

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1014245

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1014245

51 Int.Cl.⁷
C08K5/34, C08K5/3492, C08L23/02

22 Ingediend: 01.02.2000

30 Voorrang:
01.02.1999 EP 99810079

41 Ingeschreven:
03.08.2000 I.E. 2000/10

47 Dagtekening:
07.08.2001

45 Uitgegeven:
01.10.2001 I.E. 2001/10

73 Octrooihouder(s):
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc. te Bazel,
Zwitserland (CH).

72 Uitvinder(s):
François Gugumus te Allschwil (CH)

74 Gemachtigde:
Dr. R. Jorritsma c.s. te 2517 KZ Den Haag.

54 Gestabiliseerde metallocleen-polyalkenen.

57 De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een samenstelling die een polyalkeen bevat die is bereid door polymerisatie over een metallocleenkatalysator, en een licht-stabilisatorsysteem van het type van de sterisch gehinderde aminen. Meer in het bijzonder heeft de onderhavige uitvinding betrekking op een samenstelling die I) een polyalkeen die is bereid door polymerisatie over een metallocleenkatalysator en II) een stabilisator-mengsel volgens de uitvinding bevat. Verder heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het stabiliseren van een polyalkeen welke is bereid door polymerisatie over een metallocleenkatalysator, die het opnemen van een stabilisatormengsel volgens de uitvinding in de polyalkeen omvat.

NL C 1014245

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

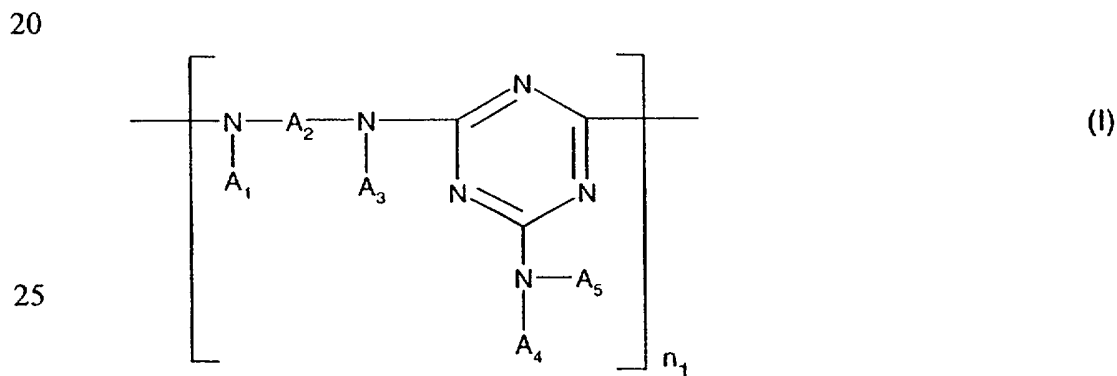
Gestabiliseerde metallocen-polyalkenen

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een samenstelling die een poly-
alken bevat die is bereid door polymerisatie over een metallocenkatalysator, en een
5 licht-stabilisatorsysteem van het type van de sterisch gehinderde aminen.

Licht-stabilisatorsystemen van het type van de sterisch gehinderde aminen wor-
den bijvoorbeeld beschreven in US-A-4863981, US-A-5719217, EP-A-632092, EP-A-
741163, EP-A-723990, GB-A-2267499 en Research Disclosure 34.549 (januari 1993).
In EP-A-814127 worden polyalkeensamenstellingen beschreven die bestand zijn tegen
10 bros worden. In US-A-5955522 wordt een werkwijze beschreven voor de bereiding van
alkenpolymeren door polymerisatie over een overgangsmetallocenkatalysator onder
toevoeging van een sterisch gehinderd amine.

Meer gedetailleerd heeft de onderhavige uitvinding betrekking op een samenstel-
ling, bevattende

- 15 I) een polyalken die is bereid door polymerisatie over een metallocenkatalysator en
II) een stabilisatormengsel dat twee verschillende componenten omvat die worden ge-
kozen uit de groep van componenten a), b) en c);
component a) is ten minste een verbinding met de formule (I)



waarbij

- 30 A₁, A₃, A₄ en A₅ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₁₂ alkyl, C₅-C₁₂ cycloalkyl,
met C₁-C₄ alkyl gesubstitueerd C₅-C₁₂ cycloalkyl, fenyl, met -OH en/of met C₁-C₁₀
alkyl gesubstitueerd fenyl, C₇-C₉ fenylalkyl, C₇-C₉ fenylalkyl dat aan de fenylrest is
gesubstitueerd met -OH en/of C₁-C₁₀ alkyl; of een groep met de formule (II)



zijn,

10 waarbij A_6 waterstof, C_1 - C_8 alkyl, O , $-OH$, $-CH_2CN$, C_1 - C_{18} alkoxy, C_5 - C_{12} cycloalkoxy, C_3 - C_6 alkenyl, ongesubstitueerd of aan de fenylrest met 1, 2 of 3 C_1 - C_4 alkylgroepen gesubstitueerd C_7 - C_9 fenylalkyl; of C_1 - C_8 acyl is,

A_2 C_2 - C_{18} alkyleen, C_5 - C_7 cycloalkyleen of C_1 - C_4 alkyleendi(C_5 - C_7 cycloalkyleen) is, of

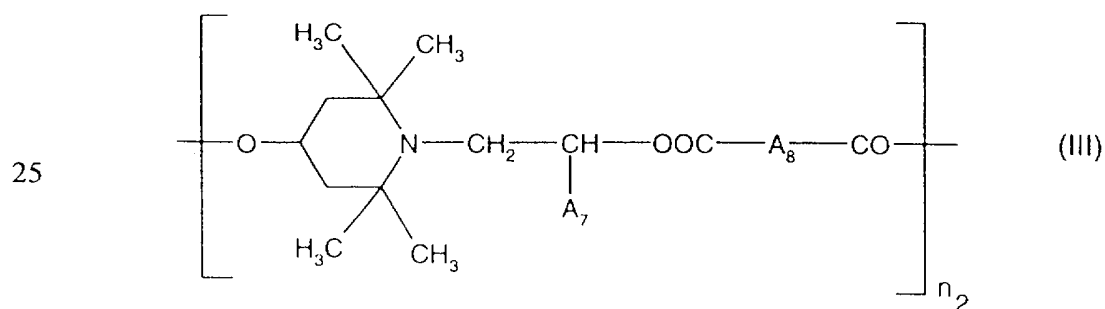
15 de resten A_1 , A_2 en A_3 , samen met de stikstofatomen waaraan ze gebonden zijn, een 5 tot 10 leden tellende heterocyclische ring vormen, of

A_4 en A_5 , samen met het stikstofatoom waaraan ze gebonden zijn, een 5 tot 10 leden tellende heterocyclische ring vormen,

n_1 een getal is van 2 tot 50 en

ten minste een van de resten A_1 , A_3 , A_4 en A_5 een groep is met de formule (II);

20 component b) is ten minste een verbinding met de formule (III)



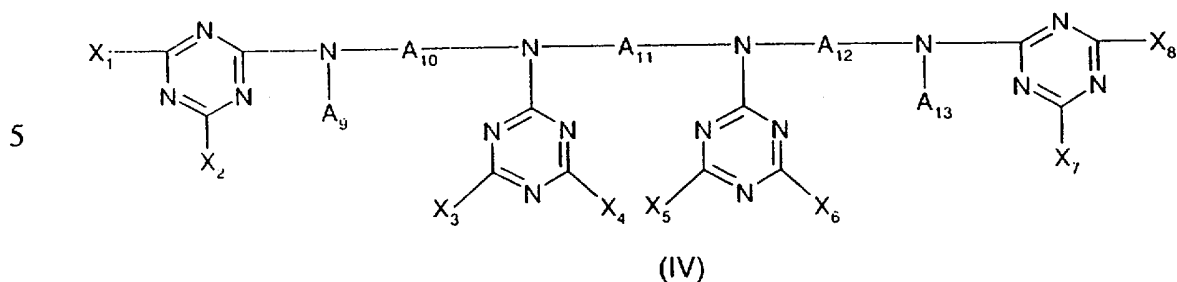
30 waarbij

A_7 waterstof of C_1 - C_4 alkyl is,

A_8 een directe binding of C_1 - C_{10} alkyleen is en

n_2 een getal is van 2 tot 50; en

component c) is ten minste een verbinding met de formule (IV)



10 waarbij

A_9 en A_{13} onafhankelijk van elkaar waterstof of C_1 - C_{12} alkyl zijn,

A_{10} , A_{11} en A_{12} onafhankelijk van elkaar C_2 - C_{10} alkyleen zijn en

X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 en X_8 onafhankelijk van elkaar een groep zijn met de formule (V)

15



20

waarbij A_{14} waterstof, C_1 - C_{12} alkyl, C_5 - C_{12} cycloalkyl, met C_1 - C_4 alkyl gesubstitueerd C_5 - C_{12} cycloalkyl, fenyl, met -OH en/of met C_1 - C_{10} alkyl gesubstitueerd fenyl, C_7 - C_9 fenylalkyl, C_7 - C_9 fenylalkyl dat aan de fenylrest is gesubstitueerd met -OH en/of C_1 - C_{10} alkyl; of een groep met de formule (II) zoals hierboven gedefinieerd is, en

25 A_{15} een van de betekenissen van A_6 heeft;

met dien verstande, dat de groep $-N(A_4)(A_5)$ geen cycloalkylgroep bevat als het stabilisatormengsel de twee componenten a) en b) omvat.

