

(12) **PATENTSCHRIFT**

(21) Anmeldenummer: 9033/94 IB94/00056

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> : **D01F 6/06**  
D01F 1/10, C08L 23/10,  
C08K 5/32, 5/3435, 5/524

(22) Anmeldetag: 6. 4.1994

(42) Beginn der Patentdauer: 15.12.1998

(45) Ausgabetag: 25. 8.1999

(30) Priorität:

15. 4.1993 US 048086 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

EP 0276923A2 EP 0323409A2

(73) Patentinhaber:

CIBA SPEZIALITÄTENCHEMIE HOLDING AG (CIBA  
SPECIALITES CHIMIQUES HOLDING SA) (CIBA SPECIALTY  
CHEMICALS HOLDING INC.)  
CH-4057 BASEL (CH).

(54) **FARBARM ARBEITENDES WÄRME- UND LICHT-STABILISATORSYSTEM FÜR POLYPROPYLENFASER**

(57) Gemische langkettiger N,N-Dialkylhydroxyamine, ausgewählter Phosphite und ausgewählter gehinderter Amine sind bei der Bereitstellung von Stabilitätseigenschaften bei der Verarbeitung, Wärmealterung über längere Zeit und Lichteinwirkung und insbesondere Gasfadingbeständigkeit für Polypropylenfasern in Abwesenheit eines üblicherweise verwendeten phenolischen Antioxidans überraschenderweise wirksam.

**AT 405 412 B**

Die vorliegende Erfindung betrifft stabilisierte Polypropylenfaser, ohne oder im wesentlichen ohne ein üblicherweise verwendetes phenolisches Antioxidans und mit erhöhter Lichtstabilität, erhöhter Langzeit-Wärmestabilität und insbesondere erhöhter Gasfadingbeständigkeit. Diese Faserformulierung wird durch eine wirksame Menge eines Gemisches eines ausgewählten gehinderten Amins, eines ausgewählten Hydroxylamins und eines ausgewählten Phosphits stabilisiert.

Polypropylenfaser wird üblicherweise mit einem Gemisch von ausgewähltem phenolischem Antioxidans, ausgewähltem Phosphit und ausgewähltem gehindertem Anlichtstabilisator stabilisiert. Diese Formulierung liefert im allgemeinen hinreichende Verarbeitungs-, Wärme- und Lichtstabilisierungseigenschaften, stellt jedoch keine hinreichende Gasfadingbeständigkeit bereit, die erforderlich ist, um Farbeigenschaften während der Lagerung und der letztlichen Anwendung beizubehalten. Es besteht daher seit langem kommerzieller Bedarf für ein Stabilisatorsystem, das dieses Gasfading und die Farbbildung, die mit der Verwendung von phenolischen Antioxidantien verbunden sind, verhindern kann. Gasfading ist in der Industrie als eine Verfärbung bekannt, die auftritt, wenn Kunststoffgegenstände einer Stickstoffoxide enthaltenden Atmosphäre ausgesetzt werden.

Die Komponenten des vorliegenden Stabilisatorsystems für Polypropylenfasern sind allgemein bekannte Stabilisatoren für eine Vielzahl organischer und polymerer Substrate. Die Komponenten des vorliegenden Stabilisatorsystems für Polypropylenfaser sind eine spezielle Kombination von ausgewählten gehinderten Aminen vom 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Typ, Phosphiten oder Phosphoniten und N,N-Dialkylhydroxylaminen in Abwesenheit oder wesentlicher Abwesenheit eines phenolischen Antioxidans. Diese vorliegende Stabilisatorformulierung liefert unerwartet gute Gasfadingbeständigkeit und Wärme- und Lichtstabilitätseigenschaften für die Polypropylenfasern, die eigentlich schwierig wirksam zu stabilisieren sind. Das vorliegende phenolfreie Antioxidans-Stabilisatorsystem liefert die beste Gesamtstabilisierung für Polypropylenfaser. Verfärbung von Polypropylenfasern, der man bei phenolischen Antioxidantien enthaltenden Systemen begegnet, wenn sie einer Stickstoffoxide enthaltenden Atmosphäre, beispielsweise Gasfadingbedingungen, ausgesetzt werden, macht derartige Systeme in dieser wichtigen Eigenschaft unannehmbar, obwohl die phenolischen Antioxidantien in anderen Leistungskriterien hinreichend arbeiten.

Die gehinderten Abine sind eine sehr bedeutende Klasse von Licht- und thermischen Stabilisatoren auf der Grundlage von Verbindungen, die einen 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinrest an beliebiger Stelle im Molekül aufweisen. Diese Verbindungen erzielten einen großen kommerziellen Erfolg und sind auf dem Fachgebiet bekannt.

Gleichfalls erzielten Phosphonite oder Phosphite, wie jene, beschrieben in US-A-4 360 617, als Stabilisatoren einen großen kommerziellen Erfolg.

N,N-Dialkylhydroxylamine sind ebenfalls auf dem Fachgebiet bekannt, wie ersichtlich in US-A-4 590 231, US-A-4 782 105, US-A-4 876 300 und US-A-5 013 510. Diese Verbindungen sind als Verfahrensstabilisatoren für Polyolefine geeignet, wenn sie einzeln oder in Kombination mit phenolischen Antioxidantien und/oder anderen Coadditiven, insbesondere gemäß den Lehren in US-A-4 876 300, verwendet werden. Obwohl US-A-4 876 300 allgemein lehrt, daß N,N-Dialkylhydroxylamine in Kombination mit phenolischen Antioxidantien, gehinderten Aminen, Phosphiten, UV-Absorptionsmitteln und anderen Additiven verwendet werden können, gibt es keine spezielle Offenbarung, daß Polypropylenfasern vorteilhaft durch spezielle Kombinationen ausgewählter gehinderter Amine, Phosphite oder Phosphonite und N,N-Dialkylhydroxylamine stabilisiert werden können. Somit ist die vorliegende Erfindung im wesentlichen eine Auswahl innerhalb des breiten allgemeinen Schutzbereiches von US-A-4 876 300.

Die vorliegende Zusammensetzung unterscheidet sich jedoch von den Zusammensetzungen des Standes der Technik in einigen wesentlichen Gesichtspunkten, die nachstehend aufgeführt sind:

1. Kombinationen von gehinderten phenolischen Antioxidantien plus Phosphiten weisen im allgemeinen eine mangelhafte Gasfadingbeständigkeit auf;
2. Phosphiten allein fehlt der hinreichende Verfahrens- und thermische Stabilisierungswirkungsgrad und
3. Phosphiten plus gehinderten Aminen fehlt hinreichende Verfahrensstabilisierung.

