

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft polyolefinische Zusammensetzungen enthaltend einen Stabilisator oder eine Stabilisatormischung aus der Gruppe der phenolischen Antioxidantien, der sterisch gehinderten Amine, der Ultraviolettabsorber, der organischen Phosphorverbindungen der Metallsalze von Fettsäuren oder der Thiosynergisten und enthaltend weiterhin N,N-Dibenzylhydroxylamin oder andere ausgewählte Hydroxylaminderivate.

Obwohl phenolische Antioxidantien schon seit langem als sehr effektive Stabilisatoren für Polyolefine bekannt sind und kommerziell verwendet werden, besitzen die solchermassen stabilisierten Polyolefine eine ausgeprägte Tendenz zur Verfärbung, wenn sie hoch erhitzt werden oder wenn sie Verbrennungsprodukten von Erdgas ausgesetzt werden.

Durch gleichzeitige Verwendung von organischen Phosphiten lässt sich die Verfärbung von Polyolefinzusammensetzungen abschwächen, sie bleibt jedoch ein ernstzunehmendes Problem bei praktischen Anwendungen.

Ähnlich verhalten sich polyolefinische Zusammensetzungen, die phenolische Antioxidantien und sterisch gehinderte Amine als Lichtstabilisatoren enthalten. Sie neigen bei längerer Lagerung sogar bei Raumtemperatur zur Verfärbung.

Organische Hydroxylaminderivate wie beispielsweise N,N-Dibenzylhydroxylamin sind bekannt und kommerziell erhältlich.

In den US—PS 3 644 278 und 3 778 464 wird die Verwendung von substituierten Hydroxylaminen unterschiedlicher Strukturen als antioxidativ wirksame Stabilisatoren für Kohlenwasserstoffe und insbesondere für Polyolefine beschrieben. Die Verwendung solcher Hydroxylamine in Kombination mit phenolischen Antioxidantien oder in Kombination mit organischen Phosphorverbindungen, Ultraviolettabsorbern, Thiosynergisten oder sterisch gehinderten Aminen wird jedoch nicht vorgeschlagen.

In der US—PS 3 408 422 wird die Verwendung von ausgewählten Hydroxylaminderivaten in ungesättigten Polyestern vorgeschlagen, um die vorzeitige Gelbildung bei der Lagerung zu unterbinden.

In der US—PS 3 926 909 wird die Anwendung von substituierten Hydroxylaminen in Polyurethanen (Spandex) beschrieben, um Verfärbungen durch Licht, Rauch oder Abgase zu vermeiden.

Die US—PS 4 242 224 lehrt die Verwendung von Dialkylhydroxylaminen oder Mercaptanen als Stabilisatoren in aminhaltigen Antioxidans- oder Antiozonemulsionen zur Vermeidung einer blassroten Verfärbung, wie sie in solchen Emulsionen bei hohem pH-Wert auftaucht.

Die US—PS 4 316 996 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von phenolischen Antioxidantien in Gegenwart eines Hydroxylaminderivates und eines substituierten Oxims. Das Produkt ist ein phenolisches Antioxidans, das zu einer guten Farbe bzw. Farbstabilität der behandelten Substrate führt. Es wird ausgeführt, dass solche Antioxidantien, in Kautschuk eingearbeitet, zu einer Reduzierung der Verfärbung des Kunststoffs führen. Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen werden nicht beschrieben.

Die US—PS 3 432 578 betrifft Zusammensetzungen enthaltend Polymere aus konjugierten Dienen und Diaryl- oder Diaralkylhydroxylamine als Stabilisatoren gegen die Einwirkungen von ultravioletterm Licht. Die Verwendung von N,N-Dibenzylhydroxylamin wird vorgeschlagen. Es wird auch festgestellt, dass Dialkylhydroxylamine als Stabilisatoren in diesen Polymeren völlig inaktiv sind. In diesem Patent wird vorgeschlagen, andere Stabilisatortypen in Kombination mit Hydroxylaminen zu verwenden, und in Tabelle I wird eine stabilisierte Zusammensetzung enthaltend das Polymer eines konjugierten Diens, phenolische Antioxidantien und N,N-Dibenzylhydroxylamin beschrieben. Eine solche Zusammensetzung ist stabilisiert gegen die Einwirkungen von ultravioletterm Licht.

In der US—PS 4 386 244 wird die Anwendung von N,N-Diethylhydroxylamin als Farbstabilisator für Monalkylphenole wie beispielsweise Nonyl- oder Dodecylphenol beschrieben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind polyolefinische Zusammensetzungen enthaltend einen Stabilisator oder eine Stabilisatormischung ausgewählt aus der Gruppe der phenolischen Antioxidantien, der sterisch gehinderten Amine, der Ultraviolettabsorber, der organischen Phosphorverbindungen, der Metallsalze von Fettsäuren oder der Thiosynergisten und enthaltend mindestens ein Hydroxylaminderivat; wobei die erfindungsgemässen Zusammensetzungen insbesondere gegen die Verfärbung stabilisiert sind, die beispielsweise bei der Hochtemperaturverarbeitung, der Langzeitlagerung (bei Raumtemperatur) oder beim Kontakt mit Verbrennungsprodukten entsteht.

Dabei lassen sich vorteilhafterweise folgende Stabilisatorkombinationen verwenden:

- phenolisches Antioxidans und Hydroxylaminderivat
- phenolisches Antioxidans, sterisch gehindertes Amin und Hydroxylaminderivat
- phenolisches Antioxidans, organische Phosphorverbindung und Hydroxylaminderivat
- phenolisches Antioxidans, Ultraviolettabsorber und Hydroxylaminderivat

— phenolisches Antioxidans, Ultraviolettabsorber, organische Phosphorverbindung und Hydroxylaminderivat

— phenolisches Antioxidans, sterisch gehindertes Amin, organische Phosphorverbindung und Hydroxylaminderivat

— phenolisches Antioxidans, sterisch gehindertes Amin, Ultraviolettabsorber und Hydroxylaminderivat

— phenolisches Antioxidans, sterisch gehindertes Amin, organische Phosphorverbindung, Thiosynergist und Hydroxylaminderivat

— sterisch gehindertes Amin und Hydroxylaminderivat

— phenolisches Antioxidans, Thiosynergist und Hydroxylaminderivat

— Metallsalz einer Fettsäure und Hydroxylaminderivat

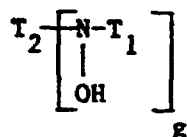
— phenolisches Antioxidans, Metallsalz einer Fettsäure und Hydroxylaminderivat.

Die vorliegende Erfindung betrifft stabilisierte Zusammensetzungen enthaltend:

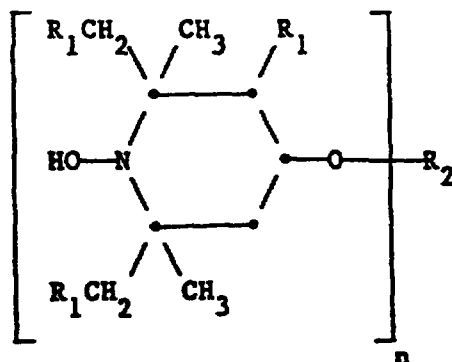
a) ein gesättigtes Polyolefin oder eine Mischung solcher Polyolefine,

b) mindestens einen Stabilisator oder ein Stabilisatorgemisch aus der Gruppe der phenolischen Antioxidantien, der sterisch gehinderten Amine, der Ultraviolettabsorber, der organischen Phosphorverbindungen, der Metallsalze von Fettsäuren oder der Thiosynergisten sowie

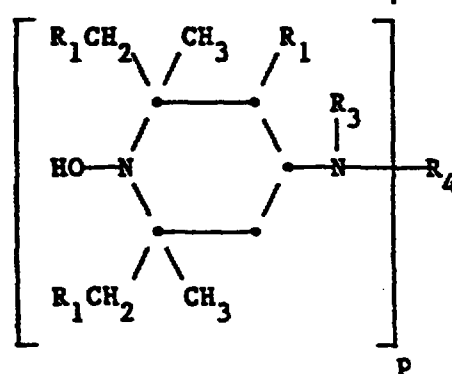
c) mindestens ein Hydroxylaminderivat der Formeln I bis XIV oder ein Gemisch solcher Derivate



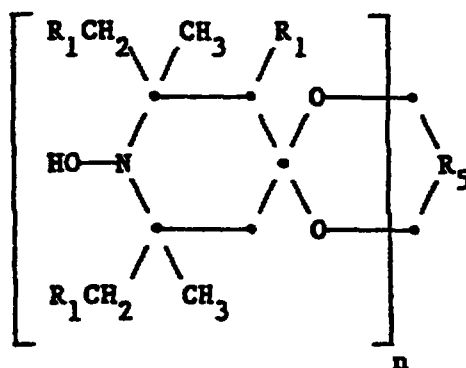
(I),



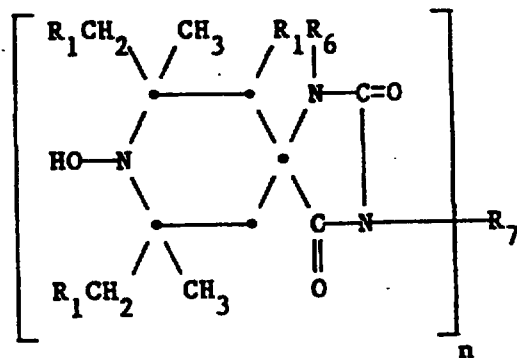
(II),



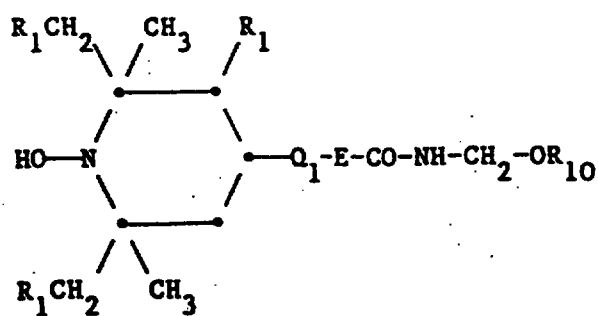
(III),



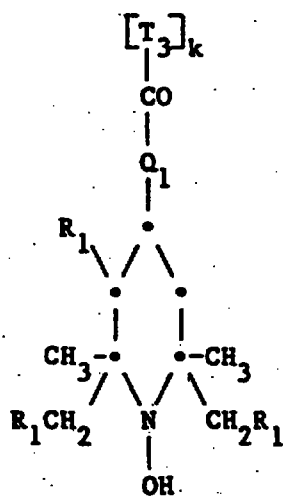
(IV),



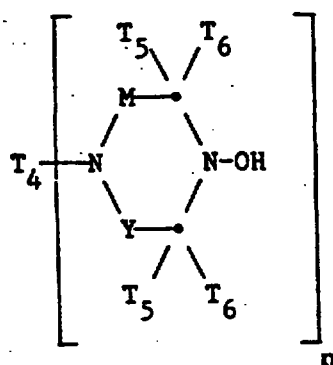
(V),



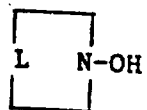
(VI)



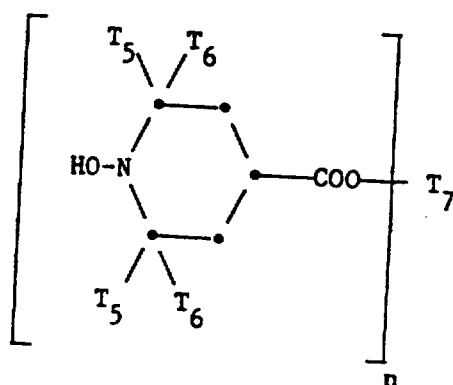
(VII),



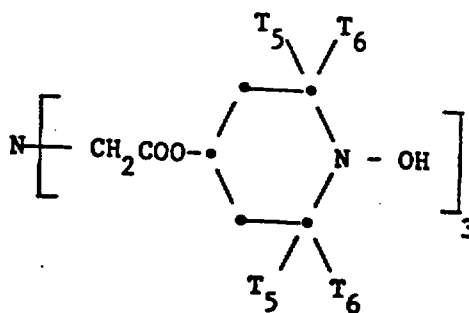
(VIII),



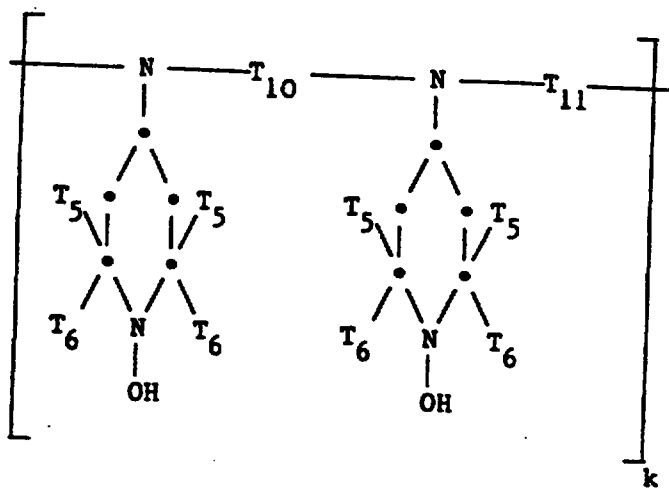
(IX),



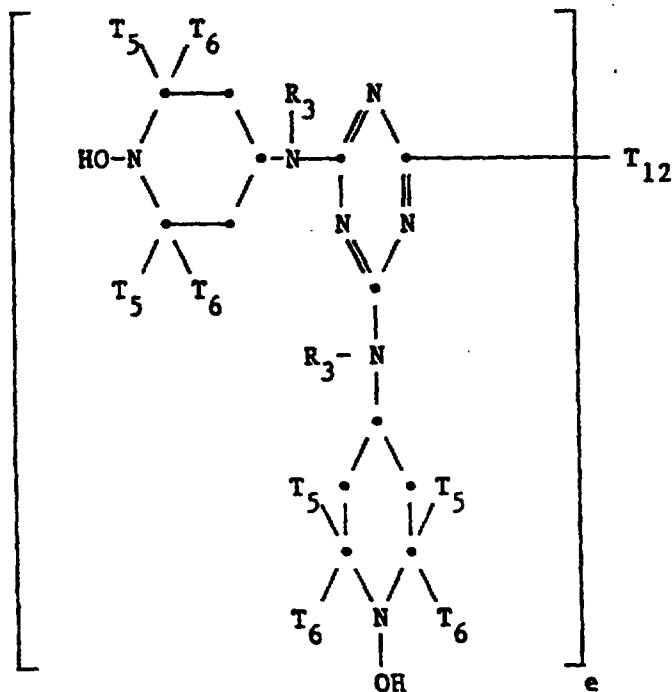
(X)



(XI),

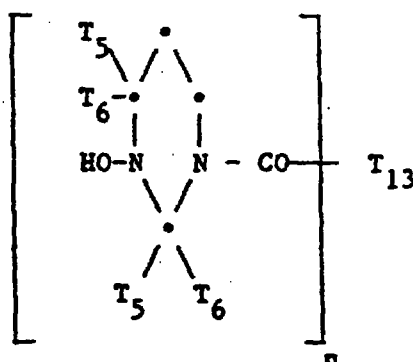


(XII),



(XIII),

oder



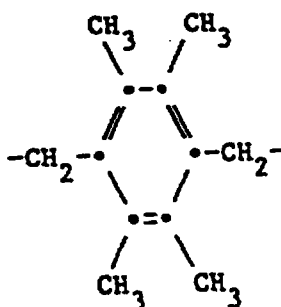
(XIV),

mit der Massgabe, dass die Komponenten b) und c) nicht identisch sind, wobei in den Formeln
 T_1 C₁—C₃₆ Alkyl, C₅—C₁₂ Cycloalkyl, C₇—C₉ Aryl, das gegebenenfalls mit C₁—C₄ Alkyl oder mit ein oder
 zwei Halogenatomen substituiert ist, bedeutet, oder worin

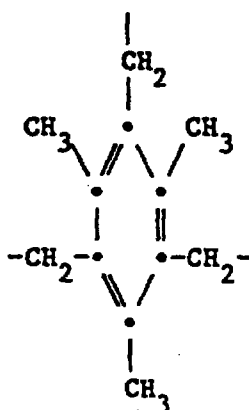
g 1, 2, 3 oder 4 bedeutet;

worin T₂, im Falle von g = 1, Wasserstoff bedeutet oder eine der für R₁ angegebenen Bedeutungen
 besitzt;

worin T₂, im Falle von g = 2, C₂—C₁₂ Alkyl, C₆—C₁₀ Cycloalkyl, C₆—C₁₀ Aryl, C₈—C₁₀
 Alkylarylenalkyl bedeutet oder ein Rest



ist;

worin T_2 , im Falle von $g = 3$, C_3 — C_6 Alkantriyl oder ein Rest

ist;

worin T_2 , im Falle von $g = 4$, C_4 — C_6 Alkanttetrayl bedeutet; und worin R_1 Wasserstoff oder Methyl ist, n 1 oder 2 bedeutet;

R_2 , im Falle von $n = 1$, Wasserstoff oder C_1 — C_{18} Alkyl ist, das gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, wobei mehrere Sauerstoffatome jedoch nicht in direktem Kontakt stehen, oder Cyanethyl, Benzyl, Glycidyl, ein monovalenter aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer Acylrest, ein monovalenter Acylrest einer Carbamidsäure, ein monovalenter Rest einer phosphorhaltigen Säure oder ein monovalentes Silylradikal ist, besonders bevorzugt jedoch ein monovalenter aliphatischer C_2 — C_{18} Acylrest, ein cycloaliphatischer C_5 — C_{12} Acylrest oder ein aromatischer C_7 — C_{15} Acylrest; oder worin

R_2 , im Falle von $n = 2$, C_1 — C_{12} Alkylen, C_4 — C_{12} Alkenylen, Xylylen, ein aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer Diacylrest oder Dicarbamoylrest ist, oder ein divalenter Rest einer phosphorhaltigen Säure ist, oder ein divalenter Silylrest bedeutet, besonders bevorzugt jedoch ein aliphatischer C_2 — C_{36} Diacylrest, ein cycloaliphatischer oder aromatischer C_8 — C_{14} Diacylrest oder ein aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer C_8 — C_{14} Dicarbamoylrest; und worin

p 1, 2 oder 3 bedeutet

R_3 Wasserstoff, C_1 — C_{12} Alkyl, C_5 — C_7 Cycloalkyl, C_7 — C_8 Aralkyl, C_2 — C_{18} Alkanoyl, C_3 — C_5 Alkenoyl oder Benzoyl ist; und worin

R_4 , im Falle von $p = 1$, Wasserstoff, C_1 — C_{18} Alkyl, C_5 — C_7 Cycloalkyl oder C_2 — C_8 Alkenyl ist, das gegebenenfalls mit Cyan substituiert ist oder eine carbonylhaltige Gruppe oder eine Acylaminogruppe enthält, oder R_4 ist Glycidyl, eine Gruppe der Formel $—CH_2—CH(OH)—Z$ oder eine Gruppe der Formel $—CONH—Z$, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl bedeutet; oder worin

R_4 , im Falle von $p = 2$, C_2 — C_{12} Alkylen, C_6 — C_{12} Arylen, Xylylen, eine Gruppe $—CH_2—CH(OH)CH_2—$ oder eine Gruppe $—CH_2—CH(OH)—CH_2—O—X—O—CH_2—CH(OH)—CH_2—$ ist, wobei ist, wobei X C_2 — C_{10} Alkylen, C_6 — C_{15} Arylen oder C_6 — C_{12} Cycloalkylen bedeutet, oder R_4 ist ein divalenter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Diacylrest oder Dicarbamoylrest, oder R_4 ist eine Ketogruppe, aber nur mit der Massgabe, dass R_3 nicht Alkanoyl, Alkenoyl oder Benzoyl bedeutet; oder R_3 und R_4 bilden im Falle von $p = 1$ einen cyclischen aliphatischen oder aromatischen 1,2- oder 1,3-Diacylrest oder sie bilden zusammen einen divalenten aliphatischen Monoacylrest oder R_4 ist ein Rest



worin T_8 und T_9 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_{18} Alkyl sind, oder worin T_8 und T_9 zusammen C_4-C_6 Alkylen oder 3-Oxapentamethylen bedeuten, bevorzugt jedoch 3-Oxapentamethylen; und worin

R_4 , im Falle von $p = 3,2,4,6$ -Triazinyl ist; worin
 R_5 , im Falle von $n = 1$, C_2-C_8 Alkylen oder Hydroxyalkylen oder C_4-C_{22} Acyloxyalkylen bedeutet; oder worin

R_5 , im Falle von $n = 2$, eine Gruppe $-(CH_2)_2C(CH_2)_2-$ bedeutet; und worin

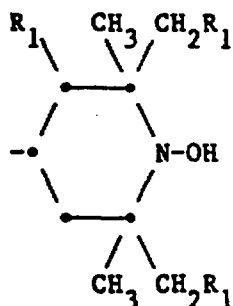
R_6 Wasserstoff, C_1-C_{12} Alkyl, Allyl, Benzyl, Glycidyl oder C_2-C_6 Alkoxyalkyl ist; und worin

R_7 , im Falle von $n = 1$, Wasserstoff, C_1-C_{12} Alkyl, C_3-C_5 Alkenyl, C_7-C_9 Aralkyl, C_5-C_7 Cycloalkyl, C_2-C_4 Hydroxyalkyl, C_2-C_6 Alkoxyalkyl, C_6-C_{10} Aryl, Glycidyl, eine Gruppe der Formel $-(CH_2)_m-O-CO-Q$ oder der Formel $-(CH_2)_m-COO-Q$ bedeutet, wobei m 1 oder 2 ist und Q C_1-C_4 Alkyl oder Phenyl bedeutet; oder worin

