



19



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

11 CH 686 786 A5

51 Int. Cl.<sup>6</sup>: C 08 L 085/02  
C 08 K 005/49

## Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

## 12 PATENTSCHRIFT A5

21 Gesuchsnummer: 00833/94

22 Anmeldungsdatum: 21.03.1994

30 Priorität: 25.03.1993 GB A9306186.9

24 Patent erteilt: 28.06.1996

45 Patentschrift veröffentlicht: 28.06.1996

73 Inhaber:  
Sandoz AG, Lichtstrasse 35, 4002 Basel (CH)

72 Erfinder:  
Staniek, Peter, Dr., Kandern (DE)

## 54 Phosphorverbindungen.

- 57 Beschrieben wird eine polyolefinische Zusammensetzung, enthaltend  
a) eine Verbindung der Formel I bis IV



worin

R<sub>1</sub> und A die in Patentanspruch 1 aufgeführte Bedeutung besitzen,

b) ein Polyolefin das in Gegenwart eines Ziegler oder eines metall-organischen Katalysators hergestellt wurde, der nicht entfernt wurde, zur Herstellung von Granulaten und Kunststoffprodukten jeder Art, die gegen den durch

Hitze, mechanischen Stress oder Licht hervorgerufenen Abbau stabilisiert sind.

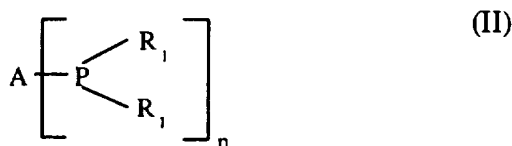
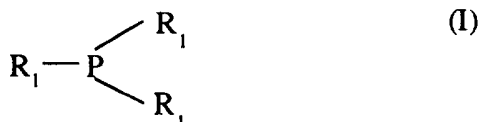


## Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung bestimmter, Phosphor enthaltender Verbindungen, die bei niedriger Konzentration als Stabilisatoren für Polyolefine, gegen durch Hitze, mechanischen Stress oder Licht hervorgerufenen Abbau wirken können. Sie sind besonders geeignet für Polyolefine, die mit Hilfe eines Katalysators der II. und höheren Generationen (beispielsweise Katalysatoren der II. bis V. Generation) hergestellt wurden.

Gemäss der Erfindung wird eine Polyolefine enthaltende Zusammensetzung zur Verfügung gestellt, die

a) eine Verbindung der Formel I bis III



enthält worin

jedes  $\text{R}_1$  unabhängig ausgewählt ist aus einem geradekettigen oder verzweigten  $\text{C}_{1-30}$  Alkyl,  $\text{C}_{5-12}$  Cycloalkyl,  $\text{C}_{2-24}$  Alkenyl,  $\text{C}_{6-30}$  Aryl (welches durch 1 bis 5 Gruppen, die ausgewählt sind aus  $\text{C}_{1-12}$  Alkyl,  $\text{C}_{1-8}$  Alkoxy,  $\text{C}_{5-6}$  Cycloalkyl, Phenyl oder Phenoxy,  $-\text{OR}_4$ ,  $-\text{NR}_4\text{R}_5$ ,  $-\text{COR}_4$  und  $-\text{COOR}_4$ , substituiert sein kann),  $\text{C}_{7-30}$  Alkaryl,  $\text{C}_{7-30}$  Aralkyl und  $\text{C}_{4-24}$  Heteroaryl, worin jeder der Substituenten  $\text{R}_1$  (die eine andere Bedeutung als Aryl besitzen) durch 1 bis 3 Gruppen, die ausgewählt sind aus  $\text{C}_{1-12}$  Alkyl,  $-\text{OR}_4$ ,  $-\text{NR}_4\text{R}_5$ ,  $-\text{COR}_4$  und  $-\text{COOR}_4$ , substituiert sein kann;

$\text{R}_4$  und  $\text{R}_5$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Wasserstoff,  $\text{C}_{1-30}$  Alkyl (geradekettig oder verzweigt),  $\text{C}_{5-12}$  Cycloalkyl,  $\text{C}_{6-24}$  Aryl,  $\text{C}_{7-30}$  Alkaryl oder  $\text{C}_{7-30}$  Aralkyl;

A eine direkte Bindung, eine Gruppe  $-(\text{P}-\text{R}_1)_p$  – oder einen n-wertigen aliphatischen oder aromatischen Rest, vorzugsweise  $-\text{CH}_2-$ ,  $\text{C}_{5-30}$  Alkylen (geradekettig oder verzweigt),  $\text{C}_{5-12}$  Cycloalkylen,  $\text{C}_{7-30}$  Alkarylen,  $\text{C}_{7-30}$  Aralkylen,  $\text{C}_{6-24}$  Arylen, ein N-, O-, S-, oder P- enthaltendes  $\text{C}_{6-24}$  Heteroarylen,  $\text{C}_{1-30}$  Alkyliden oder  $\text{C}_{1-30}$  Alkylen unterbrochen durch N, O oder S bedeutet;

m für 3 bis 12; vorzugsweise für 4–6 steht

n 2 bis 5 ist; und

p für 1 bis 12; vorzugsweise für 1–5 steht;

die Verbindungen der Formeln I bis III werden nachfolgend Komponente (a) genannt; und

b) ein Polyolefin, das in Gegenwart eines Ziegler- oder eines metallorganischen Katalysators hergestellt wurde, der nicht entfernt wurde (nachfolgend als Komponente (b) bezeichnet).

Bevorzugte Verbindungen der Formel I besitzen die Formel Ia



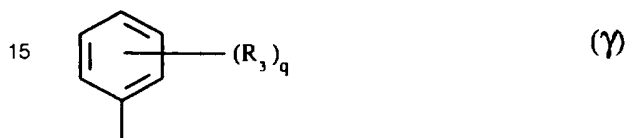
worin

jedes  $\text{R}_1'$  unabhängig ausgewählt ist aus  $\text{C}_{8-18}$  Alkyl,  $\text{C}_{6-18}$  Aryl,  $\text{C}_{4-12}$  Heteroaryl,  $\text{C}_{2-18}$  Alkoxy  $\text{C}_{2-18}$  alkyl,  $\text{C}_{7-30}$  Alkaryl,  $\text{C}_{7-30}$  Aralkyl,  $\text{C}_{2-19}$  Methoxyalkanoyl.