Die vorliegende Kombination von Stabilisatoren liefert alle erforderlichen Voraussetzungen für Gasfadingbeständigkeit und Verfahrens- und thermische Stabilität.

Die Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Stabilisatorsystems für Polypropylenfaser, das den Polypropylenfasern in Abwesenheit eines üblicherweise verwendeten phenolischen Antioxidans oder in Anwesenheit nur sehr geringer Mengen an phenolischem Antioxidans erhöhte Licht- und Langzeit-Wärmestabilität und insbesondere erhöhte Gasfadingbeständigkeit verleihen kann, während Verfahrensstabilisierung, vergleichbar mit einem System unter Verwendung phenolischer Antioxidantien, beibehalten wird.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Verbesserung der Gasfadingbeständigkeit und zur Verminderung der Farbbildung bei Polypropylenfasern durch die Verwendung des vorliegenden Stabilisatorsystems, das kein phenolisches Antioxidans aufweist.

Die vorliegende Erfindung betrifft stabilisierte Polypropylenfaser, ohne oder im wesentlichen ohne ein phenolisches Antioxidans und mit erhöhter Lichtstabilität, erhöhter Langzeit-Wärmestabilität und erhöhter Gasfadingbeständigkeit, wobei die Faser durch ein Gemisch stabilisiert wird von

- a) einem gehinderten Amin, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus
- dem Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylen-bis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-tert-octylamino-s-triazin;
  - dem Polykondensationsprodukt von 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure;
  - 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;
  - dem Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylen-bis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-morpholino-s-triazin;
  - Poly[methyl-3-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yloxy)propyl]siloxan;
  - Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)cyclohexylendioxydimethylmalonat;
  - 1,3,5-Tris{N-cyclohexyl-N-[2-(2,2,6,6-tetramethylpiperazin-3-on-4-yl)ethyl]amino-s-triazin};
  - dem Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylen-bis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-cyclohexylamino-s-triazin; und Poly{N-[4,6-bis(butyl-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)amino)-s-triazin-2-yl]-1,4,7-triazanonan}- $\omega$ -N''-[4,6-bis(butyl-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)amino)-s-triazin-2-yl]amin;

- b) einem Phosphit oder Phosphonit, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus
- Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit;
  - 3,9-Di(2,4-di-tert-butylphenyl)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphospha[5,5]undecan;
  - 2,2',2''-Nitrilo-tris[ethyl(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit];
  - Ethyl-bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)phosphit; und Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-bis-(diphenyl)phosphonit;und

- c) einem Hydroxylamin, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus
- N,N-Dioctadecylhydroxylamin;
  - N,N-Dialkylhydroxylamin der Formel  $T_1T_2NOH$ , wobei  $T_1$  und  $T_2$  das in hydriertem Talgamin vorliegende Gemisch aus Alkylresten darstellen und
  - dem N,N-Dialkylhydroxylaminprodukt, hergestellt durch die direkte Oxidation von N,N-Di(hydriertem Talg)amin durch das Verfahren von US-A-5 013 510 oder US-A-4 898 901;
  - wobei das Gewichtsverhältnis der Komponenten (a):(b):(c) 1:1:1 bis 100:2:1, vorzugsweise 10:1:1 bis 10:2:1 und am meisten bevorzugt 6:1:1 bis 6:2:1, ist.

Die wirksame Menge des Stabilisatorgemisches ist zum Beispiel 0,05 bis 5 %, vorzugsweise 0,1 bis 2 %, am meisten bevorzugt 0,15 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Faser.

Stabilisierte Polypropylenfasern, die von besonderem Interesse sind, sind jene, bei denen Komponente (a) ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus

- dem Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylen-bis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-tert-octylamino-s-triazin;
- dem Polykondensationsprodukt von 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure;
- 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;
- dem Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylen-bis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-morpholino-s-triazin;
- Poly[methyl-3-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yloxy)propyl]siloxan;
- Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)cyclohexylendioxydimethylmalonat und
- 1,3,5-Tris{N-cyclohexyl-N-[2-(2,2,6,6-tetramethylpiperazin-3-on-4-yl)ethyl]amino-s-triazin}.

Stabilisierte Polypropylenfasern, die ebenfalls von besonderem Interesse sind, sind jene, worin Komponente (b) ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus

- Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit;
- 3,9-Di(2,4-di-tert-butylphenyl)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphospha[5,5]undecan;
- 2,2',2''-Nitrilo-tris[ethyl-(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit] und
- Ethyl-bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)phosphit.

Stabilisierte Polypropylenfasern, die besonders bevorzugt sind, sind jene, worin Komponente (c) das N,N-Dialkylhydroxylaminprodukt, hergestellt durch direkte Oxidation von N,N-Di(hydriertem Talg)amin durch das Verfahren von US-A-5 013 510 oder US-A-4 898 901 ist.

Zusätzlich betrifft die vorliegende Erfindung ein binäres Stabilisatorsystem, wobei die Polypropylenfaser ohne oder im wesentlichen ohne phenolisches Antioxidans stabilisiert ist und erhöhte Lichtstabilität, erhöhte Langzeit-Wärmestabilität und erhöhte Gasfadingbeständigkeit aufweist, wobei die Faser stabilisiert ist durch ein Gemisch von

- 5 I) einem gehinderten Amin, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus dem Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylen-bis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-tert-octylamino-s-triazin; dem Polykondensationsprodukt von 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure;
- 10 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;
- dem Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylen-bis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-morpholino-s-triazin;
- 15 Poly[methyl-3-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yloxy)propyl]siloxan;
- Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)cyclohexyldioxydimethylmalonat;
- 1,3,5-Tris{N-cyclohexyl-N-[2-(2,2,6,6-tetramethylpiperazin-3-on-4-yl)ethyl]amino-s-triazin und dem Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylen-bis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-cyclohexylamino-s-triazin und

- 20 II) dem N,N-Dialkylhydroxylaminprodukt, hergestellt durch die direkte Oxidation von N,N-Di(hydriertem Talg)amin durch das Verfahren von US-A-5 013 510 oder US-A-4 898 901; wobei das Gewichtsverhältnis der Komponenten (I):(II) 100:1 bis 1:2, vorzugsweise 10:1 bis 1:1 und am meisten bevorzugt 5:1 bis 3:1, ist.

- Binäre, stabilisierte Polypropylenfasern von besonderem Interesse sind jene, worin Komponente (I) ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus
- 25 dem Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylen-bis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-tert-octylamino-s-triazin;
- dem Polykondensationsprodukt von 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure und
- 30 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.

Die wirksame Menge des Stabilisatorgemisches beträgt 0,05 bis 5 %, vorzugsweise 0,1 bis 2 %, am meisten bevorzugt 0,15 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Faser.

