

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Patent beschränkt
aufrechterhalten nach
§ 12 Abs. 3 ErstrG

(12) **PATENTCHRIFT**

(11) **DD 262 439 B5**

(51) Int. Cl.⁵: C 08 K 5/3435

DEUTSCHES PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift:	(45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung:
DD C 08 K / 248 639 1	09. 03. 83	30. 11. 88	20. 01. 94

(30) Unionspriorität:
—

(72) Erfinder: Haubold, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr., 06217 Merseburg, DE; Taplick, Thomas, Dipl.-Phys. Dr., 06686 Lützen, DE; Rätzsch, Manfred, 01067 Dresden, DE; Neubert, Gert, Dipl.-Chem. Dr., 09116 Chemnitz, DE; Seiffarth, Klaus, Dipl.-Chem. Dr., Halle-Neustadt, DE; Derdulla, Hans-Joachim, Halle-Neustadt, DE

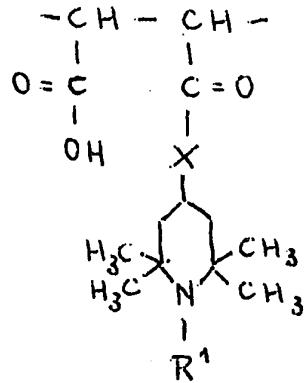
(73) Patentinhaber: Leuna-Werke AG, 06237 Leuna, DE

(54) Verfahren zum Stabilisieren von Polymeren

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE-OS 2 920 918

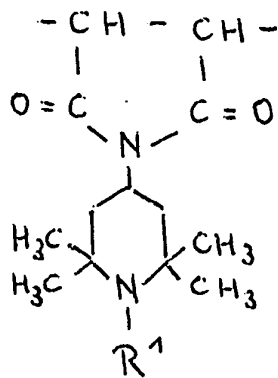
Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zum Stabilisieren von Polymeren gegen Licht und Oxydation mit Stabilisatoren auf Basis von polymeren Piperidinen, **dadurch gekennzeichnet**, daß Ter-, Multi- oder Ppropfpolymer, die aus einem oder mehreren Polyalkylpiperidinen der allgemeinen Formel



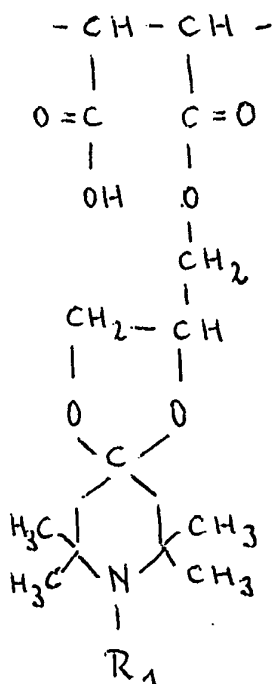
(1)

und/oder der allgemeinen Formel

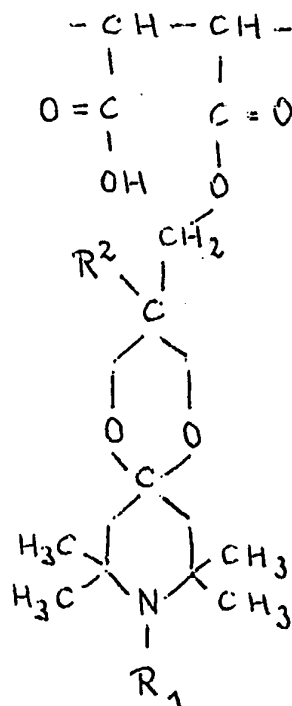


(2)

und/oder der allgemeinen Formeln



(3)



(4)

in denen

R¹ Wasserstoff, Oxy, Formyl, Acetyl oder C₁- bis C₂₄-Alkyl ist,

R² C₁- bis C₄-Alkyl ist,

X Sauerstoff oder eine -NR³-Gruppe, mit R³ = Wasserstoff oder C₁- bis C₁₈-Alkyl, ist, und einem oder mehreren Strukturelementen der allgemeinen Formel



und einem oder mehreren Strukturelementen der allgemeinen Formel



und/oder der allgemeinen Formel



und/oder Struktureinheiten der Formel



in denen

R⁴ Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel COOR⁸, mit R⁸ = Wasserstoff oder C₁- bis C₈-Alkyl, ist,

R⁵ Wasserstoff, Phenyl, Chlor, Acetyl oder C₁- bis C₁₈-Alkyl ist,

R⁶ Wasserstoff, Methyl oder ein OR⁹-Rest mit R⁹ = C₁- bis C₁₈-Alkyl, oder ein -CN oder ein -CONH₂-Rest ist und

R⁷ Wasserstoff, C₁- bis C₁₈-Alkyl, C₇- bis C₉-Aralkyl oder Phenyl ist,

bestehen, allein oder in Kombination mit bekannten Zusätzen zum Stabilisieren von hoch- und niedermolekularen organischen Verbindungen eingesetzt werden, wobei die zum Stabilisieren eingesetzten Verbindungen Strukturelemente der allgemeinen Formeln (6) und (7) mit einem Verhältnis von

Σ Strukturelemente der Formeln (1) bis (4)
 Σ Strukturelemente der Formeln (6) bis (7)

gleich 9:1 bis 1:1 aufweisen und das Strukturelement der Formel (8) in den Verbindungen in Anteilen von 5 bis 10 Mol-% zum Stabilisieren von reaktiven Polymeren eingesetzt wird.