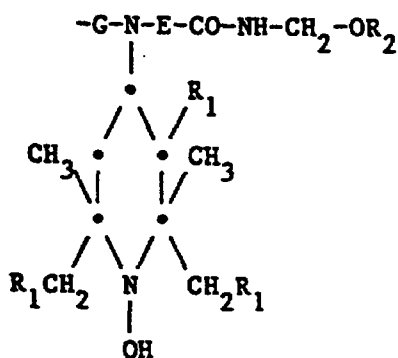
R_7 , im Falle von $n = 2$, C_2-C_{12} Alkylen, C_6-C_{12} Arylen, eine Gruppe $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-X-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ bedeutet, wobei X C_2-C_{10} Alkylen, C_6-C_{15} Arylen oder C_6-C_{12} Cycloalkylen oder eine Gruppe $-CH_2-CH(OZ')-CH_2-(OCH_2-CH(OZ'))-CH_2-$ ist, worin Z' Wasserstoff, C_1-C_{18} Alkyl, Allyl, Benzyl, C_2-C_{12} Alkanoyl oder Benzoyl ist; oder worin

$Q_1-N(R_8)-$ oder $-O-$ ist, E C_1-C_3 Alkylen oder eine Gruppe $-CH_2-CH(R_9)-O-$ bedeutet, worin R_9 Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist oder worin E die Gruppe $-(CH_2)_3-NH-$ oder eine direkte Bindung bedeutet; und worin

R_{10} Wasserstoff oder C_1-C_{18} Alkyl bedeutet, R_8 Wasserstoff, C_1-C_{18} Alkyl, C_5-C_7 Cycloalkyl, C_7-C_{12} Aralkyl, Cyanoethyl, C_6-C_{10} Aryl oder die Gruppe $-CH_2-CH(R_9)-OH$ ist, worin R_9 die oben definierte Bedeutung besitzt, oder worin R_8 schliesslich eine Gruppe der Formel



oder der Formel



bedeutet, worin G C_2-C_6 Alkylen oder C_6-C_{12} Arylen ist, oder worin R_8 auch eine Gruppe $-E-CO-NH-CH_2-OR_{10}$ ist; worin Formel VII die wiederkehrende Struktureinheit eines Polymers bedeutet, worin T_3 Ethylen oder 1, 2-Propylen ist, oder T_3 ist die wiederkehrende Struktureinheit in einem Copolymeren eines α -olefinischen Restes mit einem Alkylacrylat oder -methacrylat; vorzugsweise ein Copolymeres von Ethylen und Ethylacrylat, bei dem k zwischen 2 und 100 ist;

T_4 hat dieselbe Bedeutung wie R_4 im Falle von $p = 1$ oder $p = 2$,

T_5 ist Methyl;

T_6 ist Methyl oder Ethyl, oder T_5 und T_6 bilden zusammen Tetramethylen oder Pentamethylen oder es liegt eine Mischung besagter Hydroxylaminderivate vor, bevorzugt sind T_5 und T_6 als Methyl;

M und Y sind unabhängig voneinander Methylen oder Carbonyl, M ist vorzugsweise Methylen und Y Carbonyl, mit der Bedingung, dass Verbindungen der Formel VIII, worin M und Y eine Carbonylgruppe sind, T_5 Methyl und T_6 Methyl oder Ethyl bedeuten oder T_5 und T_6 zusammen Tetramethylen oder

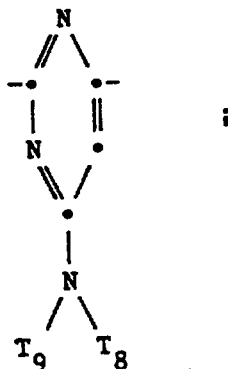
EP 0 138 767 B2

Pentamethylen bilden und T_4 Wasserstoff, C_1-C_{18} Alkyl, C_2-C_{12} Alkylen oder Xylylen bedeutet, ausgeschlossen sind.

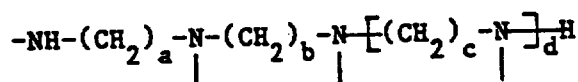
L bedeutet geradkettiges oder verzweigtes C_4-C_7 Alkylen, 3-Oxapentamethylen oder 3-Hydroxyazapentamethylen;

5 T_7 besitzt die gleiche Bedeutung wie R_7 und ist im Falle $n = 2$ bevorzugt Octamethylen;

T_{10} und T_{11} sind unabhängig voneinander C_2-C_{12} Alkylen oder T_{11} ist eine Gruppe der Formel



und T_{12} ist eine Gruppe der Formel



worin a, b und c unabhängig voneinander 2 oder 3 sind, und die Werte 0 oder 1 annimmt, bevorzugt werden a und c mit den Werten 3, b mit dem Wert 2 und d mit dem Wert 1;

e bedeutet 3 oder 4, vorzugsweise 4; und

30 T_{13} besitzt die gleiche Bedeutung wie R_2 mit der Massgabe, dass T_{13} nicht Wasserstoff ist, wenn $n = 1$ ist.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung ist gegen Abbau und/oder Verfärbung stabilisiert, der (die) bei erhöhten Temperaturen oder bei Kontaktierung mit Verbrennungsprodukten von Erdgas sowie bei längerer Lagerung oder bei Einwirkung von Gammastrahlung eintritt.

35 Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere stabilisierte Zusammensetzungen wie oben definiert, worin die Komponente b

(1) ein phenolisches Antioxidans oder eine Mischung phenolischer Antioxidantien ist oder

(2) ein phenolisches Antioxidans oder eine Mischung phenolischer Antioxidantien in Kombination mit

40 (i) einer organischen Phosphorverbindung oder einer Mischung organischer Phosphorverbindungen

(ii) einem sterisch gehinderten Amin oder einer Mischung sterisch gehinderter Amine

(iii) einem Thiosynergisten oder einer Mischung von Thiosynergisten

(iv) einem Ultraviolettabsorber oder einer Mischung von Ultraviolettabsorbern

(v) einem sterisch gehinderten Amin und einer organischen Phosphorverbindung oder einer Mischung dieser Verbindungsklassen

45 (vi) einem sterisch gehinderten Amin, einem Thiosynergisten und einer organischen Phosphorverbindung oder einer Mischung dieser Verbindungsklassen

(vii) einem Ultraviolettabsorber und einem sterisch gehinderten Amin oder einer Mischung dieser Verbindungsklassen oder

50 (viii) einem Ultraviolettabsorber und einer organischen Phosphorverbindung oder einer Mischung dieser Verbindungsklassen bedeutet,

(ix) einem Metallsalz einer Fettsäure oder einer Mischung dieser Metallsalze oder

(3) ein sterisch gehindertes Amin oder eine Mischung sterisch gehinderter Amine, oder

(4) ein Metallsalz einer Fettsäure oder einer Mischung dieser Metallsalze ist.

55 Hydroxylaminderivate, die sich in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen bevorzugt einsetzen lassen, sind durch die Strukturformeln I bis XIV gekennzeichnet. Einige dieser Verbindungen sind bekannt und im Handel erhältlich. In anderen Fällen sind Aminzweischenprodukte, die zur Synthese der Hydroxylamine benötigt werden, im Handel erhältlich.

60 Hydroxylamine stellt man durch Umsetzung eines Hydroxylamins oder eines substituierten Hydroxylamins mit einer Verbindung enthaltend aktives Halogen in Gegenwart eines Säureakzeptors her; oder man oxidiert ein Amin mit einer Peroxidverbindung, wie beispielsweise Wasserstoffperoxid, und reduziert das entstandene Oxy-Zwischenprodukt, anschliessend zum gewünschten Hydroxylamin; Hydroxylamine lassen sich auch durch Reduktion von Oximen eines zyklischen Ketons erhalten.

65 Wenn das Hydroxylaminderivat eine Struktur der Formel I besitzt, bedeutet T_1 als C_1-C_{36} Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isobutyl, Butyl, tert. Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, n-Dodecyl, n-Octadecyl, Eicosyl oder Triacetyl. Bevorzugt wird T_1 als C_4-C_{18} Alkyl.

T_1 kann auch C_5-C_{12} Cycloalkyl bedeuten, wie beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl oder Cyclododecyl. Bevorzugt wird T_1 als Cyclohexyl oder Cyclododecyl.

T_1 als C_7-C_9 Aralkyl bedeutet beispielsweise Benzyl, α -Methylbenzyl oder α,α -Dimethylbenzyl, wobei die Benzylgruppe zusätzlich alkylsubstituiert sein kann, bevorzugt durch Methyl, oder wobei die Benzylgruppe durch ein oder zwei Halogenatome, bevorzugt durch Chlor oder Brom, substituiert sein kann.

Bevorzugt wird T_1 als Benzyl.

Der Index g in Formel I ist vorzugsweise 1 oder 2, insbesondere aber 1.

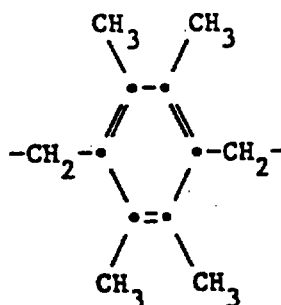
T_1 und T_2 besitzen zusammen vorzugsweise zwischen 6 und 36 C-Atome. Besonders bevorzugt werden T_2 als Wasserstoff und T_1 als C_6-C_{12} Cycloalkyl, oder T_1 und T_2 sind unabhängig voneinander C_4-C_{18} Alkyl, Cyclohexyl oder Benzyl.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind N,N-Di-tert.-butylhydroxylamin, N,N-Di-n-octylhydroxylamin, N-Cyclohexylhydroxylamin, N-Cyclododecylhydroxylamin, N,N-Dicyclohexylhydroxylamin und N,N-Dibenzylhydroxylamin oder Mischungen dieser Verbindungen.

Im Falle von $g = 2$ bedeutet T_2 als C_2-C_{12} Alkylen beispielsweise Ethylen, 1,2-Propylen, Trimethylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen oder Dodecamethylen. Bevorzugt wird T_2 als C_2-C_8 Alkylen.

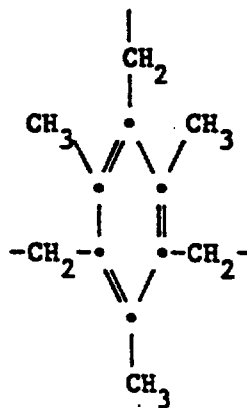
Im Falle von $g = 2$ bedeutet T_2 auch C_6-C_{10} Cycloalkylen und ist dann beispielsweise Cyclohexylen, bevorzugt 1,4-Cyclohexylen oder Decahydronaphthylen.

Als C_8-C_{10} Alkylenarylenalkylen bedeutet T_2 beispielsweise p-Xylylen oder Ethylen-p-phenylenethylen. Bevorzugt wird T_2 als p-Xylylen oder als ein Rest der Formel



Als C_6-C_{10} Arylen bedeutet T_2 o-, m- oder p-Phenylen, bevorzugt m- oder p-Phenylen oder 1,4-Naphthylen.

Im Falle von $g = 3$ bedeutet T_2 C_3-C_6 Alkantriyl und ist dann beispielsweise Glyceryl, 1,2,3-Propantriyl oder bevorzugt ein Rest der Formel



Im Falle von $g = 4$ bedeutet T_2 C_4-C_6 Alkantetrayl und ist dann beispielsweise 1,2,3,4-Butantetrayl oder $(-CH_2)_2C(CH_2)_2$.

Wenn das Hydroxylamin eine Struktur der Formeln II bis VII besitzt, bedeutet R_1 Wasserstoff oder Methyl, bevorzugt Wasserstoff.

Bedeutet irgendwelche Substituenten C_1-C_{12} Alkyl, so handelt es sich beispielsweise um Methyl, Ethyl, n-Propyl, sek.-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl.

R_2 bedeutet als C_1-C_{18} Alkyl zusätzlich zu den obenerwähnten Gruppen n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl.

Als gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochenes Alkyl bedeutet R_2 beispielsweise 3-Oxabutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6,9-Trioxadecyl, 3,9,12-Tetraoxatridecyl oder 3,6,9,12,15-Pentaoxaheptadecyl.

Wenn R_2 ein monovalenter Acylrest ist, so leitet sich dieser beispielsweise von Essigsäure, Stearinsäure, Salicylsäure, Methacrylsäure, Benzoesäure oder β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure ab.

R_2 bedeutet als monovalenter Acylrest einer Carbamidsäure beispielsweise Carbamoyl oder 2-Carbamoyl-propionoyl.

Als mono- oder divalenter Rest einer phosphorhaltigen Säure leitet sich R_2 beispielsweise von der phosphorigen Säure, der Phosphonsäure, der Phosphinsäure oder der Phosphorsäure bzw. von den Estern oder Halbestern dieser Säuren ab.

Als C_1 — C_{12} Alkylen bedeutet R_2 beispielsweise Methylen, Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen oder Dodecamethylen.

Als C_4 — C_{12} Alkenylen bedeutet R_2 beispielsweise 1,4-But-2-enylen, 1,6-Hex-3-enylen, 1,8-Oct-4-enylen, 1,10-Dec-5-enylen oder 1,12-Dodec-6-enylen; vorzugsweise jedoch 1,4-But-2-enylen.

Wenn R_2 ein divalenter Acylrest ist, so leitet sich dieser beispielsweise von Adipinsäure, Subereinsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, Dibutylmalonsäure, Dibenzylmalonsäure, Butyl-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonsäure oder Bicycloheptendicarbonsäure ab.

Wenn R_2 ein bivalenter Carbamoylrest ist, so leitet sich dieser beispielsweise von Hexamethylendicarbaminsäure oder von 2,4-Toluylendicarbaminsäure ab.

Folgende Polyalkylpiperidinverbindungen lassen sich besonders bevorzugt als Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Hydroxylaminen der Formel II einsetzen:

4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

4-Stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

Di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)adipat

Di-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)sebacat

Dimethyl-bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-oxo)-silan.

Bedeutet irgendwelche Substituenten C_5 — C_7 Cycloalkyl, so handelt es sich beispielsweise um Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl, bevorzugt um Cyclohexyl.

Als C_7 — C_8 Aralkyl bedeutet R_3 insbesondere Phenylethyl oder Benzyl.

Als C_2 — C_{18} Alkanoyl ist R_3 beispielsweise Propionyl, Butyryl, Octanoyl, Dodecanoyl, Hexadecanoyl, Octadecanoyl, insbesondere jedoch Acetyl; und als C_3 — C_8 Alkenoyl bedeutet R_3 bevorzugt Acryloyl.

Als C_2 — C_8 Alkenyl, das gegebenenfalls durch eine Cyan-, eine carbonylhaltige Gruppe oder eine Acylaminogruppe substituiert ist, bedeutet R_4 beispielsweise 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 2-Butenyl, 2-Pentenyl, 2-Hexenyl, 2-Octenyl, 2,2-Dicyanovinyl, 1-Methyl-2-cyano-2-methoxycarbonylvinyl oder 2,2-Diacetylaminovinyl.

Bedeutet irgendwelche Substituenten C_2 — C_{12} Alkylen, so handelt es sich beispielsweise um Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen oder Dodecamethylen.

Bedeutet irgendwelche Substituenten C_6 — C_{12} Arylen, so handelt es sich beispielsweise um o-, m- oder p-Phenylen, 1,4-Naphthylen oder um 4,4-Diphenylen.

X als C_6 — C_{15} Arylen kann zusätzlich noch 4,4'-(2,2-Propylidendiphenylen) bedeuten.

Als C_6 — C_{12} Cycloalkylen ist X vorzugsweise Cyclohexylen.

Als divalenter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Diacylrest leitet sich R_4 beispielsweise von Adipinsäure, Suberinsäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, Dibutylmalonsäure, Dibenzylmalonsäure, Butyl-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-malonsäure oder Cyclohexandicarbonsäure ab.

Als Dicarbamoylrest ist R_4 beispielsweise ein Rest der Hexamethylendicarbaminsäure oder der 2,4-Toluylendicarbaminsäure.

Wenn R_3 und R_4 im Falle von $p = 1$ einen cyclischen aliphatischen oder aromatischen 1,2- oder 1,3-Diacylrest bilden, so leitet sich dieser Rest von m-Phthalsäure, o-Phthalsäure, Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure oder von Cyclohexan-1,3-dicarbonsäure ab.

Als divalenter aliphatischer Monoacylrest bilden R_3 und R_4 zusammen mit dem gemeinsamen Stickstoffatom ein Lactam, bevorzugt ϵ -Caprolactam.

Die folgenden Polyalkylpiperidine eignen sich besonders als Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Hydroxylaminderivaten der Formel III:

N,N-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexamethylen-1,6-diamin

N,N-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-hexamethylen-1,6-diacetamid

4-Benzylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N,N'-dibutyladipinamid

N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-p-xylylendiamin

N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N,N'-dicyclohexyl-(2-hydroxypropylen)-diamin

4-(3-Methyl-4-hydroxy-5-tert.butylbenzoeacetamido)-2,2,6,6-tetramethylpiperidin

α -Cyano- β -methyl- β -[N-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-aminoacrylsäuremethylester.

Bedeutet R_5 C_2 — C_8 Alkylen oder Hydroxylalkylen, so handelt es sich beispielsweise um Ethylen, 1-Methylethylen, Propylen, 2-Ethylpropylen oder um 2-Ethyl-2-hydroxymethylpropylen.

Als C_4 — C_{22} Acyloxyalkylen bedeutet R_5 beispielsweise 2-Ethyl-2-acetoxymethylpropylen.

Die folgenden Polyalkylpiperidine eignen sich besonders als Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Hydroxylaminderivaten der Formel IV:

9-Aza-8,8,10,10-tetramethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undecan

9-Aza-8,8,10,10-tetramethyl-3-ethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undecan

2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-spiro-2'-(1',3'-dioxan)-5'-spiro-5''-(1'',3''-dioxan)-2''-spiro-4'''-(2''',2''',6''',6'''-tetramethylpiperidin).

Bedeutet irgendwelche Substituenten C_2-C_6 Alkoxyalkyl, so handelt es sich beispielsweise um Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Propoxymethyl, tert.Butoxymethyl, Ethoxyethyl, Ethoxypropyl, n-Butoxyethyl, tert.Butoxyethyl, Isopropoxyethyl oder Propoxypropyl.

R_7 als C_3-C_5 Alkenyl bedeutet beispielsweise 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 2-Butenyl oder 2-Pentenyl.

Als C_7-C_9 Aralkyl ist R_7 insbesondere Phenylethyl oder besonders bevorzugt Benzyl; und als C_5-C_7 Cycloalkyl bedeutet R_7 insbesondere Cyclohexyl.

Ist R_7 C_2-C_4 Hydroxyalkyl, so handelt es sich beispielsweise um 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 2-Hydroxybutyl oder um 4-Hydroxybutyl.

Als C_6-C_{10} Aryl bedeutet R_7 insbesondere Phenyl, α - oder β -Naphthyl, welches unsubstituiert oder durch Halogen oder C_1-C_4 Alkyl substituiert ist.

Als C_2-C_{12} Alkyl ist R_7 beispielsweise Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen oder Dodecamethylen.

Bedeutet $R_7-C_6-C_{12}$ Arylen, so handelt es sich beispielsweise o -, m - oder p -Phenylen, 1,4-Naphthylen oder 4,4-Diphenylen. Bedeutet Z' C_2-C_{12} Alkanoyl, so handelt es sich beispielsweise um Propionyl, Butyryl, Octanoyl, Dodecanoyl oder besonders bevorzugt um Acetyl.

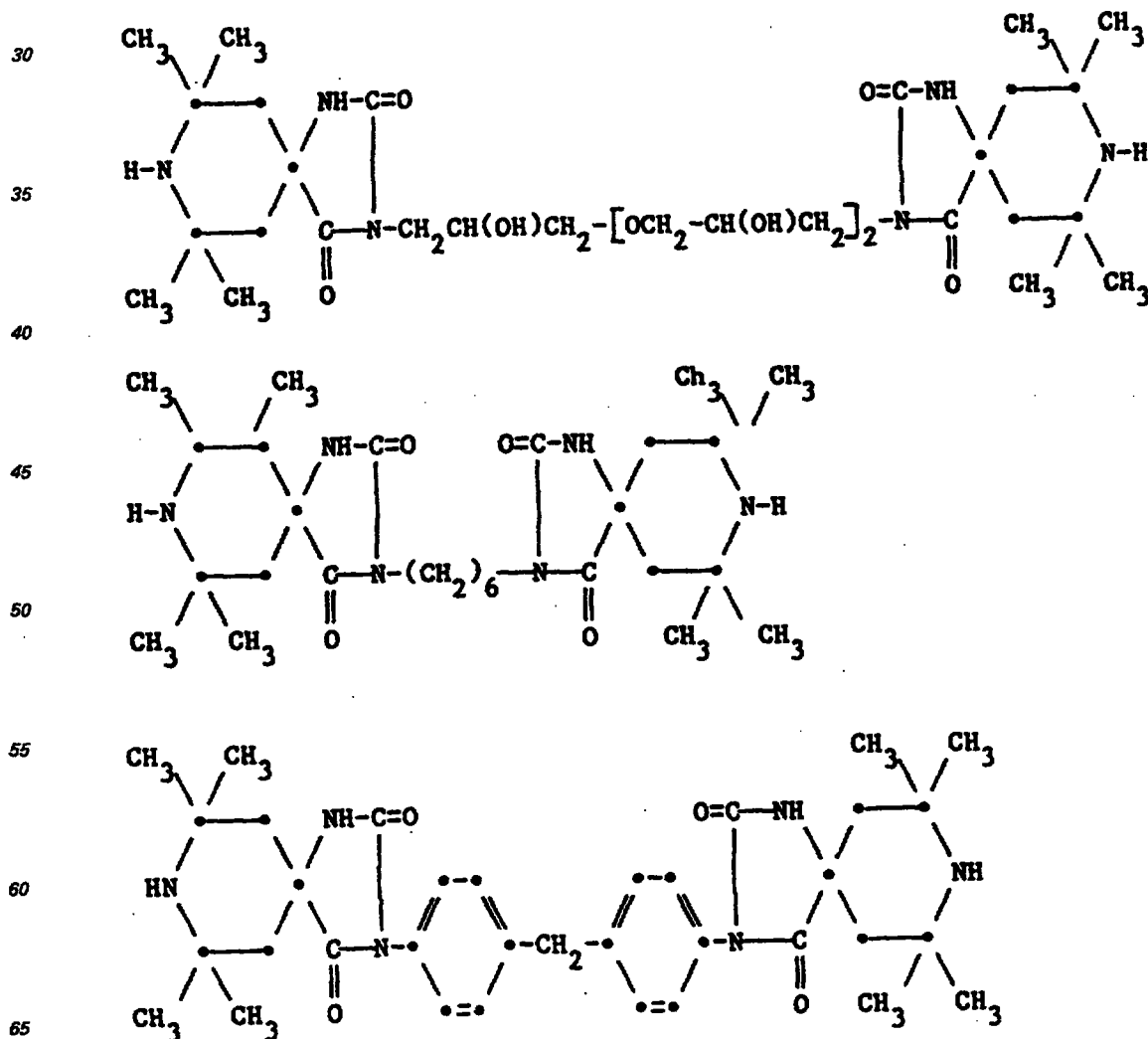
Die folgenden Polyalkylpiperidine eignen sich bevorzugt als Ausgangsmaterialien zur Herstellung von Hydroxylaminderivaten der Formel V:

3-Benzyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethylspiro-[4.5]-decan-2,4-dion

3-n-Octyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetramethylspiro-[4.5]-decan-2,4-dion

3-Allyl-1,3,8-triaza-1,7,7,9,9-pentamethylspiro-[4.5]-decan-2,4-dion

oder die Verbindungen der folgenden Struktur formeln:



R_8 bedeutet als C_5 — C_7 Cycloalkyl insbesondere Cyclohexyl.