Bevorzugte Verbindungen der Formel II besitzen die Formel IIa

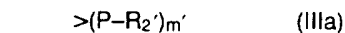


10 worin  
jedes  $R_1'$  unabhängig ausgewählt ist aus  $C_{8-18}$  Alkyl,  $C_{6-18}$  Aryl,  $C_{4-2}$  Heteroaryl,  $C_{2-18}$  Alkoxy  $C_{2-18}$  alkyl,  $C_{7-30}$  Alkaryl,  $C_{7-30}$  Aralkyl,  $C_{2-9}$  Methoxyalkanoyl oder einer Gruppe der Formel  $\gamma$



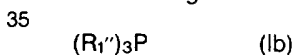
20 worin  
jedes  $R_3$  unabhängig ausgewählt ist aus  $C_{1-18}$  Alkyl,  $C_{1-8}$  Alkoxy,  $C_{5-6}$  Cycloalkyl, Phenyl oder Phenoxy; und  
q 1 bis 5; vorzugsweise von 1 bis 3 ist; und  
A' ausgewählt ist aus  $C_{1-12}$  Alkylen,  $C_{1-12}$  Alkyliden,  $C_{6-18}$  Arylen,  $C_{2-18}$  Alkoxyalkylen,  $C_{12-18}$  Cycloalkylen, Phenoxyphenylen,  $C_{3-18}$  Alkylamino  $C_{1-12}$  alkylen; und  
25  $n'$  2 bis 4 ist.

Bevorzugte Verbindungen der Formel III besitzen die Formel IIIa

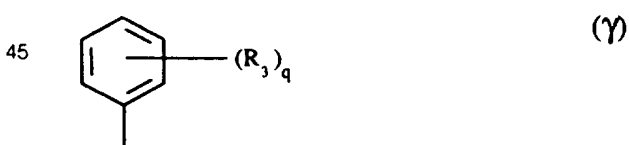


worin  
jedes  $R_2'$  unabhängig ausgewählt ist aus  $C_{1-12}$  Alkyl, Cyclohexyl, Methyl und  $C_{6-12}$  Aryl und  
 $m'$  für 4 oder 5 steht.

Bevorzugtere Verbindungen der Formel I besitzen die Formel Ib



worin  
jedes  $R_1''$  unabhängig ausgewählt ist aus  $C_{10-18}$  Alkyl,  $C_{6-12}$  Aryl,  $C_{4-10}$  Heteroaryl,  $C_{3-18}$  Alkoxyalkyl,  $C_{7-24}$  Alkaryl,  $C_{7-24}$  Aralkyl,  $C_{2-12}$  Methoxyalkanoyl, oder einer Gruppe der Formel  $\gamma$

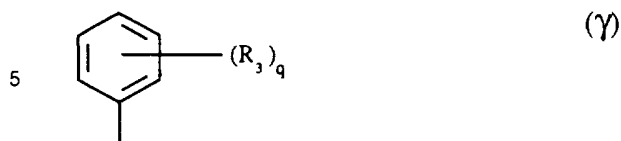


50 worin  
jedes  $R_3$  unabhängig ausgewählt ist aus  $C_{1-18}$  Alkyl,  $C_{1-8}$  Alkoxy,  $C_{5-6}$  Cycloalkyl, Phenyl oder Phenoxy; und  
q für 1 bis 5; vorzugsweise für 1 bis 3 steht;

Noch bevorzugtere Verbindungen der Formel II besitzen die Formel IIb

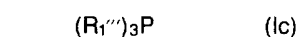


worin  
jedes  $R_1'''$  unabhängig ausgewählt ist aus  $C_{10-18}$  Alkyl,  $C_{4-9}$  Heteroaryl,  $C_{7-24}$  Alkaryl,  $C_{4-18}$  Alkoxyalkyl oder der Formel  $\gamma$

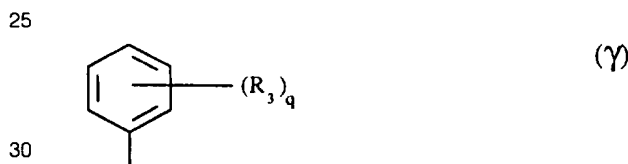


10 worin  
jedes  $R_3$  unabhängig ausgewählt ist aus  $C_{1-8}$  Alkyl,  $C_{1-8}$  Alkoxy,  $C_{5-6}$  Cycloalkyl, Phenyl oder Phen-  
oxy; und  
q 1 bis 5; vorzugsweise von 1 bis 3 ist;  
15  $A''$  ausgewählt ist aus  $C_{2-12}$  Alkylen,  $C_{2-12}$  Alkyliden,  $C_{6-12}$  Arylen,  $C_{2-12}$  Alkoxy  $C_{2-12}$  alkylen,  $C_{6-12}$   
Arylen,  $C_{2-12}$  Alkoxy  $C_{2-12}$  alkylen, Phenoxyphenylen,  $C_{3-10}$  Heteroarylen,  $C_{6-8}$  Cycloalkylen,  $C_{3-12}$  Al-  
kylaminoalkylen; und  
n'' 2 bis 4 ist.

Am meisten bevorzugt der Formel I sind diejenigen der Formel Ic



worin  
jedes  $R_1'''$  unabhängig ausgewählt ist aus  $C_{10-18}$  Alkyl,  $C_{4-9}$  Heteroaryl,  $C_{7-24}$  Alkaryl,  $C_{4-18}$  Alkoxyalkyl  
oder der Formel γ



worin  
jedes  $R_3$  unabhängig ausgewählt ist aus  $C_{1-8}$  Alkyl,  $C_{1-8}$  Alkoxy,  $C_{5-6}$  Cycloalkyl, Phenyl oder Phen-  
oxy; und  
q für 1 bis 5; vorzugsweise für 1 bis 3 steht;

35 Die am allermeisten bevorzugten Verbindungen der Formel II sind diejenigen der Formel IIc



worin  $R_1'''$  oben definiert ist;  
45  $A'''$  ausgewählt ist aus  $C_{5-12}$  Alkylen,  $C_{6-12}$  Arylen,  $C_{4-12}$  Alkoxyalkylen, Phenoxyphenylen,  $C_{3-9}$  Hete-  
roarylen, Cyclohexylen, Cyclooctylen,  $C_{3-8}$  Alkyl-aminoalkylen; und  
n''' 1 bis 3 ist.

