



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 254 740 A1

4(51) C 08 K 5/15

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 K / 296 982 5

(22) 03.12.86

(44) 09.03.88

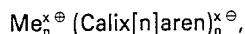
(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna 3, 4220, DD

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

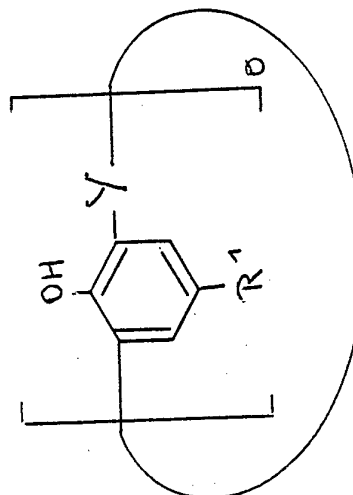
(54) Stabilisator für niedermolekulare und hochpolymere organische Materialien

(55) Stabilisatoren, Hochpolymere, niedermolekulare Verbindungen, Lichtschutzstoffe, cyclische Mehrkernmethylenphenolverbindungen, Komplexsalze der Calix[n]arene

(57) Die Beständigkeit von niedermolekularen und hochpolymeren Materialien gegen Witterungseinflüsse wie Licht in Verbindung mit Luftsauerstoff und Wasser wird durch Zusätze von Stabilisatoren erhöht. Erfindungsgemäß werden aus der Verbindungsgruppe der Komplexsalze cyclischer Mehrkernmethylenphenolverbindungen – ||Komplexsalze der Calix[n]arene|| – der allgemeinen Formel



in der Me ein 1- bis 4-wertiger Metallkation und Calix[n]aren folgender Formel entspricht, als Lichtschutzstoffe eingesetzt, die den Substraten während der Nachverarbeitung oder der Formgebung zugesetzt werden. Die Lichtschutzstoffe werden in einer Konzentration von 0,01 bis 1 Ma.-% eingesetzt und eignen sich insbesondere zur Stabilisierung von Polyolefinen und Olefincopolymeren, ABS, Polyamiden, Polyestern und Anstrichstoffen. Formel

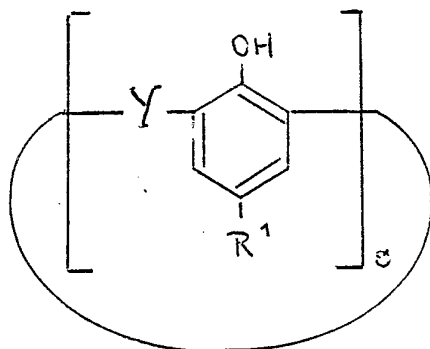


Patentansprüche:

1. Stabilisatoren für niedermolekulare und hochpolymere organische Materialien — insbesondere Polyolefine und Olefinocopolymere, ABS, PVC, Polyamide, Polyester und Anstrichstoffe — gegen den Abbau durch Photooxidation, **dadurch gekennzeichnet**, daß Verbindungen aus der Gruppe der Komplexsalze 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 und Calix[n]aren eine cyclische Mehrkernmethylenphenolverbindung der Formel



ist,

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

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

Alkyl, Cycloalkyl- oder Arylreste und $O = 2$ bis 12 ist, als Lichtschutzstoffe eingesetzt werden, gegebenenfalls in Kombination mit Zusätzen von bekannten Lichtschutzstoffen anderer Stoffklassen und/oder Antioxidantien.