Als C_6 — C_{10} Aryl bedeutet R_8 insbesondere Phenyl, α - oder β -Naphthyl, das gegebenenfalls mit Halogen oder C_1 — C_4 Alkyl substituiert ist.

E bedeutet als C_1 — C_3 Alkylen beispielsweise Methylen, Ethylen oder Propylen.

Als C_2 — C_6 Alkylen bedeutet G beispielsweise Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen oder Hexamethylen; und als C_6 — C_{12} Arylen ist G beispielsweise *o*-, *m*- oder *p*-Phenylen, 1,4-Naphthylen oder 4,4'-Diphenylen.

Die folgenden Polyalkylpiperidine eignen sich vorzugsweise zur Herstellugn der Hydroxylderivate der Formel VI:

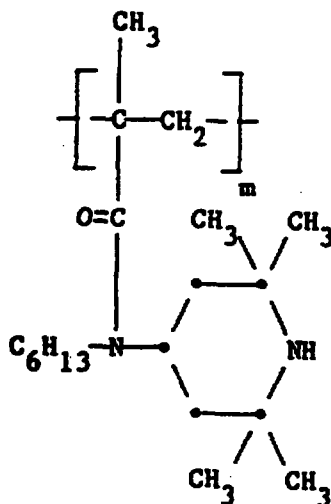
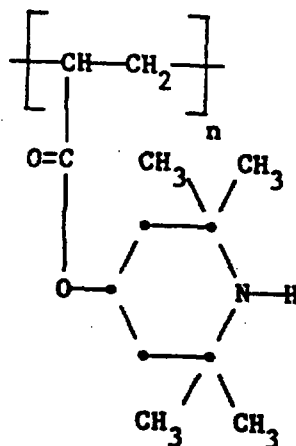
N-Hydroxymethyl-N'-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-harnstoff

N-Methoxymethyl-N'-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-harnstoff

N-Methoxymethyl-N'-n-dodecyl-N'-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-harnstoff

O-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N-methoxymethylurethan.

Die folgenden polymeren Verbindungen eignen sich bevorzugt als Ausgangsmaterialien zur Herstellung der Hydroxylaminderivate der Formel VII:



In Hydroxylaminderivaten der Formel IX bedeutet L beispielsweise Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, 2,6-Heptandiyl, 2,4-Dimethyl-1,5-pentandiyl, 3-Oxapentamethylen oder 3-Hydroxyazapentamethylen. Besonders bevorzugt wird L als Pentamethylen oder als 3-Oxapentamethylen.

Besonders bevorzugt werden Hydroxylaminderivate der Formel I.

Als gesättigte Polyolefine, die in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen zur Anwendung gelangen, sind besonders solche bevorzugt, die sich von Monoolefinen, insbesondere von α -Olefinen, ableiten, wie beispielsweise Polyethylen, das gegebenenfalls vernetzt sein kann, Polypropylen, Polyisobutylen, Polybuten-1, Poly-3-methylbuten-1 oder Polymethylpenten-1.

Als Polyethylen kann solches niedriger, mittlerer oder hoher Dichte verwendet werden. Auch Mischungen der obenerwähnten Polymeren lassen sich einsetzen, wie beispielsweise Mischungen von Polyethylen und Polypropylen, von Polypropylen und Polybuten-1 sowie von Polisopropylen und Polypropylen oder weitere Kombinationen.

Auch Copolymerisate der obenerwähnten Monoolefine, insbesondere der α -Olefine, lassen sich in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen verwenden. So lassen sich beispielsweise Ethylen/Propylen-Copolymere, Propylen/Buten-1-Copolymere, Propylen/Octen-1-Copolymere, Ethylen/Buten-1-Copolymere, Ethylen/Octan-1-Copolymere sowie Ethylen/Vinylacetat-Copolymere einsetzen.

Besonders bevorzugt werden Zusammensetzungen, die als polyolefinische Komponente Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen, Poly-(buten-1-), Poly-(penten-1), Poly-(3-methylbuten-1), Poly-(4-methylpenten-1) oder unterschiedliche Ethylen- oder Propylen-copolymere enthalten.

Ganz besonders bevorzugt werden Zusammensetzungen, deren Polyolefinsubstrate Polypropylen, Polyethylen niedriger, mittlerer oder hoher Dichte, lineares Polyethylen niedriger Dichte, Poly-(buten-1), Ethylen/Vinylacetat Copolymeres, Ethylen/Propylen Copolymeres oder Copolymere von Ethylen oder von Propylen mit anderen α -Olefinen sind.

Insbesondere werden Polypropylen, Hochdruckpolyethylen, Ethylen/Propylen Copolymer oder Copolymere von Ethylen oder Propylen mit anderen α -Olefinen als polyolefinische Substrate bevorzugt.

Phenolische Antioxidantien, die in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen angewendet werden können, stammen aus unterschiedlichen Stoffklassen. Einige Beispiele sind in der nachfolgenden Liste aufgeführt:

Einfache 2,6-Dialkylphenole wie beispielsweise 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 2-tert.-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert.-butyl-4-methoxymethylphenol, 2,6-Dioctadecyl-4-methylphenol und 2,6-Di-tert.-butylphenol.

Derivate alkylierter Hydrochinone wie beispielsweise 2,5-Di-tert.-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert.-amyl-hydrochinon, 2,6-Di-tert.-butylhydrochinon, 2,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-anisol, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-anisol, Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-phosphit, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-stearat und Bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-adipat.

Hydroxylierte Thiodiphenylether wie beispielsweise 2,2'-Thio-bis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol-), 2,2'-Thio-bis-(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert.-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-3,6-di-sec.-amylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert.-butyl-2-methylphenol) und 4,4'-Bis-(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-disulfid.

Alkyliden-bisphenole wie beispielsweise 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-4-ethylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert.-butylphenol), 2,6-Di-(3-tert.-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 2,2'-Methylen-bis-[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol], 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)-butan, 1,1-Bis-(5-tert.-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,2-Bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 1,1,3-Tris-(5-tert.-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-butan, 2,2-Bis-(5-tert.-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercapto-butan, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert.-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-pentan und Ethylenglycol-bis-[3,3-bis-(3-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-butyrat].

O-, N- und S-Benzyl-Verbindungen wie beispielsweise 3,5,3',5'-Tetra-tert.-butyl-4,4'-dihydroxy-dibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl-mercaptoacetat, Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-amin und Bis-(4-tert.-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-dithioterephthalat.

Hydroxybenzylierte Malonate wie beispielsweise Di-octadecyl-2,2-bis-(3,5-di-tert.-butyl-2-hydroxybenzyl)-malonat, Di-octadecyl-2-(3-tert.-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat, Di-dodecylmercaptoethyl-2,2-bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat und Di-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]-2,2-bis-(3,5-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonat.

Aromatisch substituierte Hydroxybenzylverbindungen wie beispielsweise 1,3,5-Tri-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethyl benzol, 1,4-Di-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol und 2,4,6-Tri-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-phenol.

s-Triazin-Verbindungen wie beispielsweise 2,4-Bis-octylmercapto-6-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyanilino)-s-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyanilino)-s-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenoxy)-s-triazin, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenoxy)-s-triazin, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-s-triazin, 1,3,5-Tris-(2,6-dimethyl-3-hydroxy-4-tert.-butylbenzyl)-isocyanurat und 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.

Amide der β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure wie beispielsweise 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl propionyl)-hexahydro-s-triazin und N,N'-Di(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl-propionyl)-hexamethyldiamin oder N,N'-Bis- β -(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionylhydrazin.

Ester der β -(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen wie beispielsweise mit Methanol, Ethanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, Diethylenglykol, Thiodiethylenglykol, Triethylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythritol, 3-Thia-undecanol, 3-Thia-pentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Tris-hydroxyethyl-isocyanurat und 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan.

Ester der β -(5-tert.-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen wie beispielsweise mit Methanol, Ethanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Thiodiethylenglykol, Neopentylglykol, Pentaerythritol, 3-Thia-undecanol, 3-Thia-pentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Tris-hydroxyethylisocyanurat und 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]-octan.

Ester der 3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyllessigsäure mit ein oder mehrwertigen Alkoholen wie beispielsweise mit Methanol, Ethanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglykol, 1,2-

Propandiol, Diethylen glykol, Thio-diethylen glykol, Neopentyl glykol, Pentaerythritol, 3-Thia-undecanol, 3-Thia-pentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Tris-hydroxyethylisocyanurat und 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]-octan, besonders bevorzugt mit dem Tetrakisester des Pentaerythritols.

5 Benzylphosphonate wie beispielsweise Dimethyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Diethyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat und Dioctadecyl-5-tert.-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat.

Bevorzugte phenolische Antioxidantien sind n-Octadecyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat, Neopentanteträyl-tetrakis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxycinnamat), Di-n-octadecyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, Thiodiethylen-bis-10 (3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, 3,6-Dioxaocetamethylen-bis-(3-methyl-5-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat), 2,6-Di-tert.-butyl-p-Kresol, 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert.-butylphenol), 1,3,5-(2,6-dimethyl-4-tert.-butyl-3-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)-butan, 1,3,5-Tris-[2,3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyloxy]-ethyl]-isocyanurat, 3,5-Di-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-mesitol, 15 Hexamethylen-bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat), 1-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyanilino)-3,5-di-(octylthio-s-triazin, N,N'-Hexamethylen-bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamid), Calcium-bis-(ethyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat), Ethylen-bis [3,3-di-(3-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-butyrat], Octyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetat, Bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)-hydrazid und N,N'-Bis-[2-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyloxy)-ethyl]-oxamid.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemässen Zusammensetzungen als phenolisches Antioxidans Neopentanteträyl-tetrakis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat), n-Octadecyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-25 tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat, 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol oder 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert.-butylphenol).

Enthalten die erfindungsgemässen Zusammensetzungen organische Phosphorverbindungen, so handelt es sich bei diesen Substanzen beispielsweise um Triphenylphosphit, Diphenylalkyl-phosphite, Phenylalkyl-phosphite, Tri-(nonylphenyl)-phosphit, Tri-laurylphosphit, Tri-octadecyl-phosphit, Di-30 (isodecyloxy), 2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphospha-[5.5]-undecan und Tri-(4-hydroxy-3,5-di-tert.-butylphenyl)phosphit oder um analoge Phosphonite.

Als organische Phosphorverbindungen bevorzugt werden Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-phosphit, 3,9-Di-(2,4-di-tert.-butylphenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphospha[5.5]undecan, Tris-(p-nonylphenyl)-phosphit, 3,9-Distearyloxy-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphit[5.5]undecan, Dilauryl-phosphit, 3,9-Di-[2,6-di-tert.-butyl-35 4-(2-(n-octadecyloxy-carbonyl)-ethyl)-phenoxy]-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphospha[5.5]undecan und Tetrakis-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-4,4'-bis-(diphenyl)-phosphonit. Besonders bevorzugt wird Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-phosphit.

Enthalten die erfindungsgemässen Zusammensetzungen Thiosynergisten, so handelt es sich bei diesen Verbindungen beispielsweise um Dilauryl-thiodipropionat, Distearyl-thiodipropionat oder um 40 Neopentanteträyl-tetrakis-(3-dodecylthiopropionat). Distearyl-thiodipropionat oder Dilauryl-thiodipropionat wird bevorzugt.

Enthalten die erfindungsgemässen Zusammensetzungen ein Metallsalz einer Fettsäure, so handelt es sich dabei um Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Zink-, Cadmium- oder Aluminiumsalz der höheren Fettsäuren, wie beispielsweise um Calciumstearat, Zinkstearat, Magnesiumbehenat, Natriumricinoleat oder 45 Kaliumpalmitat. Besonders bevorzugt wird Calciumstearat.

Enthalten die erfindungsgemässen Zusammensetzungen sterisch gehinderte Amine, so handelt es sich bei diesen Verbindungen beispielsweise um 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat oder um 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triaza-spiro-[4.5]decan-2,4-dion.

Bevorzugte sterisch gehinderte Amine sind Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-sebacat, Di-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin-4-yl)-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-butylmalonat, Tris-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-nitritotriacetat, 1,2-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-3-oxopiperazin-4-yl)-ethan, 2,2,4,4-Tetramethyl-7-oxa-3,20-diaza-21-oxodispiro[5.1.11.2]-heneicosan, das Polykondensationsprodukt von 2,4-Dichloro-6-tert.-octylamino-s-triazin und 4,4'-Hexamethylen-bis-(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin), das Polykondensationsprodukt von 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, das Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylen-bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 1,2-Dibromethan, das Polykondensationsprodukt von 2,4-Dichloro-6-morpholino-s-triazin und 4,4'-Hexamethylen-bis-amino-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin), N,N',N'',N'''-Tetra-kis-[(4,6-bis-(butyl-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-amino-s-triazin-2-yl)-1,10-diamino-4,7-diazadecan, Octamethylen-bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-carboxylat) und 4,4'-Ethylen-bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperazin-3-on).

Besonders bevorzugte sterisch gehinderte Amine sind Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat, das Polykondensationsprodukt von 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, das Polykondensationsprodukt von 2,4-Dichloro-6-tert.-octylamino-s-triazin und 4,4'-Hexamethylen-bis-(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) oder N,N', N'',N'''-Tetrakis[(4,6-bis-(butyl-(2,2,6,6-

tetramethylpiperidin-4-yl)-amino)-s-triazin-2-yl]-1,10-diamino-4,7-diazadecan.

Enthalten die erfindungsgemässen Zusammensetzungen Ultraviolettabsorber, so handelt es sich bei diesen Verbindungen beispielsweise um 2H-Benztriazole, Benzophenone, Oxanilide, α -[5.5]undecan-Cyancinnamate, substituierte Benzoeester oder um Nickelsalze der o-alkylierten sterisch gehinderten phenolischen Benzylphosphonate.

Beispiele von Ultraviolettabsorbern sind in der untenstehenden Liste aufgeführt:

2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole wie beispielsweise 5'-Methyl-, 3',5'-Di-tert.-butyl-, 5'-tert.-Butyl-, 5'-(1,1,3,3-Tetramethyl-butyl)-, 5-Chloro-3',5'-di-tert.-butyl-, 5-Chloro-3'-tert.-butyl-5'-methyl-, 3'-sec.-Butyl-5'-tert.-butyl-, 3'- α -Methylbenzyl-5'-methyl-, 3'- α -Methylbenzyl-5'-methyl-5-chloro-, 4'-Hydroxy-, 4'-Methoxy-, 4'-Octoxy-, 3',5'-Di-tert.-amyl-, 3'-Methyl-5'-carbomethoxyethyl- und 5-Chloro-3',5'-di-tert.-amyl-derivate.

2,4-Bis-(2'-Hydroxyphenyl)-6-alkyl-2-triazine wie beispielsweise 6-Ethyl-, 6-Heptadecyl- oder 6-Undecyl-derivate.

2-Hydroxybenzophenone wie beispielsweise 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2,2',4,4'-Tetrahydroxy- oder 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxyderivate.

1,3-Bis-(2'-Hydroxybenzoyl)-benzole wie beispielsweise 1,3-Bis-(2'-hydroxy-4'-hexyloxybenzoyl)-benzol, 1,3-Bis-(2'-hydroxy-4'-octyloxybenzoyl)-benzol oder 1,3-Bis-(2'-hydroxy-4'-dodecyloxybenzoyl)-benzol.

Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoessäuren wie beispielsweise Phenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert.-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2,4-di-tert.-butylphenylester oder -octadecylester oder -2-methyl-4,6-di-tert.-butylester.

Acrylate wie beispielsweise α -Cyano- β,β -diphenylacrylsäureethylester oder -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester oder -butylester oder N-(β -Carbomethoxyvinyl)-2-methyl-indolin.

Oxalsäurediamide wie beispielsweise 4,4'-Di-octyloxy-oxanilide, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert.-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyl-oxy-5,5'-di-tert.-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert.-butyl-2'-ethyl-oxanilid und Mischungen mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert.-butyl-oxanilid, oder Mischungen mit ortho- und para-Methoxy- sowie mit o- und p-Ethoxy-disubstituierten Oxaniliden.

Bevorzugte Verwendung als Ultraviolettabsorber in den erfindungsgemässen Zusammensetzungen finden 2-(2-Hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benztriazol, 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert.-amylphenyl)-2H-benztriazol, 2-(2-Hydroxy-3,5-di-(α,α -dimethylbenzyl)-phenyl)-2H-benztriazol, 2-(2-Hydroxy-5-tert.-octylphenyl)-2H-benztriazol, 2-Hydroxy-4-octyloxybenzophenon, Nickel-bis-(O-ethyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat), 2,4-Dihydroxybenzophenon, 2-(2-Hydroxy-3-tert.-butyl-5-methylphenyl)-2H-benztriazol oder Nickel-butylaminkomplex mit 2,2'-Thiobis-(4-tert.-butylphenol), 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid oder 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,5'-di-tert.-butyloxanilid.

Die stabilisierten polyolefinischen Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können gegebenenfalls noch weitere Zusätze enthalten. Dazu zählen beispielsweise Stearate, Pigmente, Farbstoffe, Lichtstabilisatoren wie Metalldesaktivatoren, Talk, weitere Füllstoffe, u.v.m.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zum Stabilisieren gesättigter Polyolefine oder Mischungen davon gegen oxidativen, thermischen oder strahlungsinduzierten Abbau, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Substrat (a)

b) einen Stabilisator oder eine Stabilisatormischung ausgewählt aus der Gruppe der phenolischen Antioxidantien, der sterisch gehinderten Amine, der Ultraviolettabsorber, der organischen Phosphorverbindungen, der Metallsalze von Fettsäuren oder der Thiosynergisten, und

c) ein Hydroxylaminderivat oder eine Mischung davon zusetzt, mit der Massgabe, dass Komponenten b) und c) nicht identisch sind.

Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung der oben beschriebenen stabilisierten Polyolefinzusammensetzungen.

Die Hydroxylaminstabilisatoren werden den erfindungsgemässen Zusammensetzungen in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.% zugesetzt. Die tatsächlich anzuwendende Menge hängt vom jeweils zu stabilisierenden Substrat und vom jeweiligen Verwendungszweck ab. Bevorzugt verwendet man 0,025 bis 2 Gew.% des Hydroxylaminderivates und besonders bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.%.

Die Hydroxylaminderivate stabilisieren die erfindungsgemässen Zusammensetzungen besonders während der Verarbeitung bei hohen Temperaturen. Das stabilisierte Substrat verfärbt sich relativ wenig, sogar wenn mehrere Extrusionen durchgeführt werden.

Die Einarbeitung der Stabilisatorsubstanzen in die organischen Polymeren erfolgt nach an sich bekannten Verfahren. Die Zudosierung kann während jeder Verarbeitungsstufe vor der Formgebung erfolgen. So kann der Stabilisator beispielsweise mit einem pulverförmigen Polymeren gemischt werden, oder eine Emulsion oder eine Suspension des Stabilisators kann mit einer Lösung, Suspension oder Emulsion des Polymeren vermischt werden. Die stabilisierten polyolefinischen Zusammensetzungen können neben den oben erwähnten Stabilisatoren gegebenenfalls noch weitere Additive oder Zusatzstoffe enthalten. Deren Gewichtsanteil beträgt zwischen 0,01 und 5 Gew.%, bevorzugt zwischen 0,025 und 2

EP 0 138 767 B2

Gew.% und besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 0,5 Gew.%.

Die so stabilisierten Materialien können in verschiedenster Form angewendet werden, z.B. als Folien, Fasern, Bändchen, Formmassen, Profile oder als Bindemittel für Lacke, Klebstoffe oder Kitte.

Neben der Einarbeitung der Stabilisatorsubstanzen vor der Formgebung ist es auch möglich, die erfindungsgemässen Zusammensetzungen durch Oberflächenbehandlung den fertiggestellten Artikeln zuzusetzen. Dies ist besonders bei der Behandlung von Fasern von Interesse, wo die vorliegenden Stabilisatoren beispielsweise in Form einer Spinnpräparation nach dem Extrudieren des Fasermaterials auf die Oberfläche gebracht werden.

Beispiele für zusätzliche Additive oder Zusatzstoffe sind die folgenden Substanzen:

Metalldesaktivatoren wie beispielsweise Oxanilide, Isophthalsäuredihydrazide, Sebacinsäure-bis-phenylhydrazide, Bis-benzyliden-oxalsäuredihydrazide, N,N'-Diacetal-adipinsäure-dihydrazide, N,N'-Bis-salicyloyl-oxalsäure-dihydrazide, N,N'-Bis-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin, N-Salicyloyl-N'-salicylaldehydhydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol oder N,N'-Bis-salicyloyl-thiopropionsäure-dihydrazid.

Nukleierungsmittel wie beispielsweise 4-tert.-Butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenylessigsäure oder substituierte Sorbitole wie beispielsweise 1,3- oder 2,4-Dibenzylidensorbitol.