Voorbeelden van alkyl met niet meer dan 12 koolstofatomen zijn methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, isobutyl, tert-butyl, 2-ethylbutyl, n-pentyl, iso-
 30 pentyl, 1-methylpentyl, 1,3-dimethylbutyl, n-hexyl, 1-methylhexyl, n-heptyl, isoheptyl, 1,1,3,3-tetramethylbutyl, 1-methylheptyl, 3-methylheptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, 1,1,3-trimethylhexyl, 1,1,3,3-tetramethylpentyl, nonyl, decyl, undecyl en dodecyl. Een voorkeursbetekenis van A_5 is C_1 - C_8 alkyl, b.v. C_4 - C_8 alkyl. Een voorkeursbetekenis van A_6

en A_{15} is C_1 - C_4 alkyl, in het bijzonder methyl. Een voorkeursbetekenis van A_{14} is C_1 - C_4 alkyl, in het bijzonder butyl.

Voorbeelden van alkoxy dat niet meer dan 18 koolstofatomen bevat zijn methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, pentoxy, isopentoxy, hexoxy, heptoxy, octoxy, decyloxy, dodecyloxy, tetradecyloxy, hexadecyloxy en octadecyloxy. C_6 - C_{12} alkoxy, in het bijzonder heptoxy en octoxy, is een van de voorkeursbetekenissen van A_6 en A_{15} .

Voorbeelden van C_5 - C_{12} cycloalkyl zijn cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl, cyclo-octyl en cyclododecyl. C_5 - C_8 cycloalkyl, in het bijzonder cyclohexyl, heeft de voorkeur.

Met C_1 - C_4 alkyl gesubstitueerd C_5 - C_{12} cycloalkyl is bijvoorbeeld methylcyclohexyl of dimethylcyclohexyl.

Voorbeelden van C_5 - C_{12} cycloalkoxy zijn cyclopentoxy, cyclohexoxy, cycloheptoxy, cyclo-octoxy, cyclododecyloxy, cyclododecyloxy en methylcyclohexoxy. C_5 - C_8 cycloalkoxy, in het bijzonder cyclopentoxy en cyclohexoxy, heeft de voorkeur.

Voorbeelden van C_3 - C_6 alkenyl zijn allyl, 2-methallyl, butenyl en hexenyl. Alkenylen waarbij het koolstofatoom op de 1-plaats verzadigd is hebben de voorkeur en allyl heeft bijzondere voorkeur.

Voorbeelden van C_1 - C_8 acyl (alifatisch, cycloalifatisch of aromatisch) zijn formyl, acetyl, propionyl, butyryl, pentanoyl, hexanoyl, heptanoyl, octanoyl en benzoyl. C_1 - C_8 alkanoyl en benzoyl hebben de voorkeur. Acetyl heeft bijzondere voorkeur.

Met -OH en/of met C_1 - C_{10} alkyl gesubstitueerd fenyl is bijvoorbeeld methylfenyl, dimethylfenyl, trimethylfenyl, tert-butylfenyl of 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl.

Voorbeelden van C_7 - C_9 fenylalkyl zijn benzyl en fenylethyl.

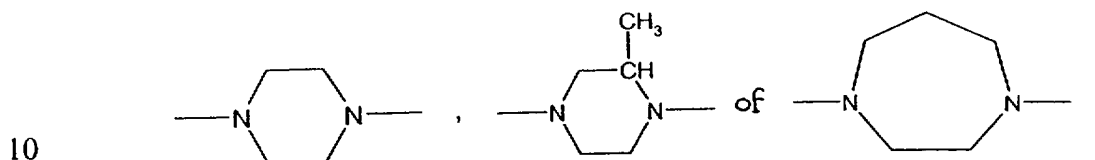
C_7 - C_9 fenylalkyl dat aan de fenylrest gesubstitueerd is met -OH en/of met alkyl met maximaal 10 koolstofatomen is bijvoorbeeld methylbenzyl, dimethylbenzyl, trimethylbenzyl, tert-butylbenzyl of 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl.

Voorbeelden van alkyleen die niet meer dan 18 koolstofatomen bevatten zijn ethyleen, propyleen, trimethyleen, tetramethyleen, pentamethyleen, hexamethyleen, octamethyleen, decamethyleen, dodecamethyleen en octadecamethyleen. A_2 is bijvoorbeeld C_2 - C_8 alkyleen of C_4 - C_8 alkyleen, in het bijzonder C_2 - C_6 alkyleen, bij voorkeur hexamethyleen. A_8 is bij voorkeur ethyleen en de resten A_{10} , A_{11} en A_{12} zijn onafhankelijk van elkaar in het bijzonder C_2 - C_4 alkyleen.

Een voorbeeld van C₅-C₇ cycloalkyleen is cyclohexyleen.

Voorbeelden van C₁-C₄ alkyleendi(C₅-C₇ cycloalkyleen) zijn cyclohexyleen-methyleen-cyclohexyleen en cyclohexyleen-isopropylideen-cyclohexyleen.

Als de resten A₁, A₂ en A₃, samen met de stikstofatomen waaraan ze gebonden zijn, een 5 tot 10 leden tellende heterocyclische ring vormen is de resulterende ring bijvoorbeeld



Een 6 leden tellende heterocyclische ring heeft de voorkeur.

Als de resten A₄ en A₅, samen met het stikstofatoom waaraan ze gebonden zijn, een 5 tot 10 leden tellende heterocyclische ring vormen is de resulterende ring bijvoorbeeld 1-pyrrolidyl, piperidino, morfolino, 1-piperaziny, 4-methyl-1-piperaziny, 1-hexahydroazepiny, 5,5,7-trimethyl-1-homopiperaziny of 4,5,5,7-tetramethyl-1-homopiperaziny. Morfolino heeft bijzondere voorkeur.

Een van de voorkeursbetekenissen van A₄ is waterstof, 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl of 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl.

A₁ en A₃ zijn bij voorkeur een groep met de formule (II), in het bijzonder 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl of 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl.

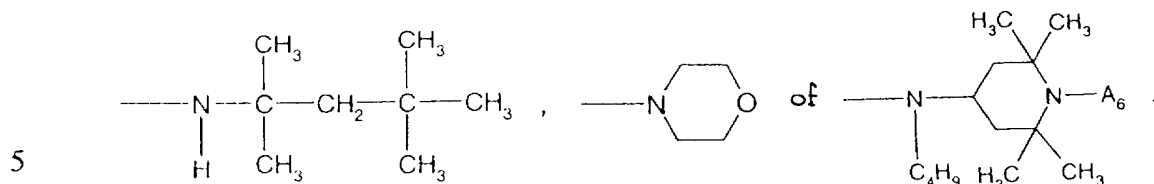
A₆ is bij voorkeur waterstof, C₁-C₄ alkyl, -OH, C₆-C₁₂ alkoxy, C₅-C₈ cycloalkoxy, allyl, benzyl of acetyl, in het bijzonder waterstof of C₁-C₄ alkyl, b.v. waterstof of methyl.

n₁ is bij voorkeur een getal van 2 tot 25.

n₂ is bij voorkeur een getal van 2 tot 25, in het bijzonder 2 tot 20 of 2 tot 10.

Als het stabilisatormengsel de twee componenten a) en b) bevat is de groep -N(A₄)(A₅) bij voorkeur waterstof, C₁-C₁₂ alkyl, een groep met de formule (II) of morfolino.

Als het stabilisatormengsel de twee componenten a) en b) bevat is de groep -N(A₄)(A₅) in het bijzonder



De verbindingen van de componenten a), b) en c) zijn bekend en de meeste daarvan zijn in de handel verkrijgbaar. De verbindingen van de componenten a) kunnen
 10 bijvoorbeeld analoog aan de werkwijzen die zijn beschreven in US-A-4086204, US-A-4331586 of EP-A-782994 worden bereid. De verbindingen van de componenten b) kunnen bijvoorbeeld analoog aan de werkwijze die is beschreven in US-A-4233412 worden bereid. De verbindingen van de componenten c) kunnen bijvoorbeeld analoog aan de werkwijze die is beschreven in US-A-4108829 worden bereid.

15 Component a) is b.v. [®]CHIMASSORB 944, [®]CHIMASSORB 2020, [®]CYASORB UV 3346 of [®]DASTIB 1082, in het bijzonder [®]CHIMASSORB 944, [®]CHIMASSORB 2020 of [®]CYASORB UV 3346; component b) is bij voorkeur [®]TINUVIN 622; en component c) is bij voorkeur [®]CHIMASSORB 119.

Als het stabilisatormengsel de twee componenten a) en b) bevat is component a)
 20 geen [®]DASTIB 1082.

De producten die worden beschreven in EP-A-782994, die een nauwe molecuulgewichtsverdeling met een goed gedefinieerde polydispersiteit $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ van 1,1 tot 1,7 hebben, hebben eveneens de voorkeur als component a). EP-A-782994 is equivalent aan de Amerikaanse octrooiaanvraag 08/756225, ingediend op 25 november
 25 1996, die hierin als ingelast dient te worden beschouwd.