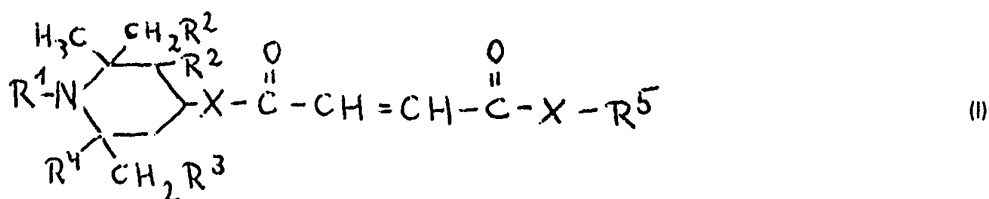
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Gemische der Ter-, Multi- und/oder Ppropfopolymeren zum Stabilisieren eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Homo- und Copolymere von Olefinen und Dienen, Copolymere des Ethylens und Vinylacetat, Homo-, Co- und Ppropfopolymere des Styrens, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyester, Polyamide, Polyurethane und Polycarbonate stabilisiert werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Stabilisieren von höhermolekularen organischen Verbindungen und synthetischen Polymeren mittels polymerer Polyalkylpiperidinverbindungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Stabilisierung von hochmolekularen organischen Verbindungen durch Polyalkylpiperidinderivate, die in der 4-Stellung oder in der 1- und 4-Stellung substituiert sind, gegen den schädigenden Einfluß von Licht ist bekannt. Die Anwendung derartiger Piperidinderivate als wirksame Lichtschutzstoffe ist auf wenige hochmolekulare Verbindungen, so zum Beispiel Polypropylen, begrenzt, da hohe Flüchtigkeit und Unverträglichkeit der bekanntlich guten Lichtschutzeinwirkung entgegenstehen. Gemäß DE-OS 2920918 werden obige Nachteile beseitigt, wenn Copolymere hergestellt aus einem Polyalkylpiperidin der allgemeinen Formel



und einem oder mehreren Comonomeren der Formel

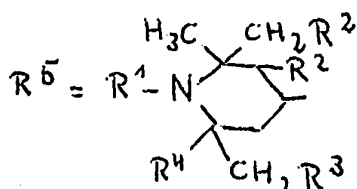


dem zu stabilisierenden Polymeren zugesetzt werden, wobei die Reste der allgemeinen Formeln vorzugsweise folgende Bedeutung haben:

R¹ = Wasserstoff oder eine C₁- bis C₄-Alkylgruppe

R² = R³ = Wasserstoff

R⁴ = Methyl



mit R¹ bis R⁴ in der oben angegebenen Bedeutung

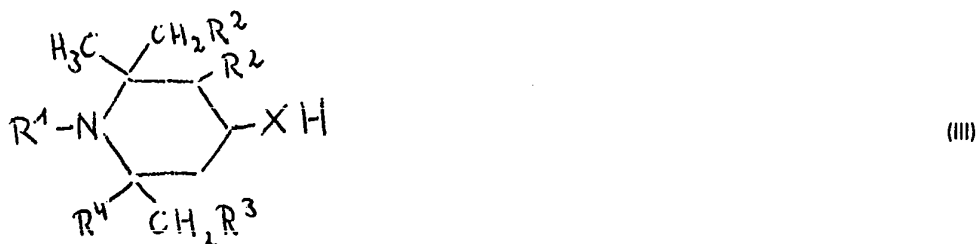
X = Sauerstoff oder -NR⁶ mit R⁶ = Wasserstoff oder C₁- bis C₁₈-Alkyl

R⁷ = Wasserstoff oder eine COOR¹⁰-Gruppe mit R¹⁰ = Wasserstoff

R⁸ = Wasserstoff

R⁹ = Wasserstoff oder C₁- bis C₁₈-Alkyl oder Phenyl, oder Chlor, oder Acetyl oder auch OR¹¹ mit R¹¹ = Alkyl oder Hydroxylalkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Nach DE-OS 2920918 werden die genannten polymeren Lichtschutzstoffe durch Copolymerisation von beispielsweise Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-fumarat oder von Fumarsäure-1'-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-4-ethylester oder von analogen Maleinsäurederivaten mit Ethylen, Styren, Vinylacetat oder Acrylaten und Methacrylaten hergestellt. Andererseits wird aber auch von Copolymeren des Maleinsäureanhydrids mit α -Olefinen oder Styren ausgegangen, die mit Verbindungen der allgemeinen Formel



umgesetzt werden, wobei X Sauerstoff oder eine NR⁵-Struktur ist und R¹ bis R⁵ die obengenannte Bedeutung vorzugsweise haben.