50 Die Verbindungen der Formeln I bis III können aus bekannten Verbindungen mit Hilfe bekannter Ver-  
fahren hergestellt werden. Ein Überblick über solche Herstellungsverfahren wird beispielsweise in G. M.  
Kosolapoff, Organic Phosphorous Compounds, Band 1-7, Wiley, New York, 1972 oder Houben/Weyl,  
Methoden der Organischen Chemie, Band 12, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963 und  
übereinstimmenden Zusatzbänden gegeben. Deren Inhalte sind hier unter Bezug darauf mitumfasst.

55 Charakteristischerweise werden solche Verbindungen aus Organohalogen-Verbindungen, wie Alkyl -  
oder Arylchloriden oder Alkyl- oder Arylbromiden, und  $PCl_3$  mit Hilfe einer Grignard oder modifizierten  
Wurtz-Reaktion, mit Hilfe einer Friedl-Crafts-Reaktion, durch Zugabe von P-H enthaltender Verbindung  
zu Mehrfachbindungen, mit Hilfe der Arbuzov-Reaktion von Diorganophosphiniten mit Organohalogeni-  
den und nachfolgende Reduktionen, oder durch Derivatisierung von bereits gebildeten Phosphinen her-  
gestellt.

60

65

Verbindungen der Formel I bis III, die von speziellem Interesse sind, sind ausgewählt aus:

- Tris-octyl-phosphin  
Tris-decyl-phosphin  
5 Tris-dodecyl-phosphin  
Tris-tetradecyl-phosphin  
Tris-hexadecyl-phosphin  
Tris-octadecyl-phosphin
- 10 Tris-benzyl-phosphin  
Phenyl-dibenzyl-phosphin  
Diphenyl-benzyl-phosphin
- Tris(1-phenylethyl)phosphin  
15 Phenyl-di(1-phenylethyl)phosphin  
Diphenyl-(1-phenylethyl)phosphin  
Tris(2-phenylethyl)phosphin  
Phenyl-di(2-phenylethyl)phosphin  
Diphenyl(2-phenylethyl)phosphin
- 20 Tris(2-phenyl-2-methyl)phosphin  
Phenyl-di(2-phenyl-2-methyl)phosphin  
Diphenyl(2-phenyl-2-methyl)phosphin
- 25 Tris(2-methyl-phenyl)phosphin  
Tris(4-methyl-phenyl)phosphin  
Tris(2-ethyl-phenyl)phosphin  
Tris(4-methyl-phenyl)phosphin  
Tris(2-tert-butyl-phenyl)phosphin  
30 Tris(4-tert-butyl-phenyl)phosphin  
Tris(2-butyl-phenyl)phosphin  
Tris(4-butyl-phenyl)phosphin  
Tris(2-octyl-phenyl)phosphin  
Tris(4-octyl-phenyl)phosphin
- 35 Tris(2,4-dimethyl-phenyl)phosphin  
Tris(2,6-dimethyl-phenyl)phosphin  
Tris(2,4-diethyl-phenyl)phosphin  
Tris(2,6-diethyl-phenyl)phosphin  
Tris(2,4,6-trimethyl-phenyl)phosphin  
40 Tris(2,4,6-triethyl-phenyl)phosphin  
Tris(2,4-di-tert-butyl-phenyl)phosphin  
Tris(2,6-di-tert-butyl-phenyl)phosphin  
Tris(2,4-dibutyl-phenyl)phosphin  
Tris(2,6-dibutyl-phenyl)phosphin
- 45 Tris(2,4,6-tri-tert-butyl-phenyl)phosphin  
Tris(2,4,6-tributyl-phenyl)phosphin  
Tris(2,4-dioctyl-phenyl)phosphin  
Tris(2,6-dioctyl-phenyl)phosphin  
Tris(2,4,6-trioctyl-phenyl)phosphin
- 50 Diphenyl-octyl-phosphin  
Diphenyl-decyl-phosphin  
Diphenyl-dodecyl-phosphin  
Diphenyl-tetradecyl-phosphin  
55 Diphenyl-hexadecyl-phosphin  
Diphenyl-octadecyl-phosphin
- Phenyl-di-octyl-phosphin  
Phenyl-di-decyl-phosphin  
60 Phenyl-di-dodecyl-phosphin  
Phenyl-di-tetradecyl-phosphin  
Phenyl-di-hexadecyl-phosphin  
Phenyl-di-octadecyl-phosphin
- 65

- Tris(2-methoxy-phenyl)phosphin  
 Tris(4-methoxy-phenyl)phosphin  
 Tris(2-butoxy-phenyl)phosphin  
 Tris(4-butoxy-phenyl)phosphin  
 5 Tris(2-octoxy-phenyl)phosphin  
 Tris(4-octoxy-phenyl)phosphin  
 Tris(2-phenoxy-phenyl)phosphin  
 Tris(4-phenoxy-phenyl)phosphin  
 Tris(2,4-dimethoxy-phenyl)phosphin  
 10 Tris(2,6-dimethoxy-phenyl)phosphin  
 Tris(2,4,6-trimethoxy-phenyl)phosphin  
 Tris(2,4-dibutoxy-phenyl)phosphin  
 Tris(2,6-dibutoxy-phenyl)phosphin  
 15 Tris(2,4,6-tributoxy-phenyl)phosphin  
 Tris(2,4-dioctoxy-phenyl)phosphin  
 Tris(2,6-dioctoxy-phenyl)phosphin  
 Tris(2,4,6-trioctoxy-phenyl)phosphin  
 Tris(2,4-diphenoxy-phenyl)phosphin  
 20 Tris(2,6-diphenoxy-phenyl)phosphin  
 Tris(2,4,6-triphenoxy-phenyl)phosphin  
 Tris-1-naphthylphosphin  
 Tris-2-naphthylphosphin  
 25 Tris-2-biphenylphosphin  
 Tris-3-biphenylphosphin  
 Tris-4-biphenylphosphin  
 Tetraphenyl-ethylen-diphosphin  
 30 Tetraphenyl-propylen-diphosphin  
 Tetraphenyl-butylen-diphosphin  
 Tetraphenyl-hexylen-diphosphin  
 Tetraphenyl-octylen-diphosphin  
 Tetraphenyl-c-hexylen-diphosphin  
 35 Tetraphenyl-c-octylen-diphosphin  
 Tetraphenyl-phenylen-diphosphin  
 Tetraphenyl-biphenylen-diphosphin  
 Tetraphenyl-phenoxyphenylen-diphosphin  
 Hexaphenyl-triphenylenamino-triphosphin  
 40 2,4,6-Tris-diphenylphosphino-s-triazin  
 Tris-2-pyridinylphosphin  
 Tris-2-quinolinylphosphin  
 Hexaphenyl-3-tripropylenamino-triphosphin  
 45 Hexaphenyl-2-tripropylenamino-triphosphin und  
 Tris(methylenoxy-octadecenoyl)phosphin

Die Verbindungen der Formel III sind cyclische Verbindungen, worin die P Atome mit den anhängen-  
 den R<sub>1</sub> Gruppen einen Ring bilden.