Een stabilisatormengsel dat [®]CHIMASSORB 944 en [®]TINUVIN 622 bevat is in de handel verkrijgbaar als [®]TINUVIN 783 en een stabilisatormengsel dat [®]TINUVIN 622 en [®]CHIMASSORB 119 bevat is in de handel verkrijgbaar als [®]TINUVIN 111. Deze mengsel hebben bijzondere voorkeur.

30 Verdere voorkeursuitvoeringsvormen hebben betrekking op de volgende combinaties van stabilisatoren:

- 1) het mengsel van [®]CHIMASSORB 944 en [®]CHIMASSORB 119,
- 2) het mengsel van [®]CHIMASSORB 2020 en [®]TINUVIN 622,

- 3) het mengsel van [®]CHIMASSORB 2020 en [®]CHIMASSORB 119,
- 4) het mengsel van [®]CYASORB UV 3346 en [®]TINUVIN 622,
- 5) het mengsel van [®]CYASORB UV 3346 en [®]CHIMASSORB 119 en
- 6) het mengsel van [®]DASTIB 1082 en [®]CHIMASSORB 119.

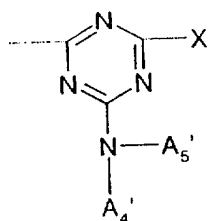
5 In het algemeen bedraagt de gewichtsverhouding van de twee verschillende componenten die het stabilisatormengsel vormen 1:20 tot 20:1, b.v. 1:10 tot 20:1, bij voorkeur 1:5 tot 5:1, in het bijzonder 1:2 tot 2:1.

De definitie van de eindgroepen die de vrije valenties in de verbindingen met de formules (I) en (III) verzadigen hangen af van de werkwijzen die worden toegepast voor de bereiding daarvan. De eindgroepen kunnen ook worden gemodificeerd na de berei-

10 ding van de verbindingen.

In de verbindingen met de formule (I) is de eindgroep die is gebonden aan de diaminorest bijvoorbeeld waterstof of

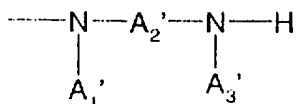
15



20

waarbij X halogeen, in het bijzonder chloor, is en A₄' en A₅' een van de definities van A₄ en A₅ hebben, en is de eindgroep die is gebonden aan de triazinerest bijvoorbeeld X of

25

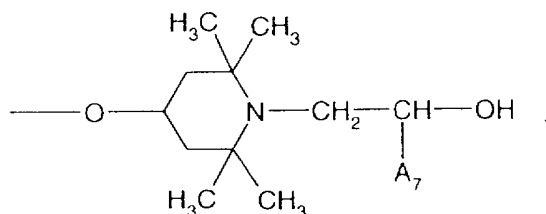


waarbij A₁' en A₃' een van de definities van A₁ en A₃ hebben en A₂' een van de definities van A₂ heeft.

30 Als X halogeen is, is het voordelig om dit door bijvoorbeeld -OH of een aminogroep te vervangen. Voorbeelden van aminogroepen die genoemd kunnen worden zijn pyrrolidine-1-yl, morfoloni, -NH₂, -N(C₁-C₈ alkyl)₂ en -N(A)(C₁-C₈ alkyl), waarbij A waterstof of een groep met de formule (II) is.

In de verbindingen met de formule (III) is de eindgroep die is gebonden aan de 2,2,6,6-tetramethyl-4-oxy-1-piperidylrest bijvoorbeeld waterstof of $-\text{CO}-\text{A}_8-\text{COOQ}$, waarbij Q b.v. methyl, ethyl of propyl is, en is de eindgroep die is gebonden aan de diacylrest bijvoorbeeld $-\text{OQ}$ of een groep

5



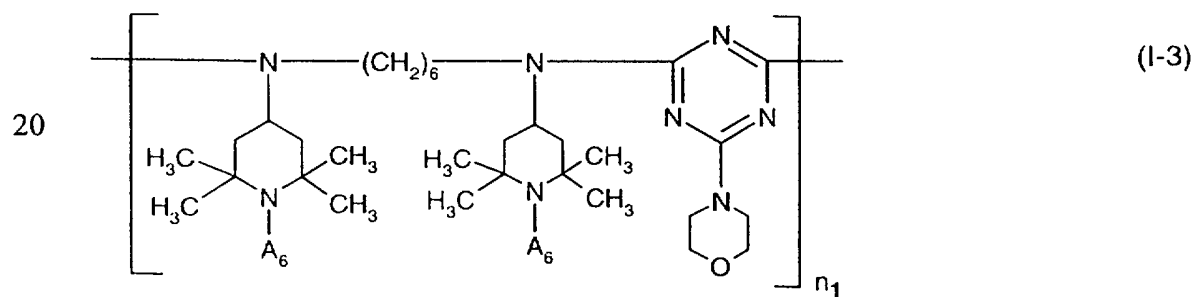
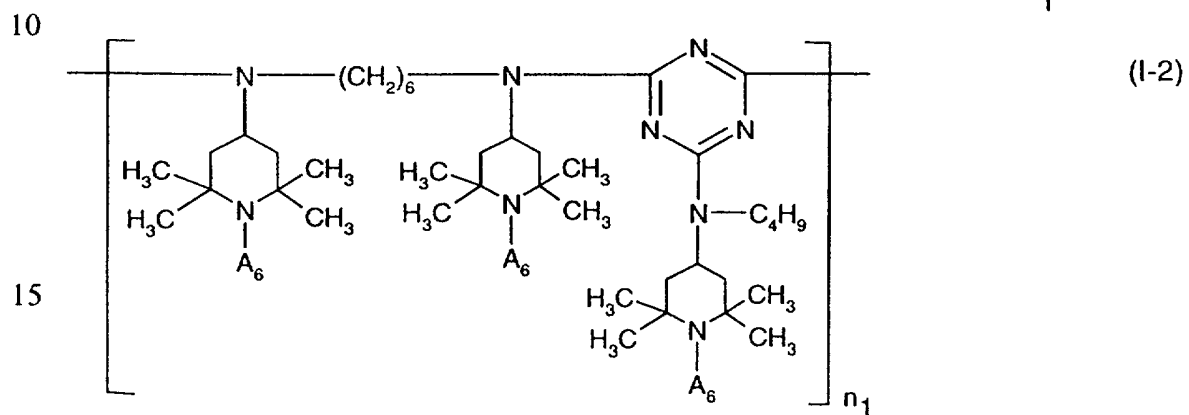
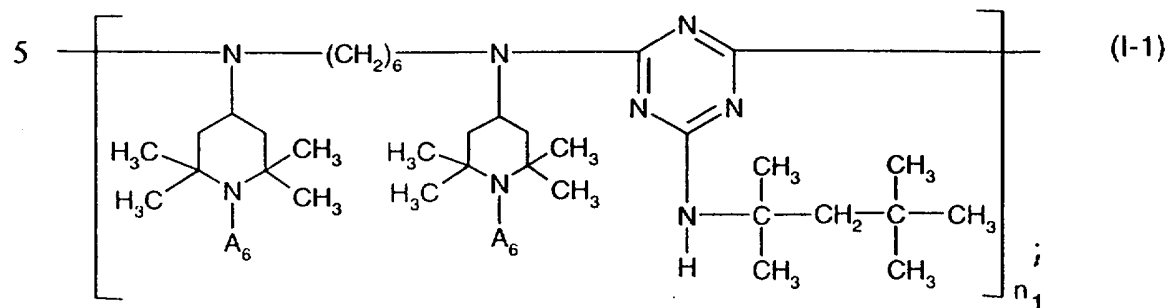
10

Een voorkeursuitvoeringsvorm heeft betrekking op een samenstelling waarbij A_1 , A_3 , A_4 en A_5 onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1 - C_8 alkyl, C_5 - C_8 cycloalkyl, met methyl gesubstitueerd C_5 - C_8 cycloalkyl, fenyl, C_7 - C_9 fenylalkyl of een groep met de formule (II) zijn, of de resten A_4 en A_5 , samen met het stikstofatoom waaraan ze gebonden zijn, een 6 leden tellende heterocyclische ring vormen, A_2 C_2 - C_{10} alkyleen is en n_1 een getal is van 2 tot 25;

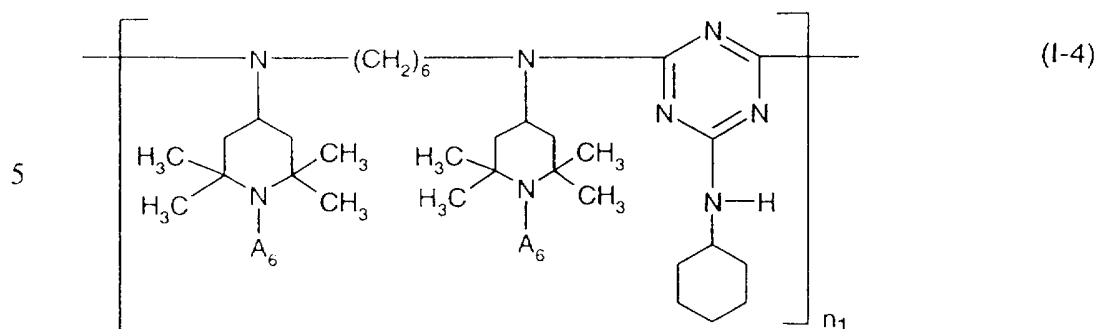
20 A_7 waterstof of methyl is,
 A_8 ethyleen is; en
 n_2 een getal is van 2 tot 25; en

A_9 en A_{13} onafhankelijk van elkaar waterstof of C_1 - C_4 alkyl zijn,
 25 A_{10} , A_{11} en A_{12} onafhankelijk van elkaar C_2 - C_6 alkyleen zijn en
 A_{14} waterstof, C_1 - C_6 alkyl, C_5 - C_8 cycloalkyl, met methyl gesubstitueerd C_5 - C_8 cycloalkyl, fenyl, C_7 - C_9 fenylalkyl of een groep met de formule (II) is.