Zusätzlich können noch Klärmittel, Antiozonmittel, Gleitmittel wie beispielsweise Stearylalkohol, Füllstoffe, Russ, Asbest, Kaolin, Talkum, Glasfasern, Pigmente, optische Aufheller, Flammschutzmittel oder Antistatika in die erfindungsgemässen Zusammensetzungen eingearbeitet werden.

Beispiel 1

Verarbeitungsstabilität von Polypropylen bei 260°C.

Die Grundrezeptur besteht aus 100 Gew.-Teilen unstabilisiertem Polypropylen (Hercules, Profax® 6501) und aus 0,1 Gew.-Teilen Calciumstearat. Die zu testenden Stabilisatoren werden in Methylenchlorid gelöst und in die Grundrezeptur eingearbeitet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abgezogen und die stabilisatorhaltige Polymermasse anschliessend extrudiert. Es wird ein Extruder verwendet, dessen Innenraum 2,54 cm im Durchmesser beträgt und dessen Förderschnecke sich einhundertmal in der Minute dreht. Die Temperaturen in den einzelnen Teilen des Extruders sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Extruderteil	Temperatur (°C)
Zylinder 1	232
Zylinder 2	246
Zylinder 3	260
Förderschnecke 1	260
Förderschnecke 2	260

Während der Extrusion wird der interne Druck durch einen Druckfühler überwacht. Nach jeder ersten, dritten oder fünften Extrusion werden einige Harzpellets entnommen und unter Druck in 3,2 mm dicke Plättchen verformt. Der Yellowness-Index dieser Proben wird gemäss ASTM D 1925 bestimmt. Niedrige Yellowness-Index-Werte bedeuten geringe Vergilbung der Proben.

Das Polypropylen wird als ausreichend stabilisiert angesehen, wenn der interne Druck im Extruder während der fünften Extrusion einen ähnlich hohen Wert wie während der ersten Extrusion besitzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgelistet. Aus Tabelle I ist ersichtlich, dass die Anwesenheit von N,N-Dibenzylhydroxylamin in der Polypropylenzusammensetzung, die zusätzlich ein phenolisches Antioxidans enthält, die Verfärbung während der Verarbeitung bei hohen Temperaturen verhindert. Diese Verfärbung rührt von dem phenolischen Antioxidans her, welches das Polymere während der Verarbeitung stabilisieren soll.

Tabelle I: Verarbeitungsstabilität von Polypropylen bei 260°C

Stabilisator*)	Stabilisatormenge (Gew.%)	Interner Extruderdruck bei Extrusion Nr. (kg/cm ²)			Yellowness-Index nach Extrusion Nr.		
		1	3	5	1	3	5
Grundrezeptur	-	44.1	38.9	33.6	3.6	3.9	4.4
Antioxidans A	0,1						
+ Hydroxylamin 1	0.05	51.5	48.3	43.0	2.3	2.8	4.4

*) Antioxidans A = Neopentanteträyl-tetrakis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat)
Hydroxylamin 1 = N,N-Dibenzylhydroxylamin

Beispiel 2

Verarbeitungsstabilität von Polypropylen bei 260°C

Die Prozedur von Beispiel 1 wird wiederholt. Nur wird jetzt eine polyolefinische Zusammensetzung verwendet, die zusätzlich noch eine organische Phosphorverbindung enthält. Die Resultate sind in Tabelle II dargestellt:

Tabelle II: Verarbeitungsstabilität von Polypropylen bei 260°C

Stabilisator*)	Stabilisatormenge (Gew.%)	Interner Extruderdruck bei Extrusion Nr. (kg/cm ²)			Yellowness-Index nach Extrusion Nr.		
		1	3	5	1	3	5
Grundrezeptur	-	44.1	38.9	33.6	3.6	3.9	4.4
Antioxidans A	0.05						
+ Phosphit I	0.05	52.5	48.3	45.2	3.7	4.5	5.4
+ Hydroxylamin 1	0.05						

*) Antioxidans A = Neopentanteträyl-tetrakis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat)
Phosphit I = Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-phosphit
Hydroxylamin 1 = N,N-Dibenzylhydroxylamin

Die Ergebnisse in Tabelle II zeigen, dass durch die Anwesenheit von N,N-Dibenzylhydroxylamin in einer Polypropylenzusammensetzung, die ein phenolisches Antioxidans und eine organische Phosphorverbindung enthält, die Verfärbung während der Verarbeitung bei hohen Temperaturen gering bleibt, wobei sowohl das Phenol als auch die Phosphorverbindung die ihnen zugeordneten Funktionen ausführen.

Beispiel 3

Verarbeitungsstabilität von Polypropylen bei 260°C

In Analogie zu Beispiel 2 werden weitere Polypropylenzusammensetzungen, die sowohl ein phenolisches Antioxidans als auch ein organisches Phosphit und ein Hydroxylaminderivat enthalten, untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle III dargestellt.

Tabelle III

Stabilisator*)	Stabilisatormenge (Gew.%)	Interner Extruderdruck bei Extrusion Nr. (kg/cm ²)			Yellowness-Index nach Extrusion Nr.		
		1	3	5	1	3	5
Grundrezeptur	-	44.1	38.9	37.8	3.3	3.4	3.6
Antioxidans A	0.05						
+ Phosphit I	0.05	51.5	52.2	50.0	3.5	3.9	4.4
+ Hydroxylamin 1	0.05						
Antioxidans I	0.05						
+ Phosphit I	0.05	51.5	52.5	51.1	5.7	7.0	8.5
+ Hydroxylamin 2	0.05						

- *) Antioxidans A = Neopentanteträyl-tetrakis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat)
 Phosphit I = Tris-(2,4-di-tert.-butylphenyl)-phosphit
 Hydroxylamin 1 = N,N-Dibenzylhydroxylamin
 Hydroxylamin 2 = N,N'-Dicyclohexyl-N,N'-dihydroxy-p-xylylendiamin

Beispiel 4

Verarbeitungsstabilität von Polypropylen bei 260°C

30 In Analogie zu Beispiel 1 werden zusätzliche Polypropylenzusammensetzungen, die ein phenolisches Antioxidans und ein Hydroxylaminderivat enthalten, untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV dargestellt:

Tabelle IV

Stabilisator*)	Stabilisatormenge (Gew.%)	Interner Extruderdruck bei Extrusion Nr. (kg/cm ²)		Yellowness-Index nach Extrusion Nr.	
		1	5	1	5
Grundrezeptur	-	41.0	36.3	5.0	6.2
Antioxidans A	0.1				
+ Hydroxylamin 4	0.05	50.4	39.2	6.2	7.5

- *) Antioxidans A = Neopentanteträyl-tetrakis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxycinnamat)
 Hydroxylamin 4 = Di-(1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat

Beispiel 5

Resistenz von Polypropylenzusammensetzungen gegenüber Gasfading

Die Grundrezeptur besteht aus 100 Teilen unstabilisiertem Polypropylen (Profax® 6501, Hercules) und 0,1 Teilen Calciumstearat. Die unterschiedlichen zu testenden Stabilisatoren werden, wie in Beispiel 1 beschrieben, dem Polypropylen zugemischt. Diese Mischung wird einmal extrudiert und anschliessend granuliert. Das Granulat wird unter Druck bei 193°C zu 3,2 mm dicken Platten geformt und der Yellowness-Index der Proben wird gemäss ASTM D 1925 bestimmt. Anschliessend wird die Probe für einen bestimmten Zeitraum (vgl. die folgende Tabelle) bei 60°C einem Gasfadingtest gemäss AATCC Testmethode 23 unterzogen. Der Test wird in einer Gaskammer (Drum Model No. 8727) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle V aufgeführt:

Tabelle V

Stabilisator*)	Stabilisatormenge (Gew.%)	Yellowness-Index der Probe nach Aufenthalt (Tage) in der Gaskammer bei 60°C				
		0	4	14	21	32
Grundrezeptur	-	4.3	4.8	5.1	4.9	5.7
Lichtstabilisator a + Hydroxylamin 1	0.25 0.05	3.5	0.1	0.1	0.1	2.6
Antioxidans A + Lichtstabilisator a + Hydroxylamin 1	0.1 0.25 0.05	2.2	-0.4	-0.4	0.2	0.9
Antioxidans A + Lichtstabilisator b + Hydroxylamin 1	0.1 0.25 0.05	2.8	2.5	3.2	3.5	4.0
Antioxidans A + Lichtstabilisator c + Hydroxylamin 1	0.1 0.25 0.05	4.1	3.6	3.3	3.1	4.0
Antioxidans A + Lichtstabilisator d + Hydroxylamin 1	0.1 0.25 0.05	3.4	2.5	2.7	2.3	5.2
Antioxidans A + Hydroxylamin	0.1 0.05	2.1	1.0	2.1	2.2	2.3
Antioxidans B + Lichtstabilisator a + Hydroxylamin 1	0.1 0.25 0.05	2.1	-1.2	-0.5	-0.2	1.2
Antioxidans B + Lichtstabilisator b + Hydroxylamin 1	0.1 0.25 0.05	2.1	2.0	2.4	2.5	4.0
Antioxidans B + Lichtstabilisator c + Hydroxylamin 1	0.1 0.25 0.05	3.6	2.1	2.0	1.7	3.8
Antioxidans B + Lichtstabilisator d + Hydroxylamin 1	0.1 0.25 0.05	3.1	1.8	1.9	2.0	1.8
Antioxidans B + Hydroxylamin 1	0.1 0.05	1.8	1.0	0.6	1.7	1.9

Tabelle V (Fortsetzung)

Stabilisator*)	Stabilisatormenge (Gew.%)	Yellowness-Index der Probe nach Aufenthalt (Tage) in der Gaskammer bei 60°C				
		0	4	14	21	32
Grundrezeptur	-	4.3	4.8	5.1	4.9	5.7
Antioxidans A	0.05					
+ Phosphorverb. 1	0.05					
+ Lichtstabilisator a	0.25	2.4	-0.1	0.1	1.1	6.5
+ Hydroxylamin 1	0.05					

*) Lichtstabilisator a = Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat

Lichtstabilisator b = Polykondensationsprodukt von

1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure

Lichtstabilisator c = Polykondensationsprodukt von 2,4-Di-chlor-6-tert.octylamino-s-triazin und
4,4'-Hexamethylen-bis-(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin)

Lichtstabilisator d = N,N',N'',N'''-Tetrakis-[4,6-bis-(butyl-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-amino)-s-
triazin-2-yl]-1,10-diamino-4,7-diazadecan

Hydroxylamin 1 = N,N-Dibenzylhydroxylamin

Antioxidans A = Neopentanteträyl-tetrakis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxycinnamat)

Antioxidans B = 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxytoluol

Phosphorverb. I = Tris-(2,4-di-tert.butylphenyl)-phosphit

Aus Tabelle V geht hervor, dass N,N-Dibenzylhydroxylamin die Verfärbung von Polypropylen-
zusammensetzungen verhindert, wenn zusätzlich weitere Stabilisatoren anwesend sind, und wenn die
35 Verfärbung durch Gasfading induziert wird. Die zusätzlichen Stabilisatoren sind sterisch gehinderte
Lichtstabilisatoren, die in Kombination mit phenolischen Antioxidantien vorliegen können oder in
Kombination mit phenolischen Antioxidantien und organischen Phosphiten.

Beispiel 6

40 Ofenalterung von Polypropylenzusammensetzungen bei 60°C

Die Additive werden dem Polypropylen nach der in Beispiel 1 beschriebenen Prozedur in gelöster Form
zugemischt. Die stabilisierte Zusammensetzung wird dann einmal extrudiert und anschliessend granuliert.

Etwa 100 g der erhaltenen Pellets werden in ein 120 ml Gefäss gegeben und eine definierte Anzahl von
45 Tagen bei 60°C in einem Umluftofen gelagert. Die Farbe der Pellets wird durch Messung des Yellowness
Index bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle VI aufgelistet.

Tabelle VI:

Stabilisator*)	Stabilisatormenge (Gew.%)	Yellowness-Index der Probe nach Aufenthalt (Tage) im Umluftofen bei 60°C					
		0	4	10	14	24	39
Grundrezeptur	-	0.7	8.2	10.3	13.8	17.7	19.9
Lichtstabilisator a	0.25						
+ Hydroxylamin 1	0.05	-3.0	-1.1	-2.3	-1.2	4.2	5.8
Antioxidans A	0.1						
+ Lichtstabilisator a	0.25	-1.9	-0.5	-1.4	0.3	1.5	3.0
+ Hydroxylamin 1	0.05						

Tabelle VI (Fortsetzung)

Stabilisator*)	Stabilisatormenge (Gew.%)	Yellowness-Index der Probe nach Aufenthalt (Tage) im Umluftofen bei 60°C						
		0	4	10	14	24	39	
Antioxidans A + Lichtstabilisator b + Hydroxylamin 1	0.1 0.25 0.05		-1.6	4.8	7.2	9.1	12.3	13.8
Antioxidans A + Lichtstabilisator c + Hydroxylamin 1	0.1 0.25 0.05		0.5	1.3	0.0	2.3	3.5	6.5
Antioxidans A + Lichtstabilisator d + Hydroxylamin 1	0.1 0.25 0.05		-0.4	1.7	0.0	2.1	2.4	3.7
Antioxidans A + Hydroxylamin 1	0.1 0.05		-1.4	2.8	2.6	4.5	5.2	5.5
Antioxidans B + Lichtstabilisator a + Hydroxylamin 1	0.1 0.25 0.05		-2.0	-0.6	-1.2	-0.1	2.3	36.4
Antioxidans B + Lichtstabilisator b + Hydroxylamin 1	0.1 0.25 0.05		-2.7	3.3	5.6	7.7	10.1	14.1
Antioxidans B + Lichtstabilisator c + Hydroxylamin 1	0.1 0.25 0.05		-0.7	-0.1	-0.7	0.9	2.7	8.6
Antioxidans B + Lichtstabilisator d + Hydroxylamin 1	0.1 0.25 0.05		-0.5	-0.1	-0.6	1.4	1.8	12.0
Antioxidans B + Hydroxylamin 1	0.1 0.05		-1.0	1.9	2.3	4.7	5.6	6.3

Tabelle VI (Fortsetzung)

Stabilisator*)	Stabilisatormenge (Gew.%)	Yellowness-Index der Probe nach Aufenthalt (Tage) im Umluftofen bei 60°C					
		0	4	10	14	24	39
Antioxidans A	0.05						
+ Phosphit I	0.05						
+ Lichtstabilisator a	0.25	-2.3	-1.2	-2.7	-0.5	-0.7	1.0
+ Hydroxylamin 1	0.05						

- *) Lichtstabilisator a = Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat
 Lichtstabilisator b = Polykondensationsprodukt von 1-(2-Hydroxy-ethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure
 Lichtstabilisator c = Polykondensationsprodukt von 2,4-Dichloro-6-tert.octylamino-s-triazin und 4,4'-Hexamethylen-bis-(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin)
 Lichtstabilisator d = N,N',N'',N'''-Tetrakis-[(4,6-bis-(butyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-amino)-s-triazin-2-yl]-1,10-diamino-4,7-diazadecan
 Hydroxylamin 1 = N,N-Dibenzylhydroxylamin
 Antioxidans A = Neopentanteträyl-tetrakis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyhydrocinnamat)
 Antioxidans B = 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxytoluol
 Phosphit I = Tris-(2,4-di-tert.butylphenyl)-phosphit

30 Aus Tabelle VI ist ersichtlich, dass die Verfärbung von polyolefinischen Zusammensetzungen im Ofenalterungstest verringert wird, wenn diese Zusammensetzungen Hydroxylamin und unterschiedliche weitere Stabilisatoren enthalten. Als zusätzliche Stabilisatoren kommen sterisch gehinderte Amine, oder Kombinationen von sterisch gehinderten Aminen mit phenolischen Antioxidantien, bzw. mit phenolischen Antioxidantien und organischen Phosphiten in Frage.

Beispiel 7

Resistenz von Polypropylenzusammensetzungen gegenüber Gasfading.

Polypropylenzusammensetzungen werden hergestellt und einem Gasfadingtest unterworfen, wie im Beispiel 5 beschrieben.

40 Dazu werden 4 g der zu testenden Pellets in ein offenes 20 ml Gefäß gegeben und anschliessend in einer Gaskammer bei 60°C belassen. Die Testergebnisse sind in Tabelle VII aufgelistet:

Tabelle VII

Stabilisator*)	Stabilisatormenge (Gew.%)	Yellowness-Index der Probe nach Aufenthalt (Tage) in der Gaskammer bei 60°C			
		0	15	30	45
Grundrezeptur	-	-7.3	-3.2	-0.4	-0.7
Antioxidans A	0.15				
+ Hydroxylamin 1	0.05	-10.9	-8.1	-2.6	5.4
Antioxidans A	0.05				
+ Phosphit I	0.05	-7.0	-6.2	-4.7	-3.5
+ Hydroxylamin 1	0.05				

- *) Antioxidans A = Neopentanteträyl-tetrakis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyhydrocinnamat)
 Hydroxylamin 1 = N,N-Dibenzylhydroxylamin
 Phosphit I = Tris-(2,4-di-tert.butylphenyl)-phosphit

EP 0 138 767 B2

Aus Tabelle VII ist ersichtlich, dass N,N-Dibenzylhydroxylamin die durch Gasfading induzierte Verfärbung polyolefinischer Zusammensetzungen, die ein phenolisches Antioxidans oder eine Kombination eines phenolischen Antioxidans und eines organischen Phosphits enthalten, unterbindet.

Beispiel 8

Verarbeitungsstabilität von Polypropylen bei 260°C

In Analogie zu der Prozedur, die in Beispiel 1 beschrieben wurde, stellt man unterschiedliche stabilisierte Polypropylenzusammensetzungen her. Es werden verschiedene phenolische Antioxidantien in Kombination mit N,N-Dibenzylhydroxylamin verwendet. Der Yellowness-Index der Proben nach der ersten, der dritten oder der fünften Extrusion ist in Tabelle VIII aufgeführt.

Tabelle VIII

Stabilisator*)	Stabilisatormenge (Gew.%)	Yellowness-Index nach Extrusion Nr.		
		1	3	5
Grundrezeptur	-	5.2	5.7	6.5
Antioxidans A + Hydroxylamin 1	0.1 0.05	4.3	5.2	10.8
Antioxidans B + Hydroxylamin 1	0.1 0.05	4.8	4.9	5.9
Antioxidans C + Hydroxylamin 1	0.1 0.05	4.4	5.5	9.1
Antioxidans D + Hydroxylamin 1	0.1 0.05	4.1	5.0	6.7
Antioxidans E + Hydroxylamin 1	0.1 0.05	4.5	5.2	6.8
Antioxidans F + Hydroxylamin 1	0.1 0.05	4.5	5.5	8.3
Antioxidans G + Hydroxylamin 1	0.1 0.05	5.7	8.4	14.2
Antioxidans H + Hydroxylamin 1	0.1 0.05	5.8	7.1	17.3
Antioxidans I + Hydroxylamin 1	0.1 0.05	8.3	9.0	11.6
Antioxidans J + Hydroxylamin 1	0.1 0.05	3.8	4.6	5.5
Antioxidans K + Hydroxylamin 1	0.1 0.05	3.7	4.2	5.6

Tabelle VIII (Fortsetzung)

Stabilisator*)	Stabilisatormenge (Gew.%)	Yellowness-Index nach Extrusion Nr.		
		1	3	5
5 Antioxidans L	0.1			
+ Hydroxylamin 1	0.05	4.4	5.4	9.1
*) Antioxidans A = Neopentanteträyl-tetrakis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyhydrocinnamat)				
10 Antioxidans B	= 3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxytoluol			
Antioxidans C	= n-Octadecyl-3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyhydrocinnamat			
Antioxidans D	= 1,2,3-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol			
Antioxidans E	= Thiodiethylen-bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyhydrocinnamat)			
15 Antioxidans F	= 3,6-Dioxaoctamethylen-bis-(3-methyl-5-tert.-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat)			
Antioxidans G	= Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)-hydrazid			
Antioxidans H	= 1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.butylphenyl)-butan			
Antioxidans I	= 2,2'-Ethyliden-bis-(4,5-di-tert.butylphenol)			
Antioxidans J	= 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat			
20 Antioxidans K	= 1,3,5-Tris-[2-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxycinnamoyloxy)ethyl]-isocyanurat			
Antioxidans L	= 3,5-Di-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)-mesitol			
Hydroxylamin 1	= N,N-Dibenzylhydroxylamin			

Beispiel 9

25 Verarbeitungsstabilität von Polypropylen bei 260°C

In Analogue zu der Prozedur, die in Beispiel 2 beschrieben wurde, stellt man unterschiedliche stabilisierte Polypropylenzusammensetzungen her. Es werden Gemische aus phenolischen Antioxidantien und organischem Phosphiten mit Hydroxylamin als Stabilisatoren eingesetzt. Der Yellowness-Index der Proben nach der ersten, dritten und fünften Extrusion ist in Tabelle IX aufgeführt.