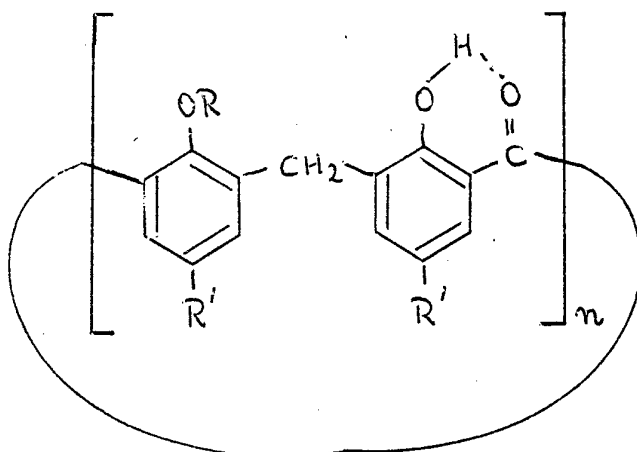
2. Stabilisatoren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Gemische der Komplexsalze unterschiedlicher Calix[n]arene mit $O = 2$ bis 12 als Lichtschutzstoffe eingesetzt werden.
3. Stabilisatoren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komplexsalze mit anderen bekannten Stabilisatoren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

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Stabilisatoren, die niedermolekulare und hochpolymere organische Materialien durch Zusatz in kleinen Mengen gegen den photooxidativen Abbau schützen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

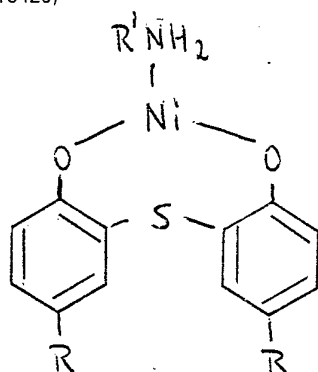
Bekanntlich lassen sich niedermolekulare und hochpolymere organische Materialien durch Stabilisatoren gegen den photooxidativen Abbau schützen. Solche Stabilisatoren sind z. B. UV-Absorber auf Basis von 2,4-Di-hydroxybenzophenon-, Benzotriazol- und Salicylsäurederivaten sowie Lichtschutzstoffe auf Basis sterisch gehinderter Amine. Auch von linearen mehrkernigen Kresol-Formaldehydkondensaten (US-PS 3149181, D. A. Akhmedzade, V. D. Yasnopolskii, A. S. Zakhavyan, Z. G. Zuleinamova, Azerb. Khim. Zh. 1966 [4] 10–15) ist bekannt, daß sie Lichtschutzwirkung haben. Cyclische Mehrkernmethylenphenolverbindungen mit dem als UV-Absorber bekannten Strukturelement des 2-Hydroxybenzophenons wirken als Stabilisator gegen den Photoabbau von PVC (A. Ninagawe, K. Cho, M. Matsuda, Amer. Chem. Soc., Div. of Polym. Chem. Polymer Preprints, 24 [1983] 2, 207–208; Macromol. Chem. and Physics 186 [1985] 1379–1385)



R = CH₃, H
R' = Alkyl
n = 2 bis 4.

Auch wurde der Einsatz teilweise oxidierter phenolischer Harze, die freie o-Stellungen im Molekül aufweisen, als Stabilisatoren für transparente Beschichtungen auf Basis von Acrylaten und Methylacrylaten beschrieben (DE-OS 2361040).

Polyolefine werden gegen den Photoabbau stabilisiert mit Nickel-Komplexsalzen von 2,2'-Thiobisphenolen (DE-OS 2505037; DE-OS 2316420)



R = Alkyl
R' = NH₂; Alkyl;
Cycloalkyl.

Diese Stabilisatoren werden allein und in Kombination mit anderen Stabilisatoren als synergistische Gemische eingesetzt. Sehr verbreitet ist ihre Kombination mit thermooxidativen Stabilisatoren, z. B. auf Basis sterisch gehinderter Phenole. Diese bekannten Lichtschutzstoffe haben den Nachteil, daß sie entweder nur über komplizierte, mehrstufige Synthesen zugänglich sind, durch ihre Flüchtigkeit bzw. schlechte Polymerverträglichkeit vorzeitig aus dem Polymeren wieder austreten und dadurch eine geminderte Wirksamkeit haben oder sich schlecht im Polymeren verteilen lassen.

