



AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 K/ 296 980 0

(22) 03.12.86

(44) 09.03.88

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

(72) Bachmann, Jörg, Dipl.-Chem.; Schulz, Manfred, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Görmann, Gerhard, Dr. Dipl.-Chem.; Seiffarth, Klaus, Dr. Dipl.-Chem., DD

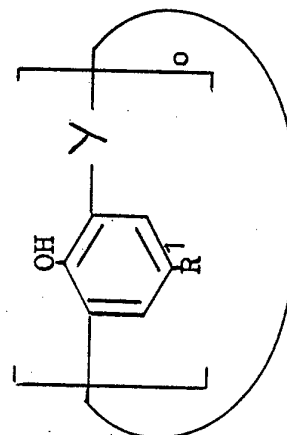
(54) Stabilisatoren für Hochpolymere, niedermolekulare organische Verbindungen und Öle

(55) Stabilisatoren, Hochpolymere, niedermolekulare Verbindungen, Öle, Inhibitoren, cyclische Mehrkernmethylenphenolverbindungen, Komplexsalze der Calix(n)arene

(57) Stabilisatoren für Hochpolymere, niedermolekulare organische Verbindungen und Öle. Es soll die Beständigkeit von organischen Materialien bei ihrer Herstellung und Verwendung erhöht werden. Dabei ist das Ziel, Inhibitoren mit hoher Wirksamkeit, hoher Wärmestabilität, geringer Verfärbbarkeit und guter Verteilbarkeit einzusetzen. Erfindungsgemäß werden als Inhibitoren Salze aus der Verbindungsgruppe cyclischer Mehrkernmethylenphenolverbindungen „Komplexsalze der Calix(n)arene“ der allgemeinen Formel

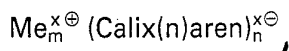


in der Me ein 1- bis 4wertiges Metallkation und Calix(n)aren folgender Formel entspricht, eingesetzt, die den Substraten während der Nachverarbeitung oder während der Herstellung von Formstoffen zugesetzt werden. Die Inhibitoren werden in einer Konzentration von 0,01 bis 0,7 Ma.-% eingesetzt und eignen sich insbesondere zur Stabilisierung von Polyolefinen und Olefincopolymeren, ABS, Polyamiden, Polyester und flüssigen Kohlenwasserstoffen. Formel



Patentansprüche:

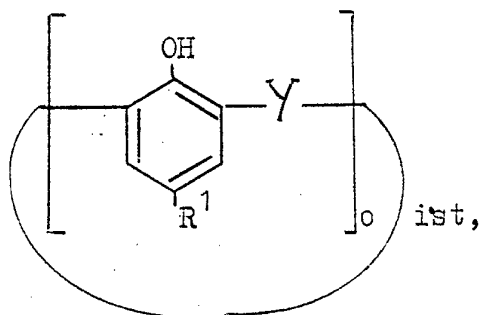
1. Stabilisatoren für Hochpolymere, niedermolekulare organische Verbindungen und Öle — insbesondere Polyolefine und Olefincopolymere, ABS, Polyamide und Polyester — gegen den Abbau durch Oxidation und Wärme, **dadurch gekennzeichnet**, daß Komplexsalze aus der Gruppe der cyclischen Mehrkernmethylenphenolverbindungen „Komplexsalze der Calix(n)arene“ der allgemeinen Formel



in der Me ein 1- bis 4wertiges Metallkation,

$m = n = x = 1$ bis 4,

Calix(n)aren eine cyclische Mehrkernmethylenphenolverbindungen der Formel



in der $Y = \begin{array}{c} R^2 \\ | \\ -C- \\ | \\ R^3 \end{array}$, das ganz oder teilweise

durch $Y = \begin{array}{cc} R^2 & R^2 \\ | & | \\ -C-O-C- \\ | & | \\ R^3 & R^3 \end{array}$ ersetzt ist, R^1 , R^2 und

R^3 = Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste und $o = 2$ bis 12 ist, als Inhibitoren eingesetzt werden, gegebenenfalls in Kombination mit bekannten Stabilisatoren.

2. Stabilisatoren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Gemische der Komplexsalze unterschiedlicher Calix(n)arene mit $o = 2$ bis 12 als Inhibitoren eingesetzt werden.
3. Stabilisatoren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komplexsalze mit anderen bekannten Stabilisatoren wie Quenchern, UV-Absorbern, Gleitmitteln, Antistatika eingesetzt werden.
4. Stabilisatoren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komplexsalze in einer Konzentration von 0,01 bis 0,7 Ma.-%, insbesondere von 0,05 bis 0,5 Ma.-%, bezogen auf die Substratmenge, und die bekannten Zusätze in einer Konzentration von 0,01 bis 0,6 Ma.-%, insbesondere von 0,05 bis 0,3 Ma.-%, bezogen auf die Substratmenge, eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

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

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die stabilisierende Wirkung von phenolischen Verbindungen, wie 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol ist bekannt. Ferner ist bekannt, daß kettenförmige Kondensationsprodukte von p-Alkylphenolen bzw. o,p-Alkylphenolen mit Formaldehyd (mit 2 und 3 Phenolkernen) als Stabilisatoren in flüssigen Kohlenwasserstoffen und Hochpolymeren wirken (US-PS 3 119 783, US-PS 3 149 181 und US-PS 3 065 197).

