



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

208 471

Int.Cl.³

3(51) C 08 K 5/54

C 08 F 12/08

C 08 F 32/06

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 K/ 2391 336

(22) 20.04.82

(45) 02.05.84

(71) siehe (72)

(72) RUEHLMANN, KLAUS, PROF. DR. RER. NAT. HABIL. DIPL.-CHEM.;
JANSEN, IRENE, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; HAMANN, HORST, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;
SCHILLING, HANSI, DIPL.-CHEM., DD;
HELBIG, DIETER, DIPL.-CHEM., DD;

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON LICHTGESCHÜTZTEN POLYMEREN

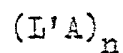
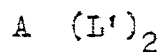
(57) Die Erfindung betrifft lichtgeschützte Polymere, Copolymere und Blockcopolymere. Ein wirksamer Lichtschutz wird erreicht, indem Halogenpropylgruppen enthaltende siliciumorganische Verbindungen als Abbrecher der anionischen Polymerisation oder Copolymerisation eingesetzt werden. Durch polymeranaloge nucleophile Substitution der Halogenatome der Halogenpropylgruppen lassen sich anschließend hydroxylgruppenhaltige UV-Stabilisatoren einführen. Die UV-Stabilisatoren sind auf diese Weise mittels kovalenter Bindungen hydrolysebeständig an die Polymerstruktur gebunden. Sie sind unter den Bedingungen der Plastverarbeitung nicht flüchtig und befinden sich bevorzugt in der Oberfläche. Mit geringem Einsatz an UV-Stabilisator wird ein maximaler Lichtschutz gewährleistet.

-1- 239133 6

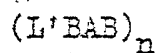
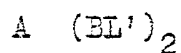
Verfahren zur Herstellung von lichtgeschützten Polymeren

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von lichtgeschützten Polymeren der allgemeinen Formeln:



oder Blockcopolymeren

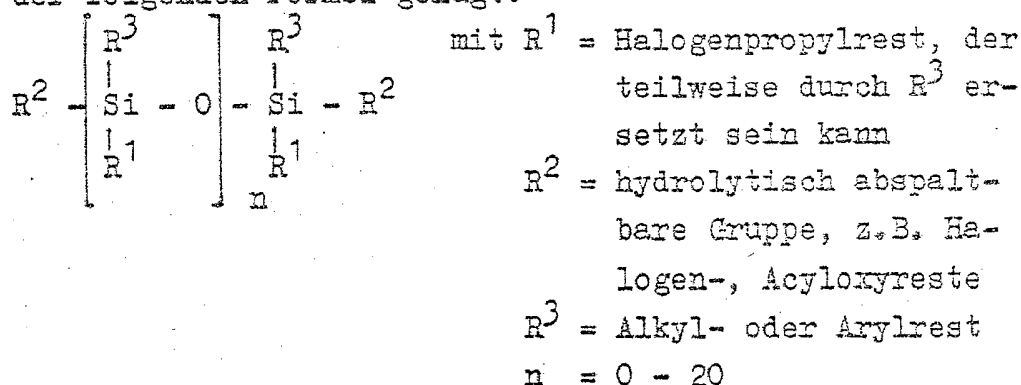


wobei L' = UV-Stabilisatorrest enthaltendes Silan oder Siloxan

A = Polyolefinblock

B = Polysiloxanblock

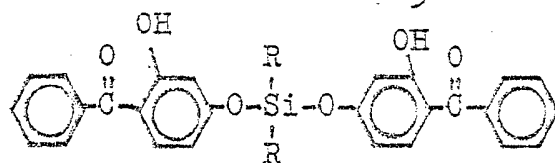
bedeuten und der eingesetzte Abbrecher L in der Regel der folgenden Formel genügt:



Analoge Verbindungen mit trifunktionellen Silaneinheiten oder mit nur einer hydrolysierbaren Gruppe können in gleicher Weise verwendet werden. In L' wurden die Halogenatome der Halogenpropylreste des Abbrechers mittels einer polymeranalogen nukleophilen Substitutionsreaktion durch UV-Stabilisatorreste (z.B. 2-Hydroxy-benzophenon-4-oxyreste) ersetzt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der Technik wird die Lichtstabilisierung von Polymeren meist durch physikalisches Zumischen von UV-Stabilisatoren, wie z.B. Dihydroxybenzophenonether, durchgeführt. Auf Grund der hohen Flüchtigkeit neigen die angewendeten Substanzen bei der thermischen Verarbeitung jedoch in erheblichem Maße zum Ausschwitzen. Deshalb wurde versucht, weniger flüchtige, höhermolekulare Verbindungen zu entwickeln oder den UV-Stabilisator mit dem zu schützenden Polymer über Kovalenzbindungen zu verknüpfen. Eine technische Lösung wurde in der Synthese von höhermolekularen Verbindungen, wie z.B.