30 Tabelle IX

Stabilisator*)	Stabilisator (Gew.%)	Yellowness-Index nach Extrusion Nr.		
		1	3	5
35 Grundrezeptur	0.1	5.2	5.7	6.5
Antioxidans A	0.1			
+ Phosphit II	0.05	4.0	4.0	6.4
40 + Hydroxylamin 1	0.05			
Antioxidans A	0.1			
45 + Phosphit III	0.5	4.6	4.7	6.5
+ Hydroxylamin 1	0.05			
Antioxidans A	0.1			
50 + Phosphit IV	0.05	4.3	4.6	4.6
+ Hydroxylamin 1	0.05			
Antioxidans A	0.1			
55 + Phosphit V	0.05	4.5	4.8	6.0
+ Hydroxylamin 1	0.05			
Antioxidans A	0.1			
60 + Phosphit VI	0.05	4.5	5.6	7.5
+ Hydroxylamin 1	0.05			

Tabelle X (Fortsetzung)

Stabilisator*)	Stabilisatormenge (Gew.%)	Yellowness-Index nach Extrusion Nr.		
		1	3	5
Substrat Y	-			
+ Antioxidans A	0.1	4.6	5.6	11.1
+ Hydroxylamin 1	0.05			
Substrat Z	-	1.8	2.7	2.4
Substrat Z	-			
+ Antioxidans A	0.1	1.8	3.0	6.8
+ Hydroxylamin 1	0.05			
*) Antioxidans A = Neopentanteträyl-tetrakis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyhydrocinnamat) Hydroxylamin 1 = N,N-Dibenzylhydroxylamin Verwendete Substrate: Jedes Substrat enthält Polypropylenharz und 0,1 Gew.% Calciumstearat Substrat V = Profax® 6501, Hercules Substrat W = Fortilene®, Soltex Substrat X = RMO®, Gulf Substrat Y = 8600, Arco Substrat Z = Marlex® GP, Phillips				

Beispiel 11

Verarbeitungsstabilität von Polypropylen bei 260°C
 Es wird das in Beispiel 1 beschriebene Herstellungs- und Testverfahren durchgeführt. Anstelle des dort verwendeten N,N-Dibenzylhydroxylamins werden andere Hydroxylaminderivate eingesetzt (vgl. Tabelle XI). Die Ergebnisse in Tabelle XI zeigen, dass Hydroxylaminderivate einen zusätzlichen Stabilisierungseffekt liefern, insbesondere N,N-Di-n-octylhydroxylamin.

Tabelle XI

Stabilisator*)	Stabilisator (Gew.%)	Interner Extruderdruck bei Extrusion Nr. (kg/cm ²)			Yellowness-Index nach Extrusion Nr.		
		1	3	5	1	3	5
Grundrezeptur	-	43.0	39.9	35.7	4.3	6.1	7.4
Antioxidans A	0.1						
+ Hydroxylamin 1	0.05	49.4	48.3	45.2	1.7	2.7	4.1
Antioxidans A	0.1						
+ Hydroxylamin 2	0.05	50.4	48.3	45.2	5.7	8.0	10.0
Antioxidans A	0.1						
+ Hydroxylamin 4	0.05	51.5	50.4	47.3	5.0	7.9	11.1
Antioxidans A	0.1						
+ Hydroxylamin 5	0.05	48.3	47.2	43.0	2.9	5.3	10.8
Antioxidans A	0.1						
+ Hydroxylamin 6	0.05	49.4	47.3	44.1	1.5	3.0	3.7
Antioxidans A	0.1						
+ Hydroxylamin 7	0.05	52.5	51.5	49.0	7.1	9.5	11.7

Tabelle XI (Fortsetzung)

Stabilisator*)	Stabilisator (Gew.%)	Interner Extruderdruck bei Extrusion Nr. (kg/cm ²)			Yellowness-Index nach Extrusion Nr.		
		1	3	5	1	3	5
Antioxidans A + Hydroxylamin 8	0.1 0.05	52.5	51.1	48.3	6.7	9.0	11.1
Antioxidans A + Hydroxylamin 9	0.1 0.05	50.4	51.5	49.4	7.0	9.2	11.2

*) Antioxidans A = Neopentantetrayl-tetrakis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyhydrocinnamat)

Hydroxylamin 1 = N,N-Dibenzylhydroxylamin

Hydroxylamin 2 = N,N'-Dicyclohexyl-N,N'-dihydroxy-p-xylylendiamin

Hydroxylamin 4 = Di-(1-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-sebacat

Hydroxylamin 5 = N-Cyclohexylhydroxylamin

Hydroxylamin 6 = N,N-Di-n-octylhydroxylamin

Hydroxylamin 7 = 1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-benzoxypiperidin

Hydroxylamin 8 = 1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyloxy)-piperidin

Hydroxylamin 9 = N-(1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-ε-caprolactam

Beispiel 12

Verarbeitungsstabilität von Polyethylen bei 274°C

30 Eine Grundrezeptur enthaltend HD-Polyethylen (HHM®-4903X, Phillips) wird, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit den betreffenden Stabilisatoren komponentiert und extrudiert. Es wird der Yellowness-Index bzw. der Meltflow-Index gemäss ASTM D-1238 (Kondition N) gemessen. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle XII aufgeführt.

Tabelle XII

Stabilisator*)	Stabilisatormenge (Gew.%)	Melt-Flow-Index nach Extrusion Nr. (g/10 min.)		Yellowness-Index nach Extrusion Nr.		
		1	5	1	3	5
Grundrezeptur	-	2.9	1.7	-10.7	-10.9	-10.9
Antioxidans A + Hydroxylamin 1	0.04 0.02	4.5	4.1	-3.8	3.9	7.1
Antioxidans A + Hydroxylamin 1	0.04 0.04	4.8	4.7	5.0	3.4	7.6
Antioxidans A + Hydroxylamin 1	0.04 0.08	4.9	5.2	-7.3	-1.5	4.1
Antioxidans A + Phosphit I + Hydroxylamin 1	0.02 0.02 0.04	5.1	4.7	-5.9	0.4	4.1

60

65

Tabelle XII (Fortsetzung)

Stabilisator*)	Stabilisatormenge (Gew.%)	Melt-Flow-Index nach Extrusion Nr. (g/10 min.)		Yellowness-Index nach Extrusion Nr.		
		1	5	1	3	5
Antioxidans A	0.02					
+ Phosphit I	0.02	4.8	4.5	-5.2	2.0	5.5
+ Hydroxylamin 1	0.04					

*) Antioxidans A = Neopentanteträyl-tetrakis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyhydrocinnamat)
 Antioxidans I = 2,2'-Ethylen-bis-(4,6-di-tert.butylphenol)
 Phosphit I = Tris-(2,4-di-tert.butylphenyl)-phosphit
 Hydroxylamin 1 = N,N-Dibenzylhydroxylamin

Beispiel 13

20

Verarbeitungsstabilität von Polyethylen bei 274°C

Gemäss der in Beispiel 12 beschriebenen Prozedur werden verschiedene Polyethylenzusammensetzungen enthaltend ein phenolisches Antioxidans und gegebenenfalls N,N-Dibenzylhydroxylamin auf ihre Verarbeitungsstabilität hin untersucht. Es wird der Yellowness-Index der Proben bzw. deren Melt-Flow-Index gemessen. Die Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle XIII enthalten.

25

Tabelle XIII

Stabilisator*)	Stabilisatormenge (Gew.%)	Melt-Flow-Index nach Extrusion Nr. (g/10 min.)		Yellowness-Index nach Extrusion Nr.		
		1	5	1	3	5
Substrat R	-	2.9	2.1	-9.6	-8.7	-7.7
Substrat R	-					
+ Antioxidans C	0.01	4.0	3.1	-8.1	-4.5	-3.5
+ Hydroxylamin 1	0.05					
Substrat R	-					
+ Antioxidans C	0.02	3.1	2.5	-9.9	-9.7	-9.3
+ Hydroxylamin 1	0.02					
Substrat S	-					
+ Antioxidans A	0.02	4.6	3.6	-7.3	-4.2	-1.0
+ Hydroxylamin 1	0.02					
Substrat T	-	52.0	47.8	-7.9	-8.1	-7.4
Substrat T	-					
+ Antioxidans A	0.02	58.9	57.0	-7.4	-5.8	-4.2
+ Hydroxylamin 1	0.02					
Substrat U	-	32.0	23.5	-6.1	-5.2	-2.9

Tabelle XIII (Fortsetzung)

Stabilisator*)	Stabilisatormenge (Gew.%)	Melt-Flow-Index nach Extrusion Nr. (g/10 min.)		Yellowness-Index nach Extrusion Nr.		
		1	5	1	3	5
Substrat U	-					
+ Antioxidans A	0.02	34.0	35.6	-5.7	1.8	11.1
+ Hydroxylamin 1	0.02					

- *) Antioxidans A = Neopentanteträyl-tetrakis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyhydrocinnamat)
 Antioxidans C = n-Octadecyl-3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyhydrocinnamat
 Hydroxylamin 1 = N,N-Dibenzylhydroxylamin
 Substrat R = HHM®-4903, Phillips, HD-Polyethylen
 Substrat S = Chemplex® 5602, Chemplex, HD-Polyethylen
 Substrat T = DNDU® 1062, Union Carbide, LD-Polyethylen
 Substrat U = Exxon Polyethylen, Lineares LD-Polyethylen (Unipol-Prozess)

Beispiel 14

Nach der allgemeinen Prozedur in Beispiel 6 werden Polypropylenformulierungen (Profax® 6501, Hercules) hergestellt, die 0,1 Gew.% Calciumstearat, ein phenolisches Antioxidans und N,N-Dibenzylhydroxylamin enthalten. Ein Teil dieser Formulierungen wird einmal extrudiert und dann unter Druck zu 3,2 mm dicken Plättchen verformt, wie in Beispiel 5 beschrieben. Ein weiterer Anteil der Polypropylenformulierung wird fünfmal extrudiert und anschliessend zu Plättchen verformt.

Der Yellowness-Index der Probeplättchen wird bestimmt. Anschliessend werden die Proben bei 150°C im Umluftofen gealtert. In definierten Zeitabschnitten wird der Yellowness-Index der Proben ermittelt, bis Zersetzung eingetreten ist.

Eine Probe wird dann als zersetzt angesehen, wenn Risse oder Braunfärbung der Ecken auftreten. Die Testergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle XIV

Stabilisator*)	Stabilisatormenge (Gew.%)	Yellowness-Index nach Stunden (1 Extrusion)			Yellowness-Index nach Stunden (5 Extrusionen)			Zersetzungszeit- punkt (Std.)					
		0	100	325	485	1000	0	100	325	485	1000	1 Extrus.	5 Extrus.
Grundrezeptur	-	-	-	-	-	-	4,4	-	-	-	-	20	20
Antioxidans A	0.1.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
+ Hydroxylamin 1	0.05	2.3	10.7	28	36	45	4.4	14	30	39	47	1105	1040

*) Antioxidans A - Neopententetrayl-tetrakis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyhydrocinamat)
Hydroxylamin 1 - N,N-Dibenzylhydroxylamin

Beispiel 15

Verarbeitungsstabilität von polypropylen bei 260°C

Wie in Beispiel 11 wird, N,N-Di-tert.-butylhydroxylamin anstelle von N,N-Dibenzylhydroxylamin in der stabilisierten Polypropylenzusammensetzung verwendet. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden

5 Tabelle XV aufgeführt.

Tabelle XV

Stabilisator*)	Stabilisatormenge (Gew.%)	Interner Extruderdruck bei Extrusion Nr. (kg/cm ²)			Yellowness-Index nach Extrusion Nr.		
		1	3	5	1	3	5
Grundrezeptur	-	37.8	35.7	-	3.6	4.3	4.8
Antioxidans A	0.1						
+ Hydroxylamin 10	0.05	50.4	48.3	52.2	1.9	4.9	7.1

*) Antioxidans A = Neopentanteträyl-tetrakis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyhydrocinnamat)
Hydroxylamin 10 = N,N-Di-tert.butylhydroxylamin

Beispiel 16

Verarbeitungsstabilität von Polypropylen bei 260°C

In Analogie zu Beispiel 1 werden Polypropylenzusammensetzungen hergestellt. Diese enthalten jetzt
25 neben dem phenolischen Antioxidans zusätzlich einen Thiosynergisten. Es wird die Verarbeitungsstabilität dieser Zusammensetzungen getestet, indem man den internen Extruderdruck bei mehreren aufeinanderfolgenden Extrusionen misst und die Yellowness Index Werte der einzelnen Proben ermittelt. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

30

Tabelle XVI

Stabilisator*)	Stabilisatormenge (Gew.%)	Interner Extruderdruck bei Extrusion Nr. (kg/cm ²)			Yellowness-Index nach Extrusion Nr.		
		1	3	5	1	3	5
Grundrezeptur	-	37.8	35.2	-	3.6	4.3	4.8
Antioxidans A	0.1						
+ Thiosynergist p	0.05	52.5	50.4	49.4	2.2	3.2	4.2
+ Hydroxylamin 1	0.05						

*) Antioxidans A = Neopentanteträyl-tetrakis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyhydrocinnamat)
Thiosynergist p = Diäthylthiodipropionat
Hydroxylamin 1 = N,N-Dibenzylhydroxylamin

Beispiele 17—20

50 Nach dem in den Beispielen 5 bzw. 6 beschriebenen Verfahren werden Polypropylenproben hergestellt und auf ihre Resistenz gegenüber Gas-Fading und Ofenalterung untersucht. Die untersuchten Proben enthalten folgende Stabilisatorkombinationen:

Beispiel 17: einen Ultraviolettabsorber

Beispiel 18: einen Ultraviolettabsorber und ein organisches Phosphit

55 Beispiel 19: einen Ultraviolettabsorber und ein sterisch gehindertes Amin

Beispiel 20: ein sterisch gehindertes Amin, ein organisches Phosphit und einen Thiosynergisten

Bei allen Proben ist eine verringerte Vergilbung festzustellen, wenn zusätzlich ein Hydroxylaminderivat verwendet wird.

60

Beispiel 21

Einfluss von Calciumstearat auf die Verfärbung von Polypropylen, das bei 260°C verarbeitet wurde.

In Analogie zu der Prozedur, die in Beispiel 1 beschrieben wurde, wird Polypropylen (Profax® 6501, Hercules) extrudiert und der Yellowness-Index jeweils nach der ersten, dritten und fünften Extrusion bestimmt. Die Basisformulierung enthält hier im Gegensatz zu Beispiel 1 kein Calciumstearat. Die

65 Testplättchen werden bei 232°C verformt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle XVII aufgelistet.

Tabelle XVII

	Stabilisator*)	Stabilisatormenge (Gew.%)	Yellowness-Index nach Extrusion Nr.		
			1	3	5
5	Grundrezeptur	-	1.6	2.5	2.9
	Antioxidans A	0.1			
	+		2.2	8.0	12.8
10	Hydroxylamin 1	0.05			
	Calciumstearat	0.1			
	+		1.0	1.8	3.3
	Hydroxylamin 1	0.05			
15	Calciumstearat	0.1			
	+				
	Antioxidans A	0.1			
	+		1.0	1.5	4.0
20	Hydroxylamin 1	0.05			

*) Hydroxylamin 1 = N,N-Dibenzylhydroxylamin

Antioxidans A = Neopentanteträyl-tetrakis-(3,5-tert.butyl-4-hydroxyhydrocinnamat)

25

Beispiel 22

Einfluss von Calciumstearat auf die Verfärbung von HD-Polyethylen, das bei 274°C verarbeitet wurde.

Gemäss dem in Beispiel 12 angegebenen Verfahren wird HD-Polyethylen (HHM®-4903, Phillips) extrudiert und anschliessend wird der Yellowness-Index der Proben gemessen, um die Verfärbung festzustellen. Die Basisformulierung enthält kein Calciumstearat. Die Testplättchen werden bei 193°C verformt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle XVIII aufgelistet.

30

Tabelle XVIII

	Stabilisator*)	Stabilisatormenge (Gew.%)	Yellowness-Index nach Extrusion Nr.		
			1	3	5
35	Grundrezeptur	-	-2.2	-2.9	-2.8
	Antioxidans A	0.1			
	+		-1.0	3.1	5.6
	Hydroxylamin 1	0.05			
40	Calciumstearat	0.1			
	+		-3.9	-2.3	-1.3
	Hydroxylamin 1	0.05			
45	Calciumstearat	0.1			
	+				
	Antioxidans A	0.1			
	+		-2.6	-0.6	0.8
	Hydroxylamin 1	0.05			

55

*) Hydroxylamin 1 = N,N-Dibenzylhydroxylamin

Antioxidans A = Neopentanteträyl-tetrakis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyhydrocinnamat)

60

Beispiel 23

Beeinflussung der Verarbeitungsstabilität (bei 274°C) von HD-Polyethylen durch Calciumstearat.

In Analogie zu den in Beispielen 12 und 22 angegebenen Verfahren werden Melt-Flow Indizes von HD-Polyethylen (HHM®-4903, Phillips) nach einer, drei oder fünf Extrusionen bestimmt. Die Grundrezeptur enthält kein Calciumstearat. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle XIX aufgelistet.

65

Tabelle XIX

Stabilisator*)	Stabilisatormenge (Gew.%)	Melt-Flow-Index nach Extrusion Nr. (g/10 min)		
		1	3	5
Grundrezeptur	-	4.5	3.5	2.5
Antioxidans A + Hydroxylamin 1	0.1 0.05	5.8	5.75	5.75
Calciumstearat + Antioxidans A + Hydroxylamin 1	0.1 0.1 0.05	5.8	5.75	5.75

*) Hydroxylamin 1 = N,N-Dibenzylhydroxylamin

Antioxidans A = Neopentantetrayl-tetrakis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyhydrocinnamat)

Patentansprüche

1. Stabilisierte Zusammensetzungen enthaltend
- ein gesättigtes Polyolefin oder eine Mischung solcher Polyolefine,
 - mindestens einen Stabilisator oder ein Stabilisatorgemisch aus der Gruppe der phenolischen Antioxidantien, der sterisch gehinderten Amine, der Ultraviolettabsorber, der organischen Phosphorverbindungen, der Metallsalze von Fettsäuren oder der Thiosynergisten, sowie
 - mindestens ein Hydroxylaminderivat der Formeln I bis XIV oder ein Gemisch solcher Derivate

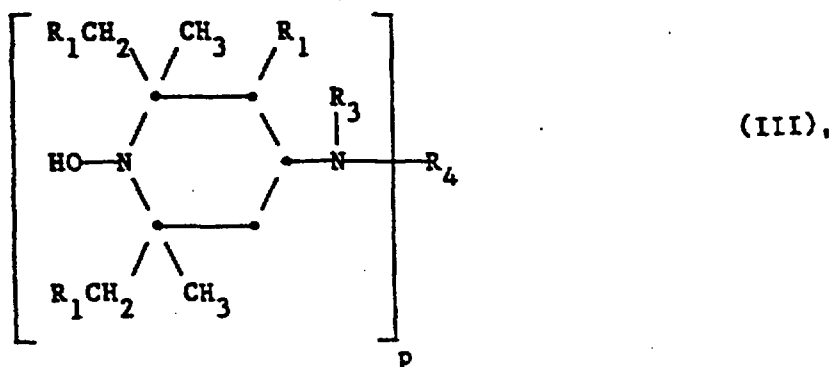
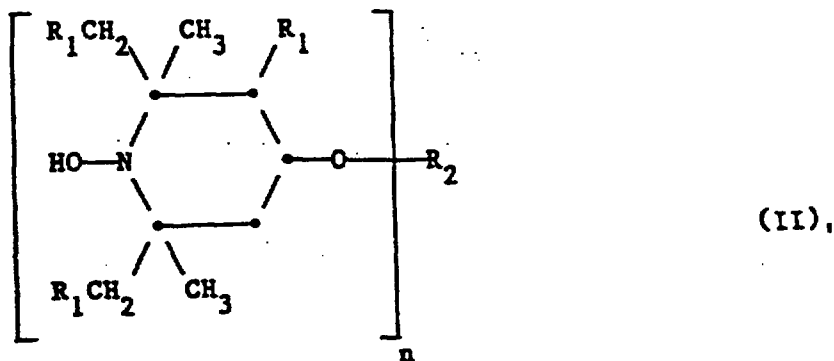


Tabelle XIX

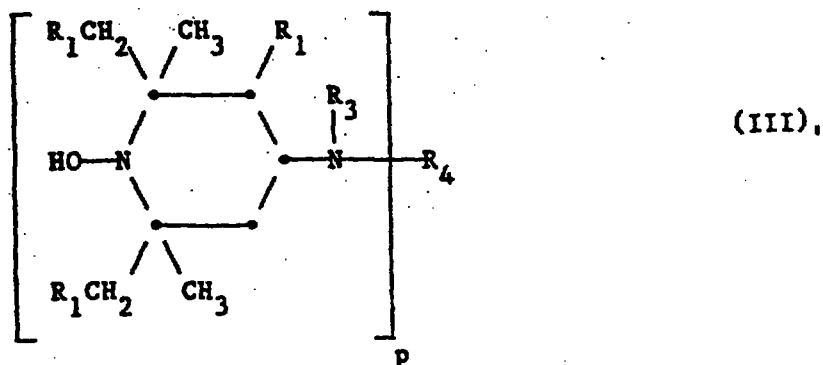
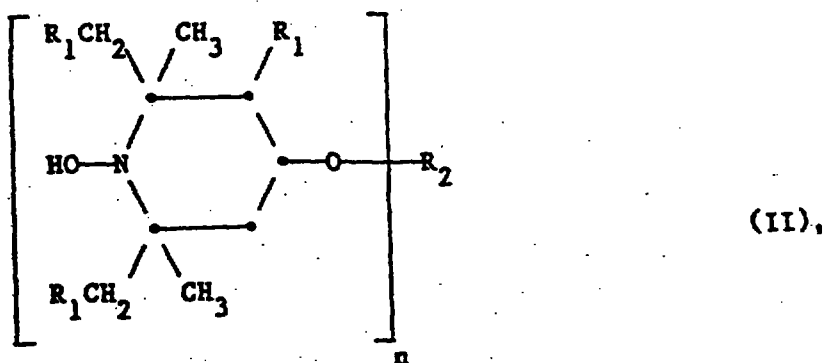
Stabilisator*)	Stabilisatormenge (Gew.%)	Melt-Flow-Index nach Extrusion Nr. (g/10 min)		
		1	3	5
Grundrezeptur	-	4.5	3.5	2.5
Antioxidans A	0.1			
+ Hydroxylamin 1	0.05	5.8	5.75	5.75
Calciumstearat	0.1			
+ Antioxidans A	0.1			
+ Hydroxylamin 1	0.05	5.8	5.75	5.75

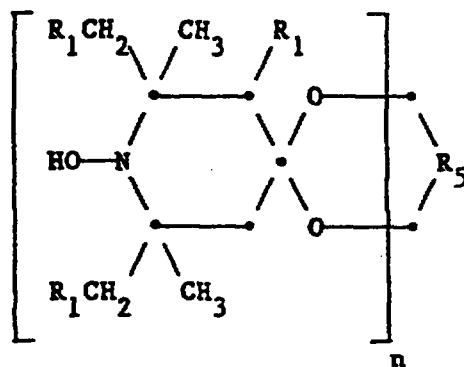
*) Hydroxylamin 1 = N,N-Dibenzylhydroxylamin

