



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 293 356 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 F 255/02
C 08 F 263/04

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 08 F / 339 282 6	(22)	02.04.90	(44)	29.08.91
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	siehe (73)
(72)	Gaikowski, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Bernhardt, Margot, Dr. Dipl.-Chem.; Seiffarth, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Bühler, Konrad, Dr. Dipl.-Chem.; Baumann, Hans-Joachim, Dr. Dipl.-Chem., DE
(73)	Leuna-Werke AG, O - 4220 Leuna 3, DE

(54)	Verfahren zur Herstellung eines UV-Stabilisators für Polyolefine
------	--

(55) UV-Stabilisator; Polyolefine; Polymer/Stabilisator-Kombination; Polymerverträglichkeit; Auswascheffekt; Polyethylen; EVA-Copolymer; Acrylsäure-2,2',6,6'-tetramethyl-piperidylester; Methacrylsäure-2,2',6,6'-tetramethylpiperidylester; Schmelze; Initiator; Pfpfreaktion

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines UV-Stabilisators für Polyolefine. Ziel ist die Herstellung einer Polymer/Stabilisator-Kombination, die eingearbeitet in Polyolefine eine hohe UV-Stabilisierung bewirkt, sich durch gute Polymerverträglichkeit und geringen Auswascheffekt auszeichnet und wirtschaftlich herstellbar ist. Erfindungsgemäß werden 100 Masseteile eines wachsartigen bis hochmolekularen Polyolefins, vorzugsweise Polyethylens oder EVA-Copolymers, mit 0,5 bis 100 Masseteilen Acryl- oder Methacrylsäure-2,2',6,6'-tetramethylpiperidylester in der Schmelze homogenisiert und anschließend in Gegenwart von 0,05 bis 0,5 Masseanteilen in % eines Radikale bildenden Initiators bei 373 bis 473 K einer Pfpfreaktion unterworfen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines UV-Stabilisators für Polyolefine durch Fixierung eines sterisch gehindertenamins an einer Polymerkette, **dadurch gekennzeichnet**, daß man 100 Masseteile eines wachsartigen bis hochmolekularen Polyolefins mit 0,5 bis 100 Masseteilen Acryl- oder Methacrylsäure-2,2',6,6'-tetramethylpiperidylester in der Schmelze homogenisiert und anschließend in Gegenwart von 0,05 bis 0,5 Masseanteilen in % eines Radikale bildenden Initiators bei 373 bis 473K einer Ppropfreaktion unterwirft.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als wachsartige bis hochmolekulare Polyolefine Polyethylen oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymere eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß 10 bis 30 Masseteile Acryl- oder Methacrylsäure-2,2',6,6'-tetramethylpiperidylester eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines UV-Stabilisators für Polyolefine. Solche stabilisierten Polymeren werden vorrangig für Landwirtschaftsfolien und Oberflächenüberzüge verwendet.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Einsatzdauer eines Polymeren wird unter anderem von seiner Stabilität gegenüber UV-Strahlen bestimmt. Speziell bei Polyolefinen spielt die UV-Beständigkeit eine große Rolle.

Es ist bekannt, daß man durch Einarbeiten von sterisch gehinderten Aminen vom Typ des 4-Hydroxy- bzw. 4-Amino-2,2',6,6'-tetramethylpiperidins in das Polymere die UV-Beständigkeit wesentlich erhöhen kann.

Nachteilig bei diesen niedermolekularen Verbindungen sind ihre hohe Flüchtigkeit und ihre gute Wasserlöslichkeit.

Es wurde daher vorgeschlagen, das Molekulargewicht der sterisch gehinderten Piperidine durch eine chemische Kopplungsreaktion zu erhöhen. Auf diese Weise erhält man Produkte mit niedrigem Dampfdruck und geringer Wasserlöslichkeit.

So ist bekannt, daß man das 4-Amino-2,2',6,6'-tetramethylpiperidin und das 4-Hydroxy-2,2',6,6'-tetramethylpiperidin mit Acrylsäure bzw. Methacrylsäureester zu den entsprechenden Aminen bzw. Estern des Piperidins umsetzen kann. (F. E. Karrer, Makrom. Chem. 181 [1980] 595-633).

Bekannt ist auch, daß man den Acrylsäure-2,2',6,6'-tetramethylpiperidylester homo- und copolymerisieren kann (US-P 4294949), wobei als Comonomere Styren, Acrylnitril, Acrylsäureester, Ethylen und Vinylacetat vorgeschlagen werden.

Nachteilig bei vielen dieser Copolymeren ist, daß sie auf Grund ihres polaren Charakters eine begrenzte Verträglichkeit mit Polyolefinen besitzen, wodurch ihre Wirksamkeit entscheidend gesenkt wird.