- 50 Vorzugsweise ist die Komponente a) in einem Anteil von 0.005–5%, insbesondere von 0.02–1%, bezogen auf das Gewicht des Polymeren in der Zusammensetzung anwesend.

Die Bezeichnung metallorganische Verbindungen wird verwendet, um neue Katalysatoren der Generation V und höher zu beschreiben, die zur Herstellung von Polyolefinen (hauptsächlich Polyethylenen und Polypropylenen) verwendet werden, wie sie beispielsweise in «Modern Plastics» 10/91 auf den Seiten 46–49 und in «Makromolekulare Chemie», 192, 1059 (1991) beschrieben werden. Die unterstützten Katalysatoren aus der Reihe der Ziegler-Katalysatoren (wie solche, die von einer Halogen-enthaltenden Magnesiumverbindung unterstützt werden) sind gut bekannt und werden in der nachfolgenden Tabelle I beschrieben.

- Weitere Zusätze, die einer polymeren Zusammensetzung gemäss der Erfindung hinzugefügt werden können, umfassen Antioxidantien, wie sterisch gehinderte Phenole, sekundäre aromatische Amine oder Thioether, (wie beschrieben in «Kunststoff-Additive»-Gächter/Müller, 3. Aufl., 1990, Seiten 42–50, dessen Inhalt unter Bezugnahme darauf hier mitumfasst ist); Säurefänger wie Natrium-, Magnesium- und Calciumstearate und -lactate, Hydrotalcite oder alkoxylierte Amine; UV-Stabilisatoren, als auch andere sterisch gehinderte Amine (beispielsweise N-unsubstituierte, N-alkyl oder N-acyl substituierte 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Verbindungen) [ebenfalls bekannt als gehinderte Amino-Lichtstabilisatoren – HALS]
- 65

und UV-Absorber (beispielsweise 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-Hydroxybenzophenone, 1,3-bis-(2'-Hydroxy-benzoyl)benzsalicylate, -cinnamate und Oxalsäurediamide), UV-Quencher, wie Benzoate und substituierte Benzoate, antistatische Mittel, feuerbeständigmachende Mittel, Gleitmittel, Weichmacher, Nukleierungsmittel, Metalldesaktivatoren, Biocide, Schlagzähmodifikatoren, Füllstoffe, Pigmente und pilztötende Mittel.

Die Komponente a) kann dem polymeren Material vor, während oder im Anschluss an die Polymerisationsstufe zugesetzt werden und die Zugabe kann in fester oder geschmolzener Form, in Form einer Lösung, vorzugsweise in Form eines flüssigen Konzentrates enthaltend 10 bis 80 Gew.-% der Zusammensetzung und 90 bis 20 Gew.-% des Lösungsmittels oder als feste Farbkonzentrat-Zusammensetzung enthaltend 10 bis 80 Gew.-% (insbesondere 40 bis 70 Gew.-%) der Zusammensetzung und 90 bis 20 Gew.-% (insbesondere 60 bis 30 Gew.-%) eines festen polymeren Materials, das mit dem Material identisch oder verträglich ist, das stabilisiert werden soll.

Die Komponente a) kann mit Hilfe bekannter Verfahren in das polymere Material, das stabilisiert werden soll, eingefügt werden. Von besonderer Wichtigkeit ist das trockene Vermischen der Komponente a) mit dem Polymeren oder der Überzug von geformten polymeren Teilchen, beispielsweise polymeren Kügelchen, oder in Form einer Flüssigkeit, einer Lösung oder einer Suspension/Dispersion. Von besonderer Wichtigkeit ist das Vermischen der Verbindungen mit thermoplastischen Polymeren in der Schmelze, beispielsweise in einem Schmelzmischer oder während der Bildung von geformten Teilchen, inbegriffen Filmen, Röhren, nicht textilen Fasern und Schäumen durch Extrudieren, Spritzgießen, Blasen, Spinnen und Drahtüberziehen. Die Komponente a) ist besonders verwendbar zum Stabilisieren von Gegenständen aus Polypropylen und Polyethylen jeder Art als auch aus Polycarbonat, Polystyrol und Polyurethan.

Die Komponente a) ist insbesondere geeignet zur Verwendung in Polyolefinen insbesondere  $\alpha$ -Polyolefinen, die hergestellt wurden unter Verwendung von Katalysatoren, die als Generation II bis Generation V Katalysatoren bekannt sind und die keiner Katalysator Entfernungsstufe unterworfen wurden. Unter der Bezeichnung «Katalysator Entfernungsstufe» wird hier eine Verfahrensstufe verstanden, die zum Zwecke der positiven Entfernung von Katalysatorrückständen durchgeführt wird, die sich in den polymerisierten Polyolefinen befinden oder die Behandlung der Polyolefine mit der Verbindung, die mit dem Katalysatorrückstand reagieren kann und den Rückstand inaktiviert oder solubilisiert, wie Alkohole oder Wasser, worauf der inaktivierte oder solubilisierter Katalysatorrückstand mit physikalischen Mitteln, wie Filtrieren, Waschen und Zentrifugieren entfernt wird. Dementsprechend fällt bei der Suspensionspolymerisation, die Stufe der Abtrennung des gebildeten Polymeren aus dem Dispersionsmedium, wie einem Lösungsmittel oder verflüssigten Monomeren, nicht unter die obige Definition der Katalysator Entfernungsstufe, wenn auch der Katalysator, der sich im Dispersionsmedium gelöst befindet, mit Hilfe der Trennungsstufe entfernt werden kann. Die Stufe der Zugabe einer kleinen Menge von Katalysatorgiften, wie Ether, Alkohole, Ketone, Ester und Wasser zu dem erhaltenen Polymeren, um den Katalysator, der nach Abschluss der Polymerisation übrig bleibt, zu inaktivieren, oder die Stufe der Behandlung der erhaltenen Polymerensuspension mit Gas wie Dampf oder Stickstoff, um das Dispersionsmedium zu entfernen, fällt ebenfalls nicht unter die oben erwähnte Definition der «Katalysator Entfernungsstufe».