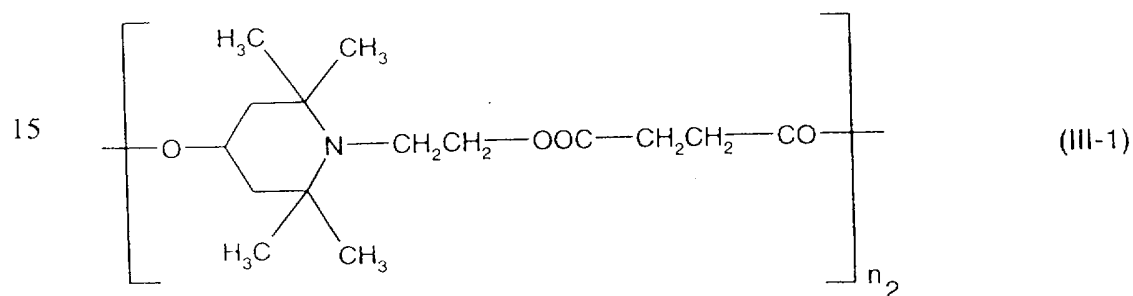
Een uitvoeringsvorm die bijzondere voorkeur heeft, heeft betrekking op een samenstelling waarbij
 30 component a) ten minste een verbinding is met de formule (I-1), (I-2), (I-3) of (I-4);



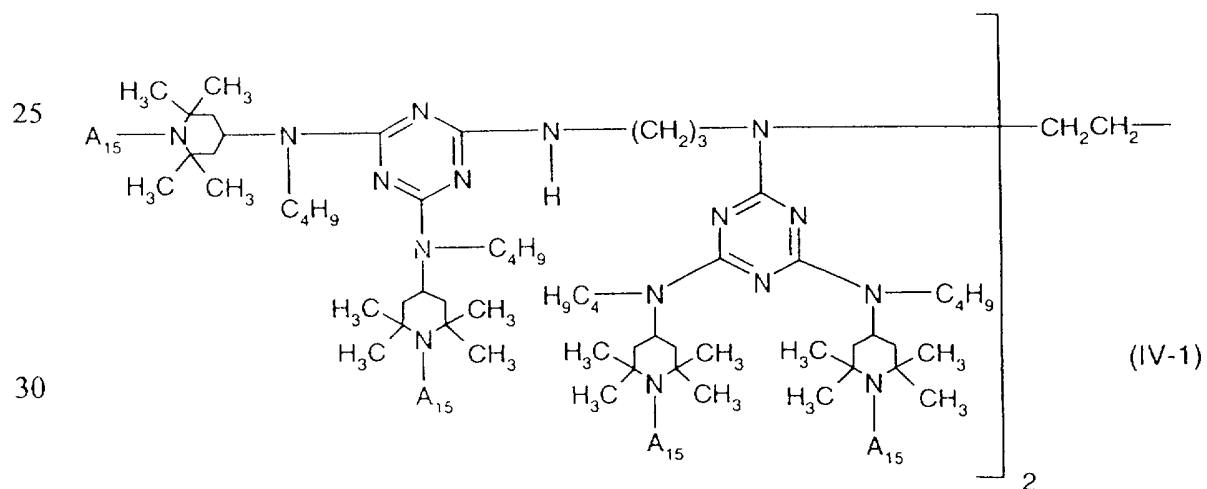
25



10 waarbij A_6 waterstof of C_1 - C_4 alkyl is en n_1 een getal is van 2 tot 25;
component b) een verbinding is met de formule (III-1)



20 waarbij n_2 een getal is van 2 tot 25; en
component c) ten minste een verbinding is met de formule (IV-1)



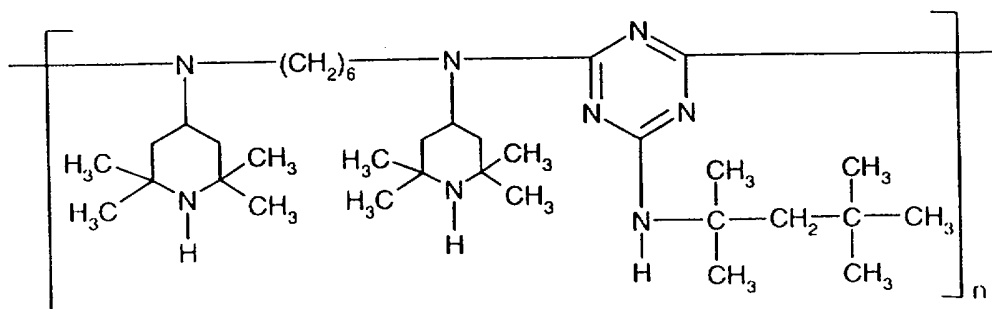
waarbij A_{15} waterstof of C_1 - C_4 alkyl is.

Meer gedetailleerd bevat de samenstelling volgens de onderhavige uitvinding de componenten a) en b), of de componenten a) en c), of de componenten b) en c).

Een samenstelling waarbij het stabilisatormengsel de verbindingen

5

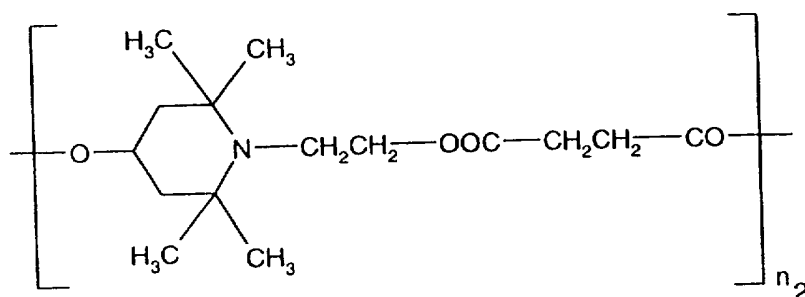
10



en

15

20

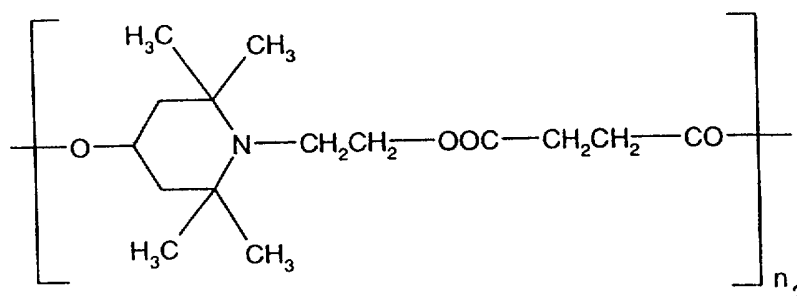


omvat, waarbij n_1 en n_2 een getal zijn van 2 tot 15, heeft eveneens de voorkeur.

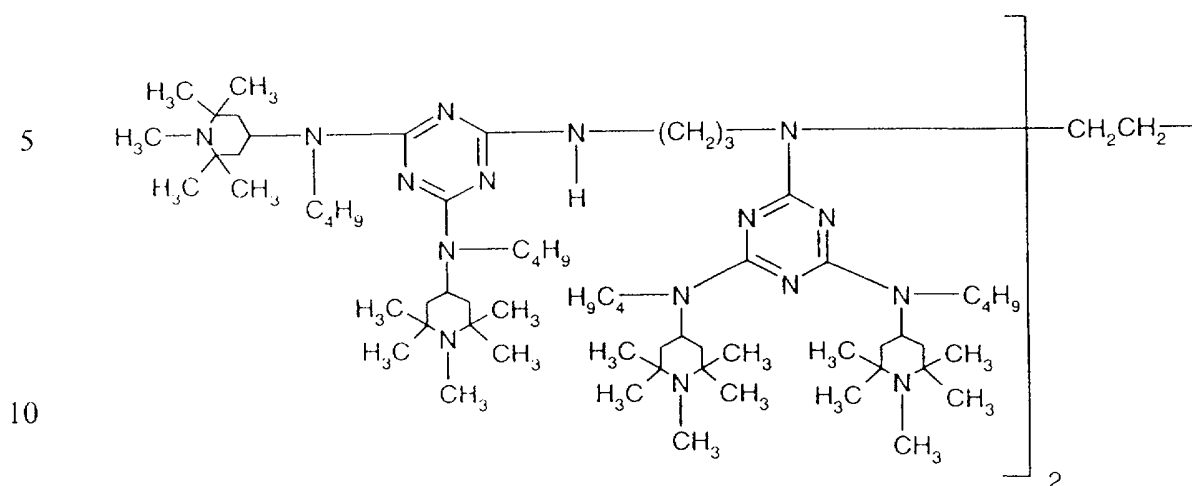
Een samenstelling waarbij het stabilisatormengsel de verbindingen

25

30



en



omvat, waarbij n_2 een getal is van 2 tot 25, heeft verder de voorkeur.