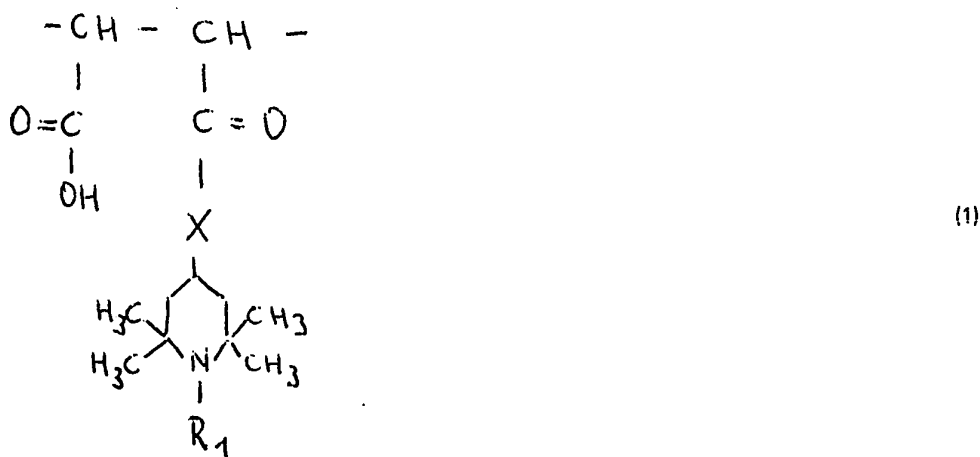
Nachteil der bekannten Lösung ist die Mikroheterogenität nach Einarbeiten der polymeren Lichtschutzstoffe in die zu stabilisierenden Polymeren, die bei den durch chemische Modifizierung von α -Olefin- bzw. Styren-Maleinsäureanhydrid gewonnenen Stabilisatoren auftritt. Es ist bekannt, daß eine permanente homogene Verteilung eines Stabilisators nur dann gegeben ist, wenn er ausreichend verträglich ist. Eine weitere Bedingung für eine statistische Verteilung eines Stabilisators zur Erzielung einer guten Wirksamkeit bei guter Verträglichkeit ist ein Schmelzbereich, der im wesentlichen mit dem Erweichungs- oder Schmelzbereich des betreffenden Polymeren übereinstimmt.

Ziel der Erfindung

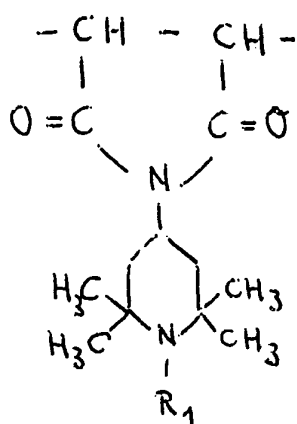
Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zum Stabilisieren von organischen Verbindungen und synthetischen Polymeren mittels Stabilisatoren, die eine verbesserte Verträglichkeit aufweisen und keine Mikroheterogenität verursachen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, polymere Stabilisatoren mit hoher Wirksamkeit und verbesserter Verträglichkeit gegenüber zu stabilisierenden organischen Verbindungen und synthetischen Polymeren einzusetzen. Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zum Stabilisieren von Polymeren gegen Licht und Oxydation mit Stabilisatoren auf Basis von polymeren Piperidinen gelöst, indem erfindungsgemäß Ter-, Multi- oder Pfropfpolymeren, die aus einem oder mehreren Polyalkylpiperidinen der allgemeinen Formel

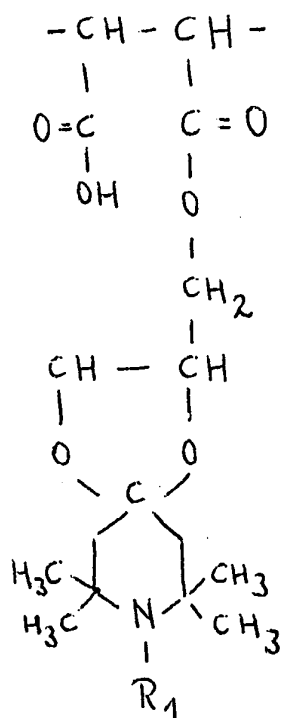


und/oder der allgemeinen Formel

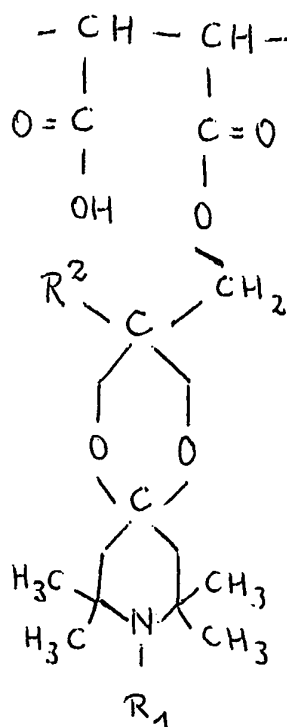


(2)

und/oder der allgemeinen Formeln

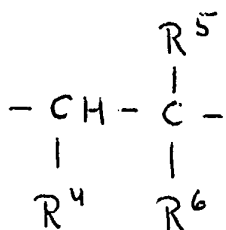


(3)



(4)

und einem oder mehreren Strukturelementen der allgemeinen Formel



(5)

und einem oder mehreren Strukturelementen der allgemeinen Formel



und/oder der allgemeinen Formel



und/oder einem Strukturelement der Formel



in denen

- R¹ Wasserstoff, Oxyd, Formyl, Acetyl oder C₁- bis C₂₄-Alkyl, vorzugsweise jedoch Wasserstoff, Acetyl und C₁- bis C₄-Alkyl ist,
- X Sauerstoff oder eine -NR³-Gruppe mit R³ = Wasserstoff oder C₁- bis C₁₈-Alkyl ist,
- R² C₁- bis C₄-Alkyl, vorzugsweise Ethyl ist,
- R⁴ Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -COOR⁹ mit R⁹ = Wasserstoff oder C₁- bis C₈-Alkyl ist,
- R⁵ Wasserstoff, Phenyl, Chlor, Acetyl oder C₁- bis C₁₈-Alkyl ist,
- R⁶ Wasserstoff, Methyl oder ein -OR⁹-Rest mit R⁹ = C₁- bis C₁₈-Alkyl, vorzugsweise C₁- bis C₈-Alkyl, oder -CN oder -CONH₂ ist und
- R⁷ Wasserstoff, C₁- bis C₁₈-Alkyl, C₇- bis C₉-Arylalkyl oder Phenyl ist, bestehen,

allein oder in Kombination mit bekannten Zusätzen zum Stabilisieren von hoch- und niedermolekularen organischen Verbindungen eingesetzt werden.