- Die vorliegende Erfindung bezieht ein ausgewähltes Stabilisatorgemisch ohne oder im wesentlichen
- 35 ohne ein phenolisches Antioxidans ein. Einige Hersteller von Polypropylen fügen geringe Mengen, gewöhnlich <0,01 Gew.-%, phenolisches Antioxidans zur Unterstützung der anfänglichen Herstellung des Polypropylenharzes zu. Die zur Herstellung der Polypropylenfaser verwendete Menge an phenolischem Antioxidans, die in dem Harz verbleibt, ist weit geringer als die in den Ausführungsbeispielen von US-A-4 876 300 verwendeten 0,05 Gew.-% phenolisches Antioxidans. Der Begriff "ohne oder im wesentlichen ohne
- 40 phenolisches Antioxidans", der hier im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung verwendet wird, bedeutet, daß 0 bis 0,01 Gew.-% phenolisches Antioxidans in den vorliegenden Zusammensetzungen vorliegen können. Kein phenolisches Antioxidans wird absichtlich zu den vorliegenden Zusammensetzungen gegeben, um die vorstehend beschriebenen Stabilisierungswirkungsgrade zu erreichen.

- Ein weiterer, äußerst wichtiger Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Verbesserung
- 45 der Gasfadingbeständigkeit und zur Verminderung der Farbbildung in stabilisierter Polypropylenfaser durch Einmischen einer wirksam stabilisierenden Menge des vorstehend beschriebenen Stabilisatorgemisches ohne Verlust einer anderen Stabilisierungseigenschaft.

- Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Erhöhung der Beständigkeit von Polypropylenfaser gegen Abbau aufgrund UV-Bestrahlung über das Maß hinaus, das durch ausschließliche
- 50 Verwendung üblicher Stabilisatoren durch Einmischen einer wirksam stabilisierenden Menge des vorstehend beschriebenen Stabilisatorgemisches erreicht werden kann.

- Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Erhöhung der thermischen Stabilität von Polypropylenfaser über das Maß hinaus, das ausschließlich mit üblichen Stabilisatoren erreicht werden kann, durch Einmischen einer wirksam stabilisierenden Menge des vorstehend beschriebenen Stabilisatorgemisches.
- 55

Die angeführten gehinderten Amine und Phosphite sind im allgemeinen handelsüblich oder können nach bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die N,N-Dialkylhydroxylamine werden durch Verfahren, die in US-A-4 782 105, US-A-4 898 901 und insbesondere US-A-5 013 510 offenbart sind, durch die direkte Oxidation von N,N-Di(hydriertem Talg)amin mit Wasserstoffperoxid hergestellt.

Die Polypropylenfaser kann auch weitere Additive enthalten, wie Füllstoffe und Verstärkungsmittel, 5 beispielsweise Calciumcarbonat, Silicate, Glasfasern, Asbest, Talk, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxi- de und -hydroxide, Ruß, Graphit und andere Additive, beispielsweise Weichmacher, Gleitmittel, Emulgato- ren, Pigmente, optische Aufhellungsmittel, Flammenschutzmittel und Antistatika.

Übliche Stabilisierungssysteme, wie phenolisches Antioxidans mit Phosphit und gehindertem Aminstabi- 10 lisor oder Phosphit mit gehindertem Aminstabilisator, können ausgezeichnete Stabilisierung für Polypropy- lenfasern in ausgewählten Leistungsbereichen bieten, jedoch können nur durch die Verwendung der vorliegenden ternären Kombination eines ausgewählten gehindertenamins, ausgewählten Hydroxylamins und ausgewählten Phosphits alle wichtigen Leistungseigenschaften für stabilisierte Polypropylenfasern optimiert werden.

Polypropylen wird in großem Maße zur Herstellung von Wohnungs-, Industrie- und Kraftfahrzeug- 15 Bodenbelägen verwendet. Weiße und hell gefärbte Faser kann Verfärbung aufgrund Gasfadingverfärbung erfahren. Polypropylenharz kann, so wie es ursprünglich hergestellt wird, geringe Mengen an phenolischem Antioxidans zur Stabilisierung enthalten, bis das Harz später zu Faser verarbeitet wird. In jedem Fall muß etwas zusätzlicher Stabilisator zu dem Propylenharz gegeben werden, bevor die Herstellung zu Fasern 20 möglich ist. Gehinderte phenolische Antioxidantien sind als potentielle Quelle für solche Verfärbung durch Bildung von Chromophoren vom Chinontyp als Oxidationsprodukte oder im Ergebnis der Einwirkung von Stickstoffoxiden aus der Umwelt (bekannt als "Gasfading"-Verfärbung) bekannt.

Es ist daher erwünscht, die phenolische Antioxidanskomponente aus der Polypropylenfaser zu entfer- 25 nen. Leider wurden, sobald dies in der Vergangenheit ausgeführt wurde, andere Eigenschaften der Polymerstabilität nachteilig beeinflußt. Phenolische Antioxidantien schützen das Polymer während Schmelz- verarbeitung, Extrusion und Spinnvorgängen bei hoher Temperatur. Phenolische Antioxidantien schützen auch die Polymerpellets und die erhaltenen Fasern während der Lagerung und bei den letzten Verwendungen.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß das phenolische Antioxidans in dem vorliegenden Stabilisa- 30 torsystem, das eine ternäre Kombination eines ausgewählten gehindertenamins, eines ausgewählten Hydroxylamins und eines ausgewählten Phosphits oder eine binäre Kombination eines ausgewählten gehindertenamins und eines ausgewählten Hydroxylamins ist, ersetzt werden könnte. Das System liefert mehr Stabilität, als mit üblichen Stabilisatorsystemen, die eine phenolische Antioxidanskomponente aufwei- sen, erhalten wird, ohne die mit phenolischem Antioxidans verbundene Verfärbung, wenn die Polypropylen- faser Gasfadingbedingungen ausgesetzt wird, das heißt, in einer Atmosphäre, die Stickstoffoxide enthält.

Die nachstehenden Beispiele sind lediglich als Erläuterung angeführt und sind nicht als das Wesen 35 oder den Schutzbereich der vorliegenden Erfindung in irgendeiner Weise beschränkend anzusehen.