- 15 Polyalkenen die zijn bereid door polymerisatie over een metallockeenkatalysator, meer gedetailleerd een overgangsmetallockeenkatalysator, zijn in de handel verkrijgbaar. Deze zijn bekend onder de aanduiding "metallockeen-polyalkeen". Een voorbeeld is [®]Luflexen.

20 Katalysatorsystemen op basis van een overgangsmetallockeencomplex hebben het mogelijk gemaakt ofwel polymeren met een bijzonder nauwe molecuulgewichtsverdeling ofwel (co)polymeren met een bepaalde structuur te bereiden. Deze systemen kunnen ofwel homogene katalysatorsystemen ofwel katalysatoren op een drager zijn. Meer details met betrekking tot de mogelijke katalysatorsystemen kunnen bijvoorbeeld worden gevonden in EP-A-563917, EP-A-578838, US-A-4659685, US-A-5240894 en

25 WO-A-92/333.

Enkele representatieve toelichtingen met betrekking tot metallockeenkatalysatoren en de polyalkenen die zijn bereid door polymerisatie over die katalysatoren worden hierna gegeven.

- 30 De alkenen die gepolymeriseerd kunnen worden over een metallockeenkatalysator zijn in het bijzonder etheen en α -alkenen, bijvoorbeeld propen, 1-buteen, 4-methyl-1-penteen, 5-methyl-1-hexeen, isohexeen, iso-octeen, cycloalkenen (cyclopentadien (monomeer of dimeer) of norborneen) of styreen, of mengsels van alkenen, bijvoorbeeld etheen-propen of propen gemengd met kleine hoeveelheden hogere α -alkenen.

In dit geval wordt de voorkeur gegeven aan C₂- of C₃-alkenen en de copolymeren daarvan.

De overgangsmetalloceenkatalysatoren zijn bijvoorbeeld verbindingen met de formule (A)

5



waarbij a 1 of 2 is en n en q onafhankelijk van elkaar ieder een geheel getal zijn van 1 tot 4, M het kation is van een eenwaardig tot vierwaardig metaal uit groep IVb tot VIIb, VIII of Ib van het Periodiek Systeem der Elementen, m een geheel getal is dat overeenkomt met de valentie van L + q, Q een halogeenatoom is, L een tweewaardig tot zevenwaardig metaal of nonmetaal is, R₁ een π-areen is en R₂ een π-areen of het anion van een π-areen is. Bijzonder geschikte π-arenen R₁ en R₂ zijn aromatische groepen met 6 tot 24 koolstofatomen of heteroaromatische groepen met 3 tot 30 koolstofatomen, waarbij deze groepen een keer of vaker gesubstitueerd kunnen zijn met dezelfde of verschillende eenwaardige resten, zoals halogeenatomen, bij voorkeur chloor- of broom-
 10 atomen, of C₁-C₈ alkyl-, C₁-C₈ alkoxy-, cyaan-, C₁-C₈ alkylthio-, C₂-C₆ monocarbonzuuralkylester-, fenyl-, C₂-C₅ alkanoyl- of benzoylgroepen. De π-areengroepen kunnen monocyclische, geannelleerde polycyclische of niet geannelleerde polycyclische systemen zijn, waarbij in de laatste systemen de ringen direct of via brugleden zoals -S- of
 20 -O- gebonden kunnen zijn. R₂ als het anion van een π-areen kan een anion zijn van een π-areen van het bovengenoemde type, bijvoorbeeld het indenylanion en in het bijzonder het cyclopentadienylanion, waarbij deze anionen ook een keer of vaker gesubstitueerd kunnen zijn met dezelfde of verschillende eenwaardige resten zoals C₁-C₈ alkyl-,
 25 C₂-C₆ monocarbonzuuralkylester-, cyaan-, C₂-C₅ alkanoyl- of benzoylgroepen.

De alkyl-, alkoxy-, alkylthio-, monocarbonzuuralkylester- en alkanoylsubstituenten kunnen recht of vertakt zijn. Gebruikelijke alkyl-, alkoxy-, alkylthio-, monocarbonzuuralkylester- en alkanoylsubstituenten zijn methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, n-pentyl, n-hexyl en n-octyl, methoxy, ethoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, n-hexyloxy en n-octyloxy, methylthio, ethylthio, n-propylthio,
 30 isopropylthio, n-butylthio, n-pentylthio en n-hexylthio, carbonzuurmethyl-, -ethyl-, -n-propyl-, -isopropyl-, -butyl- en -n-pentylester, en acetyl, propionyl, butyryl en valeroyl. Van deze wordt de voorkeur gegeven aan alkyl-, alkoxy-, alkylthio- en monocarbon-

zuuralkylestergroepen met 1 tot 4 koolstofatomen, in het bijzonder 1 of 2 koolstofatomen, in de alkylresten, en aan alkanoylgroepen met 2 of 3 koolstofatomen. Gesubstitueerde π -arenen of anionen van gesubstitueerde π -arenen die de voorkeur hebben zijn die welke een of twee van de bovengenoemde substituenten bevatten, in het bijzonder

5 chloor- en broomatomen, methyl-, ethyl-, methoxy-, ethoxy-, cyaan-, carbonzuurmethyl- of -ethylestergroepen en acetylgruppen.

De π -arenen R_1 en R_2 kunnen hetzelfde of verschillend zijn. Geschikte heteroaromatische π -arenen zijn systemen die S-, N- en/of O-atomen bevatten. Heteroaromatische π -arenen die S- en/of O-atomen bevatten hebben de voorkeur.

10 Voorbeelden van geschikte π -arenen zijn benzeen, toluen, xylenen, ethylbenzeen, methoxybenzeen, ethoxybenzeen, dimethoxybenzeen, p-chloortolueen, chloorbenzeen, broombenzeen, dichloorbenzeen, acetylbenzeen, trimethylbenzeen, trimethoxybenzeen, naftaleen, 1,2-dihydronaftaleen, 1,2,3,4-tetrahydronaftaleen, methylnaftalenen, methoxynaftalenen, ethoxynaftalenen, chloornaftalenen, broomnaftalenen, bifenyl, indeen, bifenyleen, fluoreen, fenantreen, antraceen, 9,10-dihydroantra-

15 ceen, trifenyleen, pyreen, naftaceen, coroneen, thiofeen, chromeen, xantheen, thioxantheen, benzothiofeen, naftothiofeen, thiantreen, difenyleenoxide, difenyleensulfide, acridine en carbazool.

Als a 2 is, is R_2 bij voorkeur in ieder geval het anion van een π -areen en is M in

20 ieder geval hetzelfde metaalatoom.

Voorbeelden van anionen van gesubstitueerde π -arenen zijn de anionen van methyl-, ethyl-, n-propyl- en n-butylcyclopentadien, de anionen van dimethylcyclopentadien, van cyclopentadieencarbonzuurmethyl- en -ethylester, en tevens van acetylcyclopentadien, propionylcyclopentadien, cyaancyclopentadien en benzoylcyclopentadien. Anionen die de voorkeur hebben zijn het anion van ongesubstitueerd indeen en in het bijzonder dat van ongesubstitueerd cyclopentadien.

25

Bij voorkeur is a 1, is R_2 benzeen, toluen, xyleen, methoxybenzeen, chloorbenzeen, p-chloortolueen, naftaleen, methylnaftaleen, chloornaftaleen, methoxynaftaleen, bifenyl, indeen, pyreen of difenyleensulfide en is R_2 het anion van cyclopentadien, acetylcyclopentadien of indeen of is benzeen, toluen, xyleen, trimethylbenzeen, naftaleen of methylnaftaleen.

30

Complexen met de formule (A) die bijzondere voorkeur hebben zijn die waarbij a 1 is, R_1 η^6 -pyreen of η^6 -naftaleen is en R_2 het anion is van η^5 -cyclopentadien, n bij

voorkeur 1 of 2, in het bijzonder 1, is en q bij voorkeur 1 is. M is bijvoorbeeld Ti^{2+} , Ri^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{+} , Zr^{2+} , Zr^{3+} , Zr^{4+} , Hf^{+} , Hf^{2+} , Hf^{3+} , Hf^{4+} , Nb^{2+} , Nb^{3+} , Cr^{+} , Mo^{+} , Mo^{2+} , W^{+} , W^{2+} , Re^{+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} of Cu^{2+} . M is bij voorkeur een titaan-, zirkonium- of hafnium-kation, in het bijzonder een titaan- of zirkonium-kation en is met bijzondere
 5 voorkeur Ti^{4+} of Zr^{4+} .

Voorbeelden van geschikte metalen of nonmetalen L zijn Sb, Fe, Sn, Bi, Al, Ga, In, Ti, Zr, Sc, V, Cr, Mn en Cu; lanthaniden zoals Ce, Pr en Nd of actiniden zoals Th, Pa, U of Np. Bijzondere geschikte nonmetalen zijn B, P en As. L is bij voorkeur P, As, B of Sb, waarbij P bijzondere voorkeur heeft.