Antioxidans A = Neopentantetrayl-tetrakis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyhydrocinnamat)

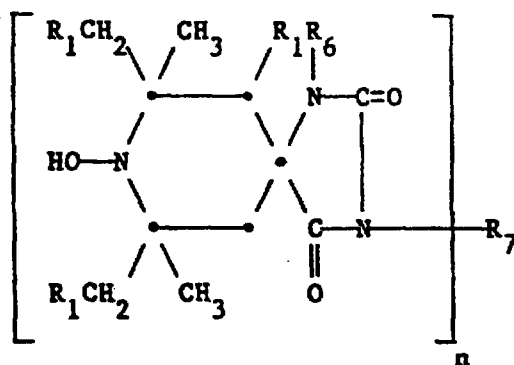
Patentansprüche

1. Stabilisierte Zusammensetzungen enthaltend
- ein gesättigtes Polyolefin oder eine Mischung solcher Polyolefine,
 - mindestens einen Stabilisator oder ein Stabilisatorgemisch aus der Gruppe der phenolischen Antioxidantien, der sterisch gehinderten Amine, der Ultraviolettabsorber, der organischen Phosphorverbindungen, der Metallsalze von Fettsäuren oder der Thiosynergisten, sowie
 - mindestens ein Hydroxylaminderivat der Formeln I bis XIV oder ein Gemisch solcher Derivate

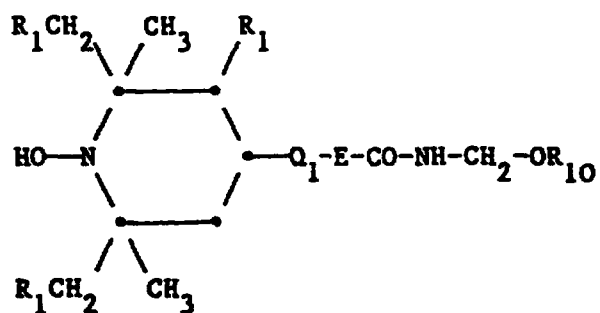




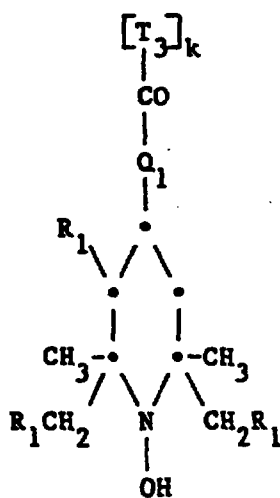
(IV),



(V),

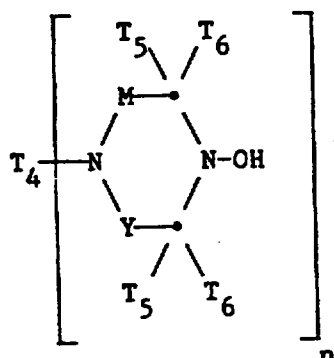


(VI)

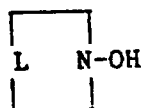


(VII),

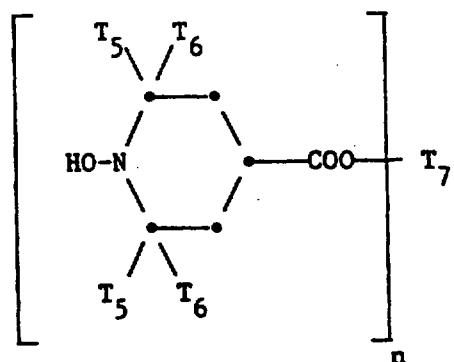




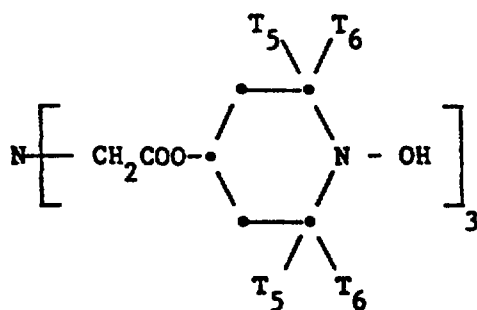
(VIII),



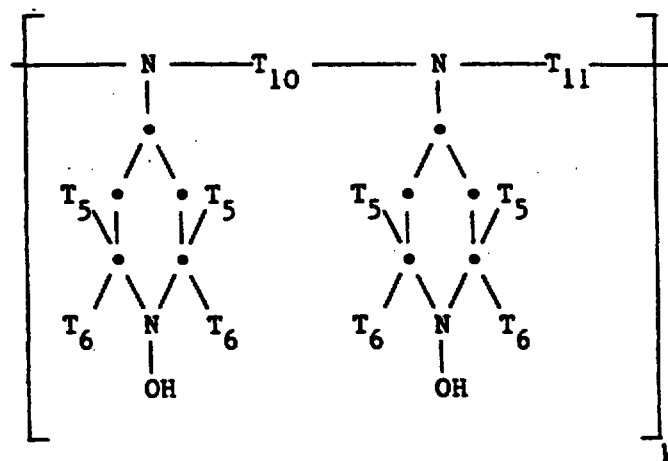
(IX),



(X)



(XI),



(XII),



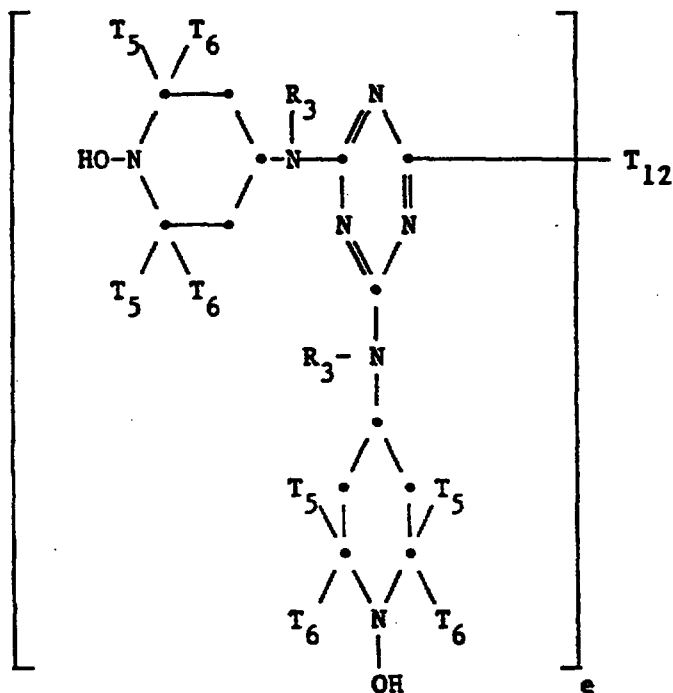
5

10

15

20

25



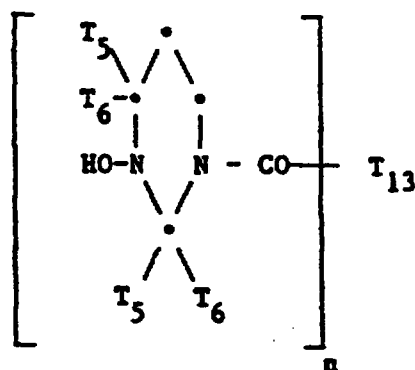
(XIII),

oder

30

35

40



(XIV),

mit der Massgabe, dass die Komponenten b) und c) nicht identisch sind,

wobei in den Formeln T_1C-C_{36} Alkyl, C_5-C_{12} Cycloalkyl, C_7-C_9 Aralkyl, das gegebenenfalls mit C_1-C_4 Alkyl oder mit ein oder zwei Halogenatomen substituiert ist, bedeutet, oder worin g 1, 2, 3 oder 4 bedeutet; worin

T_2 , im Falle von g = 1, Wasserstoff bedeutet oder eine der für T_1 , angegebenen Bedeutungen besitzt; worin

T_2 , im Falle von g = 2, C_2-C_{12} Alkylen,

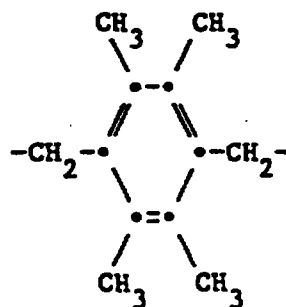
C_6-C_{10} Cycloalkylen, C_6-C_{10} Arylen,

C_8-C_{10} Alkylenarylenalkylen bedeutet oder ein Rest

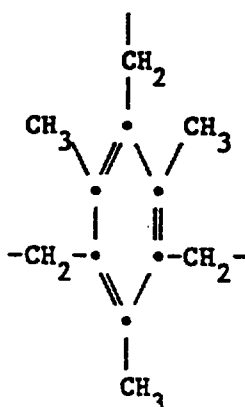
55

60

65



ist;
 worin T_2 , im Falle von $g = 3$, C_3-C_6 Alkantriyyl oder ein Rest



- 20 ist;
 worin T_2 , im Falle von $g = 4$, C_4-C_6 Alkantriretrayl bedeutet; und worin
 R_1 Wasserstoff oder Methyl ist,
 n 1 oder 2 bedeutet;
 R_2 , im Falle von $n = 1$, Wasserstoff oder
 25 C_1-C_{18} Alkyl ist, das gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann,
 wobei mehrere Sauerstoffatome jedoch nicht in direktem Kontakt stehen, oder Cyanethyl, Benzyl, Glycidyl,
 ein monovalenter aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer oder aromatischer Acylrest, ein mono-
 valenter Acylrest einer Carbamidsäure, eine monovalenter Rest einer phosphorhaltigen Säure oder ein
 monovalenter Silylrest ist; oder worin
 30 R_2 , im Falle von $n = 2$, C_1-C_{12} Alkylen, C_4-C_{12} Alkenylen, Xylylen, ein aliphatischer, cycloaliphatischer,
 araliphatischer oder aromatischer Diacylrest oder Dicarbamoylrest ist, oder ein divalenter Rest einer
 phosphorhaltigen Säure ist oder ein divalenter Silylrest bedeutet; und worin
 p 1, 2 oder 3 bedeutet,
 R_3 Wasserstoff, C_1-C_{12} Alkyl, C_5-C_7 Cycloalkyl, C_7-C_8 Aralkyl, C_2-C_{18} Alkanoyl, C_3-C_5 Alkenoyl oder
 35 Benzoyl ist; und worin
 R_4 , im Falle von $p = 1$, Wasserstoff, C_1-C_{18} Alkyl, C_5-C_7 Cycloalkyl oder C_2-C_8 Alkenyl ist, das
 gegebenenfalls mit Cyan substituiert ist oder eine carbonylhaltige Gruppe oder eine Acylaminogruppe
 enthält, oder R_4 ist Glycidyl, eine Gruppe der Formel $-CH_2-CH(OH)-Z$ oder eine Gruppe der Formel
 $-CONH-Z$, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl bedeutet; oder worin
 40 R_4 , im Falle von $p = 2$, C_2-C_{12} Alkylen, C_6-C_{12} Arylen, Xylylen, eine Gruppe $-CH_2CH(OH)CH_2-$ oder
 eine Gruppe $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-X-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ ist, wobei X C_2-C_{10} Alkylen,
 C_6-C_{15} Arylen oder C_6-C_{12} Cycloalkylen bedeutet; oder R_4 ist ein aliphatischer, cycloaliphatischer oder
 aromatischer Diacylrest oder Dicarbamoyl-rest, oder eine Ketogruppe, aber nur mit der Massgabe, dass R_3
 nicht Alkanoyl, Alkenoyl oder Benzoyl bedeutet; oder R_3 und R_4 bilden im Falle von $p = 1$ einen cyclischen
 45 aliphatischen oder aromatischen 1,2- oder 1,3-Diacylrest oder sie bilden zusammen einen divalenten
 aliphatischen Monoacylrest oder R_4 ist ein Rest



- 50 worin T_8 und T_9 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1-C_{18} Alkyl sind, oder worin T_8 und T_9
 zusammen C_4-C_6 Alkylen oder 3-Oxapentamethylen bedeuten, und worin
 55 R_4 , im Falle von $p = 3,2,4,6$ -Triazinyl ist; worin
 60



R_5 , im Falle von $n = 1$, C_2-C_6 Alkylen oder Hydroxyalkylen oder C_4-C_{22} Acyloxyalkylen bedeutet; oder worin

R_5 , im Falle von $n = 2$, eine Gruppe $(-CH_2)_2C(CH_2-)_2$ bedeutet; und worin

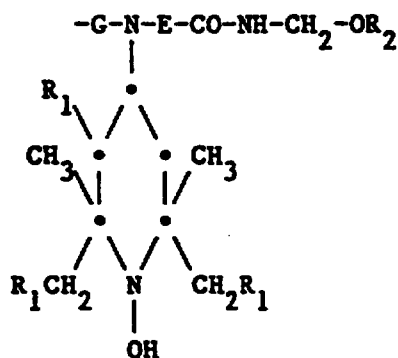
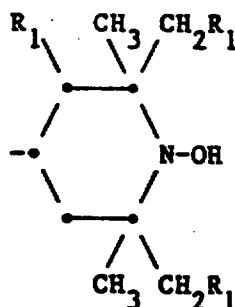
R_6 Wasserstoff, C_1-C_{12} Alkyl, Allyl, Benzyl, Glycidyl oder C_2-C_6 Alkoxyalkyl ist; und worin

5 R_7 , im Falle von $n = 1$, Wasserstoff, C_1-C_{12} Alkyl, C_3-C_5 Alkenyl, C_7-C_9 Aralkyl, C_5-C_7 Cycloalkyl, C_2-C_4 Hydroxyalkyl, C_2-C_6 Alkoxyalkyl, C_6-C_{10} Aryl, Glycidyl, eine Gruppe der Formel $-(CH_2)_m-O-CO-Q$ oder der Formel $-(CH_2)_m-COO-Q$ bedeutet, wobei m 1 oder 2 ist und Q C_1-C_4 Alkyl oder Phenyl bedeutet; oder worin

10 R_7 , im Falle von $n = 2$, C_2-C_{12} Alkylen, C_6-C_{12} Arylen, eine Gruppe $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-X-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ bedeutet, wobei X C_2-C_{10} Alkylen, C_6-CH_{15} Arylen oder C_6-C_{12} Cycloalkylen oder eine Gruppe $-CH_2-CH(OZ')-CH_2-(OCH_2-CH(OZ')-CH_2)_2-$ ist, worin Z' Wasserstoff, C_1-C_{18} Alkyl, Allyl, Benzyl, C_2-C_{12} Alkanoyl oder Benzoyl ist; oder worin

15 $Q_1-N(R_8)-$ oder $-O-$ ist, E C_1-C_3 Alkylen oder eine Gruppe $-CH_2-CH(R_9)-O-$ bedeutet, worin R_9 Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist oder worin E die Gruppe $-(CH_2)_3-NH-$ oder eine direkte Bindung bedeutet; und worin

R_{10} Wasserstoff oder C_1-C_{18} Alkyl bedeutet, R_8 Wasserstoff, C_1-C_{18} Alkyl, C_5-C_7 Cycloalkyl, C_7-C_{12} Aralkyl, Cyanoethyl, C_6-C_{10} Aryl oder die Gruppe $-CH_2-CH(R_9)-OH$ ist, worin R_9 die oben definierte Bedeutung besitzt, oder worin R_8 schliesslich eine Gruppe der Formel



55 bedeutet, worin G C_2-C_6 Alkylen oder C_6-C_{12} Arylen ist, oder worin R_8 auch eine Gruppe $-E-CO-NH-CH_2-OR_{10}$ ist; Formel VII bedeutet die wiederkehrende Struktureinheit eines Polymers, worin T_3 Ethylen oder 1,2-Propylen ist, oder T_3 ist die wiederkehrende Struktureinheit in einem Copolymeren eines α -olefinischen Restes mit einem Alkylacrylat oder-methacrylat, wobei k zwischen 2 und 100 ist;

T_4 hat dieselbe Bedeutung wie R_4 im Falle von $p = 1$ oder $p = 2$, mit der Bedingung, daß Verbindungen der Formel VIII, worin M und Y eine Carbonylgruppe sind, T_5 Methyl und T_6 Methyl oder Ethyl bedeuten oder T_5 und T_6 zusammen Tetramethylen oder Pentamethylen bilden und T_4 Wasserstoff, C_1-C_{18} Alkyl, C_2-C_{12} Alkylen oder Xylylen bedeutet, aus geschlossen sind.

60 T_5 ist Methyl;

T_6 ist Methyl oder Ethyl, oder T_5 und T_6 bilden zusammen Tetramethylen oder Pentamethylen oder es liegt eine Mischung besagter Hydroxylaminderivate vor;

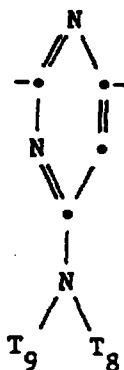
M und Y sind unabhängig voneinander Methylen oder Carbonyl;

65 L bedeutet geradkettiges oder verzweigtes C_4-C_7 Alkylen, 3-Oxapentamethylen oder 3-Hydroxy-azapentamethylen;

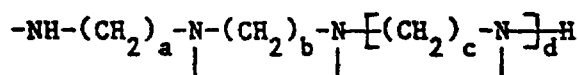


T_7 besitzt dieselbe Bedeutung wie R_7 ;

T_{10} und T_{11} sind unabhängig voneinander C_2-C_{12} Alkylen oder T_{11} ist eine Gruppe der Formel



unt T_{12} ist eine Gruppe der Formel



worin a, b und c unabhängig voneinander 2 oder 3 sind, und d die Werte 0 oder 1 annimmt, worin e 3 oder 4 bedeutet, und

T_{13} dieselbe Bedeutung wie R_2 besitzt mit der Massgabe, dass T_{13} nicht Wasserstoff ist, wenn $N = 1$ ist.

2. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin das Hydroxylamin eine Verbindung der Formel I ist, wobei g 1 bedeutet und worin die Reste T_1 und T_2 zusammen zwischen 6 und 36 C-Atome besitzen.

3. Zusammensetzung gemäss Anspruch 2, worin T_2 Wasserstoff bedeutet und T_1 C_6-C_{12} Cycloalkyl ist; oder worin T_1 und T_2 die gleiche Bedeutung besitzen und C_4-C_{18} Alkyl, Cyclohexyl oder Benzyl sind.

4. Zusammensetzung gemäss Anspruch 3, worin das Hydroxylamin der Formel I, N,N-Ditert-butylhydroxylamin, N,N-Di-n-octylhydroxylamin, N-Cyclohexylhydroxylamin, N-Cyclododecylhydroxylamin, N,N-Dicyclohexylhydroxylamin oder N,N-Dibenzylhydroxylamin oder eine Mischung der obengenannten Hydroxylamine ist.

5. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin das Hydroxylaminderivat eine Verbindung der Formel I ist, wobei g 2 bedeutet, T_1 Cyclohexyl ist und T_2 p-Xylylen bedeutet; oder worin das Hydroxylaminderivat eine Verbindung der Formel II ist, wobei n 2 bedeutet, R_1 Wasserstoff ist, und R_2 Sebacoyl darstellt.

6. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin die Komponente b) ein phenolisches Antioxidans ist.

7. Zusammensetzung gemäss Anspruch 6, worin in Komponente b) zusätzlich eine organische Phosphorverbindung enthalten ist.

8. Zusammensetzung gemäss Anspruch 6, worin in Komponente b) zusätzlich ein sterisch gehindertes Amin als Lichtstabilisator enthalten ist.

9. Zusammensetzung gemäss Anspruch 6, worin in Komponente b) zusätzlich einen Thiosynergisten enthält.

10. Zusammensetzung gemäss Anspruch 6, worin in Komponente b) zusätzlich einen Ultraviolettabsorber enthält.

11. Zusammensetzung gemäss Anspruch 8, worin in Komponente b) zusätzlich eine organische Phosphorverbindung enthält.

12. Zusammensetzung gemäss Anspruch 11, worin in Komponente b) zusätzlich einen Thiosynergisten enthält.

13. Zusammensetzung gemäss Anspruch 8, worin in Komponente b) zusätzlich einen Ultraviolettabsorber enthält.

14. Zusammensetzung gemäss Anspruch 10, worin in Komponente b) zusätzlich eine organische Phosphorverbindung enthält.

15. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin die Komponente b) ein sterisch gehindertes Amin als Lichtstabilisator enthält.

16. Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin in Komponente b) das Metallsalz einer Fettsäure ist.