Testverbindungen:

- 40 AO A = 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat;  
 HALS 1 = das Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylen-bis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperi-  
 din) und 2,4-Dichlor-6-tert-octylamino-s-triazin;  
 HALS 2 = das Polykondensationsprodukt von 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperi-  
 din und Bernsteinsäure;  
 45 HALS 3 = 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;  
 HALS 4 = das Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylen-bis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperi-  
 din) und 2,4-Dichlor-6-morpholino-s-triazin;  
 HALS 5 = Poly[methyl-3-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yloxy)propyl]siloxan;  
 50 HALS 6 = Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-cyclohexylendioxydimethylmalonat;  
 HALS 7 = 1,3,5-Tris{N-cyclohexyl-N-[2-(2,2,6,6-tetramethylpiperazin-3-on-4-yl)-ethyl]amino-s-triazin};  
 Phos I = Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit;  
 Phos II = 3,9-Di(2,4-di-tert-butylphenyl)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphospha[5.5]undecan;  
 Phos III = 2,2',2''-Nitrilo[triethyl-tris-(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit];  
 55 Phos IV = Ethyl-bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)phosphit und  
 HA A = das N,N-Dialkylhydroxylaminprodukt, hergestellt durch die direkte Oxidation von N,N-Di-  
 (hydriertem Talg)amin durch das Verfahren von US-A-5 013 510 oder US-A-4 898 901.

## AT 405 412 B

Alle Additive sind in Gewichtsprozent, bezogen auf Polypropylen, angeführt. Alle Formulierungen enthalten auch 0,05 Gew.-% Calciumstearat.

### Beispiel 1: Verfahrensstabilisierung von Polypropylenfaser

5

Polypropylen von Faserqualität, das 0,05 Gew.-% Calciumstearat enthält, wird mit den Testadditiven vermischt und anschließend bei 246 °C zu Pellets schmelzvermischt. Das pelletierte, vollständig formulierte Harz wird dann bei 274 °C zu Fasern unter Verwendung eines Labormodell-Faserextruders von Hills versponnen. Ein gesponnener Strang von 41 Filamenten wird bei einem Verhältnis von 1:3,2 zu einer

10

Endfeinheit von 615/41 Denier verstreckt.  
Der Schmelzfluß (melt flow rate) der formulierten Pellets vor dem Verspinnen und des gesponnenen Faserstrangs nach dem Verspinnen wird gemäß ASTM 1238-86 bestimmt. Je enger die Schmelzflußwerte vor und nach dem Verspinnen, desto wirksamer ist der Wirkungsgrad des Stabilisatorsystems bei der Verfahrensstabilisierung. Die Werte der Verarbeitungsstabilität werden in den nachstehenden Tabellen 1, 2, 3 und 4 angegeben.

15

Tabelle 1

20

Stabilisator	Menge	Schmelzfluß	
		Pellets	Faser
HALS 1 Phos I HA A	0,30 % 0,09 % 0,01 %	15,4	20,7
HALS 1 Phos I HA A	0,30 % 0,05 % 0,05 %	14,9	19,6
HALS 1 Phos I HA A	0,05 % 0,09 % 0,01 %	13,6	17,7
HALS 1 Phos I HA A	0,05 % 0,05 % 0,05 %	13,6	18,8
AO A HALS 1 Phos I HA A	0,05 % 0,05 % 0,05 % 0,05 %	14,3	19,3

25

30

35

40

45

50

55

**AT 405 412 B**

Tabelle 2

5

10

15

20

25

Stabilisator	Menge	Schmelzfluß	
		Pellets	Faser
HALS 2 Phos I HA A	0,30 % 0,09 % 0,01 %	13,7	18,6
HALS 2 Phos I HA A	0,30 % 0,05 % 0,05 %	13,8	18,3
HALS 2 Phos I HA A	0,05 % 0,09 % 0,01 %	13,4	17,8
HALS 2 Phos I HA A	0,05 % 0,05 % 0,05 %	14,4	18,7
AO A HALS 2 Phos I HA A	0,05 % 0,05 % 0,05 % 0,05 %	12,9	18,1

Tabelle 3

30

35

40

45

50

55

Stabilisator	Menge	Schmelzfluß	
		Pellets	Faser
HALS 3 Phos I HA A	0,30 % 0,09 % 0,01 %	13,3	19,3
HALS 3 Phos I HA A	0,30 % 0,05 % 0,05 %	14,2	17,5
HALS 3 Phos I HA A	0,05 % 0,09 % 0,01 %	14,3	18,6
HALS 3 Phos I HA A	0,05 % 0,05 % 0,05 %	13,7	18,4
AO A HALS 3 Phos I HA A	0,05 % 0,05 % 0,05 % 0,05 %	12,8	17,5

AT 405 412 B

Tabelle 4

Stabilisator	Menge	Schmelzfluß	
		Pellets	Faser
HALS 2 Phos II HA A	0,05 % 0,05 % 0,05 %	12,7	16,9
AO A HALS 2 Phos II HA A	0,05 % 0,05 % 0,05 % 0,05 %	12,9	16,2

Die Betrachtung der vorstehend angegebenen Daten zeigt, daß die vorliegenden Formulierungen, die ausgewählte gehinderte Amine, Phosphite und Hydroxylamine enthalten, ausgezeichnete, mit Phenolantioxidantien enthaltenden Stabilisatorsystemen völlig vergleichbare Faserstabilisierung für Polypropylen liefern.

Beispiel 2: Verfahrensstabilisierung von Polypropylenfaser

Schmelzflußunterschiede, die von unzureichender Verfahrensstabilität herrühren, können noch gravierender sein, wenn das Polypropylen unter schärferen Verarbeitungsbedingungen versponnen wird. In Beispiel 1 wird das Polypropylen bei 274 °C versponnen. Es ist jedoch für Polypropylen nicht unüblich, daß es bei der viel höheren Temperatur von 302 °C versponnen wird. Die Schmelzflußwerte von bei derartigen Temperaturen versponnenem Polypropylen sind in den nachstehenden Tabellen 5, 6, 7 oder 8 gezeigt.

Tabelle 5

Stabilisator	Menge	Schmelzfluß	
		gesponnene Faser bei 274 °C	gesponnene Faser bei 302 °C
Phos I	0,15 %	14,6	26,9
Phos I AO A	0,10 % 0,05 %	13,3	15,5
Phos I AO A	0,05 % 0,05 %	12,7	16,1
Phos I HA A	0,10 % 0,05 %	13,5	16,2
HALS 2 Phos I	0,05 % 0,10 %	15,7	31,9
HALS 2 Phos I AO A	0,05 % 0,10 % 0,05 %	14,3	16,3
HALS 2 Phos I HA A	0,05 % 0,05 % 0,05 %	13,7	17,4
HALS 2 Phos I HA A	0,05 % 0,10 % 0,05 %	13,6	16,1

AT 405 412 B

Tabelle 6

	Stabilisator	Menge	Schmelzfluß	
			gesponnene Faser bei 274 ° C	gesponnene Faser bei 302 ° C
5	Phos II	0,15 %	13,7	20,1
	Phos II AO A	0,10 % 0,05 %	13,0	16,5
10	HALS 2 Phos II	0,05 % 0,10 %	15,2	22,2
	HALS 2 Phos II AO A	0,05 % 0,10 % 0,05 %	12,2	15,5
15	HALS 2 Phos II HA A	0,05 % 0,05 % 0,05 %	12,4	15,5
20	HALS 2 Phos II HA A	0,05 % 0,10 % 0,05 %	12,7	15,6