Mit Vorteil werden Gemische der Ter-, Multi- und/oder Pfropfpolymeren zum Stabilisieren eingesetzt. Vorteilhafterweise weisen die zum Stabilisieren eingesetzten Verbindungen Strukturelemente der allgemeinen Formeln (6) und (7) mit einem Verhältnis von

$$\frac{\sum \text{Strukturelemente der Formeln (1) bis (4)}}{\sum \text{Strukturelemente der Formeln (6) bis (7)}}$$

gleich 9:1 bis 1:1 auf.

Als Polymere werden mit Vorteil Homo- und Copolymere von Olefinen und Dienen, Copolymere des Ethylens und Vinylacetats, Homo-, Co- und Pfropfpolymeren des Styrens, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyester, Polyamide, Polyurethane, Polycarbonate stabilisiert. Die polymeren Stabilisatoren besitzen relative Molmassen zwischen 800 und 150 000, vorzugsweise 800 bis 12 000.

Es war überraschend, daß die mit diesen Stabilisatoren versehenen Polymeren eine gute Licht- und Oxydationsstabilität aufweisen und im Vergleich zu Co- und Terpolymeren, die keine Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (6) bis (8) enthalten, eine wesentlich verbesserte Verträglichkeit zwischen strukturell unterschiedlichen synthetischen Polymeren und den Stabilisatoren auftritt. Dies wird zum Teil zusätzlich durch die günstigen Erweichungsbereiche der Stabilisatoren erreicht. Weiterhin zeichnen sich die Stabilisatoren durch eine geringe Flüchtigkeit und eine hervorragende Migrationsfestigkeit aus. Die erfindungsgemäß eingesetzten Stabilisatoren werden vorzugsweise durch Teil- und/oder Mischmodifizierung von Co-, Ter- und Pfropfpolymeren des Maleinsäureanhydrids erhalten. Entsprechende chemische Verfahren zur Modifizierung von Polymeren

des Maleinsäureanhydrids sind auf Grundlage bekannter Reaktionen durchführbar. Die Herstellung der Stabilisatoren durch Co- u. Terpolymerisation ist ebenfalls möglich. Die Stabilisatoren stellen somit polymere Verbindungen dar, die in der Seitenkette sterisch gehinderte Amine vom 2,2,6,6-Tetraalkylpiperidin-Typ in statistischer Verteilung aufweisen, die über Ester- und/oder Amid- und/oder Imidbindungen mit der Rückgratkette verbunden sind. Zusätzlich enthalten jedoch die durch Modifizierung gebildeten Seitenketten Strukturelemente der Formeln (6) und (7), welche das günstige Schmelzverhalten der Stabilisatoren und die ausgezeichnete Verträglichkeit zu den zu stabilisierenden höhermolekularen organischen Verbindungen und synthetischen Polymeren bewirken.

Aus der Vielzahl der Polymeren des Maleinsäureanhydrids, die zur Herstellung der Stabilisatoren grundsätzlich geeignet sind, sollen folgende nicht einschränkende Beispiele genannt werden:

Copolymere des Maleinsäureanhydrids mit α -Olefinen, die 2 bis 24 Kohlenstoffatome aufweisen, wie Ethylen, Propylen, Isobutylen, 4-Methylpenten, Hexen, Diisobutylen, 2-Ethylhexen, Octen, Decen, Dodecen, Tetradecen, Octadecen.

Copolymere des Maleinsäureanhydrids mit Acrylsäureestern, die 4 bis 11 Kohlenstoffatome enthalten, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Hexyl-, Octyl- und 2-Ethylhexylester der Acrylsäure.

Copolymere des Maleinsäureanhydrids mit Methacrylsäureestern, die 5 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Octyl- und 2-Ethylhexylester der Methacrylsäure.

Copolymere des Maleinsäureanhydrids mit Vinylethern, die 3 bis 24 Kohlenstoffatome enthalten, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Isobutyl-2-Ethylhexyl-, Octyl-, Decyl-, Hexadecyl und Octadecylvinylether.

Copolymere des Maleinsäureanhydrids mit Vinylestern, wie Vinylacetat und Vinylpropionat, Copolymere des Maleinsäureanhydrids mit Acrylamid und Methylacrylamid.

Die aufgeführten Copolymere des Maleinsäureanhydrids weisen in vielen Fällen eine alternierende Struktur auf. Es sind aber auch Copolymere, die bis zu 66 Mol-% Maleinsäureanhydrid enthalten oder die weniger als 50 Mol-% Maleinsäureanhydrid enthalten, als Grundkörper vorteilhaft geeignet.

Weiterhin stellen Ter- und Multipolymere des Maleinsäureanhydrids geeignete Grundkörper der Stabilisatoren dar. Besonders vorteilhaft sind Terpolymere aus Ethylen, Vinylacetat und Maleinsäureanhydrid. Während der Gehalt an Ethylen und Vinylacetat in größeren Grenzen variierbar ist, soll der Gehalt an Maleinsäureanhydridgruppen in Polymeren zwischen 10 Gew.-% und 30 Gew.-% liegen. Weitere Beispiele sind Terpolymere aus Maleinsäureanhydrid- α -Olefinen mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen und Acrylsäureestern mit 4 bis 11 Kohlenstoffatomen.