10 Complex-anionen $[Lq_m]^{q-}$ zijn bijvoorbeeld BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , $FeCl_4^-$, $SnCl_6^-$ en $BiCl_6^-$. Complex-anionen die bijzondere voorkeur hebben zijn SbF_6^- , BF_4^- , AsF_6^- en PF_6^- .

De verbindingen met de formule (A) kunnen worden bereid volgens werkwijzen die als zodanig bekend zijn, zoals bijvoorbeeld door het laten reageren van een verbinding met de formule (B)
 15



met een zout van een anion

20



waarbij a, m, n, q, R_1 , R_2 , M en l zijn zoals gedefinieerd bij de formule (A) en $[X]^{q-}$ een anion is dat verschilt van $[LQ_m]^{q-}$.

25 Zowel de verbindingen met de formule (B) als de verbindingen met de formule (C)



30 waarbij a en M zijn zoals hierboven gedefinieerd en R_1' een π -areen of het anion van een π -areen is en R_2 een anion van een π -areen is, kunnen worden bereid door het laten reageren van identieke of verschillende π -arenen, bij aanwezigheid van een Lewis-zuur, met een zout van een metaal uit groep IVb tot VIIb, VIII of Ib van het Periodiek

Systeem. De verbindingen met de formules (A), (B) en (C) zijn tevens geschikt voor het uitvoeren van een ligand-uitwisseling, door het laten reageren van deze verbindingen, bij aanwezigheid van een Lewis-zuur, met een π -areen dat verschilt van R_1 en/of R_2 , of R'_1 . In dergelijke gevallen is n bij voorkeur 2 en met bijzondere voorkeur 1.

- 5 Verbindingen met de formule (A) waarbij L een metaal is kunnen worden bereid door het laten reageren van identieke of verschillende π -arenen, bij aanwezigheid van een Lewis-zuur, met een geschikt zout van een metaal uit groep IVb tot VIIb, VIII of Ib van het Periodiek Systeem der Elementen, bijvoorbeeld een titaan-, zirkoon-, chroom-, mangaan- of in het bijzonder ijzerzout. Tenslotte kunnen verbindingen met de formule
- 10 (A) ook op gebruikelijke wijze, door anion-uitwisseling, worden omgezet in complexen met de formule (A) met een ander anion $[LQ_m]^{q-}$.

- In een voorkeursuitvoeringsvorm zijn de toegepaste uitgangsmaterialen ongeladen π -complexen met de formule (C), bijvoorbeeld ferrocene of bis(η^5 -indenyl)ijzer(II), en deze uitgangsmaterialen worden door ligand-uitwisseling omgezet in een complex met de formule (B), dat men vervolgens laat reageren met een zout van een anion $[LQ_m]^{q-}$. Het complex met de formule (B), dat als tussenproduct wordt verkregen bij deze werkwijze, wordt gewoonlijk niet geïsoleerd.
- 15

- Voorbeelden van geschikte zouten van anionen $[LQ_m]^{q-}$ zijn alkalimetaal-, aardalkalimetaal- of ammoniumzouten. Het heeft de voorkeur alkalimetaalzouten, en in het
- 20 bijzonder natriumzouten en kaliumzouten, te gebruiken.

- Voorbeelden van geschikte Lewis-zuren voor de hierboven beschreven reacties zijn $AlCl_3$, $AlBr_3$, BF_3 , $SnCl_4$ en $TiCl_4$, bij voorkeur $AlCl_3$. Het kan voordelig zijn de ligand-uitwisselingsreactie uit te voeren onder toevoeging van een reductiemiddel, bijvoorbeeld aluminium of magnesium, aan het reactiemengsel, of om vervolgens een
- 25 reductiemiddel, bijvoorbeeld Na_2SO_3 of ascorbinezuur, aan het reactiemengsel toe te voegen. Aluminium is het reductiemiddel dat de voorkeur heeft. De ligand-uitwisselingsreacties worden geschikt uitgevoerd in een inert organisch oplosmiddel. Voorbeelden van geschikte oplosmiddelen zijn alifatische of cycloalifatische koolwaterstoffen zoals octaan, nonaan, decaan en cyclohexaan. Desgewenst kan ook een overmaat π -
- 30 areen worden toegepast als oplosmiddel.

De reactie van de verbindingen met de formule (B) met een zout van een anion $[LQ_m]^{q-}$ en de anion-uitwisselingsomzetting van verbindingen met de formule (A) worden geschikt uitgevoerd in een waterig of waterig-alcoholisch medium, bijvoorbeeld in

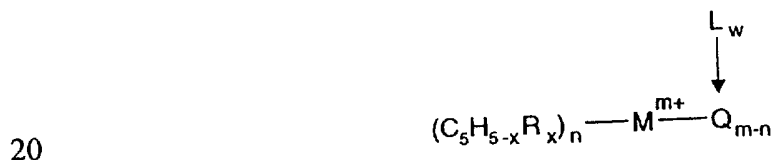
mengsels van water en methanol of ethanol. De zoute van de anionen $[LQ_m]^{q-}$ worden in ten minste stoichiometrische hoeveelheden maar bij voorkeur in overmaat toegepast.

Bij de polymerisatie is het bovendien mogelijk een metallocceenkatalysator toe te passen die uit twee hoofdcomponenten (A-1 en A-2) bestaat.

- 5 Van deze is component A-1 een metallocceenverbinding. Het is in principe mogelijk iedere metallocceen, ongeacht de structuur en samenstelling daarvan, toe te passen. De metallocenen kunnen al dan niet een brug bevatten en kunnen dezelfde of verschillende liganden hebben. De desbetreffende verbindingen zijn die van de metalen van de groepen IVb, Vb of VIb van het Periodiek Systeem, bijvoorbeeld verbindingen van
- 10 titaan, zirkoon, hafnium, vanadium, niobium, tantaal, chroom, molybdeen en wolfram, bij voorkeur van zirkoon, hafnium en titaan, in het bijzonder zirkoon.

- Dergelijke metallocenen zijn bekend en worden bijvoorbeeld beschreven in de volgende documenten: EP-A-336127, EP-A-336128, EP-A-387690, EP-A-387691, EP-A-302424, EP-A-129368, EP-A-320762, EP-A-284707, EP-A-316155, EP-A-351392,
- 15 US-A-5017714, J. Organomet. Chem., 342 (1988) 21.

Metallocenen die benadrukt dienen te worden zijn die met de algemene structuur



waarbij

- M^{m+} een m-waardig kation is van een metaal uit de groepen IVb, V of VIb van het Periodiek Systeem, bijvoorbeeld titaan, zirkoon, hafnium, vanadium, niobium, tantaal,
- 25 chroom, molybdeen of wolfram, bij voorkeur zirkoon, hafnium of titaan, in het bijzonder zirkoon;

$(C_5H_{5-x}R_x)$ een cyclopentadienylring is die is gesubstitueerd met nul tot vijf substituenten R;

x nul, een, twee, drie, vier of vijf is;

- 30 n een of twee is;

iedere R, onafhankelijk van de anderen, een C_1 - C_{20} koolwaterstofrest, een C_1 - C_{20} koolwaterstofrest die is gesubstitueerd met een of meer halogeenatomen, een met me-

talloïde gesubstitueerde C_1 - C_{20} koolwaterstofrest of halogeen is; of twee naast elkaar gelegen resten R een C_4 - C_{20} -ring zijn;

of, als n 1 is, daarnaast een rest B_y - JR'_{z-1-y} is, waarbij

J een element is uit groep Va van het Periodiek Systeem met een coördinatiegetal van 3

5 of een element uit groep VIa van het Periodiek Systeem met een coördinatiegetal van 2, bij voorkeur N, P, O of S;

iedere R' , onafhankelijk van de anderen, een C_1 - C_{20} koolwaterstofrest of een C_1 - C_{20} koolwaterstofrest die is gesubstitueerd met een of meer halogeenatomen is;

z het coördinatiegetal van het element J is;

10 y nul of een is;

B, als y een is, een bruglid is dat een element omvat uit groep IVA of VA van het Periodiek Systeem, bijvoorbeeld C_1 - C_{20} alkyleen, een di- C_1 - C_{20} alkyl-, C_7 - C_{20} alkylaryl- of di- C_6 - C_{20} arylsilicium- of -germaniumrest of een alkyl- of arylfosfien- of -aminorest;

15 of R, als n twee is, een groep is die wordt gekozen uit $-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-M_2(R_{10})(R_{11})-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-C(R_{10})(R_{11})-C(R_{10})(R_{11})-$, $-O-M_2(R_{10})(R_{11})-O-$, $-C(R_{10})(R_{11})-$, $-O-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-C(R_{10})(R_{11})-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-B(R_{10})-$, $-Al(R_{10})-$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-N(R_{10})-$, $-C(O)-$, $-P(R_{10})-$ of $-P(O)(R_{10})-$;

waarbij

R_{10} en R_{11} hetzelfde of verschillend zijn en een waterstofatoom, een halogeenatoom,

20 een C_1 - C_{10} alkyl-, C_1 - C_{10} fluoralkyl-, C_6 - C_{10} aryl-, C_6 - C_{10} fluoraryl-, C_1 - C_{10} alkoxy-, C_2 - C_{10} alkenyl-, C_7 - C_{40} arylalkyl-, C_8 - C_{40} arylalkenyl- of C_7 - C_{40} alkylarylgroep zijn of R_{10} en R_{11} , in ieder geval met de atomen die ze verbinden, een ring vormen, en