25

Tabelle 7

	Stabilisator	Menge	Schmelzfluß	
			gesponnene Faser bei 274 ° C	gesponnene Faser bei 302 ° C
30	Phos I	0,15 %	14,6	26,9
	Phos I AO A	0,10 % 0,05 %	13,3	15,5
35	HALS 3 Phos I	0,05 % 0,10 %	14,8	31,4
	HALS 3 Phos I AO A	0,05 % 0,10 % 0,05 %	13,5	15,1
40	HALS 3 Phos I HA A	0,05 % 0,05 % 0,05 %	12,4	16,9
45	HALS 3 Phos I HA A	0,05 % 0,10 % 0,05 %	12,9	16,7

50

55

Tabelle 8

Stabilisator	Menge	Schmelzfluß	
		gesponnene Faser bei 274 ° C	gesponnene Faser bei 302 ° C
Phos II	0,15 %	13,7	20,1
Phos II AO A	0,10 % 0,05 %	13,0	16,5
HALS 3 Phos II	0,05 % 0,10 %	14,1	22,8
HALS 3 Phos II HA A	0,05 % 0,05 % 0,05 %	13,1	14,9
HALS 3 Phos II HA A	0,05 % 0,10 % 0,05 %	12,5	15,4

Die Daten in den Tabellen 5, 6, 7 und 8 zeigen deutlich, daß in einem üblichen Stabilisatorsystem eine Kombination von phenolischem Antioxidans und Phosphit eine gute Verfahrensstabilität liefert. Die Entfernung von phenolischem Antioxidans in Gegenwart oder Abwesenheit eines gehinderten Amins führt zu einem deutlichen Verlust an Verfahrensstabilisierung. Hydroxylamin anstelle des phenolischen Antioxidans liefert jedoch Verfahrensstabilisierung, die vollständig vergleichbar ist mit jener, die durch das phenolische Antioxidans-Phosphit-System bereitgestellt wird.

Wie in Beispiel 5 dargestellt, hat jedoch die Anwesenheit von phenolischem Antioxidans in Stabilisatorsystemen eine nachteilige Wirkung auf die Gasfadingbeständigkeit.

### 30 Beispiel 3: Lichtstabilisierung von Polypropylenfaser

Die Fasern werden auch UV-Licht und thermischer Alterung für längere Zeit bei Standardbedingungen ausgesetzt.

Aus stabilisierten Polypropylenfasern geknüpfte einseitig verschlossene Schlauchwirkwaren (socken) werden in einem Xenon-Bogen-Weather-O-meter von Atlas unter Verwendung der SAE J1885 Interior Automotive-Bedingungen bei 89 ° C, 0,55 kW/cm<sup>2</sup> bei 340 nm, ohne Sprühzyklus, belichtet. Ein Defekt in diesem Test wird durch Beobachten des physikalischen Defekt der Schlauchwirkware ermittelt, wenn er mit einem stumpfen Glasstab "gekratzt" wird. Je länger es in Anspruch nimmt, bis dieser zerstörende Defekt eintritt, desto wirksamer ist das Stabilisatorsystem. Die Tage bis zum Defekt sind in nachstehenden Tabellen 9, 10, 11 und 12 für jedes der Stabilisatorsysteme angegeben.

## AT 405 412 B

Tabelle 9

5

Stabilisator	Menge	Tage bis zum Defekt im Weather-O-meter
HALS 1 Phos I HA A	0,30 % 0,09 % 0,01 %	34
HALS 1 Phos I HA A	0,30 % 0,05 % 0,05 %	38
HALS 1 AO A Phos I HA A	0,30 % 0,05 % 0,05 % 0,05 %	38
HALS 1 AO A Phos I	0,30 % 0,05 % 0,10 %	28

10

15

20

Tabelle 10

25

Stabilisator	Menge	Tage bis zum Defekt im Weather-O-meter
HALS 2 Phos I HA A	0,30 % 0,09 % 0,01 %	23
HALS 2 Phos I HA A	0,30 % 0,05 % 0,05 %	30

30

35

Tabelle 11

40

Stabilisator	Menge	Tage bis zum Defekt im Weather-O-meter
HALS 3 Phos I HA A	0,30 % 0,09 % 0,01 %	38
HALS 3 Phos I HA A	0,30 % 0,05 % 0,05 %	37

45

50

55

## AT 405 412 B

Tabelle 12

Stabilisator	Menge	Tage bis zum Defekt im Weather-O-meter
HALS 2 Phos II HA A	0,05 % 0,05 % 0,05 %	9

### Beispiel 4: Langzeit-Wärmestabilität von Polypropylenfasern

Bei der Wärmealterung bei 120 °C über einen längeren Zeitraum werden andere geknüpfte Schlauchwerkwaren der stabilisierten Polypropylenfaser in einem Umluftofen, der mit einem Drehkarussell ausgestattet ist, Wärme ausgesetzt. Wiederum wird das Defektereignis wie vorstehend beschrieben bestimmt. Je größer der Zeitraum, bis ein zerstörender Defekt eintritt, desto effizienter ist das Stabilisierungssystem. Die Testdaten sind in den nachstehenden Tabellen 13, 14 und 15 angeführt.

Tabelle 13

Stabilisator	Menge	Tage bis zum Defekt bei 120 °C
HALS 1 Phos I HA A	0,30 % 0,09 % 0,01 %	65
HALS 1 Phos I HA A	0,30 % 0,05 % 0,05 %	61

Tabelle 14

Stabilisator	Menge	Tage bis zum Defekt bei 120 °C
HALS 2 Phos I HA A	0,30 % 0,09 % 0,01 %	40
HALS 2 Phos I HA A	0,30 % 0,05 % 0,05 %	72

**AT 405 412 B**

Tabelle 15

Stabilisator	Menge	Tage bis zum Defekt bei 120 °C
HALS 3 Phos I HA A	0,30 % 0,09 % 0,01 %	68
HALS 3 Phos I HA A	0,30 % 0,05 % 0,05 %	75

Beispiele 5 bis 6 Zeigen, daß hinsichtlich der Gasschwundbeständigkeit das vorliegende Stabilisierungsgemisch weit überlegen ist, gemessen durch Delta E-Werte, bei denen geringe Zahlen weniger Farbe ausweisen. Die dargestellten, zahlenmäßigen Unterschiede sind deutlich und die Proben können leicht visuell unterschieden werden.