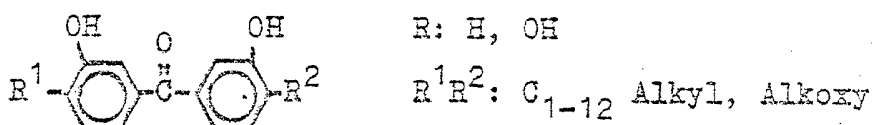


(US 3 352 896)

R: Aryl-, Alkylrest C₁₋₁₂

gefunden. Prinzipiell ähnliche Verbindungen werden durch Sergeev, V.A. u.a. in Vysokomol. Soedin. Ber. A 19 (1977) 7, 1926-31 beschrieben. Die Si-O-C-Bindungen sind jedoch nicht hydrolysestabil. Daher werden bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit niedermolekulare Fragmente der geschützten Verbindungen gebildet, die eine ähnliche hohe Flüchtigkeit besitzen wie die o.g. Dihydroxybenzophenonether.

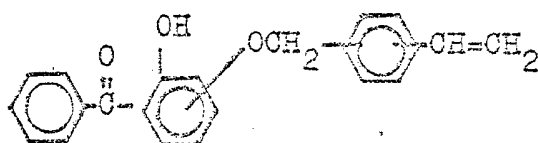
Als höhermolekulare siliciumfreie UV-Stabilisatoren sind u.a. Verbindungen des Typs:



(Japan 76 90, 329; Czech. 159 526; Mazur, H.; Lewandowska, I.; Roczn. Panstw. Inz. 27 (1976) 6, 611-19)

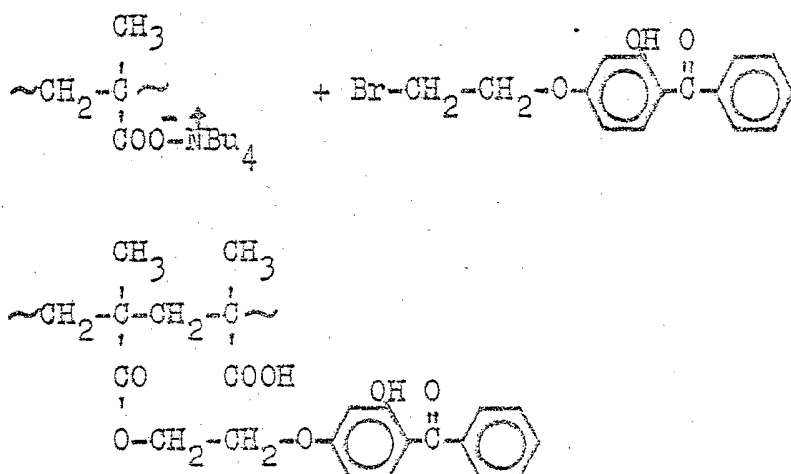
sowie ein Bisphenol-A-2,4-dihydroxybenzophenon-Phosgen-Copolymer (Japan 77 03, 639) bekannt geworden.

Eine weitere technische Lösung besteht darin, den UV-Stabilisator über Kovalenzbindungen direkt, z.B. durch Einpolymerisieren, mit dem zu schützenden Polymer zu verbinden. So wird in dem japanischen Patent Nr. 75 20, 059 die Copolymerisation der Verbindung



mit anderen Monomeren geschützt. In ähnlicher Weise wird die Verbindung 2,4-Dihydroxy-4'-vinylbenzophenon radikalisch in Styren einpolymerisiert (O. Vogl, Pure Appl. Chem., 51 (1979) 2409-2419). In der gleichen Ver-

Öffentlichung gibt Vogl eine andere Möglichkeit der festen Verankerung von UV-Stabilisatoren an, die Veresterung von 4-(2-Bromethoxy)-2-hydroxybenzophenon mit Poly(tetrabutylammonium-methacrylat)