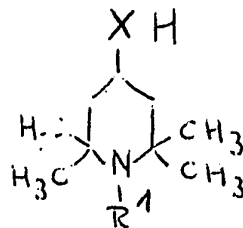
Beispiele für Multipolymere sind: Polymerisate aus Maleinsäureanhydrid, Styren, Acrylsäureestern mit 4 bis 11 Kohlenstoffatomen und Acrylnitril, Polymerisate aus Maleinsäureanhydrid, Acrylestern mit 4 bis 11 Kohlenstoffatomen, Acrylamid und Styren.

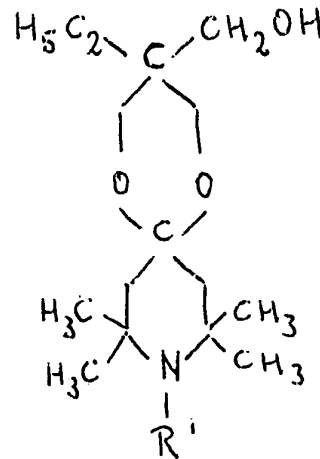
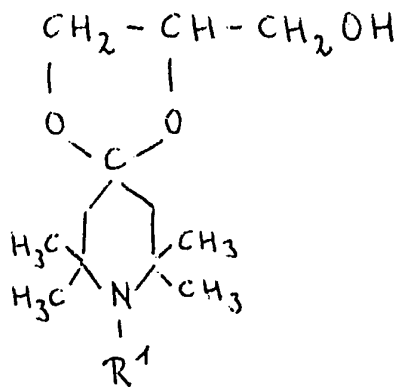
Diese Multipolymerisate weisen eine statistische Verteilung der Einzelkomponenten auf. Der Gehalt an Maleinsäureanhydridgruppen soll 10 Mol-% nicht unterschreiten und liegt vorzugsweise bei 30 bis 50 Mol-%. Andere Beispiele für Multipolymere sind Polymerisate aus technischen Olefingemischen, die 10 bis 14 Kohlenstoffatome oder 14 bis 18 Kohlenstoffatome besitzen, und Maleinsäureanhydrid.

Geeignete Grundkörper der Stabilisatoren stellen auch Pflropfpolymere des Maleinsäureanhydrids dar, die durch Pflropfung von Maleinsäureanhydrid auf beispielsweise Polyolefine, Polystyren, Styren-Acrylester, Copolymere, Polybutadiene oder Polyacrylate erhältlich sind. Die Pflropfpolymeren sollen einen Gehalt von mindestens 5 Mol-% Dicarbonsäureanhydrideinheiten aufweisen.

Die Wirksamkeit der Stabilisatoren hängt wesentlich vom Verhältnis der Anteile der Strukturelemente der allgemeinen Formeln (1) bis (4) zu denen der Strukturelemente der allgemeinen Formeln (6) und (7) ab. Bezogen auf 100 Strukturelemente der Formeln (1) bis (4) und (6) bis (7) einer beliebigen Polymerkette soll der Anteil der keine Stabilisatorfunktion aufweisenden Strukturelemente der Formeln (6) und (7) den Betrag von 5 nicht unterschreiten, vorzugsweise jedoch zwischen 10 und 50 liegen. Größere Anteile des Strukturelementes der Formel (8) vermindern das Verträglichkeitsverhalten. Erfindungsgemäß werden jedoch Stabilisatoren mit 5 bis 10 Mol-% Anteilen des Strukturelementes der Formel (8) zum Stabilisieren von reaktiven Polymeren eingesetzt. Beispiele dafür sind: Polyamide, Polyester, teil- und vollverseifte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Polyethylenimin, Polyacrylsäurehydroxyalkylester. Entsprechend der Auffassung, daß die Stabilisatoren Multipolymere sind, die sich durch Teil- und/oder Mischmodifizierung der Dicarbonsäureanhydridgruppen von Co-, Ter- und Pflropfpolymeren des Maleinsäureanhydrids ableiten, sind die Strukturen der Formeln (1) bis (4) als Halbestere, Halbamide und Imide anzusehen, die durch chemische Umsetzung von Polyalkylpiperidinen, die in 4-Stellung eine reaktive funktionelle Gruppe aufweisen, mit oben erläuterten Grundpolymeren entstehen.

Als solche Polyalkylpiperidine mit reaktiver funktioneller Gruppe können beispielsweise Tetramethylpiperidine der allgemeinen Formeln,





in welchen

R^1 Wasserstoff, Oxyd, Formyl, Acetyl oder ein C_1 bis C_{24} -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Acetyl oder ein C_1 - bis C_4 -Alkyl ist und
 X Sauerstoff oder eine NR^3 -Gruppe mit $R^3 =$ Wasserstoff oder C_1 - bis C_{18} -Alkyl ist,
 zur Teil- und/oder Mischmodifizierung von Polymeren des Maleinsäureanhydrids eingesetzt werden. Die Synthesen obiger Verbindungen sind bekannt. Sie basieren beispielsweise auf dem 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-on, welches nach üblichen Verfahren hydriert, reaktiv animiert bzw. mit dreiwertigen Alkoholen unter Diketalbildung umgesetzt wird. Die Stabilisatoren enthalten Strukturelemente der allgemeinen Formeln (6) und (7) mit einem Verhältnis von

$$\frac{\sum \text{Strukturelemente der Formeln (1) bis (4)}}{\sum \text{Strukturelemente der Formeln (6) bis (7)}}$$

gleich 9:1 bis 1:1.

Eine Verminderung dieses Verhältnisses von 1:1 auf 1:2 ist prinzipiell möglich. In diesem Falle sind größere Mengen an Stabilisatoren als allgemein üblich ist anzuwenden, um eine ausreichende Wirksamkeit zu gewährleisten.