17. Zusammensetzung gemäss Anspruch 16, enthaltend als Komponente b) zusätzlich ein phenolisches Antioxidans.

18. Verfahren zum Stabilisieren gesättigter Polyolefine oder deren Mischungen gegen oxidativen, thermischen oder strahlungsinduzierten Abbau, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Substrat(a)

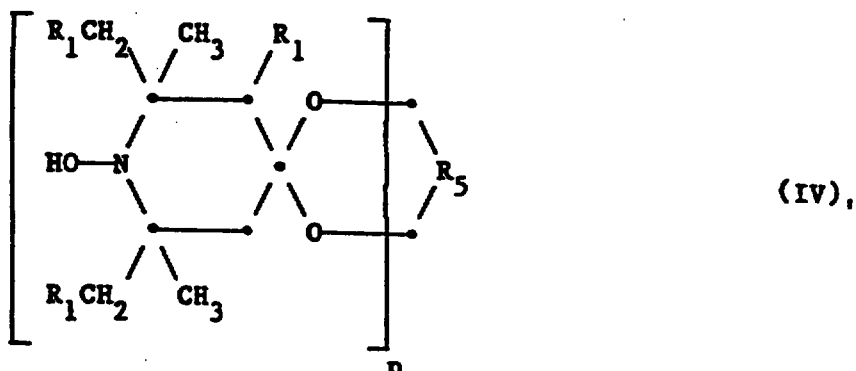
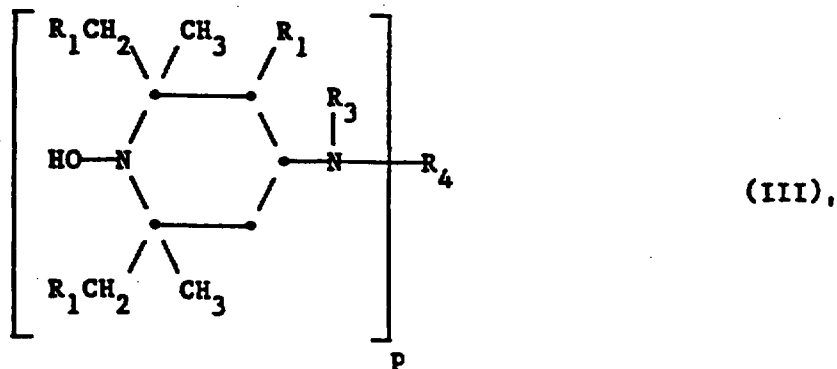
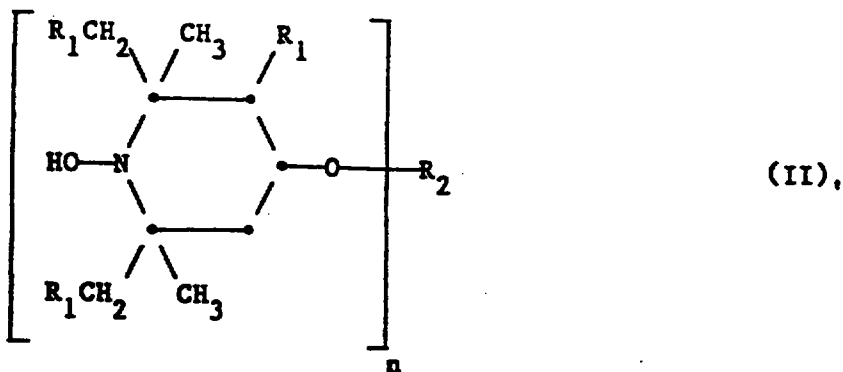
b) einen Stabilisator oder eine Stabilisatormischung ausgewählt aus der Gruppe der phenolischen Antioxidantien, der sterisch gehinderten Amine, der Ultraviolettabsorber, der organischen Phosphorverbindungen, der Metallsalze von Fettsäuren oder der Thiosynergisten, und

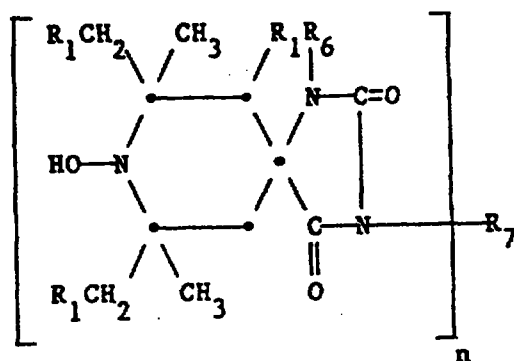


c) mindestens ein Hydroxylaminderivat oder eine Mischung von Hydroxylaminderivaten gemäss Anspruch 1 zusetzt, mit der Massgabe, dass Komponenten b) und c) nicht identisch sind.

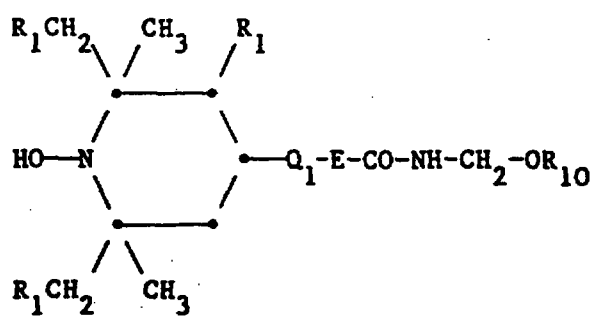
Claims

1. A stabilized composition, which comprises a) a saturated polyolefin or a mixture of such polyolefins, b) at least one stabilizer or a mixture of stabilizers from the group of the phenolic antioxidants, the sterically hindered amines, the ultraviolet light absorbers, the organic phosphorus compounds, the metal salts of the fatty acids or the thiosynergists, and c) at least one hydroxylamine derivative of the formulae I to XIV, or a mixture of such derivatives

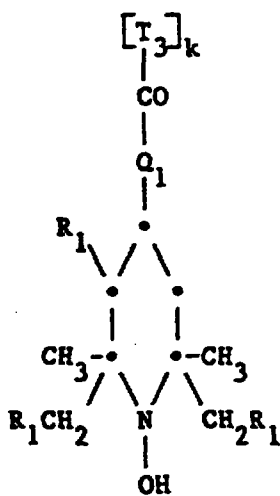




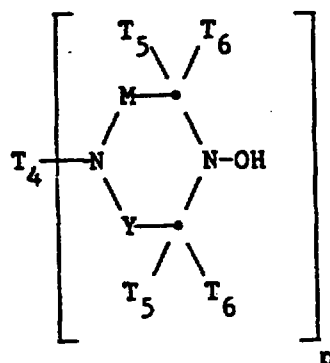
(V),



(VI)

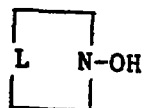


(VII),

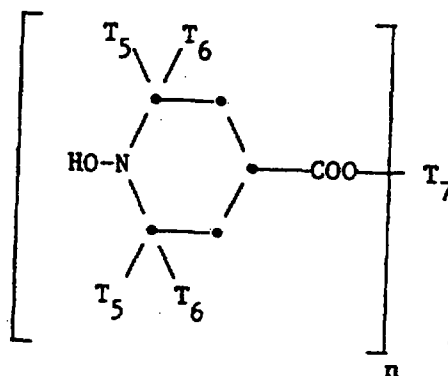


(VIII),

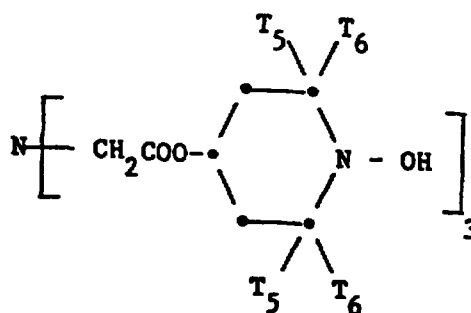




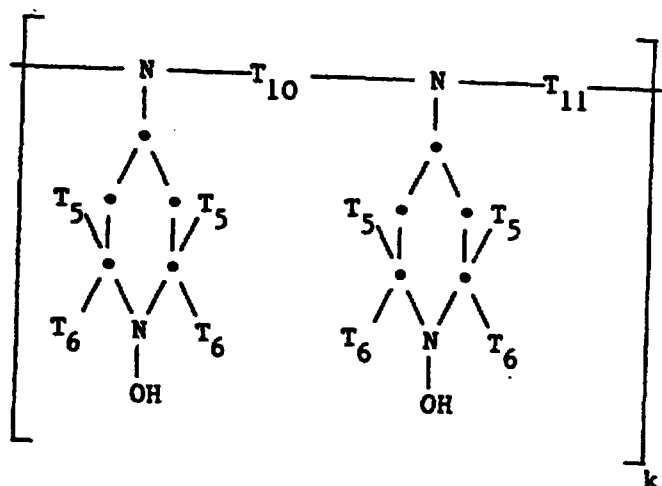
(IX),



(X)

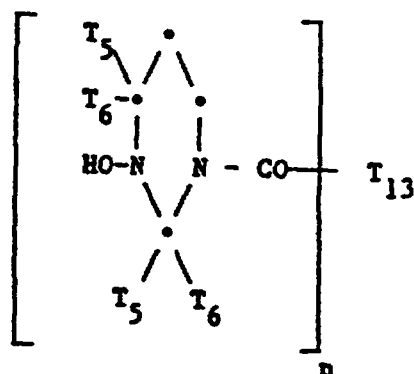
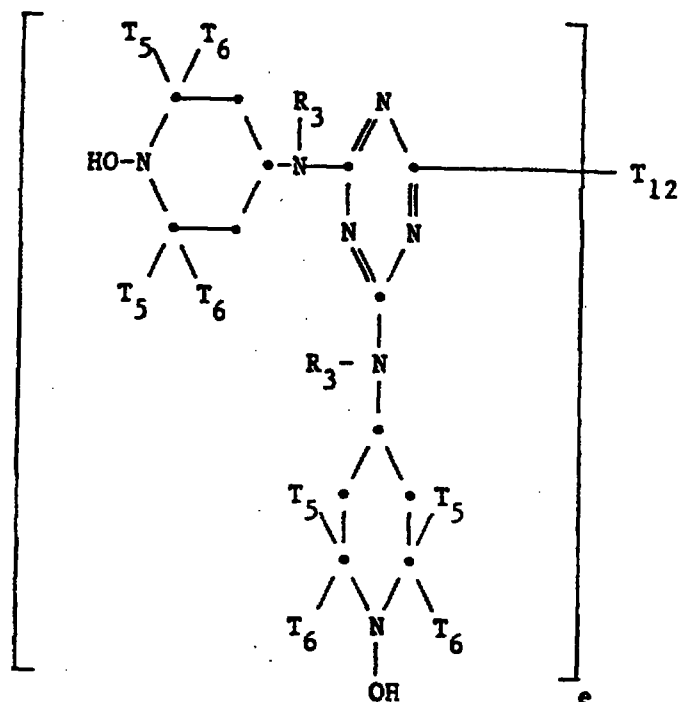


(XI),



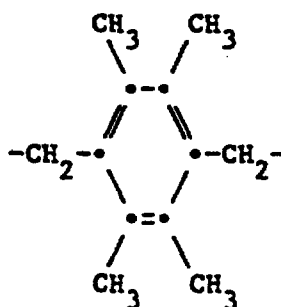
(XII),



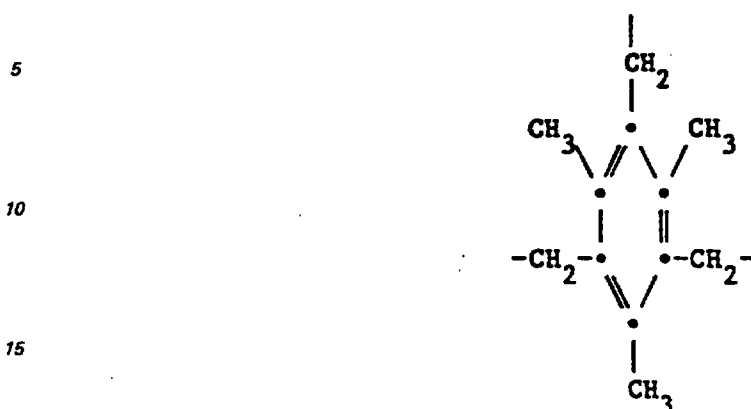


45 provided that components b) and c) are not identical, in which formulae T_1 is C_1-C_{36} alkyl, C_5-C_{12} cycloalkyl, C_7-C_9 aralkyl, which is unsubstituted or substituted by C_1-C_4 alkyl or by one or two halogen atoms, or wherein g is 1, 2, 3 or 4; wherein, when g is 1, T_2 is hydrogen, or has one of the meanings given for T_1 ; wherein, when g is T_2 is C_2-C_{12} alkylene, C_6-C_{10} cycloalkylene, C_6-C_{10} arylene, C_8-C_{10} alkylenearylene-alkylene, or a radical

50



wherein, when g is 3, T₂ is C₃—C₆alkanetriyl, or a radical

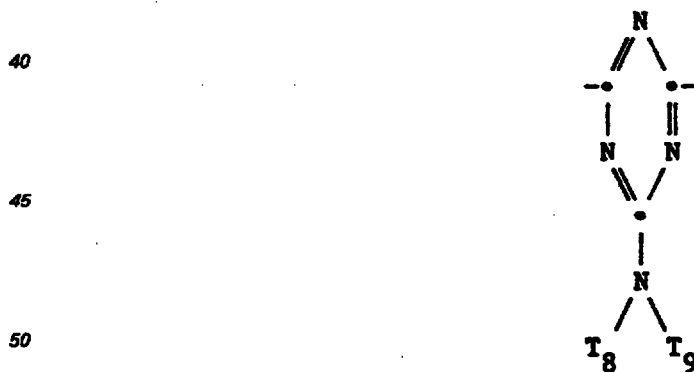


20 wherein, when g is 4, T₂ is C₄—C₆alkanetetrayl; wherein R₁ is hydrogen or methyl, n is 1 or 2; when n is 1, R₂ is hydrogen or C₁—C₁₀alkyl which can be optionally interrupted by one or more oxygen atoms, however, where there are several oxygen atoms they are not in direct contact, or cyanoethyl, benzyl, glycidyl, a monovalent aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic or aromatic acyl radical, a monovalent acyl radical of a carbamic acid, a monovalent radical of a phosphorus-containing acid, or a monovalent silyl radical; or

25 wherein, when n is 2, R₂ is C₁—C₁₂alkylene, C₄—C₁₂alkenylene, xylylene, an aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic or aromatic diacyl radical or dicarbamoyl radical, or a divalent radical of a phosphorus-containing acid, or a divalent silyl radical; and wherein p is 1, 2 or 3, R₃ is hydrogen, C₁—C₁₂alkyl, C₅—C₇-cycloalkyl, C₇—C₈aralkyl, C₂—C₁₈alkanoyl, C₃—C₅alkenoyl or benzoyl; and wherein, when p is 1, R₄ is hydrogen, C₁—C₁₈alkyl, C₅—C₇cycloalkyl or C₂—C₈alkenyl which is unsubstituted or substituted by cyano or

30 contains a carbonyl-containing group or an acylamino group, or R₄ is glycidyl, a group of the formula —CH₂—CH(OH)—Z or a group of the formula —CONH—Z wherein Z is hydrogen, methyl or phenyl; or wherein, when p is 2, R₄ is —C₂—C₁₂alkylene, C₆—C₁₂arylene, xylylene, a group —CH₂CH(OH)—CH₂—, or a group —CH₂—CH(OH)—CH₂—O—X—O—CH₂—CH(OH)—CH₂— wherein X is C₂—C₁₀alkylene, C₆—C₁₅-arylene or C₆—C₁₂cycloalkylene; or, provided that R₃ is not alkanoyl, alkenoyl or benzoyl, R₄ is an aliphatic,

35 cycloaliphatic or aromatic diacyl radical or dicarbamoyl radical, or a keto group; or when p is 1, R₃ and R₄ form a cyclic aliphatic or aromatic 1,2- or 1,3-diacyl radical or together form a divalent aliphatic monoacyl radical; or R₄ is a radical



wherein T₈ and T₉ are independently of one another hydrogen, or C₁—C₁₈alkyl, or wherein, T₈ and T₉ together are C₄—C₆alkylene, or 3-oxapentamethylene; and where, when p is 3, R₄ is 2,4,6-triazinyl; wherein

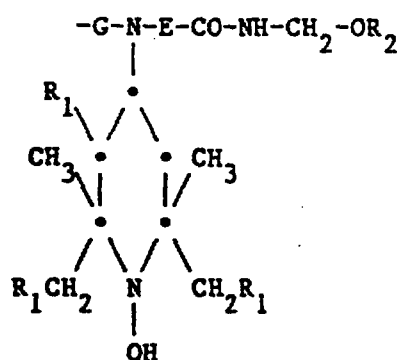
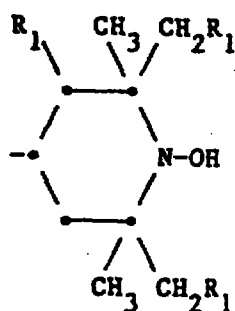
55 when n is 1, R₅ is C₂—C₈alkylene or hydroxylalkylene or C₄—C₂₂acyloxyalkylene; or wherein, when n is 2, R₅ is a group (—CH₂)₂—C(CH₂)₂; and wherein R₆ is hydrogen, C₁—C₁₂alkyl, allyl, benzyl, glycidyl or C₂—C₆-alkoxyalkyl; and wherein, when n is 1, R₇ is hydrogen, C₁—C₁₂alkyl, C₃—C₅alkenyl, C₇—C₉aralkyl, C₅—C₇-cycloalkyl, C₂—C₄hydroxyalkyl, C₂—C₆alkoxyalkyl, C₆—C₁₀aryl, glycidyl, a group of the formula —(CH₂)_m—O—CO—Q or of the formula —(CH₂)_m—COO—Q wherein m is 1 or 2, and Q is C₁—C₄alkyl or

60 phenyl; or wherein, when n is 2, R₇ is C₂—C₁₂alkylene, C₆—C₁₂arylene, a group —CH₂—CH(OH)—CH₂—O—X—O—CH₂—CH(OH)—CH₂— wherein X is C₂—C₁₀alkylene, C₆—C₁₅arylene or C₆—C₁₂cycloalkylene, or a group —CH₂—CH(OZ')—CH₂—(OCH₂—CH(OZ')—CH₂)₂— wherein Z' is hydrogen, C₁—C₁₈alkyl, allyl benzyl, C₂—C₁₂alkanoyl or benzoyl; or wherein Q₁ is —N(R₈)— or —O—, E is C₁—C₃alkylene, or a group —CH₂—CHR₉—O— wherein R₉ is hydrogen, methyl or phenyl or wherein E is the

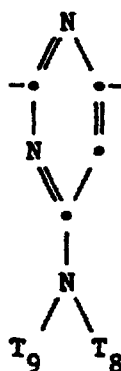
65 group —(CH₂)₃—NH— or a direct bond; and wherein R₁₀ is hydrogen or C₁—C₁₈alkyl, R₈ is hydrogen



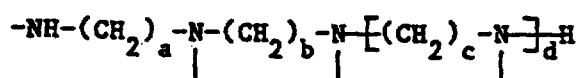
C_1-C_{18} alkyl, C_5-C_7 cycloalkyl, C_7-C_{12} aralkyl, cyanoethyl, C_6-C_{10} aryl, or the group $-CH_2-CH(R_9)-OH$ wherein R_9 has the meaning defined above, or wherein R_9 finally is a group of the formula



wherein G is C_2-C_6 alkylene or C_6-C_{12} arylene, or wherein R_8 is also a group $-E-CO-NH-CH_2-OR_{10}$; Formula VII denotes the recurring structural unit of a polymer where T_3 is ethylene or 1,2-propylene, or T_3 is the recurring structural unit in a copolymer of an -olefinic radical with an alkyl acrylate or methacrylate, where k is from 2 to 100; T_4 has the same meaning and R_4 when p is 1 or 2, with the proviso that compounds of the formula VIII wherein M and Y are a carbonyl group, T_5 is methyl and T_6 is methyl or ethyl, or T_5 and T_6 together are tetramethylene or pentamethylene and T_4 is hydrogen, C_1-C_{18} alkyl, C_2-C_{12} alkylene or xylylene are excluded; T_5 is methyl; T_6 is methyl or ethyl, or T_5 or T_6 together form tetramethylene or pentamethylene or a mixture of said hydroxylamine derivatives; M and Y are independently of one another methylene or carbonyl; L denotes straight-chain or branched C_4-C_7 alkylene, 3-oxapentamethylene or 3-hydroxyazapentamethylene; T_7 has the same meaning as R_7 ; T_{10} and T_{11} are independently of one another C_2-C_{12} alkylene or T_{11} is a group of the formula



and T_{12} is a group of the formula



where a, b and c are independently of one another 2 or 3, and d is 0 or 1; wherein e is 3 or 4; and T_{13} has the same meaning as R_2 with the proviso that T_{13} is not hydrogen when n is 1.

2. A composition according to Claim 1, wherein the hydroxylamine is a compound of the formula I, where g is 1 and the radicals T_1 and T_2 together have from 6 to 36 carbon atoms.

3. A composition according to Claim 2, wherein T_2 is hydrogen and T_1 is C_6-C_{12} cycloalkyl; or wherein T_1 and T_2 have the same meaning and are C_4-C_{18} alkyl, cyclohexyl or benzyl.

4. A composition according to Claim 3, wherein the hydroxylamine of the formula I is N,N-di-tert-butylhydroxylamine, N,N-di-n-octylhydroxylamine, N-cyclohexylhydroxylamine, N-cyclododecylhydroxylamine, N,N-dicyclohexylhydroxylamine, or N,N-dibenzylhydroxylamine, or a mixture of the above-mentioned hydroxylamine.

5. A composition according to Claim 1, wherein the hydroxylamine derivative is a compound of the formula I, wherein g is 2, T_1 is cyclohexyl and T_2 is p-xylene; or wherein the hydroxylamine derivative is a compound of the formula II, where n is 2, R_1 is hydrogen, and R_2 is sebacoyl.

6. A composition according to Claim 1, wherein component b) is a phenolic antioxidant.

7. A composition according to Claim 6, wherein component b) additionally contains an organic phosphorus compound.

8. A composition according to Claim 6, wherein component b) additionally contains a sterically hindered amine as light stabilizer.

9. A composition according to Claim 6, wherein component b) additionally contains a thiosynergist.

10. A composition according to Claim 6, wherein component b) additionally contains an ultraviolet light absorber.

11. A composition according to Claim 8, wherein component b) additionally contains an organic phosphorous compound.

12. A composition according to Claim 11, wherein component b) additionally contains a thiosynergist.

13. A composition according to Claim 8, wherein component b) additionally contains an ultraviolet light absorber.

14. A composition according to Claim 10, wherein component b) additionally contains an organic phosphorous compound.

15. A composition according to Claim 1, wherein component b) contains a sterically hindered amine as light stabilizer.

16. A composition according to Claim 1, wherein component b) is the metal salt of a fatty acid.

17. A composition according to Claim 16, additionally containing a phenolic antioxidant as component b).

18. A method of stabilizing a saturated polyolefin or a mixture thereof against oxidative, thermal or radiation-induced degradation which comprises adding to the substrate (a), b) a stabilizer or a mixture of stabilizers selected from the group of the phenolic antioxidants, the sterically hindered amines, the ultraviolet light absorbers, the organic phosphorous compounds, the metal salts of fatty acids and the thiosynergists, and c) at least one hydroxylamine derivative or a mixture of hydroxylamine derivatives according to Claim 1, provided that components b) and c) are not identical.