Auch ist die Verwendung cyclisch kondensierter Vierkernphenole, wie sie z.B. aus Dian und Formaldehyd entstehen, als Antioxidantien für Hochpolymere bekannt (US-PS 4 434 265).

Die Antioxidationswirkung der gesamten phenolischen Verbindungen wird entweder durch die Flüchtigkeit bzw. die schlechte Polymerverträglichkeit gemindert oder ihre Antioxidationswirkung ist infolge geringer sterischer Hinderung unbefriedigend, oder ihr Einsatz ist infolge unvermeidlicher Eigenfarbe auf eingefärbte Formmassen beschränkt.

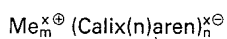
Ziel der Erfindung

Unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs, besonders bei erhöhten Temperaturen, verlieren organische Verbindungen, wie flüssige Kohlenwasserstoffe und organische Hochpolymere ihr gewünschtes Eigenschaftsprofil infolge thermooxidativer Alterung. Ziel der Erfindung ist die Verbesserung der thermooxidativen Stabilität von Hochpolymeren, niedermolekularen organischen Verbindungen und Ölen durch leicht und gleichmäßig im Polymeren verteilbare Stabilisatoren, die durch einfache Synthesen aus billigen Rohstoffen zugänglich sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, eine neue Substanzklasse zu erschließen, die eine Erhöhung der thermischen und thermooxidativen Stabilität von organischen Verbindungen bei niederen und hohen Temperaturen bewirkt.

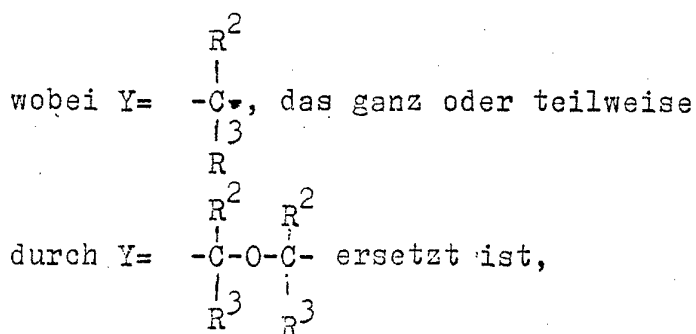
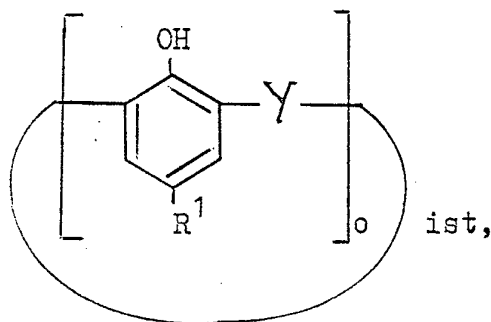
Diese Aufgabe wird durch Stabilisatoren für Hochpolymere, niedermolekulare organische Verbindungen und Öle, insbesondere für Polyolefine und Olefincopolymere, ABS, Polyamide und Polyester — gegen den Abbau durch Oxidation und Wärme gelöst, wobei erfindungsgemäß Komplexsalze aus der Gruppe der cyclischen Mehrkernmethylenphenolverbindungen — „Komplexsalze der Calix(n) arene“ — der allgemeinen Formel



in der Me ein 1- bis 4wertiges Metallkation,

$m = n = x = 1$ bis 4,

Calix(n)aren eine cyclische Mehrkernmethylenphenolverbindung der Formel



R^1, R^2 und R^3 = Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste und $o = 2$ bis 12 ist, als Inhibitoren eingesetzt werden, gegebenenfalls in Kombination mit bekannten Stabilisatoren. Mit Vorteil werden auch Gemische der Komplexsalze unterschiedlicher Calix(n)arene mit $o = 2$ bis 12 als Inhibitoren eingesetzt.