Die Strukturelemente der allgemeinen Formel (6) stellen Halbester- bzw. Halbamideitenketten von Maleinsäure-Polymeren dar. Bekannterweise erhält man diese Polymeren durch Umsetzung von Polymeren des Maleinsäureanhydrids mit Alkoholen und Aminen, wobei oft basische oder saure Katalysatoren zusätzlich angewendet werden.

Aus der Vielzahl von möglichen Alkoholen und Aminen eignen sich zur Herstellung der Stabilisatoren besonders primäre aliphatische oder aromatisch-aliphatische Alkohole und Amine mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, wobei wenig verzweigte Alkylreste günstiger sind als stark verzweigte. Dazu sollen folgende Alkohole und Amine genannt werden:

Butanol, Hexanol, Octanol, 2-Ethylhexanol, Dodecanol, Hexadecanol, Octadecanol, Benzylalkohol, Butylamin, Hexylamin, Octylamin, 2-Ethylhexylamin, Decylamin, Dodecylamin, Hexadecylamin, Heptadecylamin, Octadecylamin, Benzylamin. Die Verwendung technischer Alkohol- und Amingemische mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen ist gleichfalls möglich. Die Verwendung von sekundären Alkoholen und Aminen, die vorzugsweise 4 bis 24 Kohlenstoffatome enthalten, zur Bildung von Strukturelementen der Formel (6) ist gleichfalls möglich. Die Strukturelemente der allgemeinen Formel (7) stellen substituierte Maleimide dar, die durch Reaktion der Polymeren des Maleinsäureanhydrids mit primären Aminen unter solchen Bedingungen entstehen, die nach erfolgter Halbamidbildung eine Wasserabspaltung unter Cyclisierung ermöglichen. Diese Imidbildungsreaktionen sind allgemein bekannt; sie erfordern Reaktionstemperaturen größer 370 K oder den Zusatz von wasserabspaltenden Mitteln, wie Essigsäureanhydrid.

Entsprechend der vorliegenden Erfindung werden zur Stabilisierung von höhermolekularen organischen Verbindungen und von synthetischen Polymeren Stabilisatoren eingesetzt, die vorzugsweise durch Teil- und/oder Mischmodifizierung von Co-, Ter-, Multi- und Pfropfpolymeren des Maleinsäureanhydrids mit oben aufgeführten Polyalkylpiperidinen und primären oder sekundären Alkoholen und/oder Aminen, die vorzugsweise 4 bis 24 Kohlenstoffatome enthalten, gewonnen werden. Diese Reaktionen können entweder in der Polymerschmelze oder auch in organischen Lösungen durchgeführt werden.

Eine bevorzugte Ausführung der Teil- und/oder Mischmodifizierung besteht darin, durch Umsetzung der Polymeren des Maleinsäureanhydrids mit oben näher charakterisierten Polyalkylpiperidinverbindungen zunächst die für die Stabilisatorfunktion notwendige statistische Verteilung der Strukturelemente der allgemeinen Formeln (1) bis (4) zu schaffen. Anschließend erfolgt die weitere Umsetzung mit den oben näher beschriebenen Alkoholen und Aminverbindungen.

Die Ter- oder Multipolymeren sind als Stabilisatoren gegen Licht und Oxydation für höhermolekulare organische Verbindungen, vorzugsweise synthetische Polymere, hervorragend geeignet.

Beispiele für derartige synthetische Polymere sind:

Polymeren von Mono- und Diolefinen sowie deren Copolymerisate, wie Polyethylen hoher und niedriger Dichte, Polypropylen, Polybutadien, Polyisopren, Polyisobutylen, Ethylen-Propylen-Copolymeren, Ethylen-Buten-Copolymeren;

Polystyren und Copolymerisate von Styren oder α -Methylstyren, wie Styren-Butadien, Styren-Acrylnitril, Styren-Acrylnitril-Methacrylat, oder Blockpolymere des Styrens, wie Styren-Butadien-Styren;

halogenhaltige Polymere, wie Polyvinylchlorid und Copolymeren, wie Vinylchlorid-Vinylidenchlorid, Vinylchlorid-Vinylacetat; Polymere, die sich von α, β -ungesättigten Säuren und deren Derivaten ableiten, wie Polyacrylate, Polymethacrylate und Polyacrylnitril;

Polymeren, die sich vom Vinylacetat ableiten, wie Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren oder Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren; Polyurethane und Polyharnstoffe; Polyamide und Copolyamide; Polycarbonate;

Polysulfone; Polyacetale; Polymere von Epoxiden, wie Polypropylenoxid; Polyester, ungesättigte Polyesterharze; Epoxidharze; Alkydharze; vernetzte Homo- und Copolymerisate, wie vernetztes Polyäthylen oder vernetzte Ethylen-Vinylacetat-Copolymere; Pfropfpolymeren, wie Styren auf Polybutadien, Styren und Acrylnitril auf Polybutadien oder Vinylchlorid auf Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren.

Bei der Stabilisierung von Polymeren, die Hydroxyl oder primäre bzw. sekundäre Aminogruppen enthalten, wie Polyester, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere und Polyamide, ist der Einsatz von Ter- und Multipolymeren vorteilhaft, die Anteile der Struktur (8) enthalten. Diese Stabilisatoren können im Prozeß der Einarbeitung mit dem zu stabilisierenden Polymerisat über Ester- bzw. Amidgruppen verbunden werden. Dabei kann je nach Betrag des Anteils an Struktur (8) eine vorteilhafte Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften des Gesamtpolymer eintreten.