Mit Generation I Katalysatoren sind Titanhalogenid Katalysatoren und eine organische Aluminiumverbindung oder ein organisches Aluminiumhalogenid gemeint.

Mit Generation II Katalysatoren sind Generation I Katalysatoren gemeint, die von einer organischen Magnesiumverbindung unterstützt werden oder auf einer organischen Chromverbindung beruhen, die von  $\text{SiO}_2$  unterstützt wird.

Mit Generation III Katalysatoren sind Komplex-Katalysatoren vom Ziegler Typus gemeint, die auf organischen Magnesiumverbindungen unterstützt werden.

Mit Generation IV Katalysatoren sind Generation III Katalysatoren mit einem Silan-Donator gemeint.

Mit Generation V Katalysatoren ist eine bis-Indenyl-organische Titanverbindung gemeint, die auf Alumoxan oder bis-Cyclopentadienyl-Titanhalogeniden, die mit einer Alkylaluminiumverbindung aktiviert wurden, unterstützt werden.

Weitere Generationen von hochspezifischen Katalysatoren, die speziell verwendbar sind zur Herstellung von räumlich ausserordentlich gleichmässigen Poly- $\alpha$ -Olefinen, die sich zur Zeit in der Entwicklung befinden, werden vom Konzept der II. und höheren Generation Katalysatoren mitumfasst, als auch die obigen Generationen von unterstützten Katalysatorsystemen.

Beispiele der Mikrostruktur von räumlich ausserordentlich gleichmässigen Polyolefinen werden durch syndiotaktisches Polypropylen, isotaktische Stereoblock-Polymere, isotaktisches Polypropylen, das sterische Defekte ungleichmässig verteilt über die polymere Kette enthält (sogenanntes anisotaktisches Polypropylen) oder sterisch irreguläre Stereoblock-Polymere dargestellt. Wegen der raschen Fortschritte bei der Entwicklung von Katalysatorsystemen neuerer Generation, nimmt die kommerzielle Bedeutung dieser Polymere mit neuen, sehr interessanten Eigenschaften zu. Rückstände solcher, weiterer Katalysatorgenerationen, können jedoch, sofern sie Metalle der 3ten, 4ten und 5ten Gruppe des Periodischen Systems enthalten und analog wie die Katalysatoren der vorhergehenden Katalysatorgenerationen unterstützt sind, nachteilige Eigenschaften bei den Polymeren bewirken, so lange diese Rückstände noch immer im Polymeren anwesend sind, sogar wenn sie sich in deaktivierter Form befinden. Im Hinblick darauf, kann sogar vorausgesehen werden, dass die Komponente a), gemäss der Erfindung, ebenfalls

geeignet ist, solche nachteiligen Eigenschaften des Polymeren zu verhindern. Dies bedeutet, dass jede nachteilige Wechselwirkung zwischen den Verfahrensstabilisatoren und den vorerwähnten Rückständen von Katalysatoren höherer Generationen, insbesondere die Hydrolyse von Phosphiten und Phosphoniten, sehr wirkungsvoll unterbunden wird.

Diese Generationen von Katalysatoren sind in der Veröffentlichung der Zwölften Internationalen Konferenz über die Fortschritte bei der Stabilisierung und kontrollierten Abbau von Polymeren, die vom 21. bis 23. Mai 1990 in Luzern, Schweiz stattgefunden hat, in einem Artikel von Rolf Mühlhaupt auf den Seiten 181 bis inkl. 196 mit dem Titel «New Trends in Polyolefin Catalysts and Influence on Polymer Stability», beschrieben. Der Inhalt dieses Artikels wird unter Bezugnahme darauf hier mitumfasst, insbesondere Tabelle I auf Seite 184, die die Generation von Katalysatoren beschreibt:

TABELLE I ENTWICKLUNG VON POLYOLEFIN KATALYSATOREN

| Beisp. | Generation                                                                | Kat. Akt.<br>(g/PP/g Ti h atm) | % Akt.Ti | Stereoreg.<br>(% unl. in Heptan) | Verfahrens-<br>technologie                          |
|--------|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|----------|----------------------------------|-----------------------------------------------------|
| I      | TiCl <sub>4</sub> /AlR <sub>3</sub>                                       | 40                             | 0.01     | 45%                              | Entfernung von Kat.<br>Rückständen und<br>atakt. PP |
|        | TiCl <sub>3</sub> /AlEt <sub>2</sub> Cl                                   | 30                             | 0.1      | 92%                              | Entfernung von Kat.<br>Rückständen                  |
| II     | Mg(OEt <sub>2</sub> )TiCl <sub>4</sub> /AlR <sub>3</sub>                  | 40000                          | –        | 50%                              | Keine Entfernung von<br>Kat. Rückständen            |
|        | SiO <sub>2</sub> /Cp <sub>2</sub> Cr                                      | 40000                          | HDPE     |                                  | (haupts.<br>HDPE/LLDPE)                             |
| III    | Mod. TiCl <sub>3</sub> Kat.                                               | 5000                           | 1        | 95%                              | Keine Reinigung                                     |
|        | MgCl <sub>2</sub> /TiCl <sub>4</sub> /AlR <sub>3</sub><br>+ Ester Donator | 20000                          | 10       | 92%                              |                                                     |
| IV     | MgCl <sub>2</sub> /TiCl <sub>4</sub> /AlR <sub>3</sub><br>+ Silan Donator | 40000                          | 18       | 99%                              | Keine Reinigung<br>kein Extrudieren                 |
| V      | Bis-Indenyl-TiR <sub>2</sub><br>auf (AlCH <sub>3</sub> O) <sub>x</sub>    | 40000                          | 100      | 99%                              | Neue PPe Enge<br>MWD                                |

worin R, in Tabelle 1, eine organische Gruppe bedeutet; HDPE für Hochdruckpolyethylen steht, LLDPE für geradekettiges Niederdruckpolyethylen steht, Cp Cyclopentadienyl bedeutet, Et für Ethyl steht, PP Polypropylen bedeutet und MWD für die Molekulargewichtsverteilung steht.

Ferner sind in dieser Beschreibung, wo ein Bereich angegeben ist, die Zahlen, die diesen Bereich definieren, hiervon mitumfasst. Jede Gruppe, die geradekettig oder verzweigt sein kann, ist geradekettig oder verzweigt, sofern nicht das Gegenteil angegeben wird.

Um jeden Zweifel auszuschliessen, bedeutet in dieser Beschreibung t-Butyl eine tertiäre Butylgruppe, (–C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)–

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert.