M_2 silicium, germanium of tin is,

iedere Q, onafhankelijk van de anderen, waterstof, een C_1 - C_{50} koolwaterstofrest, een

25 C_1 - C_{50} koolwaterstofrest die is gesubstitueerd met een of meer elektronenzuigende groepen, bijvoorbeeld halogeen of alkoxy, of een met metalloïde gesubstitueerde C_1 - C_{50} koolwaterstofrest is, waarbij het metalloïde een element is uit groep IVA van het Periodiek Systeem, met uitzondering van koolwaterstofresten met de formule $(C_5H_{5-x}R_x)$; of twee resten Q alkylideen, alkeen, acetyleen of een gecyclometalleepde

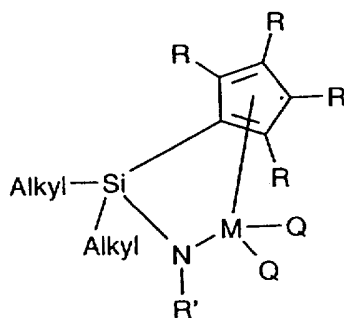
30 koolwaterstofrest zijn;

L een neutrale Lewis-base is, bijvoorbeeld diethylether, tetrahydrofuran, dimethylaniline, aniline, trimethylfosfien of n-butylamine; en

w 0 tot 3 is.

De uitdrukking metalloïde heeft bijvoorbeeld betrekking op de elementen silicium, germanium, tin en lood.

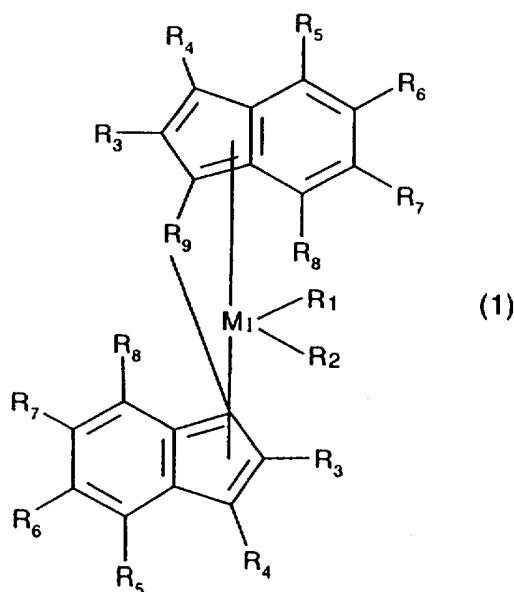
In deze context heeft een type metallocen dat de voorkeur heeft de volgende structuur



waarbij M Ti of Zr is en de andere substituenten zijn zoals hierboven gedefinieerd.

Verdere details met betrekking tot metallocenen van het bovenstaande type kunnen worden gevonden in WO-A-92/333.

Voor de isospecifieke polymerisatie van gesubstitueerde alkenen, bijvoorbeeld propheen, buteen en styreen, en de copolymerisatie daarvan, waaronder die met andere alkenen, zijn de metallocenen die van belang zijn, in het bijzonder zirkonocenen, die welke indenylderivaten als liganden bevatten. Dit zijn bij voorkeur de verbindingen met de volgende formule (1)



waarbij

M_1 een metaal is uit groep IVb, Vb of VIb van het Periodiek Systeem;

R_1 en R_2 hetzelfde of verschillend zijn en een waterstofatoom, een C_1-C_{10} alkyl-, C_1-C_{10} alkoxy-, C_6-C_{10} aryl-, C_6-C_{10} aryloxy-, C_2-C_{10} alkenyl-, C_7-C_{40} arylalkyl-, C_7-C_{40} alkyl-
 5 aryl-, C_8-C_{40} arylakenyl- of OH-groep of een halogeenatoom zijn en de resten R_3 hetzelfde of verschillend zijn en een waterstofatoom, een halogeenatoom, een C_1-C_{10} alkylgroep, die gehalogeneerd kan zijn, een C_6-C_{10} arylgroep of een rest $-NR_2$, $-SR$, $-OSiR_3$, $-SiR_3$ of PR_2 zijn, waarbij R een halogeenatoom, een C_1-C_{10} alkylgroep of een C_6-C_{10} arylgroep is,

10 R_4 tot en met R_8 zijn zoals gedefinieerd voor R_3 , of naast elkaar gelegen resten R_4 tot en met R_8 , samen met de atomen die ze verbinden, een aromatische of alifatische ring vormen,

R_9 een groep is die wordt gekozen uit $-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-M_2(R_{10})(R_{11})-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-C(R_{10})(R_{11})-C(R_{10})(R_{11})-$, $-O-M_2(R_{10})(R_{11})-O-$, $-C(R_{10})(R_{11})-$, $-O-M_2(R_{10})(R_{11})-$,
 15 $-C(R_{10})(R_{11})-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-B(R_{10})-$, $-Al(R_{10})-$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-N(R_{10})-$, $-C(O)-$, $-P(R_{10})-$ of $-P(O)(R_{10})-$;

waarbij

R_{10} en R_{11} hetzelfde of verschillend zijn en een waterstofatoom, een halogeenatoom, een C_1-C_{10} alkyl-, C_1-C_{10} fluoralkyl-, C_6-C_{10} aryl-, C_6-C_{10} fluoraryl-, C_1-C_{10} alkoxy-,
 20 C_2-C_{10} alkenyl-, C_7-C_{40} arylalkyl-, C_8-C_{40} arylalkenyl- of C_7-C_{40} alkylarylgroep zijn of R_{10} en R_{11} , in ieder geval met de atomen die ze verbinden, een ring vormen, en M_2 silicium, germanium of tin is.

De 4,5,6,7-tetrahydroindenyl-analogen die overeenkomen met de verbindingen met de formule (1) zijn eveneens van belang.

25 Bij voorkeur, in de formule (1),

is M_1 zirkoon,

zijn R_1 en R_2 hetzelfde en zijn ze methyl of chloor, in het bijzonder chloor,

zijn R_3 tot en met R_8 waterstof of C_1-C_4 alkyl,

is R_9 $-Si(R_{10})(R_{11})-$, $-C(R_{10})(R_{11})-$ of $-C(R_{10})(R_{11})-C(R_{10})(R_{11})-$ en

30 zijn R_{10} en R_{11} hetzelfde of verschillend en zijn ze C_1-C_4 alkyl of C_6-C_{10} aryl. In het bijzonder zijn R_{10} en R_{11} hetzelfde of verschillend en zijn ze methyl of fenyl.

De indenyl- en/of tetrahydroindenyl-liganden in de formule (1) zijn bij voorkeur gesubstitueerd op de 2-, 2,4-, 4,7-, 2,4,6-, 2,5,6-, 2,4,5,6- of 2,4,5,6,7-plaatsen, in het

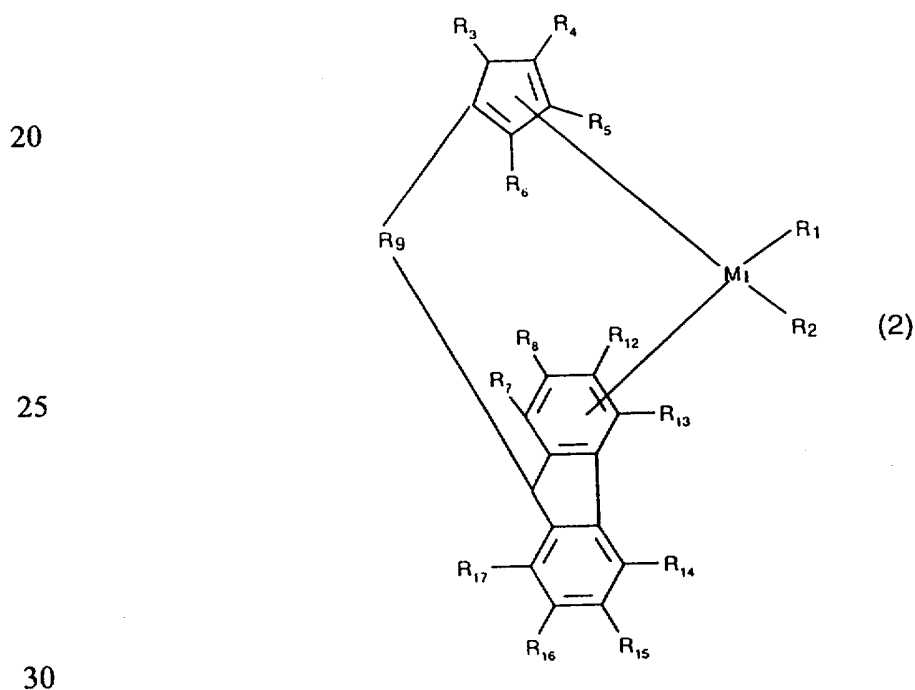
bijzonder op de 2,4,6-plaatsen. De substituenten zijn bij voorkeur een C₁-C₄ alkylgroep zoals methyl, ethyl of isopropyl. De 2-plaats is bij voorkeur gesubstitueerd met methyl.