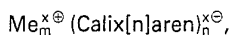
Ziel der Erfindung

Unter dem Einfluß von Licht, besonders solchem mit hohem UV-Anteil, bei gleichzeitiger Gegenwart von Luftsauerstoff verlieren niedermolekulare und hochpolymere organische Materialien infolge Photooxidation ihr gewünschtes Eigenschaftsprofil.

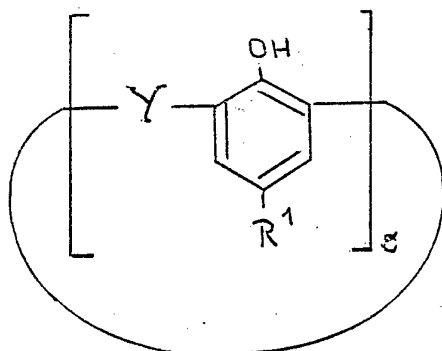
Ziel der Erfindung ist die Verbesserung der photooxidativen Stabilität von niedermolekularen und hochpolymeren Materialien durch Zusatzstoffe, die die stabilisierten Produkte farblich nicht beeinträchtigen, sich gut einarbeiten lassen und durch einfache Synthesen aus billigen Rohstoffen herstellbar sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, eine neue Substanzklasse zu erschließen, die eine Erhöhung der photooxidativen Stabilität von niedermolekularen und hochpolymeren organischen Materialien bewirkt. Diese Aufgabe wird durch Stabilisatoren für niedermolekulare und hochpolymere organische Materialien — insbesondere Polyolefine und Olefincopolymere, ABS, PVC, Polyamide, Polyester und Anstrichstoffe — gegen den Abbau durch photoinitierte Oxidation gelöst, wobei erfindungsgemäß Verbindungen aus der Gruppe der Komplexsalze der cyclischen Mehrkernmethylenphenolverbindungen — „Komplexsalze der Calix[n]arene“ — der allgemeinen Formel

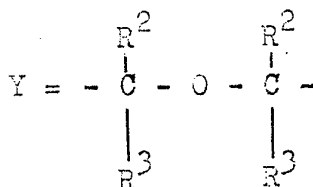


in der Me ein 1- bis 4wertiges Metallkation, $m = n = x = 1$ bis 4 und Calix[n]aren eine cyclische Mehrkernmethylenphenolverbindung der Formel



ist,

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



ersetzt ist,

R^1 , R^2 und R^3 = Wasserstoff, Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylreste und O = 2 bis 12 ist, als Lichtschutzstoffe eingesetzt werden, gegebenenfalls in Kombination mit Zusätzen von bekannten Lichtschutzstoffen anderer Stoffklassen und/oder Antioxidantien. Vorteilhafterweise werden Gemische der Komplexsalze unterschiedlicher Calix(n)arene mit O = 2 bis 12 als Lichtschutzstoffe eingesetzt.

Die Komplexsalze der Calix[n]arene können außerdem einen oder mehrere Neutralliganden wie primäre, sekundäre bzw. tertiäre Amine, Hydrazine, Aminoalkohole, N-Heterocyden, sowie chelatisierende Liganden wie Acetylacetonat, Acetonylacetonat enthalten.

Diese Komplexsalze können auch in Kombination mit anderen Stabilisatoren bzw. Plsthilfsstoffen wie Quenchern, Komplexbildnern, Gleitmitteln, UV-Absorbern und Antistatika eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Lichtschutzstoffe werden in einer Konzentration von 0,01 bis 1 Ma.-%, insbesondere von 0,1 bis 0,6 Ma.-%, bezogen auf die Substratmenge, und die bekannten Zusätze in einer Konzentration von 0,01 bis 0,6 Ma.-%, insbesondere von 0,05 bis 0,5 Ma.-%, bezogen auf die Substratmenge, eingesetzt.