Beispiel 5: Gasfadingbeständigkeit oder Farbstabilität von Polypropylenfaser

Weitere geknüpfte Schlauchwirkwaren der stabilisierten Polypropylenfaser werden Stickstoffoxiden in einer Exposure Chamber (Behandlungskammer) unter Verwendung des AATCC-Test-Method 23-1988, "Colorfastness to Burnt Gas Fumes" 3 bis 7 "Zyklen" unterzogen. Die Prüfstücke werden aus der Kammer entnommen und hinsichtlich Farbänderung bewertet (Delta E Farbskala) auf einem Applied Color Systems Model CS-5 Colorimeter (D65 Leuchtkörper [Normlicht], 2° Normalbetrachter). Niedrige Delta E-Werte weisen wenig Farbe und bessere Stabilisierung aus. Die Testdaten sind in nachstehenden Tabellen 16, 17, 18, 19, 20, 21 und 22 angeführt.

Tabelle 16

Stabilisator	Menge	Delta E Farbe nach Zyklus	
		3	7
HALS 1 Phos I HA A	0,30 % 0,09 % 0,01 %	2,4	2,8
HALS 1 Phos I HA A	0,30 % 0,05 % 0,05 %	2,3	2,9
HALS 1 AO A Phos I HA A	0,30 % 0,05 % 0,09 % 0,01 %	5,7	6,7
HALS 1 AO A Phos I HA A	0,30 % 0,05 % 0,05 % 0,05 %	4,3	6,1

AT 405 412 B

Tabelle 17

Stabilisator	Menge	Delta E Farbe nach Zyklus	
		3	7
HALS 1 Phos I HA A	0,05 % 0,09 % 0,01 %	1,9	1,5
HALS 1 Phos I HA A	0,05 % 0,05 % 0,05 %	1,8	1,9
HALS 1 AO A Phos I HA A	0,05 % 0,05 % 0,09 % 0,01 %	3,8	5,2
HALS 1 AO A Phos I HA A	0,05 % 0,05 % 0,05 % 0,05 %	3,2	5,0

Tabelle 18

Stabilisator	Menge	Delta E Farbe nach Zyklus	
		3	7
HALS 2 Phos I HA A	0,30 % 0,09 % 0,01 %	1,6	1,5
HALS 2 Phos I HA A	0,30 % 0,05 % 0,05 %	1,5	1,9
HALS 2 AO A Phos I HA A	0,30 % 0,05 % 0,09 % 0,01 %	3,9	5,3
HALS 2 AO A Phos I HA A	0,30 % 0,05 % 0,05 % 0,05 %	1,9	3,7

AT 405 412 B

Tabelle 19

Stabilisator	Menge	Delta E Farbe nach Zyklus	
		3	7
HALS 2 Phos I HA A	0,05 % 0,09 % 0,01 %	1,6	1,5
HALS 2 Phos I HA A	0,05 % 0,05 % 0,05 %	1,0	1,3
HALS 2 AO A Phos I HA A	0,05 % 0,05 % 0,09 % 0,01 %	3,8	4,9
HALS 2 AO A Phos I HA A	0,05 % 0,05 % 0,05 % 0,05 %	2,0	3,9

Tabelle 20

Stabilisator	Menge	Delta E Farbe nach Zyklus	
		3	7
HALS 3 Phos I HA A	0,30 % 0,09 % 0,01 %	2,4	2,3
HALS 3 Phos I HA A	0,30 % 0,05 % 0,05 %	1,7	1,9
HALS 3 AO A Phos I HA A	0,30 % 0,05 % 0,09 % 0,01 %	4,8	6,7
HALS 3 AO A Phos I HA A	0,30 % 0,05 % 0,05 % 0,05 %	3,1	5,3

AT 405 412 B

Tabelle 21

	Stabilisator	Menge	Delta E Farbe nach Zyklus	
			3	7
5	HALS 3 Phos I HA A	0,05 % 0,09 % 0,01 %	1,9	1,6
10	HALS 3 Phos I HA A	0,05 % 0,05 % 0,05 %	1,2	1,3
15	HALS 3 AO A Phos I HA A	0,05 % 0,05 % 0,09 % 0,01 %	4,0	5,3
20	HALS 3 AO A Phos I HA A	0,05 % 0,05 % 0,05 % 0,05 %	2,3	4,6

Tabelle 22

	Stabilisator	Menge	Delta E Farbe nach Zyklus	
			3	7
25	HALS 2 Phos II HA A	0,05 % 0,05 % 0,05 %	1,5	1,8
30	HALS 2 AO A Phos II HA A	0,05 % 0,05 % 0,05 % 0,05 %	1,9	3,1
35				

40 Beispiel 6: Gasfadingbeständigkeit oder Farbstabilität von Polypropylenfaser

Weitere geknüpfte Schlauchwirkwaren der stabilisierten Polypropylenfaser werden Stickstoffoxiden in einer Exposure Chamber (Behandlungskammer) unter Verwendung des AATCC-Test-Method 23-1988, "Colorfastness to Burnt Gas Fumes" 3 "Zyklen" unterzogen. Die Prüfstücke werden aus der Kammer  
 45 entfernt und hinsichtlich Farbänderung bewertet (Delta E Farbskala) auf einem Applied Color Systems Model CS-5 Colorimeter (D65 Leuchtkörper [Normlicht], 2° Normalbetrachter). Die Testdaten sind in nachstehenden Tabellen 23, 24 und 25 angeführt. Geringe Delta E-Werte weisen wenig Farbe und bessere Stabilisierung aus.

50

55

**AT 405 412 B**

Tabelle 23

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40

Stabilisator	Menge	Delta E Farbe nach Zyklus 3
HALS 1 Phos I AO A	0,15 % 0,08 % 0,04 %	6,9
HALS 1 Phos I HA A	0,15 % 0,08 % 0,04 %	2,4
HALS 4 Phos I AO A	0,30 % 0,10 % 0,05 %	2,7
HALS 4 Phos I HA A	0,30 % 0,05 % 0,05 %	1,2
HALS 5 Phos I AO A	0,30 % 0,10 % 0,05 %	3,2
HALS 5 Phos I HA A	0,30 % 0,05 % 0,05 %	1,0
HALS 6 Phos I AO A	0,30 % 0,10 % 0,05 %	2,1
HALS 6 Phos I HA A	0,30 % 0,05 % 0,05 %	1,0
HALS 7 Phos I AO A	0,30 % 0,10 % 0,05 %	2,2
HALS 7 Phos I HA A	0,30 % 0,05 % 0,05 %	1,0

Tabelle 24

45  
50  
55

Stabilisator	Menge	Delta E Farbe nach Zyklus 3
HALS 1 Phos III AO A	0,15 % 0,08 % 0,04 %	5,6
HALS 1 Phos III HA A	0,15 % 0,08 % 0,04 %	3,8

## AT 405 412 B

Tabelle 25

5

Stabilisator	Menge	Delta E Farbe nach Zyklus 3
HALS 1 Phos IV AO A	0,15 % 0,08 % 0,04 %	4,8
HALS 1 Phos IV HA A	0,15 % 0,08 % 0,04 %	2,3

10

15 Betrachtung der vorstehend genannten Daten zeigt, daß die vorliegenden Formulierungen, die andere ausgewählte gehinderte Amine, andere Phosphite und Hydroxylamine enthalten, ausgezeichnete Gasfadingbeständigkeit und Farbstabilität für Polypropylen liefern, weit besser als Stabilisatorsysteme, die ein phenolisches Antioxidans enthalten.