#### Beispiel 1

#### Synthese von Tris(4-methyl-phenyl)phosphin

Eine Lösung von 0.1 Mol PCl<sub>3</sub> in 150 ml Heptan wird unter inerten Bedingungen, unter Kühlung, in eine gerührte Lösung von 0.3 Mol 4-Methyl-phenyl-magnesiumbromid eingetropft, die aus 0.3 Mol 4-Methyl-brombenzol und 0.31 Mol Magnesiumspänen in 100 ml THF hergestellt wurde. Nach Beendigung der Zugabe wird das Gemisch während 1 Stunde am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt, danach auf Raumtemperatur abgekühlt und vorsichtig mit 100 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das farblose Produkt kristallisiert nach Verdampfen des Lösungsmittels aus und wird aus Heptan umkristallisiert. Ausbeute 58%, Smpkt.: 147–149°C.

THF bedeutet Tetrahydrofuran

#### Beispiele 2–5

Gemäss dem Verfahren des Beispiels 1 können die nachfolgenden Verbindungen aus geeigneten Reaktionspartnern hergestellt werden

| Verbindung                                     | Ausbeute | Smpkt. |
|------------------------------------------------|----------|--------|
| Beispiel 2      Tris(2-methyl-phenyl)phosphin  | 40%      | 126°C  |
| Beispiel 3      Tris(4-methoxy-phenyl)phosphin | 23%      | 129°C  |
| Beispiel 4      Tris(2-methoxy-phenyl)phosphin | 54%      | 209°C  |
| Beispiel 5      Tris(1-naphthyl)phosphin       | 53%      | 263°C  |

## Beispiel 6

Eine polymere Zusammensetzung enthaltend

|       |                                                              |
|-------|--------------------------------------------------------------|
| 100.0 | Teile der 3ten Generation eines Polypropylen-Homopolymers    |
| 0.05  | Teile «Irganox 1010» (Markenname);                           |
| 0.1   | Teile Calciumstearat                                         |
| 0.004 | Teile Tris(4-methyl-phenyl)phosphin (hergest. in Beispiel 1) |

werden durch Trockenmischen und Vorextrudieren bei 210°C vermischt. Die Zusammensetzung wird danach mehrfach in einem Göttfert Single Screw Extruder (270°C, d=20 mm, l:d = 20, 50 Min<sup>-1</sup> Kompression 1:3) extrudiert und nach Abkühlung der Polymerschmelze im Wasserbad in Pelletform gebracht. Der Schmelzflussindex (ASTM D-1238-70), 230°C, 2.16 kg) und der Gelbheitsindex (ASTM D-1925-70, auf Pellets) werden nach dem ersten, dritten und fünften Durchgang bestimmt.

## Beispiel 7

Eine polymere Zusammensetzung wird gemäss dem Verfahren des Beispiels 6 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 0.07 Teile von Tris(4-methyl-phenyl)phosphin verwendet werden anstelle von 0.04 Teilen.

## Beispiel 8

Eine polymere Zusammensetzung wird gemäss dem Verfahren des Beispiels 6 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 0.04 Teile von Tris(2-methyl-phenyl)phosphin verwendet werden anstelle von 0.04 Teilen von Tris(4-methyl-phenyl)phosphin.

## Beispiel 9

Eine polymere Zusammensetzung wird gemäss dem Verfahren des Beispiels 6 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 0.07 Teile von Tris(2-methyl-phenyl)phosphin verwendet werden anstelle von 0.04 Teilen von Tris(4-methyl-phenyl)phosphin.

## Beispiel 10

Eine polymere Zusammensetzung wird gemäss dem Verfahren des Beispiels 6 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 0.04 Teile von Tris(4-methoxy-phenyl)phosphin verwendet werden anstelle von 0.04 Teilen von Tris(4-methyl-phenyl)phosphin.

## Beispiel 11

Eine polymere Zusammensetzung wird gemäss dem Verfahren des Beispiels 6 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 0.07 Teile von Tris(4-methoxy-phenyl)phosphin verwendet werden anstelle von 0.04 Teilen Tris(4-methyl-phenyl)phosphin.

## Beispiel 12

Eine polymere Zusammensetzung wird gemäss dem Verfahren des Beispiels 6 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 0.04 Teile von Tris(2-methoxy-phenyl)phosphin verwendet werden anstelle von 0.04 Teilen von Tris(4-methyl-phenyl)phosphin.

## Beispiel 13

Eine polymere Zusammensetzung wird gemäss dem Verfahren des Beispiels 6 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 0.07 Teile von Tris(2-methoxy-phenyl)phosphin verwendet werden anstelle von 0.04 Teilen von Tris(4-methyl-phenyl)phosphin.

## Beispiel 14

Eine polymere Zusammensetzung wird gemäss dem Verfahren des Beispiels 6 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 0.04 Teile von Tris(1-naphthyl)phosphin verwendet werden anstelle von 0.04 Teilen von Tris(4-methyl-phenyl)phosphin.

## Beispiel 15

Eine polymere Zusammensetzung wird gemäss dem Verfahren des Beispiels 6 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 0.07 Teile von Tris(1-naphthyl)phosphin verwendet werden anstelle von 0.04 Teilen von Tris(4-methyl-phenyl)phosphin.

## Vergleichsbeispiel A

Eine polymere Zusammensetzung wird gemäss dem Verfahren des Beispiels 6 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 0.04 Teile von Tris(2,4-di-tert-butyl-phenyl)phosphin verwendet werden anstelle von 0.04 Teilen von Tris(4-methyl-phenyl)phosphin.

## Vergleichsbeispiel B

Eine polymere Zusammensetzung wird gemäss dem Verfahren des Beispiels 6 hergestellt, mit der Ausnahme, dass 0.07 Teile von Tris(2,4-di-tert-butyl-phenyl)phosphin verwendet werden anstelle von 0.04 Teilen von Tris(4-methyl-phenyl)phosphin.

## Vergleichsbeispiel C

Eine polymere Zusammensetzung wird gemäss dem Verfahren des Beispiels 6 hergestellt, mit der Ausnahme, dass kein phosphorhaltiger Zusatz verwendet wird.