Besonders gute UV-Stabilisatoren für Polyolefine lassen sich mit polymeren Lichtschutzstoffen erzielen, die eine möglichst unpolare Trägerkette aufweisen.

Solche Produkte sind zugänglich durch eine Umesterung von Ethylen/Acrylsäureester-Copolymeren mit 4-Hydroxy-2,2',6,6'-tetramethylpiperidin (EP 0063544).

Ähnlich aufgebaute polymere Lichtschutzstoffe werden erhalten durch Copolymerisation von Ethylen mit Acrylsäure-2,2',6,6'-tetramethylpiperidylester (USP 4294949).

In dem JP 63-101455 wird vorgeschlagen, auf das Polyolefin Maleinsäureanhydrid zu ppropfen und das so erhaltene Ppropfprodukt mit 4-Hydroxy- bzw. 4-Amino-2,2',6,6'-tetramethylpiperidin umzusetzen. Der Nachteil der bekannten Verfahren zur Herstellung von UV-Stabilisatoren mit polyethylenähnlicher Trägerkette besteht in der geringen Wirtschaftlichkeit der Verfahren. Bei der Umesterungsvariante sind sehr viele Verfahrensschritte erforderlich, die einer technischen Realisierung im Wege stehen. Ähnliches gilt für die Variante mit der Aufppropfung von Maleinsäureanhydrid auf das Polymere.

Bei der Copolymerisation des Acrylsäure-2,2',6,6'-tetramethylpiperidylesters mit Ethylen ist ein hoher Investitionsaufwand für eine Hochdruckanlage erforderlich, die für eine kleintonnagige Produktion zu teuer wird.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, eine Polymer-Stabilisator-Kombination herzustellen, die eingearbeitet in Polyolefine eine hohe UV-Stabilisierung bewirkt, sich durch eine gute Polymerverträglichkeit und einen geringen Auswascheffekt auszeichnet und wirtschaftlich herstellbar ist. Die Herstellung soll ohne größeren Investaufwand realisierbar sein.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, mit möglichst wenigen Verfahrensschritten und unter Umgehung von aufwendiger Hochdrucktechnik ein sterisch gehindertes Amin so an einer Polymerkette zu fixieren, daß ein qualitativ hochwertiger UV-Stabilisator für Polyolefine entsteht. Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man erfindungsgemäß 100 Masseteile eines wachsartigen bis hochmolekularen Polyolefins mit 0,5 bis 100 Masseteilen Acryl- oder Methacrylsäure-2,2',6,6'-tetramethylpiperidylester in der Schmelze homogenisiert und anschließend in Gegenwart von 0,05 bis 0,5 Masseteilen in % eines Radikale bildenden Initiators bei 373 bis 473K einer Ppropfreaktion unterwirft.

Die wachsartigen bis hochmolekularen Polyolefine sind vorzugsweise Polyethylen oder Ethylen-Vinylacetat-Copolymere. Vorteilhafterweise werden von dem Acryl- oder Methacrylsäure-2,2',6,6'-tetramethylpiperidylester 10 bis 30 Masseanteile eingesetzt.

Die Umsetzung der wachsartigen niedermolekularen Polymeren, deren Molekulargewicht im Bereich von etwa 1500 bis 10000 liegt, mit dem Piperidylacrylat kann in einem Rührwerk erfolgen, während die Umsetzung von hochmolekularen Polymeren mit einem Molekulargewicht über 20000 in einem Extruder oder Knetter am zweckmäßigsten ist.

Als Radikale bildende Initiatoren eignen sich die handelsüblichen Polymerisationsinitiatoren. Die Wahl des Initiators richtet sich dabei nach seiner Halbwertszeit bei der entsprechenden Umsetzungstemperatur.

Das erfindungsgemäß hergestellte Pfropfpolymer wird in Mengen von 0,1 bis 1 Masseanteil in %, vorzugsweise 0,2 bis 0,4 Masseanteilen in %, in das zu stabilisierende Polyolefin eingearbeitet.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem 2-l-Rührgefäß mit Argonspülung und Vakuumentgasung werden 700g Polyethylenwachs (Mn 1840; Mw 7240) unter Argonspülung aufgeschmolzen und mit 300g Acrylsäure-2,2',6,6'-tetramethylpiperidylester versetzt. Unter Rühren werden bei 120°C 4g tert.-Butylperbenzoat zugesetzt und die Temperatur innerhalb von 30 Minuten auf 165°C gesteigert. Danach wird die Probe eine halbe Stunde bei 130 bis 670Pa und 165°C entgast.