### Beispiel 7: Gasfadingbeständigkeit oder Farbstabilität von Polypropylenfaser

20

Gemäß dem Verfahren von Beispiel 6 wird die Gasfadingbeständigkeit oder Farbstabilität von Polypropylenfaser gemessen, wenn die Faser durch ein binäres System von Stabilisatoren geschützt ist, das ohne Anwesenheit eines Phosphits ein gehindertes Amin und ein Hydroxylamin umfaßt, verglichen mit Faser, die zusätzlich ein phenolisches Antioxidans enthält. Die Testdaten sind in nachstehenden Tabellen 26, 27 und 25 28 angeführt. Geringe Delta E-Werte weisen wenig Farbe und bessere Stabilisierung aus.

Tabelle 26

30

Stabilisator	Menge	Delta E Farbe nach Zyklus 3
HALS 1 Phos I AO A	0,05 % 0,10 % 0,05 %	4,7
HALS 1 HA A	0,05 % 0,10 %	1,0
HALS 1 HA A	0,05 % 0,05 %	1,2

35

40

Tabelle 27

45

Stabilisator	Menge	Delta E Farbe nach Zyklus 3
HALS 2 Phos I AO A	0,05 % 0,10 % 0,05 %	4,1
HALS 2 HA A	0,05 % 0,10 %	0,9
HALS 2 HA A	0,05 % 0,05 %	0,9

50

55

## AT 405 412 B

Tabelle 28

Stabilisator	Menge	Delta E Farbe nach Zyklus 3
HALS 3 Phos I AO A	0,05 % 0,10 % 0,05 %	4,4
HALS 3 HA A	0,05 % 0,10 %	1,0
HALS 3 HA A	0,05 % 0,05 %	0,9

Betrachtung der vorstehenden Daten zeigt, daß die vorliegenden binären Formulierungen, die ausgewählte gehinderte Amine und Hydroxylamine enthalten, ausgezeichnete Gasfadingbeständigkeit und Farbstabilität für Polypropylen bereitstellen, weit besser als Stabilisatorsysteme, die ein phenolisches Antioxidans enthalten.

### Beispiel 8: Verfahrensstabilisierung von Polypropylenfaser

Schmelzflußunterschiede, die von unzureichender Verarbeitungsstabilisierung herrühren, werden sehr deutlich, wenn Polypropylen unter scharfen Verarbeitungsbedingungen versponnen wird. Dies wird besonders deutlich, wenn Polypropylen bei 302 °C versponnen wird. Je niedriger die Schmelzflußwerte, desto wirksamer ist der Verfahrensstabilisierungswirkungsgrad des Stabilisatorsystems (siehe auch Beispiel 1). Die Schmelzflußwerte von Polypropylen, gesponnen bei dieser Temperatur, sind in den nachstehenden Tabellen 29, 30 und 31 gezeigt.

Tabelle 29

Stabilisator	Menge	Schmelzfluß, bei 302 °C gesponnene Faser
HALS 1	0,05 %	65
HALS 1 Phos I	0,05 % 0,10 %	34
HALS 1 Phos I AO A	0,05 % 0,10 % 0,05 %	16
HALS 1 Phos I HA A	0,05 % 0,05 % 0,05 %	18
HALS 1 HA A	0,05 % 0,05 %	18

## AT 405 412 B

Tabelle 30

	Stabilisator	Menge	Schmelzfluß, bei 302 ° C gespinnene Faser
5	HALS 2	0,05 %	56
	HALS 2 Phos I	0,05 % 0,10 %	24
10	HALS 2 Phos I AO A	0,05 % 0,10 % 0,05 %	15
15	HALS 2 Phos I HA A	0,05 % 0,05 % 0,05 %	19
	HALS 2 HA A	0,05 % 0,05 %	18

20

Tabelle 31

	Stabilisator	Menge	Schmelzfluß, bei 302 ° C gespinnene Faser
25	HALS 3	0,05 %	28
	HALS 3 Phos I	0,05 % 0,10 %	31
30	HALS 3 Phos I AO A	0,05 % 0,10 % 0,05 %	16
35	HALS 3 Phos I HA A	0,05 % 0,05 % 0,05 %	17
	HALS 3 HA A	0,05 % 0,05 %	17

40

Die Daten in den Tabellen 29, 30 und 31 zeigen deutlich, daß in einem üblichen Stabilisatorsystem eine Kombination aus phenolischem Antioxidans, gehindertem Amin und Phosphit gute Verarbeitungsstabilität liefert. Die Entfernung des phenolischen Antioxidans führt zu einem deutlichen Verlust an Verfahrrensstabilisierung. Der Ersatz eines Hydroxylamins anstelle des phenolischen Antioxidans ergibt jedoch Verfahrrensstabilisierung, die vollständig vergleichbar ist mit jener, die von dem System phenolisches Antioxidans - Phosphit in Gegenwart oder Abwesenheit der Phosphitkomponente bereitgestellt wird. Somit liefert das binäre Stabilisatorsystem aus gehindertem Amin plus Hydroxylamin ausgezeichnete thermische Verfahrrensstabilisierung für Polypropylenfaser.