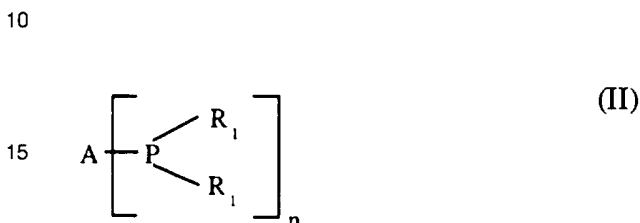
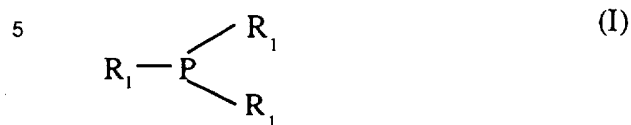
Die Resultate der Beispiele 6–15 und der Vergleichsbeispiele können der untenstehenden Tabelle entnommen werden:

| Beispiel No. | MFI  |       |       | Yi   |     |     |
|--------------|------|-------|-------|------|-----|-----|
|              | 1    | 3     | 5     | 1    | 3   | 5   |
| 6            | 2.77 | 3.36  | 4.50  | 0.3  | 1.9 | 3.7 |
| 7            | 2.87 | 3.66  | 4.52  | 0.1  | 2.3 | 3.9 |
| 8            | 2.99 | 3.94  | 4.97  | −0.3 | 2.1 | 3.4 |
| 9            | 2.75 | 3.56  | 4.61  | 0.1  | 2.2 | 3.5 |
| 10           | 3.22 | 4.06  | 5.02  | −0.1 | 2.0 | 4.7 |
| 11           | 2.82 | 3.47  | 3.97  | −0.7 | 1.2 | 3.3 |
| 12           | 2.88 | 3.83  | 4.99  | 0.2  | 2.3 | 5.5 |
| 13           | 2.69 | 3.27  | 3.95  | 0.2  | 2.4 | 4.6 |
| 14           | 2.54 | 3.08  | 3.96  | −0.5 | 0.9 | 2.3 |
| 15           | 2.89 | 3.68  | 4.71  | 1.7  | 3.8 | 5.4 |
| A            | 4.30 | 5.26  | 7.43  | 2.5  | 3.9 | 6.2 |
| B            | 3.89 | 4.93  | 6.02  | 2.1  | 3.3 | 5.6 |
| C            | 7.30 | 15.20 | 24.40 | 1.6  | 3.2 | 4.9 |

## Patentansprüche

1. Eine nichttextile, polyolefinische Zusammensetzung enthaltend

a) eine Verbindung der Formel I bis III



worin

jedes  $\text{R}_1$  unabhängig ausgewählt ist aus einem geradkettigen oder verzweigten  $\text{C}_{1-30}$  Alkyl,  $\text{C}_{5-12}$  Cycloalkyl,  $\text{C}_{2-24}$  Alkenyl,  $\text{C}_{6-30}$  Aryl,  $\text{C}_{7-30}$  Alkaryl und  $\text{C}_{7-30}$  Aralkyl, worin jeder der Substituenten  $\text{R}_1$  durch 1 bis 3 Gruppen, die ausgewählt sind aus  $\text{C}_{1-12}$  Alkyl,  $-\text{OR}_4$ ,  $-\text{NR}_4\text{R}_5$ ,  $-\text{COR}_4$  und  $-\text{COOR}_4$ , substituiert sein kann;

$\text{R}_4$  und  $\text{R}_5$  unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Wasserstoff, geradkettigem oder verzweigtem  $\text{C}_{1-30}$  Alkyl,  $\text{C}_{5-12}$  Cycloalkyl,  $\text{C}_{6-24}$  Aryl,  $\text{C}_{7-30}$  Alkaryl oder  $\text{C}_{7-30}$  Aralkyl;

A eine direkte Bindung, eine Gruppe  $-(\text{P-R}_1)_p-$  oder einen n-wertigen aliphatischen oder aromatischen Rest, vorzugsweise  $-\text{CH}_2-$ , ein geradkettiges oder verzweigtes  $\text{C}_{5-30}$  Alkyl,  $\text{C}_{5-12}$  Cycloalkyl,  $\text{C}_{7-30}$  Alkarylen,  $\text{C}_{7-30}$  Aralkylen,  $\text{C}_{6-24}$  Arylen, ein N-, O-, S-, oder P-enthaltendes  $\text{C}_{6-24}$  Heteroarylen,  $\text{C}_{1-30}$  Alkyliden oder  $\text{C}_{1-30}$  Alkyl, unterbrochen durch N, O oder S, bedeutet;

m für 3 bis 12, vorzugsweise für 4-6 steht

n 2 bis 5 ist; und

p für 1 bis 12, vorzugsweise für 1-5 steht;

die Verbindungen der Formeln I bis III werden nachfolgend Komponente a genannt; und

b) ein Polyolefin, das Rückstände eines Ziegler- oder eines metallorganischen Katalysators enthält, nachfolgend als Komponente b bezeichnet.

2. Eine Zusammensetzung gemäss Patentanspruch 1, worin die Verbindungen der Formel I die Formel Ia besitzen



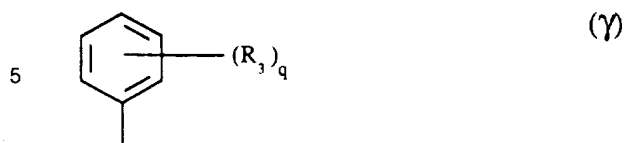
worin

jedes  $\text{R}_1'$  unabhängig ausgewählt ist aus  $\text{C}_{8-18}$  Alkyl,  $\text{C}_{6-18}$  Aryl,  $\text{C}_{4-12}$  Heteroaryl,  $\text{C}_{2-18}$  Alkoxy  $\text{C}_{2-18}$  alkyl,  $\text{C}_{7-30}$  Alkaryl,  $\text{C}_{7-30}$  Aralkyl,  $\text{C}_{2-19}$  Methoxyalkanoyl.

3. Eine Zusammensetzung gemäss Patentanspruch 1 oder 2, worin die Verbindungen der Formel II die Formel IIa besitzen



worin jedes  $\text{R}_1'$  unabhängig ausgewählt ist aus  $\text{C}_{8-18}$  Alkyl,  $\text{C}_{6-18}$  Aryl,  $\text{C}_{4-12}$  Heteroaryl,  $\text{C}_{2-18}$  Alkoxy  $\text{C}_{2-18}$  alkyl,  $\text{C}_{7-30}$  Alkaryl,  $\text{C}_{7-30}$  Aralkyl,  $\text{C}_{2-9}$  Methoxyalkanoyl oder einer Gruppe der Formel  $\gamma$



worin

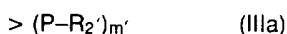
10 jedes  $R_3$  unabhängig ausgewählt ist aus  $C_{1-18}$  Alkyl,  $C_{1-18}$  Alkoxy,  $C_{5-6}$  Cycloalkyl, Phenyl oder Phenoxy; und

$q$  1 bis 5; vorzugsweise von 1 bis 3 ist; und

$A'$  ausgewählt ist aus  $C_{1-12}$  Alkylen,  $C_{1-12}$  Alkyliden,  $C_{6-18}$  Arylen,  $C_{2-18}$  alkoxyalkylen,  $C_{12-18}$  Cycloalkylen, Phenoxyphenylen,  $C_{3-18}$  Alkylamino  $C_{1-12}$  alkylen; und

15  $n'$  2 bis 4 ist.