Der Nachteil der genannten höhermolekularen oder einpolymerisierten UV-Stabilisatoren besteht darin, daß sie sich nur zu einem geringen Teil an der Oberfläche des Polymeren befinden, wo sie ihre Hauptwirksamkeit besitzen, d.h. ein großer Teil des im Polymer enthaltenen UV-Stabilisator bleibt wirkungslos. Eine Überwindung dieses Nachteiles erreichen die Autoren der Patente DE-OS 2 346 419, US 3 340 231 und US 3 341 493 durch Auftragen eines UV-Stabilisator enthaltenden Überzuges nach der Verformung des Polymeren. Damit wird gesichert, daß sich der UV-Stabilisator an der Oberfläche des Polymeren befindet. Nachteilig ist, daß schon bei geringem mechanischen Abrieb der UV-Stabilisator vollständig verloren geht.

Im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Lösung kann aus der Literatur belegt werden, daß die Außenschicht eines Polystyren-Polydimethylsiloxan-Copolymeren aus reinem Polydimethylsiloxan besteht (Clark, D.T.; Dilke, A.; Peeling, J.; Thomas, H.R.; Faraday Discuss.Chem.Soc.

60 (1976) 183-95). Es wurde bereits gefunden (DD-PS 147 247), daß man durch anionische Polymerisation hergestellte Mono- oder Dianionen mit antioxydansgruppenhaltigen Organosiliciumverbindungen abbrechen kann. Es ist weiter möglich, die organischen Polymeranionen vor dem Kettenabbruch mit Organosiloxanblöcken zu verknüpfen. Da der Stabilisator im Polysiloxanblock enthalten ist, befindet er sich bevorzugt in der Oberflächenschicht, wo er seine größte Wirksamkeit besitzt. Eingeschränkt wird das genannte Verfahren dadurch, daß hydroxylgruppenhaltige Verbindungen nur dann als Abbrecher für die anionische Polymerisation verwendet werden können, wenn die OH-Gruppe sterisch stark gehindert ist, da sonst sowohl störende Reaktionen mit den Siliciumverbindungen als auch Abbruchreaktionen durch Protonierung auftreten können.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, lichtgeschützte Polymere, Copolymere bzw. Blockcopolymere herzustellen. Die Stabilisatorgruppen sollen sich bevorzugt an der Oberfläche des Polymeren befinden und sich auch bei einer nachfolgenden thermischen Behandlung, wie z.B. Formgebung, nicht verflüchtigen. Es soll mit einem relativ geringen Anteil an UV-Stabilisator ein maximaler Lichtschutz der Polymeren erreicht werden.

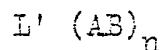
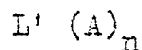
Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, Polymere mit UV-Stabilisatorresten zu synthetisieren, bei denen der UV-Stabilisator hydrolysestabil gebunden ist, sich bei der Verarbeitung nicht verflüchtigt und sich bevorzugt in den Oberflächenschichten befindet. Das erfindungsge-

mäße Verfahren besteht in einer anionischen Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen oder von Olefinen und cyclischen Siloxanen und dem Abbruch der Polymerisation mit reaktiven halogengruppenhaltigen Siliciumverbindungen. Durch anschließende polymeranaloge nukleophile Substitution der Halogenatome der Halogenpropylgruppen werden hydroxylgruppenhaltige UV-Stabilisatorreste eingeführt. Die anionische Polymerisation wird bevorzugt in aprotischen (z.B. Hexan) oder aprotisch dipolaren Lösungsmitteln (z.B. Tetrahydrofuran) durchgeführt. Die Polymerisationstemperatur liegt bei -80 bis +50 °C.

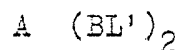
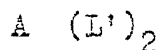
Als Initiator werden metallorganische Verbindungen der 1. bis 3. Hauptgruppe des Periodensystems (z.B. Li-Alkyle) oder Alkalimetallaromaten (z.B. Na- oder K-Naphthalin) verwendet.