### 50 Patentansprüche

1. Stabilisierte Polypropylenfaser, ohne oder im wesentlichen ohne ein phenolisches Antioxidans, die erhöhte Lichtstabilität, erhöhte Langzeit-Wärmestabilität und erhöhte Gasfadingbeständigkeit aufweist, wobei die Faser stabilisiert ist durch ein Gemisch von
  - a) einem gehindertem Amin, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus dem Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylen-bis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-tert-octylamino-s-triazin;

55

- dem Polykondensationsprodukt von 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure;  
 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;
- 5 dem Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylen-bis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-morpholino-s-triazin;  
 Poly[methyl-3-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yloxy)propyl]siloxan;  
 Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)cyclohexlendioxydimethylmalonat;  
 1,3,5-Tris{N-cyclohexyl-N-[2-(2,2,6,6-tetramethylpiperazin-3-on-4-yl)ethyl]amino-s-triazin};
- 10 dem Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylen-bis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-cyclohexylamino-s-triazin; und Poly{N-[4,6-bis(butyl-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)amino)-s-triazin-2-yl]-1,4,7-triazanonan}- $\omega$ -N''-[4,6-bis(butyl-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)amino)-s-triazin-2-yl]amin;
- b) einem Phosphit oder Phosphonit, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus
- 15 Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit;  
 3,9-Di(2,4-di-tert-butylphenyl)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphospha[5.5]undecan;  
 2,2',2''-Nitrilo-tris[ethyl(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit];  
 Ethyl-bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)phosphit; und Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-bis-(diphenyl)phosphonit;und
- 20 c) einem Hydroxylamin, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus  
 N,N-Dioctadecylhydroxylamin;  
 N,N-Dialkylhydroxylamin der Formel  $T_1T_2NOH$ , wobei  $T_1$  und  $T_2$  das in hydriertem Talgamin vorliegende Gemisch aus Alkylresten darstellen und  
 dem N,N-Dialkylhydroxylaminprodukt, hergestellt durch die direkte Oxidation von N,N-Di-
- 25 (hydriertem Talg)amin durch das Verfahren von US-A-5 013 510 oder US-A-4 898 901;  
 wobei das Gewichtsverhältnis der Komponenten (a):(b):(c) 1:1:1 bis 100:2:1 ist.
2. Stabilisierte Faser nach Anspruch 1, wobei die Komponente (a) ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus
- 30 dem Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylen-bis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-tert-octylamino-s-triazin;  
 dem Polykondensationsprodukt von 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure;  
 N,N',N'',N'''-Tetrakis[4,6-bis(butyl-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)amino)-s-triazin-2-yl]-1,10-
- 35 diamino-4,7-diazadecan;  
 dem Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylen-bis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-morpholino-s-triazin;  
 Poly[methyl-3-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yloxy)propyl]siloxan;  
 Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)cyclohexylendioxydimethylmalonat und
- 40 1,3,5-Tris{N-cyclohexyl-N-[2-(2,2,6,6-tetramethylpiperazin-3-on-4-yl)ethyl]amino-s-triazin}.
3. Stabilisierte Faser nach Anspruch 1, wobei die Komponente (b) ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus
- 45 Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit;  
 3,9-Di(2,4-di-tert-butylphenyl)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphospha[5.5]undecan;  
 2,2',2''-Nitrilo-tris[ethyl-(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit] und  
 Ethyl-bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)phosphit.
4. Stabilisierte Faser nach Anspruch 1, wobei Komponente (c) das N,N-Dialkylhydroxylaminprodukt, hergestellt durch die direkte Oxidation von N,N-Di(hydriertem Talg)amin durch das verfahren von US-A-5 013 510 oder US-A-4 898 901 ist.
- 50 5. Stabilisierte Faser nach Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis der Komponenten (a):(b):(c) 10:1:1 bis 10:2:1 ist.
- 55 6. Stabilisierte Faser nach Anspruch 1, wobei die Menge des Stabilisatorgemisches 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Faser, ist.

7. Verfahren zur Erhöhung der Gasfadingbeständigkeit und Verminderung der Farbbildung bei stabilisierter Polypropylenfaser, ohne Verlust einer anderen Stabilisierungseigenschaft durch Einmischen eines Stabilisatorgemisches nach Anspruch 1.
- 5 8. Verfahren zur Erhöhung der Beständigkeit von Polypropylenfaser gegen Abbau aufgrund Belichtung mit UV-Strahlung gegenüber jener Beständigkeit, die durch ausschließliche Verwendung üblicher Stabilisatoren erreicht werden kann, durch Einmischen eines Stabilisatorgemisches nach Anspruch 1.
9. Verfahren zur Erhöhung der thermischen Stabilität von Polypropylenfaser gegenüber jener, die durch ausschließliche Verwendung üblicher Stabilisatoren erreicht werden kann, durch Einmischen eines Stabilisatorgemisches nach Anspruch 1.
- 10 10. Stabilisierte Polypropylenfaser, ohne oder im wesentlichen ohne ein phenolisches Antioxidans, die eine erhöhte Lichtstabilität, eine erhöhte Langzeit-Wärmestabilität und eine erhöhte Gasfadingbeständigkeit aufweist, wobei die Faser stabilisiert ist durch ein Gemisch von
- 15 I) einem gehinderten Amin, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus dem Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylen-bis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-tert-octylamino-s-triazin; dem Polykondensationsprodukt von 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure;
- 20 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; dem Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylen-bis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-morpholino-s-triazin;
- 25 Poly[methyl-3-(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yloxy)propyl]siloxan; Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)cyclohexyldioxydimethylmalonat; 1,3,5-Tris[N-cyclohexyl-N-[2-(2,2,6,6-tetramethylpiperazin-3-on-4-yl)ethyl]amino-s-triazin und dem Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylen-bis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-cyclohexylamino-s-triazin und
- 30 II) dem N,N-Dialkylhydroxylaminprodukt, hergestellt durch die direkte Oxidation von N,N-Di(hydriertem Talg)amin durch das Verfahren von US-A-5 013 510 oder US-A-4 898 901; wobei das Gewichtsverhältnis der Komponenten (I):(II) 100:1 bis 1:2 ist.
11. Stabilisierte Faser nach Anspruch 10, wobei die Komponente (I) ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus
- 35 dem Polykondensationsprodukt von 4,4'-Hexamethylen-bis(amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin) und 2,4-Dichlor-6-tert-octylamino-s-triazin; dem Polykondensationsprodukt von 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure und
- 40 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.
12. Stabilisierte Faser nach Anspruch 10, wobei das Gewichtsverhältnis der Komponenten (I):(II) 10:1 bis 1:1 ist.
- 45 13. Stabilisierte Faser nach Anspruch 10, wobei die Menge des Stabilisatorgemisches 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Faser, ist.
14. Verfahren zur Erhöhung der Gasfadingbeständigkeit und zur Verminderung der Farbbildung in stabilisierter Polypropylenfaser, ohne Verlust einer anderen Stabilisierungseigenschaft, durch Einmischen eines Stabilisatorgemisches nach Anspruch 10.
- 50 15. Verfahren zur Erhöhung der Beständigkeit von Polypropylenfaser gegen Abbau aufgrund Belichtung durch UV-Strahlung gegenüber jener Beständigkeit, die durch ausschließliche Verwendung üblicher Stabilisatoren erreicht werden kann, durch Einmischen eines Stabilisatorgemisches nach Anspruch 10.
- 55