Gehalt an Piperidingruppen	1,41 mol/kg
Mn	1280 g/mol
Mw	5020 g/mol

Beispiel 2

Das Beispiel 2 wurde analog dem Beispiel 1 durchgeführt. Es wurden 800g Polyethylenwachs und 200g Acrylsäure-2,2',6,6'-tetramethylpiperidylester eingesetzt.

Gehalt an Piperidingruppen	0,92 mol/kg
Mn	1500 g/mol
Mw	7710 g/mol

Beispiel 3

Das Beispiel 3 wurde analog dem Beispiel 1 durchgeführt. Es wurden 900g Polyethylenwachs und 100g Acrylsäure-2,2',6,6'-tetramethylpiperidylester eingesetzt.

Gehalt an Piperidingruppen	0,46 mol/kg
Mn	1530 g/mol
Mw	10200 g/mol

Beispiel 4

Das Beispiel 4 wurde analog dem Beispiel 1 durchgeführt. Anstelle des Polyethylenwachses wurde ein Ethylen/Vinylacetat-Copolymeres mit 25,5 Masseanteilen in % Vinylacetat eingesetzt. (Mn 2750; Mw 7400)

Gehalt an Piperidingruppen	1,41 mol/kg
Mn	2430 g/mol
Mw	6850 g/mol

Beispiel 5

32g Polyethylen (Mn 21500; Mw 27700) wurden unter Argonspülung in einer Knetkammer bei 180°C aufgeschmolzen und mit 8g Acrylsäure-2,2',6,6'-tetramethylpiperidylester und 150mg tert.-Butylperbenzoat versetzt und 5 Minuten bei 180°C geknetet.

Gehalt an Piperidingruppen	0,92 mol/kg
Mn	17900 g/mol
Mw	79600 g/mol

Beispiel 6

Das Beispiel 6 wurde analog dem Beispiel 5 durchgeführt. Es wurden 28g Polyethylen und 12g Acrylsäure-2,2',6,6'-tetramethylpiperidylester eingesetzt.

Gehalt an Piperidingruppen	1,41 mol/kg
Mn	17900 g/mol
Mw	65200 g/mol

Beispiel 7

Das Beispiel 7 wurde analog dem Beispiel 5 durchgeführt. Anstelle des Polyethylens wurde ein Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisat mit 24,5 Masseanteilen in % Vinylacetat (Mn 15200; Mw 51700) eingesetzt.

Gehalt an Piperidingruppen	0,92 mol/kg
Mn	23800 g/mol

Beispiel 8

Ausprüfung der Muster aus den Beispielen 1 bis 7

1. Einarbeitung in Polyethylen

Jeweils 40 g Polyethylen wurden unter Argonspülung bei 180°C in einer Knetkammer aufgeschmolzen und mit 0,15 bzw. 0,3 Masseanteilen in % des in den Beispielen 1 bis 7 hergestellten Pfropfproduktes versetzt und 20 Minuten geknetet. Unter gleichen Bedingungen wurde ein Blindversuch durchgeführt.

Zum Vergleich wurde ein handelsüblicher Stabilisator vom Typ des Poly(2,2',6-6'-tetramethylpiperidin-1,4-diyloxysuccinyloxyethylen) in einer Konzentration von 0,15 bis 0,3 Masseanteilen in % eingearbeitet.

2. Herstellung der Prüffolien

Die mit Stabilisator versetzten Proben wurden zu Folien mit einer Stärke von 0,05 mm gepreßt.

3. Ausprüfung

Die Ausprüfung der Folien hinsichtlich UV-Stabilität erfolgte in einem „Xenotest 450“ mit Beregnung. Die Proben galten als abgebaut, wenn die CO-Bande bei 1815cm^{-1} eine Extinktion von 0,1 erreicht hatte.

4. Ausprüfungsergebnisse

Stabilisator nach Beispiel	Eingesetzte Stabilisatormenge (Masseanteile in %)	Wirkgruppengehalt (mmol/kg PE)	Wirkfaktor
Blindprobe	0	0	1
1	0,15	2,13	4,2
	0,30	4,27	6,5
2	0,15	1,42	4,0
	0,30	2,84	5,3
3	0,15	0,71	3,0
	0,30	1,42	4,2
4	0,15	2,13	4,3
	0,30	4,27	6,6
5	0,15	1,42	3,8
	0,30	2,84	5,1
6	0,15	2,13	4,7
	0,30	4,27	6,4
7	0,15	1,42	4,3
	0,30	2,84	5,4
Vergleichsprobe	0,15	5,80	3,4
	0,30	11,60	5,1

$$\text{Wirkfaktor} = \frac{\text{Abbauzeit der stabilisierten Probe (h)}}{\text{Abbauzeit der unstabilierten Probe (h)}}$$