Bei der Polymerisation oder Copolymerisation der Olefine, wie z.B. Styren, Butadien oder Acrylnitril, entstehen Polymeranionen C_n^- oder -dianionen C_n^{2-} . Bei der Copolymerisation der Olefine mit cyclischen Siloxanen, wie z.B. Hexamethylcyclotrisiloxan (D_3) oder Oktamethylcyclotetrasiloxan (D_4), entstehen in Abhängigkeit vom verwendeten Initiator Polymeranionen des Typs AB^- bzw. BAB^- (A: Polyolefin, B: Polysiloxan) mit Silanolatendgruppen. Diese Polymermono- oder dianionen werden bei Zimmertemperatur mit mono-, di- oder trifunktionellen halogengruppenhaltigen Siliciumverbindungen als Abbrecher umgesetzt. Anschließend werden die Halogenpropylgruppen in einer polymeranalogen nukleophilen Substitutionsreaktion durch UV-Stabilisatorreste (z.B. 2-Hydroxy-benzophenon-4-oxyreste) ersetzt. Dabei entstehen Produkte der allgemeinen Formeln:



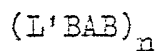
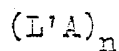
$n = 1 - 3$

bzw.



$L' =$ UV-Stabilisator-

rest enthaltendes

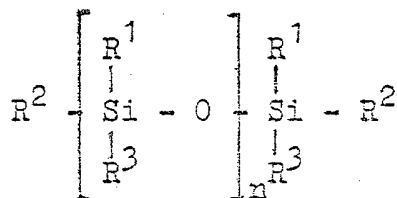


Silan oder Siloxan

$A =$ Polyolefinblock

$B =$ Polysiloxanblock

Um den erfindungsgemäßen Siliciumabbrecher der allgemeinen Formel



$R^1 =$ Halogenpropylrest, der teilweise durch R^3 ersetzt sein kann

$R^2 =$ hydrolysierbare Gruppe

$R^3 =$ Alkyl- bzw. Arylrest

$n = 0 - 20$

zu erhalten, werden durch bekannte Methoden Halogen- oder Acyloxyhydrogensilane an die C=C-Doppelbindung von Allylhalogeniden addiert. Die beschriebenen Siliciumverbindungen können mit einem Wasser-Lösungsmittel-Gemisch partiell zu Oligo- oder Polysiloxanen mit hydrolysierbaren Endgruppen hydrolysiert werden. Mit den beschriebenen halogenpropylgruppenhaltigen Silanen oder Siloxanen werden die "lebenden" Polymerketten abgebrochen. Die sich anschließende polymeranaloge nukleophile Reaktion der Halogenpropylgruppen enthaltenden Copolymeren mit hydroxylgruppenhaltigen UV-Stabilisatoren unter Bildung von C-O-C-Bindungen erfolgt ebenfalls nach bekannten Methoden.

Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die Nichtflüchtigkeit des UV-Stabilisators, seine hydrolysestabile Verknüpfung mit dem Polymer, ohne daß bei der Herstellung Störungen durch reaktive OH-Gruppen des Stabilisators auftreten können. Da sich erfindungsgemäß der

UV-Stabilisator im Polysiloxanblock befindet, ist an der Oberfläche eine hohe Konzentration an UV-Stabilisator gesichert. Die genannten Vorteile stellen einen technischen Fortschritt der bisher bekannten Lösungen dar.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1: Herstellung von Polybutadien des Typs L'(A)₂

30 g (0,55 Mol) Butadien werden mit 0,96 g ($1,5 \cdot 10^{-2}$ Mol) n-Butyllithium (gelöst in 14,3 ml Hexan) als Initiator in Hexan bei 50 °C unter inertem Bedingungen anionisch polymerisiert. Anschließend wird mit dem chlorpropylhaltigen Abbrecher, hergestellt durch Addition von Methyldichlorsilan an Allylchlorid, abgebrochen. Zur Aufarbeitung wird das Polymer aus der Lösung mit Methanol gefällt und umgefällt.

Anschließend wird das Polymer in 100 ml THF (Tetrahydrofuran) gelöst und mit 2,4 g (0,01 Mol) 2,4-Dihydroxybenzophenon sowie 1 g K₂CO₃ in 300 ml DMF (Dimethylformamid) 90 min auf 120 °C erwärmt. Zur Aufarbeitung wird die Polymerlösung mit Methanol gefällt und nochmals umgefällt. Das Polymer wird eine Woche im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

$\bar{M}_n$: 3900

Gew.-% Stabilisator: 5,5

Beispiel 2: Herstellung von Polybutadien-Polydimethylsiloxan-Copolymer des Typs L'(AB)₂

37,4 g (0,69 Mol) Butadien werden mit 1,19 g ($1,87 \cdot 10^{-2}$ Mol) n-Butyllithium (gelöst in 17,8 ml Hexan) als Initiator in Hexan bei 50 °C unter inertem Bedingungen anionisch polymerisiert. Anschließend werden 17,5 g (0,078 Mol)