4. Eine Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Patentansprüche, worin die Verbindungen der Formel III die Formel IIIa besitzen



20

worin

jedes  $R_2'$  unabhängig ausgewählt ist aus  $C_{1-12}$  Alkyl, Cyclohexyl, Methyl und  $C_{6-12}$  Aryl und

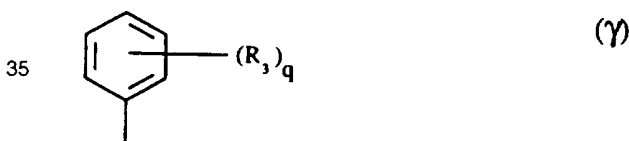
$m'$  für 4 oder 5 steht.

25 5. Eine Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Patentansprüche, worin die Verbindungen der Formel I die Formel Ib besitzen



worin

30 jedes  $R_1''$  unabhängig ausgewählt ist aus  $C_{10-18}$  Alkyl,  $C_{6-12}$  Aryl,  $C_{4-10}$  Heteroaryl,  $C_{3-18}$  Alkoxyalkyl,  $C_{7-24}$  Alkaryl,  $C_{7-24}$  Aralkyl,  $C_{2-12}$  Methoxyalkanoyl, oder einer Gruppe der Formel  $\gamma$



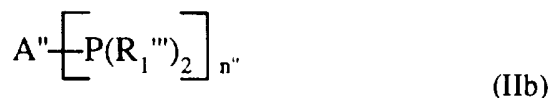
worin

40 jedes  $R_3$  unabhängig ausgewählt ist aus  $C_{1-18}$  Alkyl,  $C_{1-8}$  Alkoxy,  $C_{5-6}$  Cycloalkyl, Phenyl oder Phenoxy; und

$q$  für 1 bis 5 steht;

6. Eine Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Patentansprüche, worin die Verbindungen der Formel II die Formel IIb besitzen

45

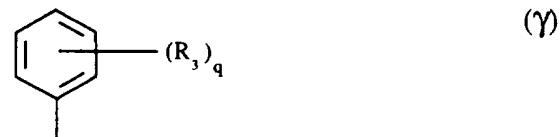


50

worin

jedes  $R_1'''$  unabhängig ausgewählt ist aus  $C_{10-18}$  Alkyl,  $C_{4-9}$  Heteroaryl,  $C_{7-24}$  Alkaryl,  $C_{4-18}$  Alkoxyalkyl oder der Formel  $\gamma$

55



60

worin

65 jedes  $R_3$  unabhängig ausgewählt ist aus  $C_{1-8}$  Alkyl,  $C_{1-8}$  Alkoxy,  $C_{5-6}$  Cycloalkyl, Phenyl oder Phenoxy; und

q 1 bis 5 ist;

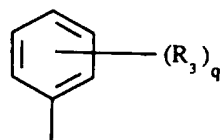
A'' ausgewählt ist aus C<sub>2-12</sub> Alkylen, C<sub>2-12</sub> Alkyliden, C<sub>6-12</sub> Arylen, C<sub>2-12</sub> Alkoxy C<sub>2-12</sub> alkylen, C<sub>6-12</sub> Arylen, C<sub>2-12</sub> Alkoxy C<sub>2-12</sub> alkylen, Phenoxyphenylen, C<sub>3-10</sub> Heteroarylen, C<sub>6-8</sub> Cycloalkylen, C<sub>3-12</sub> Alkyl-aminoalkylen; und

n'' 2 bis 4 ist.

7. Eine Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Patentansprüche, worin die Verbindungen der Formel I die Formel Ic besitzen



jedes R<sub>1</sub>'' unabhängig ausgewählt ist aus C<sub>10-18</sub> Alkyl, C<sub>4-9</sub> Heteroaryl, C<sub>7-24</sub> Alkaryl, C<sub>4-18</sub> Alkoxyalkyl oder der Formel γ



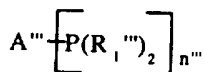
(γ)

worin

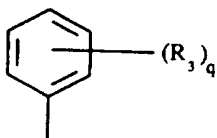
jedes R<sub>3</sub> unabhängig ausgewählt ist aus C<sub>1-8</sub> Alkyl, C<sub>1-8</sub> Alkoxy, C<sub>5-6</sub> Cycloalkyl, Phenyl oder Phenoxy; und

q für 1 bis 5 steht;

8. Eine Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Patentansprüche, worin die Verbindungen der Formel II die Formel IIc besitzen



jedes R<sub>1</sub>''' unabhängig ausgewählt ist aus C<sub>10-18</sub> Alkyl, C<sub>4-9</sub> Heteroaryl, C<sub>7-24</sub> Alkaryl, C<sub>4-18</sub> Alkoxyalkyl oder der Formel γ



(γ)

worin

jedes R<sub>3</sub> unabhängig ausgewählt ist aus C<sub>1-8</sub> Alkyl, C<sub>1-8</sub> Alkoxy, C<sub>5-6</sub> Cycloalkyl, Phenyl oder Phenoxy; und

q 1 bis 5 ist;

A''' ausgewählt ist aus C<sub>5-12</sub> Alkylen, C<sub>6-12</sub> Arylen, C<sub>4-12</sub> Alkoxyalkylen, Phenoxyphenylen, C<sub>3-9</sub> Heteroarylen, Cyclohexylen, Cyclooctylen, C<sub>3-8</sub> Alkyl-aminoalkylen; und

n''' 1 bis 3 ist.

9. Eine Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Patentansprüche, worin sich die Komponente a) in einem Anteil von 0.005–5% befindet, bezogen auf das Gewicht des Polymeren, das in der Zusammensetzung anwesend ist.

10. Eine Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Patentansprüche, worin sich die Komponente a) in einem Anteil von 0.02–1% befindet, bezogen auf das Gewicht des Polymeren, das in der Zusammensetzung anwesend ist.