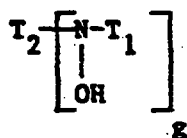
Revendications

1. Compositions stabilisées qui contiennent:

a) une polyoléfine saturée ou un mélange de polyoléfines saturées,

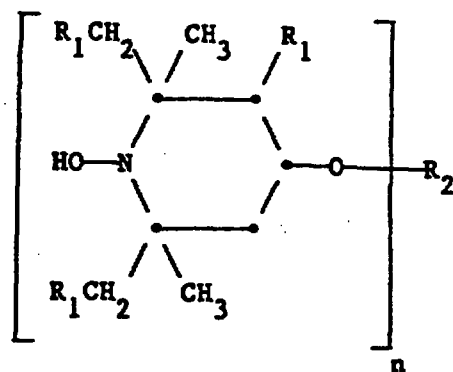
b) au moins un stabilisant ou un mélange de stabilisants pris dans l'ensemble constitué par les oxydants phénoliques, les amines à empêchement stérique, les absorbeurs de rayons ultra-violet, les composés organiques du phosphore, les sels métalliques d'acides gras et les agents de synergie sulfurés, et

c) au moins un dérivé de l'hydroxylamine répondant à l'une des formules I à XIV ou un mélange de dérivés de ce genre, avec la condition que les composantes b) et c) ne soient pas identiques:

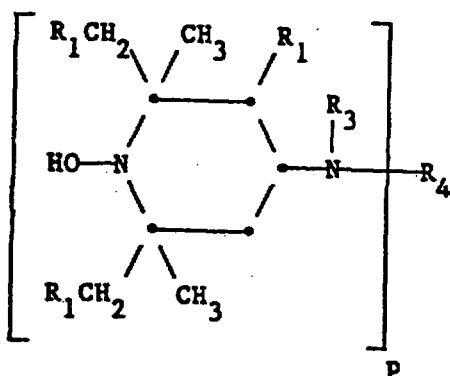


(I).

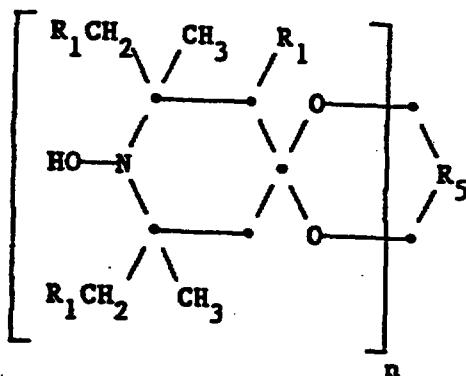




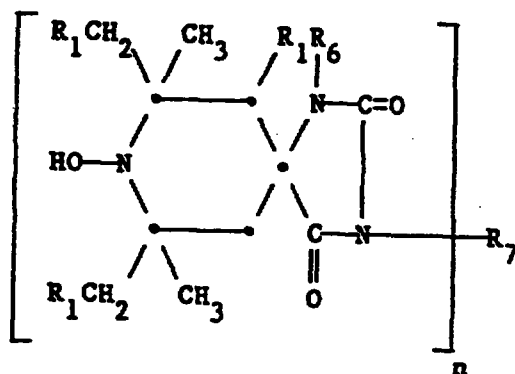
(II),



(III),

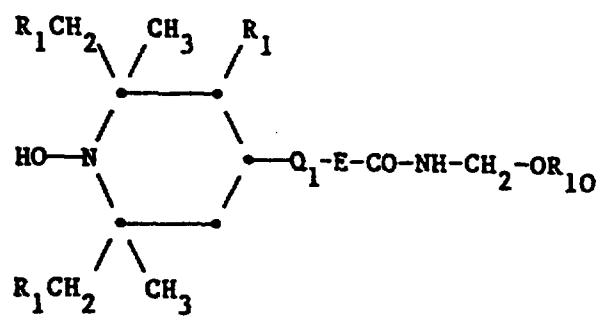


(IV),

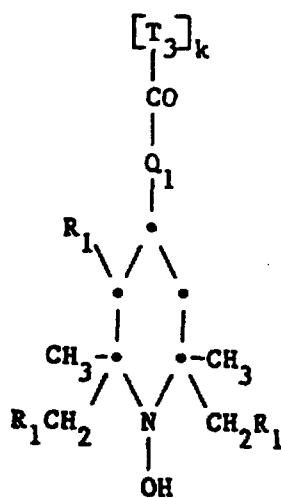


(V),

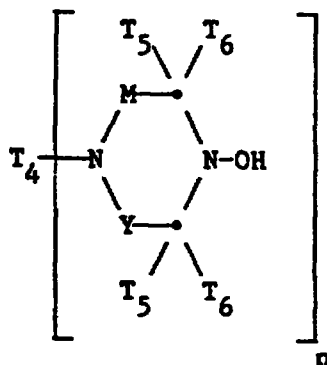




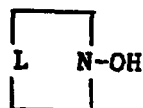
(VI)



(VII),

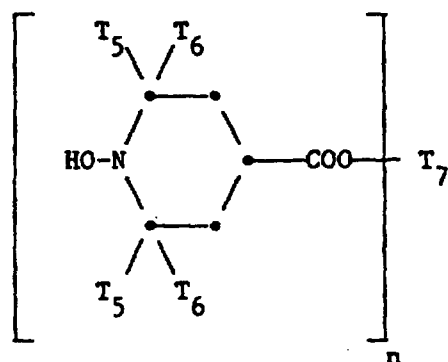


(VIII),

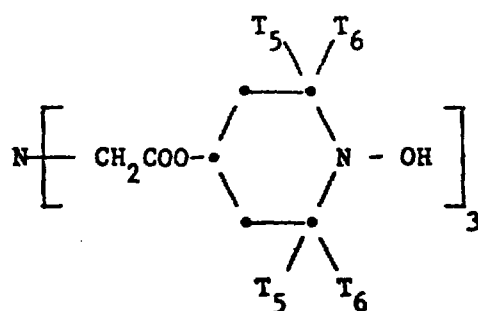


(IX),

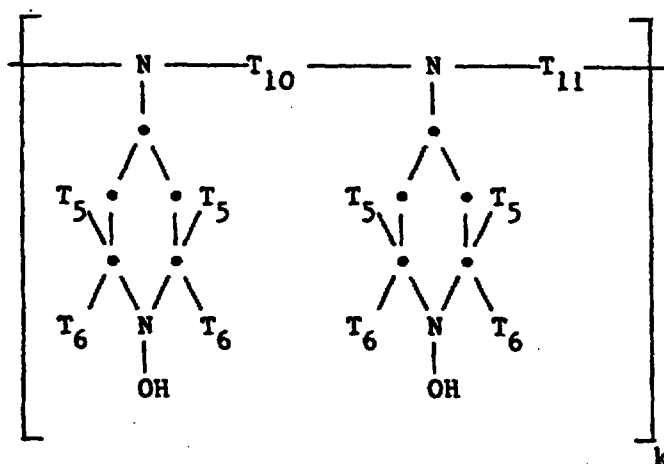




(X)



(XI),



(XII),



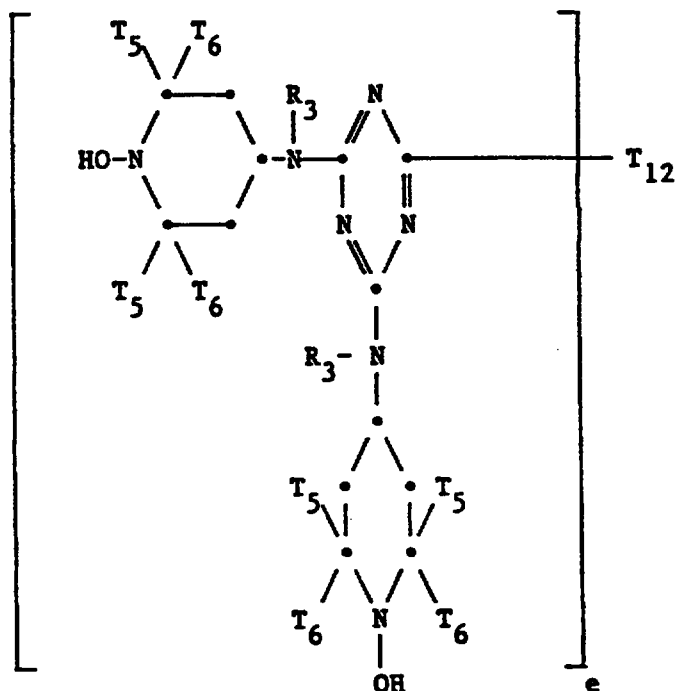
5

10

15

20

25



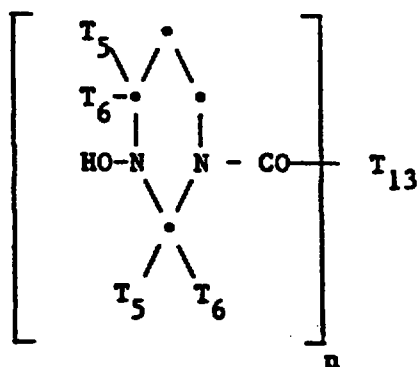
(XIII),

ou

30

35

40



(XIV),

formules dans lesquelles;

45 T_1 représente un alkyle en C_1-C_{36} , un cycloalkyle en C_5-C_{12} , un aralkyle en C_7-C_9 , lequel peut éventuellement porter un alkyle en C_1-C_4 ou un ou deux atomes d'halogène,

g représente un nombre égal à 1, à 2, à 3 ou à 4,

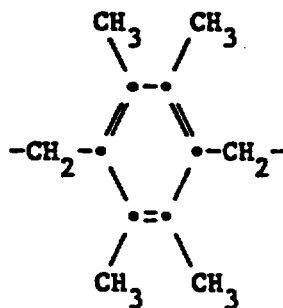
T_2 représente:

50 — dans le cas où g est égal à 1, l'hydrogène ou l'un des radicaux qu'ont été indiqués pour T_1 ,
— dans le cas où g est égal à 2, un alkylène en C_2-C_{12} , un cycloalkylène en C_6-C_{10} , un arylène en C_6-C_{10} , un alkylène-arylène-alkylène en C_8-C_{10} ou un radical:

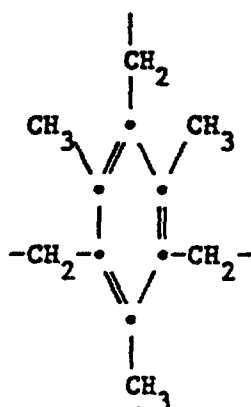
55

60

65



— dans le cas où g est égal à 3, un alcanetriyle en C_3-C_6 ou un radical:



et

— dans le cas où g est égale à 4, un alcanetétrayle en C_4-C_6 .

R_1 représente l'hydrogène ou un méthyle,

n est égal à 1 ou à 2,

R_2 représente:

— dans le cas où n est égal à 1, l'hydrogène, un alkyle en C_1-C_{18} éventuellement interrompu par un ou plusieurs atomes d'oxygène, ces atomes d'oxygène ne devant cependant pas être en contact direct, un cyanéthyle, de benzyle, un glycidyle, un radical acyle monovalent aliphatique, cycloaliphatique, araliphatique ou aromatique, un radical acyle monovalent d'un acide carbamique, un radical monovalent d'un acide contenant du phosphore ou un radical silyle monovalent, ou

— dans le cas où n est égal à 2, un alkylène en C_1-C_{12} , un alcénylène en C_4-C_{12} , un xylène, un radical diacyle ou dicarbamoyle aliphatique, cycloaliphatique, araliphatique ou aromatique, un radical divalent d'un acide contenant du phosphore, ou un radical silyle divalent,

p désigne un nombre égal à 1, à 2 ou à 3,

R_3 représente l'hydrogène, un alkyle en C_1-C_{12} , un cycloalkyle en C_5-C_7 , un aralkyle en C_7 ou C_8 , un alcanoyle en C_2-C_{18} , un alcénoyle en C_3-C_5 ou un benzoyle,

R_4 représente:

— dans le cas où p est égal à 1, l'hydrogène, un alkyle en C_1-C_{18} , un cycloalkyle en C_5-C_7 , un alcényle en C_2-C_8 (qui peut porter un radical cyano ou contenir un radical carbonyle ou un radical acylamino), un glycidyle ou un radical $-CH_2-CH(OH)-Z$ ou $-CONH-Z$ ou Z représente l'hydrogène ou un radical méthyle ou phényle,

— dans le cas où p est égal à 2, un alkylène en C_2-C_{12} , un arylène en C_6-C_{12} , un xylène, un radical $-CH_2CH(OH)CH_2-$, un radical $-CH_2CH(OH)-CH_2-O-X-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ (dans laquelle X désigne un alkylène en C_2-C_{10} , un arylène en C_6-C_{15} ou un cycloalkylène en C_6-C_{12}), un radical diacyle ou dicarbamoyle, aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, ou un radical céto mais seulement si R_3 n'est ni un alcanoyle ni un alcénoyle ni un benzoyle; ou R_3 et R_4 forment, dans le cas où p est égal à 1, un radical diacyle-1,2 ou -1,3 cyclique aliphatique ou aromatique ou forment ensemble un radical monoacyle aliphatique divalent, ou R_4 représente un radical:



dans lequel T_8 et T_9 représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, l'hydrogène ou un alkyle en C_1-C_{18} , ou encore T_8 et T_9 forment ensemble un alkylène en C_4-C_6 ou un oxa-3 pentaméthylène, et

— dans le cas où p est égal à 3, un radical triazinyle-2,4,6,

R_5 représente:



— dans le cas où n est égal à 1, un alkylène en C_2-C_8 , un hydroxylalkylène en C_2-C_8 ou un acyloxy-alkylène en C_4-C_{22} et

— dans le cas où n est égale à 2, un radical $(-CH_2)_2C(CH_2)_2$,

R_6 représente l'hydrogène, un alkyle en C_1-C_{12} , un allyle, un benzyle, un glycidyle ou un alcoxyalkyle en C_2-C_6 ,

R_7 représente:

— dans le cas où n est égal à 1, l'hydrogène, un alkyle en C_1-C_{12} , un alcényle en C_3-C_5 , un aralkyle en C_7-C_9 , un cycloalkyle en C_5-C_7 , un hydroxyalkyle, en C_2-C_4 , un alcoxyalkyle en C_2-C_6 , un aryle en C_6-C_{10} , un glycidyle, ou un radical répondant à l'une des formules $-(CH_2)_m-O-CO-Q$ et $-(CH_2)_m-COO-Q$ dans lesquelles m est égal à 1 ou à 2 et Q représente un alkyle en C_1-C_4 ou un phényle, et

— dans le cas où n est égal à 2, un alkylène en C_2-C_{12} , un arylène en C_6-C_{12} , un radical $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-X-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ (dans lequel X représente un alkylène en C_2-C_{10} , un arylène en C_6-C_{15} ou un cycloalkylène en C_6-C_{12}) ou un radical $-CH_2-CH(OZ')-CH_2-(OCH_2-CH(OZ'))-CH_2-$ (dans lequel Z' représente l'hydrogène, un alkyle en C_1-C_{18} , un allyle, un benzyle, un alcanoyle en C_2-C_{12} ou un benzoyle),

Q_1 représente un radical $-N(R_8)-$ ou $-O-$,

E représente un alkylène en C_1-C_3 , un radical $-CH_2-CH(R_9)-O-$ (dans lequel R_9 désigne l'hydrogène, un méthyle ou un phényle), un radical $-(CH_2)_3-NH-$ ou une liaison directe,

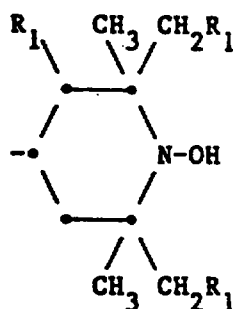
R_{10} représente l'hydrogène ou un alkyle en C_1-C_{18} ,

R_8 représente l'hydrogène, un alkyle en C_1-C_{18} , un cycloalkyle en C_5-C_7 , un aralkyle en C_7-C_{12} , un cyanéthyle, un aryle en C_6-C_{10} , un radical $-CH_2-CH(R_9)-OH$ (dans lequel R_9 a la signification indiquée ci-dessus), un radical de formule:

25

30

35

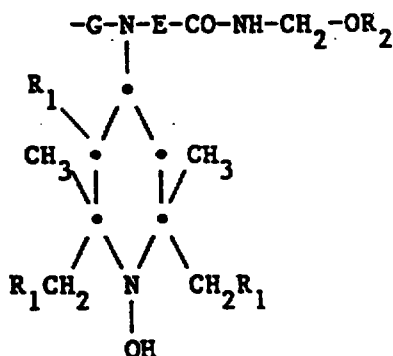


un radical répondant à la formule:

40

45

50



(dans laquelle G représente un alkylène en C_2-C_6 ou un arylène en C_6-C_{12}), ou un radical $-E-CO-NH-CH_2OR_{10}$, la formule VII est celle d'un motif répété d'un polymère, le symbole T_3 désignant un radical éthylène ou propylène-1,2, ou le motif répété dans un copolymère d'un radical α -éthylénique avec un acrylate ou un méthacrylate d'alkyle, et k désignant un nombre compris entre 2 et 100,

T_4 a la signification qui a été indiquée pour R_4 dans le cas où p est égal à 1 ou à 2, avec la condition que soient exclus les composés de formule VIII dans lesquels M et Y représentent chacun un radical carbonyle, T_5 représente un méthyle et T_6 un méthyle ou un éthyle, ou T_5 et T_6 forment ensemble un radical tétraméthylène ou pentaméthylène, et T_4 représente l'hydrogène, un alkyle en C_1-C_{18} , un alkylène en C_2-C_{12} ou un xylène,

T_5 représente un méthyle,

T_6 représente un méthyle ou un éthyle, ou encore T_5 et T_6 forment ensemble un radical tétraméthylène ou pentaméthylène, ou un mélange de ces dérivés de l'hydroxylamine.

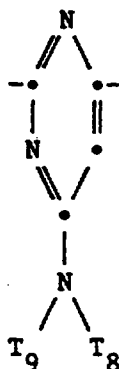
M et Y représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un méthylène ou un carbonyle,



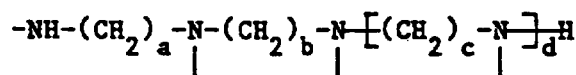
L représente un alkylène linéaire ou ramifié en C₄—C₇, un oxa-pentaméthylène ou un hydroxy-3-aza-3-pentaméthylène,

T₇ a la même signification que R₇,

T₁₀ et T₁₁ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un alkylène en C₂—C₁₂ ou T₁₁ représente un radical:



et T₁₂ un radical:



dans lequel a, b et c sont égaux chacun, indépendamment les uns des autres, à 2 ou à 3 et d peut prendre la valeur 0 ou 1,

e est égal à 3 ou à 4, et

T₁₃ a la même signification que R₂ avec cette restriction toutefois que T₁₃ ne peut pas représenter l'hydrogène lorsque n est égal à 1.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'hydroxylamine est un composé de formule I dans lequel g est égal à 1 et dans lequel les radicaux T₁ et T₂, considérés ensemble, contiennent de 6 à 36 atomes de carbone.

3. Composition selon la revendication 2 dans laquelle T₂ représente l'hydrogène et T₁ un radical cycloalkyle en C₆—C₁₂, ou dans laquelle T₁ et T₂ ont la même signification et représentent chacun un alkyle en C₄—C₁₈, un cyclohexyle ou un benzyle.

4. Composition selon la revendication 3 dans laquelle l'hydroxylamine de formule I est la N,N-di-tert-butyl-hydroxylamine, la N,N-di-n-octyl-hydroxylamine, la N-cyclohexyl-hydroxylamine, la N-cyclododécyl-hydroxylamine, la N,N-dicyclohexyl-hydroxylamine ou la N,N-dibenzylhydroxylamine, ou un mélange de ces hydroxylamines.

5. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que le dérivé de l'hydroxylamine est un composé de formule I dans lequel g est égal à 2, T₁ représente un cyclohexyle et T₂ représente un p-xylylène, ou en ce que le dérivé de l'hydroxylamine est un composé de formule II dans lequel n est égal à 2, R₁ représente l'hydrogène et R₂ représente un radical sébaçoyle.

6. Composition selon la revendication 1 dans laquelle la composante b) est un anti-oxydant phénolique.

7. Composition selon la revendication 6 dans laquelle la composante b) contient en outre un composé organique du phosphore.

8. Composition selon la revendication 6 dans laquelle la composante b) contient en outre une amine à empêchement stérique comme stabilisant à la lumière.

9. Composition selon la revendication 6 dans laquelle la composante b) contient en outre un agent de synergie sulfuré.

10. Composition selon la revendication 6 dans laquelle la composante b) contient en outre un absorbeur de rayons ultra-violet.

11. Composition selon la revendication 8 dans laquelle la composante b) contient en outre un composé organique du phosphore.

12. Composition selon la revendication 11 dans laquelle la composante b) contient en outre un agent de synergie sulfuré.

13. Composition selon la revendication 8 dans laquelle la composante b) contient en outre un absorbeur de rayons ultra-violet.

14. Composition selon la revendication 10 dans laquelle la composante b) contient en outre un composé organique du phosphore.

15. Composition selon la revendication 1 dans laquelle la composante b) contient une amine à empêchement stérique comme stabilisant à la lumière.



EP 0 138 767 B2

16. Composition selon la revendication 1 dans laquelle la composante b) est un sel métallique d'acide gras.

17. Composition selon la revendication 16 dont la composante b) contient en outre un anti-oxydant phénolique.

5 18. Procédé pour stabiliser des polyoléfines saturées, ou des mélanges de polyoléfines saturées, contre la dégradation due à l'oxydation, à la chaleur ou à des rayonnements, procédé caractérisé en ce qu'on ajoute au substrat (a):

10 b) un stabilisant ou un mélange de stabilisants pris dans l'ensemble constitué par les anti-oxydants phénoliques, les amines à empêchement stérique, les absorbeurs de rayons ultra-violets, les composés organiques du phosphore, les sels métalliques d'acides gras et les agents de synergie sulfurés, et

c) au moins un dérivé de l'hydroxylamine ou un mélange de dérivés de l'hydroxylamine selon la revendication 1, avec la condition que les composantes b) et c) ne soient pas identiques.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