Hexamethylcyclotrisiloxan (D_3), gelöst in 50 ml THF, zugesetzt. Nach beendeter Copolymerisation wird wie in Beispiel 1 abgebrochen und aufgearbeitet. Anschließend wird das Copolymerisat in 100 ml THF gelöst und mit 4,4 g (0,02 Mol) 2,4-Dihydroxybenzophenon und 1,85 g K_2CO_3 in 400 ml DMF 90 min auf 120 °C erwärmt. Zur Aufarbeitung wird die Polymerlösung mit Methanol gefällt, mit Hexan versetzt, um Homopolysiloxan herauszulösen, und nochmals umgefällt. Trocknung siehe Beispiel 1.

$$\bar{M}_n : 5600$$

Gew.-% Stabilisator: 3,8

Gew.-% Si : 6,7

Beispiel 3: Herstellung von Polystyren des Typs A(L')₂

15,64 g (0,15 Mol) Styren werden mit 0,21 g ($1,26 \cdot 10^{-3}$ Mol) K-Naphthalin (gelöst in 1 ml THF) als Initiator in THF bei -78 °C unter inerten Bedingungen anionisch polymerisiert. Anschließend wird mit chlorpropylhaltigem Abbrecher, hergestellt durch Addition von Dimethylchlorhydrogensilan an Allylchlorid, abgebrochen. Aufarbeitung siehe Beispiel 1.

Anschließend wird das Polymer in 100 ml THF gelöst und mit 1,4 g ($6 \cdot 10^{-3}$ Mol) 2,4-Dihydroxybenzophenon sowie 1 g K_2CO_3 in 150 ml DMF 90 min auf 120 °C erhitzt. Aufarbeitung siehe Beispiel 1.

$$\bar{M}_n : 25\ 200$$

Gew.-% UV-Stabilisator: 1,7

Gew.-% Si : 19

Beispiel 4: Herstellung von Polystyren-Polydimethylsiloxan-Copolymeren des Typs A(BL')₂

15,64 g (0,15 Mol) Styren werden mit 0,21 g ($1,26 \cdot 10^{-3}$ Mol) K-Naphthalin (gelöst in 1 ml THF) als Initiator in THF bei -78°C unter inertem Bedingungen anionisch polymerisiert. Anschließend werden 15,64 g (0,07 Mol) Hexamethylcyclotrisiloxan (D_3), gelöst in 40 ml THF, zugesetzt bei Zimmertemperatur und die Mischung auf 30°C erhitzt. Nach beendeter Copolymerisation wird mit chlorpropylhaltigen Abbrecher, hergestellt durch Addition von Dimethylchlorsilan an Allylchlorid, abgebrochen. Zur Aufarbeitung wird die Polymerlösung mit Methanol gefällt, mit Hexan versetzt, um Homopolysiloxan herauszulösen, und nochmals umgefällt. Umsetzung mit 2,4-Dihydroxybenzophenon und Aufarbeitung siehe Beispiel 1.

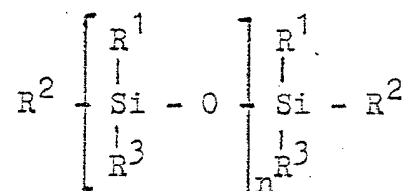
$\bar{M}_n$: 100 000

Gew.-% UV-Stabilisator: 0,42

Gew.-% Si : 18,9

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von lichtgeschützten, durch anionische Polymerisation erhaltenen Olefinpolymeren, Olefinsiloxanocopolymeren bzw. -blockcopolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß die bei der anionischen Polymerisation als Mono- oder Dianionen entstandenen Polymerketten mit halogenpropylhaltigen Organosiliciumverbindungen der allgemeinen Formel



wobei

R^1 = Halogenpropylgruppe, die teilweise durch R^3 ersetzt sein kann

R^2 = hydrolysierbare Gruppe (Halogen-, Acyloxygruppen)

R^3 = Alkyl- oder Arylrest

n = 0 - 20

bedeuten, als Kettenabbrecher umgesetzt werden und anschließend die dabei eingeführten Halogenatome der Halogenpropylgruppen in einer polymeranalogen nukleophilen Substitutionsreaktion unter Bildung einer C-O-C-Bindung durch Stabilisatorreste ersetzt werden.