		nach 2000 Std.		nach 5000 Std.	
		A	B	A	B
1	2-Hydroxy-4-octyl-oxybenzophenon	0,089	0,216	degradiert	
2	bis(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidiny)sebacat	0,044	0,099	0,287	0,291
3	2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinolester nach Beispiel 4	0,010	0,012	0,216	0,194

Bemerkung: A – im Brabender-Plastograph bei 190°C beanspruchte Proben
B – im Brabender-Plastograph bei 250°C beanspruchte Proben

Beispiel 10

Aus einem nicht stabilisierten pulverförmigen Polyäthylen mit niedriger Dichte und mit einem Schmelzflussindex von 2,35 g/10 min. (bei $t = 190^{\circ}\text{C}$) wurden Gemische mit Stabilisatoren zubereitet. Die Proben enthielten als Antioxidans eine Kombination von 0,1 Gew.-% 2,6-di-tert-Butyl-4-methylphenol und 0,1 Gew.-% tris(2,4-di-tert. Butylphenyl)phosphit. Die zweite Probe enthielt ausserdem einen Zusatz eines Lichtstabilisators in einer Menge von 0,3 Gew.-%. Nach Homogenisierung in einer Labormischmaschine wurden die Proben fünfzehnmal durch einen Labor-

Extruder (D = 26 mm, L = 200) bei Temperaturen von 115, 180 und 170°C extrudiert. Aus dem Material nach dem 1. und 15. Durchgang wurden bei $t = 160^{\circ}\text{C}$ (Zeit 10 min.) Proben gepresst, welche der Alterung im Xenotest unter den im Beispiel 5 beschriebenen Bedingungen unterworfen wurden. Während der Alterung wurde die Zunahme der Carbonylgruppen auf einem IR-Spektrophotometer bewertet. Die erhaltenen Ergebnisse, ausgedrückt als die zur Erreichung von $\Delta A = 0,15$ erforderliche Zeit in Stunden, sind in der Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6

Bezeichnung der Probe	Lichtstabilisator	Absorptionszeit zur Erreichung von $\Delta A = 1,0$	
		nach dem 1. Durchgang	nach dem 15. Durchgang
1	–	1150	1060
2	bis(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidiny)sebacat	2500	2400
3	Gemisch der 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinolester und deren Salze nach Beispiel 4	3500	3500

Die in Beispiel 5 bis 8 angegebenen Ergebnisse weisen auf eine mehrfach höhere Wirksamkeit des erfindungsgemässen Stabilisierungsgemisches hin, im Vergleich mit dem meist benutzten Typ des Lichtstabilisators aus der Gruppe der sub-

stituierten Benzophenone, gegebenenfalls auch mit anderen Stabilisortypen aus der Gruppe der sterisch gehinderten Amine.

Beispiel 11

Dem ABS polymer «Forsam» in normalen Verfahren wurden 0,5% Lichtstabilisatoren zugefügt und daraus Folien von 0,1 mm zubereitet. Diese wurden mit einer 400 W Queck-

silberentladungslampe mit dem Filter Pyrex bestrahlt. Die Induktionsperiode $\tau_{C=O}$ wird verfolgt. Es gibt eine Periode, während der das Absorptionsverhältnis A 1745/A 1940 (IR Spektroskopie) um eine Einheit zunimmt.

Tabelle 7

Bezeichnung der Probe	Lichtstabilisator	$\tau_{C=O}$ (Std.)
1	2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)benzotriazol	56
2	bis(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidiny)sebacat	88
3	Polymerer Typ auf Basis 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinol	76
4	Gemisch der 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinol esters	92
5	—	29

Die hohe stabilisierende Wirksamkeit bleibt bei den mit dem erfindungsgemässen Gemisch auch nach Auswaschen im warmen Detergentien enthaltenden Wasser und nach thermischer Beanspruchung erhalten, während die Wirksamkeit der Systeme, welche Benzophenonderivate enthalten, unter diesen Bedingungen ausgeprägt sinkt. Die genannte Eigen-

schaft des erfindungsgemässen Stabilisierungsgemisches stellt einen Beitrag bei der Nutzung der Polymerisation dar, und zwar für diejenigen Erzeugnisse, welche bei der Verarbeitung höhere Verarbeitungstemperaturen erfordern, oder welche gegebenenfalls dem Kontakt mit warmen Wasser, bzw. mit einer wässrigen Detergenslösung ausgesetzt werden.