Die Stabilisatoren werden in Mengen von 0,05 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 1,0%, bezogen auf Gesamtmasse dem zu stabilisierenden höhermolekularen organischen Verbindungen und synthetischen Polymeren zugegeben. Die Einarbeitung kann durch Einmischen mindestens einer dieser Verbindungen und gegebenenfalls weiterer Zusätze nach den üblichen Methoden vor oder bei der Formgebung erfolgen. Das Aufbringen der Stabilisatoren auf das zu stabilisierende Material in gelöster oder dispergierter Form ist ebenfalls möglich.

Die Zugabe der Stabilisatoren zu den zu stabilisierenden Kunststoffen kann auch in Form eines Masterbatches, der mindestens eine der Verbindungen in einer Konzentration von 2,0 bis 25,0 Gew.-% enthält, erfolgen.

Die so stabilisierten Polymeren können natürlich noch andere Stabilisatoren oder sonstige Zusätze, wie sie in der Kunststofftechnologie üblich sind, enthalten. Beispielgebend dafür seien genannt:

phenolische oder aminische Antioxidantien, wie β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäureester; 4,4'-Thio-bis-(3-methyl-6-tert.-butyl-phenol); Phenyl-2-naphthylamin; N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin; Metalldesaktivatoren, wie das Hydrazid der 3,5-Dialkyl-4-hydroxyphenyl-propionsäure; Thio- oder Phosphorverbindungen, wie Didodecyl-dithiopropionat, organische Disulfide, Dialkyldithiocarbamate, Trisonylphenyl-phosphit und Ester des Pentaerythritphosphits; Lichtschutzmittel wie 2-Hydroxybenzophenone; Salicylate, 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, Nickelchelate, Polyalkylpiperidinverbindungen, Oxalsäureamide, gegebenenfalls Farbstoffe, Antistatika, Flammenschutzmittel, Pigmente, PVC-Stabilisatoren, Epoxidstabilisatoren. Bei dem zusätzlichen Einsatz bekannter Stabilisatoren, besonders bei Lichtschutzmitteln oder organischen Phosphiten treten häufig synergistische Effekte auf.

Ausführungsbeispiele

In den Beispielen werden folgende Stabilisatoren eingesetzt.

Stabilisator I

Stabilisator I wird erhalten durch Umsetzung eines Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, das einen Maleinsäureanhydrid-Gehalt von 78 Gew.-% und eine relative Molekülmasse von 1500 besitzt, mit 4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und Octylalkohol in der Weise, daß die Hälfte der Ausgangsanhydridgruppen in das 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyhalbamid und der Rest der Dicarbonsäureanhydridgruppen in den Octylhalbester überführt werden. Das Produkt wird als ein weißes Pulver, das einen Erweichungsbereich von 435 bis 450 K aufweist, erhalten.

Stabilisator II

Stabilisator II wird aus einem Dodecan-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren, das einen Maleinsäureanhydridgehalt von 36,8 Gew.-% und eine relative Molekülmasse von 25000 besitzt, erhalten, indem die Dicarbonsäureanhydridgruppen jeweils zur Hälfte in den 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinyhalbester und in das Dodecylhalbamid überführt wurden. Das Produkt liegt als leicht gelbgefärbtes Pulver vom Erweichungsbereich 408 bis 420 K vor.

Stabilisator III

Stabilisator III wird aus einem Polymeren erhalten, welches durch Copolymerisation von Maleinsäureanhydrid mit einem technischen Gemisch von C₁₀- bis C₁₄- α -Olefinen gewonnen wurde und einen Maleinsäureanhydridgehalt von 33,6 Gew.-% und eine relative Molekülmasse von 1700 besitzt, indem die Hälfte der Dicarbonsäureanhydridgruppen mit dem cyclischen Ketal, das aus 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidino und Trimethylolpropan hergestellt wurde, verestert und der Rest der Dicarbonsäureanhydridgruppen mit Butylamin amidiert wurde. Das Produkt stellt ein leicht gelbgefärbtes Pulver mit einem Erweichungsbereich von 421 bis 435 K dar.

Stabilisator IV

Stabilisator IV wird aus einem Maleinsäureanhydrid-Acrylsäure-(2-ethylexyl)ester Copolymeren mit einem Maleinsäureanhydridgehalt von 22,3 Gew.-% und einer relativen Molekülmasse von 4000 durch Amidierung mit 2,2,6,6-Tetramethyl-4-aminopiperidin und Octadecylamin erhalten, wobei 80 Mol-% der Ausgangsanhydridgruppen in das 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidinyhalbamid überführt wurden. Das Produkt wird als weißes Pulver mit einem Erweichungsbereich von 395 bis 401 K gewonnen.

Stabilisator V

Stabilisator V wird aus einem Terpolymeren, bestehend aus 45,3 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, 14,5 Gew.-% Propylen und 40,2 Gew.-% Acrylsäurebutylester, das eine relative Molekülmasse von 3600 besitzt, nach Amidierung von 90 Mol-% der Dicarbonsäureanhydridgruppen mit 2,2,6,6-Tetramethyl-4-aminopiperidin und 10 Mol-% der Dicarbonsäureanhydridgruppen mit Octadecylamin als weißes Pulver mit einem Erweichungsbereich von 416 bis 421 K erhalten.