Die „Calix(n)aren-Salze“ können außerdem ein oder mehrere Neutralliganden, wie primäre, sekundäre bzw. tertiäre Amine, Hydrazine, Aminoalkohole, N-Heterocyclen, sowie chelatisierende Liganden, wie Acetylacetonat, Acetonylacetonat enthalten. Mit Vorteil werden die Komplexsalze zweiwertiger Schwermetalle wie Ni, Co und Mn obengenannter Calix(n)arene eingesetzt. Diese Salze können auch in Kombination mit anderen Stabilisatoren bzw. Plsthilfsstoffen, wie Quenchern, Komplexbildnern, Gleitmitteln, UV-Absorbern und Antistatika eingesetzt werden. Die Komplexsalze der Calix(n)arene werden in einer Konzentration von 0,01 bis 0,7 Ma.-%, insbesondere von 0,05 bis 0,5 Ma.-%, bezogen auf die Substratmenge, und die bekannten Zusätze, in einer Konzentration von 0,01 bis 0,6 Ma.-%, insbesondere von 0,05 bis 0,3 Ma.-%, bezogen auf die Substratmenge, eingesetzt.

Überraschenderweise zeigt die Gruppe der Komplexsalze der cyclischen Mehrkernmethylenphenolverbindungen „Calix(n)aren-Salze“ gegenüber den Einkernphenolen mit starker sterischer Hinderung sowie den kationfreien Calix(n)arenen eine deutlich bessere antioxidative Wirksamkeit.

Verbindungen, die sich besonders als Inhibitoren eignen, weisen z. B. folgende Strukturmerkmale auf:

- o = 4 bis 8, Y = $-\text{CH}_2-$, R¹ = Methyl- oder n-Alkyl- bis C₈, tert.-Butyl-, tert.-Amyl-, i-Propyl-, i-Butyl-, i-Octyl-, verzweigte höhere Alkylreste C₉ bis C₁₈, Cycloalkyl von C₄ bis C₇,
- o = 3 bis 4, Y = $-\text{CH}_2-$ und vollständig bzw. teilweise durch $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ ersetzt,
- R¹ = Methyl- oder n-Alkyl- bis C₈, tert.-Butyl-, tert.-Amyl- und i-Octyl:

Diese erfindungsgemäßen Inhibitoren werden aus dem Alkalisalz des Calix(n)arens mit äquimolaren Mengen der Salze des Metallions Me mit schwachen Säuren z. B. Carbonaten, Alkyl- oder Arylcarbonsäuren, Acetylacetonat, wie auch in Gegenwart von Neutralliganden — z. B. Amine, Alkohol, Hydrazine — hergestellt.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen schützen flüssige und wachsartige Kohlenwasserstoffe wie Schmieröle, Schmierfette und Hochpolymere wie Polyolefine, Olefinopolymere, ABS, Polyamide und Polyester gegen den thermooxidativen Abbau. Die Einarbeitung der Inhibitoren 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 Vorarbeitungsphase zum Formstoff möglich.

Die besondere Wirkung der erfindungsgemäßen Inhibitoren besteht darin, daß sie auch bei erhöhter Temperatur unter Einwirkung von Sauerstoff Kohlenwasserstoffe und hochmolekulare Verbindungen gegen Abbau stabilisieren und daß diese Verbindungen eine geringere Migrationsneigung aus den Polymeren besitzen als die bekannten phenolischen Stabilisatoren.

Ausführungsbeispiele

In den Beispielen wurde folgender Inhibitor eingesetzt:

15 g Tetra-4-tert.-butylcalix(4)aren wird in siedendem Toluol mit 2,2 g Natriumhydrid versetzt. Nachdem die Wasserstoffentwicklung beendet ist, wird der Natriumcalix(4)arenatsuspension 5,9 g Nickel(II)acetylacetonat zugesetzt und erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und der Rückstand mit Methanol extrahiert. Ni-Gehalt des Komplexsalzes = 12%

Beispiele 1 bis 4

Der erfindungsgemäße Inhibitor wurde in Polymermaterialien auf einem Laborwalzwerk bzw. Laborextruder eingemischt, die Polymerproben zu 0,05 mm dicken Proben gepreßt und bei erhöhter Temperatur der Thermoxydation in Sauerstoffatmosphäre in einer Meßkammer unterzogen. Die Sauerstoffaufnahme unter isobaren Bedingungen wird registriert und die Induktionsperiode der Oxidation ermittelt, Prüftemperatur 173°C.

Beispiel	Polymer	Inhibitor	Konzentration (Ma.-%)	Induktionsperiode (min)
1 (Vergleich)	PE-ND	ohne	0	28
2	PE-ND	Ni-Salz des Tetra-tert.-butyl-calix (4)aren	0,3 0,6	92 211
3 (Vergleich)	LLdPE	ohne	0	17
4	LLdPE	Ni-Salz des Tetra-tert.- butylcalix(4)aren	0,1 0,2	35 70

PE-ND = Polyethylen niederer Dichte

LLdPE = lineares Polyethylen niederer Dichte