Überraschenderweise zeigt die Gruppe der Komplexsalze der cyclischen Mehrkernmethylenphenolverbindungen-Komplexsalze der Calix[n]arene — gegenüber den kationfreien Calix[n]arenen eine deutlich bessere Lichtschutzwirkung in Polyolefinen, Olefinopolymere, ABS, PVC, Polyamiden, Polyestern und Anstrichstoffen. Verbindungen, die sich besonders als Lichtschutzstoffe eignen, weisen folgende Strukturmerkmale auf:

- Me = Ni, Co, Mn
- m = 2
- x = 1 bis 2
- n = 1 bis 2
- o = 4 bis 8
- Y = $-\text{CH}_2-$ der teilweise bzw. vollständig durch $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ ersetzt
- R^1 = Wasserstoff; n-Alkyl; tert.-Butyl-, tert.-Amyl-; i-Propyl-; i-Butyl-; i-Amyl; Octyl-, verzweigte höhere Alkylreste-, Cycloalkyl- von C_4 bis C_7 .

Die Einarbeitung der Lichtschutzstoffe erfolgt im Nachverarbeitungsextruder, eventuell gemeinsam mit anderen Plastadditiven, wobei die besten Verteilungen des Hilfsstoffs durch einen Doppelschneckenextruder erzielt werden. Auch ist eine Einarbeitung in Form von Batches bzw. in der Verarbeitungsphase zum Formstoff möglich.

Die besondere Wirkung der Verbindungsklasse der Komplexsalze der Calix[n]arene besteht darin, daß sie sich überraschenderweise gut in den gegen photooxidativen Abbau zu schützenden niedermolekularen und hochpolymeren organischen Verbindungen verteilen, eine deutlich bessere Lichtschutzwirkung als andere bekannte Lichtschutzstoffe ähnlicher Struktur, insbesondere bessere Wirkung als die kationfreien Calix[n]arene besitzen und das zu schützende Material nicht verfärben.

Ausführungsbeispiele

In den Beispielen wurde folgender Lichtschutzstoff eingesetzt:

15g Tetra-4-tert.-butyl-calix[4]aren wird in siedendem Toluol mit 2,2g Natriumhydrid versetzt. Nachdem die Wasserstoffentwicklung beendet ist, wird der Natriumcalix[4]arenatsuspension 5,9g 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 8

Die erfindungsgemäßen Lichtschutzstoffe werden auf einem Laborwalzwerk bei 105°C bis 140°C bzw. einem Laborextruder bei 180°C bis 200°C Zylindertemperaturen eingemischt und auf einer Presse aus den Walzfellen oder Granulaten Folien von 0,05 mm Dicke gepreßt. Die Folienstücke werden mit gefiltertem Xenonbogenlicht (Xenontest 150) gegebenenfalls alle 30 Min. 0,5 Min. Beregnung mit dest. Wasser (Xenontest 450) bewittert.

Der Alterungsvorgang wurde mittels IR-Spektrometer durch Messung der Extinktion der CO-Valenzschwingung bei 1720 cm^{-1} verfolgt. Die Probe wird als geschädigt angesehen, sobald die Extinktion von 0,1 erreicht ist.

Beispiel	Polymer	Inhibitor	Beregnung	Konzentration [Ma.-%]	Induktions- periode [min]
1 (Vergleich)	PE-ND	ohne	nein	0	450
2 (Vergleich)	PE-ND	ohne	ja	0	670
3	PE-ND	Ni-Salz des Tetra-4-tert.- butyl-Calix[4]aren	nein nein	0,3 0,6	1300 1450
4	PE-ND	Ni-Salz des Tetra-4-tert.- butyl-Calix[4]aren	ja ja	0,3 0,6	1350 1600
5 (Vergleich)	LLdPE	ohne	nein	0	475
6	LLdPE	NiSalz des Tetra-4-tert.- butyl-Calix[4]aren	nein nein	0,2 0,4	1275 1600
7 (Vergleich)	PE-HD	ohne	nein	0	575
8	PE-HD	Ni-Salz des Tetra-4-tert.- butyl-Calix[4]aren	nein nein	0,2 0,4	1200 1500

PE-ND = Polyethylen niederer Dichte

LLdPE = lineares Polyethylen niederer Dichte

PE-HD = Polyethylen hoher Dichte