Beispiel 1

100 Teile eines Polyethylens niederer Dichte und eine, entsprechend Tabelle 1, zugegebene Menge der Stabilisatoren I, II, III wurden in einem Plastographen bei 453 K 10 Minuten zur Homogenisierung geknetet. Die noch nicht erstarrte Masse wurde dem Plastographen entnommen und mit einer Laborpresse bei 413 K zu Platten einer Dicke von etwa 1,0 mm gepreßt. Teile der so hergestellten Platten wurden zwischen zwei Hochglanzfolien mit Hilfe der Laborpresse bei 413 K bis 423 K und einem Druck von 30 MPa zu Prüffolien einer Dicke von 0,1 mm verarbeitet. Aus diesen Prüffolien wurden Prüflinge der Abmessung 10 mm \times 20 mm

hergestellt. Die Erzeugung einer Vergleichsprobe, die keinen Stabilisator enthüllt, wurde unter gleichen Bedingungen durchgeführt. Die so hergestellten Prüflinge wurden im Xenotestgerät 450 einer UV-Bestrahlung ausgesetzt. In Zeitabständen von 250 Stunden wurden die Prüffolien in einem IR-Spektrometer auf ihren Carbonylgehalt untersucht. Als Maß für den Abbaugrad wurde die Zeit, die zum Erreichen eines Unterschiedes der Carbonyl-Extinktion bei 1720 cm^{-1} zur Ausgangsprobe von 0,1 benötigt wird, herangezogen.

Die Wirkung der Stabilisatoren gegen die Einwirkung von Licht ist aus Tabelle 1 zu entnehmen.

Tabelle 1

Stabilisator	Gew.-Anteil/ 100 Gew.-Teile Polymer	Belichtungszeit
		bis $\Delta E_{-0} = 0,1$
ohne Stabilisator	0	300 h
Stabilisator I	0,4	1820 h
Stabilisator II	0,6	2570 h
Stabilisator III	0,6	2350 h

Beispiel 2

Entsprechend Beispiel 1 wurde ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymerisat mit einem Vinylacetatgehalt von etwa 21 Gew.-% mit dem Stabilisator IV bzw. dem Stabilisator V bei 393 K in einen Plastographen homogenisiert und bei 345 K zu Folien einer Dicke von 0,05 mm gepreßt. Eine entsprechende Vergleichsprobe ohne Stabilisator wurde unter gleichen Bedingungen hergestellt. Von diesen Folien wurden Proben von jeweils 50 mg in einer Apparatur zur Bestimmung der Sauerstoffaufnahme bei 443 K untersucht. Dabei war die bei den phenolischen Antioxidantien deutlich beobachtbare Induktionsperiode der Sauerstoffaufnahme nicht in diesem Maße bei den erfindungsgemäß eingesetzten Stabilisatoren feststellbar, sondern eine deutlich geringere Aufnahmegeschwindigkeit des Sauerstoffs ist zu verzeichnen. Als Maß für die stabilisierende Wirkung gegen thermooxidativen Abbau wurde die erreichte Sauerstoffaufnahme nach unterschiedlichen Lagerzeiten herangezogen. Die in Tabelle 2 dargestellten Ergebnisse zeigen die Wirkung der Stabilisatoren gegen thermooxidativen Abbau.

Tabelle 2

Stabilisator	Gew.-Anteil/ 100 Gew.-Teile Polymer	Aufgenommene Menge Sauerstoff		
		Zeit		
		50 ml	100 ml	150 ml
ohne Stabilisator	0,0	25 min	35 min	43 min
Stabilisator IV	0,4	95 min	135 min	165 min
Stabilisator V	0,4	110 min	185 min	245 min

Beispiel 3

Entsprechend Beispiel 1 wurden 100 Teile eines Polyethylens hoher Dichte und eine in Tabelle 3 angeführte Menge der Stabilisatoren I bzw. III bei 463 K homogenisiert und bei 423 K bis 433 K zu Platten und anschließend zu Folien einer Dicke von 0,1 mm verarbeitet.

Zur Prüfung der stabilisierenden Wirkung werden die Folien in einem Xenotestgerät 450 der UV-Strahlung ausgesetzt. Die Wirkung der Verbindungen ist den in Tabelle 3 enthaltenen Werten zu entnehmen.

Tabelle 3

Stabilisator	Gew.-Anteile/ 100 Gew.-Teile Polymer	Belichtungszeit bis $\Delta E_{c-0} = 0,1$
ohne Stabilisator	0,0	500 h
Stabilisator I	0,4	2130 h
Stabilisator III	0,6	2870 h

Beispiel 4

100 Teile eines Polypropylens wurden mit einer Tabelle 4 entnehmbaren Menge der Stabilisatoren I, II, IV in einen Plastographen bei 483 K homogenisiert und anschließend bei gleicher Temperatur zu einer Folie von 0,15 mm Dicke extrudiert. Von dieser Folie wurden Prüfkörper von 65 mm x 220 mm (in Extrusionsrichtung) ausgeschnitten. Die derart hergestellten Prüfkörper wurden in einem Xenotestgerät 450 der UV-Bestrahlung ausgesetzt und anschließend die Reißdehnung bestimmt.

Als Maß für das Abbauverhalten wird die negative Änderung der Reißdehnung $= 100 \left(1 - \frac{\text{Dehnung zur Zeit } t}{\text{Dehnung zur Zeit } t_0} \right)$ herangezogen.

Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4 enthalten.

Tabelle 4

Stabilisator	Gew.-Anteil/ 100 Gew.-Teile Polymer	Belichtungszeit	Negative Änderung der Reißdehnung
ohne Stabilisator	0,0	300 h	80 %
Stabilisator I	0,4	1200 h	60 %
Stabilisator II	0,6	1600 h	55 %
Stabilisator IV	0,4	600 h	50 %