Ook van bijzonder belang zijn die verbindingen met de formule (1) waarbij de substituenten op de plaatsen 4 en 5 van de indenylresten (R₅ en R₆), samen met de atomen die ze verbinden, een benzeenring vormen. Dit geannelleerde ringsysteem kan op
5 overeenkomstige wijze zijn gesubstitueerd met resten met de definities van R₃-R₈. Een voorbeeld van dergelijke verbindingen I is dimethylsilaandiylbis(2-methyl-4,5-benzo-indenyl)zirkoniumdichloride.

De metallocenen met de formule (1) zijn bijzonder geschikt voor de bereiding
10 van polyalkenen met een hoog molecuulgewicht en een hoge mate van stereoregulariteit.

Ook van bijzonder belang zijn verbindingen met de formule (1) met (gesubstitueerd) fenyl of naftyl dat is gesubstitueerd op de 4-plaats.

Voor de syndiospecifieke polymerisatie van gesubstitueerde alkenen, bijvoorbeeld propene, buteen en styreen, en de copolymerisatie daarvan, waaronder die met
15 andere alkenen, zijn de metallocenen die van belang zijn die met de formule (2):



waarbij

M₁ een metaal is uit groep IVb, Vb of VIb van het Periodiek Systeem;

R₁ en R₂ hetzelfde of verschillend zijn en een waterstofatoom, een C₁-C₁₀ alkyl-, C₁-C₁₀ alkoxy-, C₆-C₁₀ aryl-, C₆-C₁₀ aryloxy-, C₂-C₁₀ alkenyl-, C₇-C₄₀ arylalkyl-, C₇-C₄₀ alkyl-aryl-, C₈-C₄₀ arylakenyl- of OH-groep of een halogeenatoom zijn en de resten R₃ hetzelfde of verschillend zijn en een waterstofatoom, een halogeenatoom, een C₁-C₁₀ alkylgroep, die gehalogeneerd kan zijn, een C₆-C₁₀ arylgroep of een rest -NR₂, -SR, -OSiR₃, -SiR₃ of PR₂ zijn, waarbij R een halogeenatoom, een C₁-C₁₀ alkylgroep of een C₆-C₁₀ arylgroep is,

R₄ tot en met R₈ zijn zoals gedefinieerd voor R₃, of naast elkaar gelegen resten R₄ tot en met R₈, samen met de atomen die ze verbinden, een aromatische of alifatische ring vormen,

R₉ een groep is die wordt gekozen uit -M₂(R₁₀)(R₁₁)-, -M₂(R₁₀)(R₁₁)-M₂(R₁₀)(R₁₁)-, -C(R₁₀)(R₁₁)-C(R₁₀)(R₁₁)-, -O-M₂(R₁₀)(R₁₁)-O-, -C(R₁₀)(R₁₁)-, -O-M₂(R₁₀)(R₁₁)-, -C(R₁₀)(R₁₁)-M₂(R₁₀)(R₁₁)-, -B(R₁₀)-, -Al(R₁₀)-, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)₂-, -N(R₁₀)-, -C(O)-, -P(R₁₀)- of -P(O)(R₁₀)-;

waarbij

R₁₀ en R₁₁ hetzelfde of verschillend zijn en een waterstofatoom, een halogeenatoom, een C₁-C₁₀ alkyl-, C₁-C₁₀ fluoralkyl-, C₆-C₁₀ aryl-, C₆-C₁₀ fluoraryl-, C₁-C₁₀ alkoxy-, C₂-C₁₀ alkenyl-, C₇-C₄₀ arylalkyl-, C₈-C₄₀ arylalkenyl- of C₇-C₄₀ alkylarylgroep zijn of R₁₀ en R₁₁, in ieder geval met de atomen die ze verbinden, een ring vormen, en

M₂ silicium, germanium of tin is; en

R₁₂ tot en met R₁₇ zijn zoals gedefinieerd R₃.

Voorbeelden van metallocenen die gebruikt kunnen worden voor de polymerisatie zijn de volgende verbindingen:

biscyclopentadienylzirkoniumdichloride, biscyclopentadienylzirkoniumdimethyl, biscyclopentadienylzirkoniumdifenyl, biscyclopentadienylzirkoniumdibenzyl, biscyclopentadienylzirkoniumbistrimethylsilyl, bis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, bis(1,2-dimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, bis(1,3-dimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, bis(1,2,4-trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, bis(1,2,3-trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, bisindenylzirkoniumdichloride, bis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichloride, dimethylsilylbis-1-tetrahydroindenylzirkoniumdichloride, dimethylsilylbis-1-(2-methyltetrahydroindenyl)zirkoniumdichloride, dimethylsilylbis-1-(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, dimethylsilylbis-1-(2,4-di-

methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, dimethylsilylbis-1-indenylzirkoniumdichloride, dimethylsilylbis-1-indenylzirkoniumdimethyl, dimethylgermylbis-1-indenylzirkoniumdichloride, dimethylsilylbis-1-(2-methylindenyl)zirkoniumdichloride, dimethylsilylbis-1-(2-methyl-4-isopropylindenyl)zirkoniumdichloride, fenylmethylsilylbis-1-(2-methylindenyl)zirkoniumdichloride, dimethylsilylbis-1-(2-methyl-4-ethylindenyl)zirkoniumdichloride, ethyleenbis-1-(4,7-dimethylindenyl)zirkoniumdichloride, fenyl(methyl)silylbis-1-indenylzirkoniumdichloride, fenyl(vinyl)silylbis-1-indenylzirkoniumdichloride, difenylsilylbis-1-indenylzirkoniumdichloride, dimethylsilylbis(1-(2-methyl-4-tert-butylindenyl))zirkoniumdichloride, methylfenylsilylbis(1-(2-methyl-4-isopropylindenyl))zirkoniumdichloride, dimethylsilylbis(1-(2-ethyl-4-methylindenyl))zirkoniumdichloride, dimethylsilylbis(1-(2,4-dimethylindenyl))zirkoniumdichloride, dimethylsilylbis(1-(2-methyl-4-ethylindenyl))zirkoniumdichloride, dimethylsilylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichloride, dimethylsilylbis(2,4,6-trimethylindenyl)zirkoniumdichloride, methylfenylsilylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichloride, 1,2-ethaandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichloride, dimethylsilyl(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, difenylsilyl(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, difenylmethyleen(-fluorenyl)cyclopentadienylzirkoniumdichloride, isopropylideen(9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkoniumdichloride, fenylmethylmethyleen(9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkoniumdichloride, isopropylideen(9-fluorenyl)(1-(3-isopropyl)cyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, isopropylideen(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, difenylmethyleen(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, difenylmethyleen(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)zirkoniumdichloridemethylfenylmethyleen(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, dimethylsilyl(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, difenylsilyl(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, difenylmethyleen(9-fluorenyl)(1-(3-tert-butyl)cyclopentadienyl)zirkoniumdichloride en isopropylideen(9-fluorenyl)(1-(3-tert-butyl)cyclopentadienyl)zirkoniumdichloride.

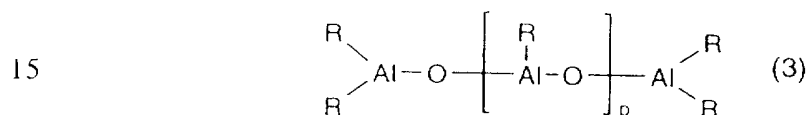
Bij de bereiding van de katalysator worden chirale metallocenen bij voorkeur als racemisch mengsel toegepast. Het is echter ook mogelijk de zuivere R- of S-vorm toe te passen. Met behulp van deze zuivere stereoisomere vormen kan een optisch actief polymeer worden bereid. De meso-vorm van de metallocenen dient echter te worden afgescheiden, daar het voor de polymerisatie actieve centrum (het metaalatoom) in deze

verbindingen niet langer chiraal is, als gevolg van spiegelsymmetrie bij het centrale metaal, en derhalve geen sterk tactisch polymeer kan produceren. Als de meso-vorm niet wordt afgescheiden, wordt naast isotactische of syndiotactische polymeren een atactisch polymeer geproduceerd. Voor bepaalde toepassingen, bijvoorbeeld flexibele vormproducten, of voor de bereiding van polyetheen-kwaliteiten, kan dit volledig gewenst zijn. De stereoisomeren worden gescheiden volgens werkwijzen die bekend zijn uit de literatuur.

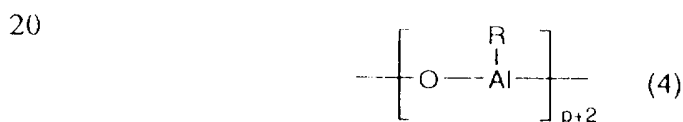
Als component A-2 zijn voorbeelden van geschikte verbindingen de volgende.

10 a) Aluminoxanen

De toegepaste aluminoxaan is bij voorkeur een verbinding met de formule (3)



voor het lineaire type en/of met de formule (4)



voor het cyclische type, in welke formules (3) en (4) de resten R hetzelfde of verschillend kunnen zijn en een C₁-C₆ alkylgroep, een C₆-C₁₈ arylgroep, benzyl of waterstof zijn en p een geheel getal is van 2 tot 50, bij voorkeur van 10 tot 35.

De resten R zijn bij voorkeur hetzelfde en zijn methyl, isobutyl, n-butyl, fenyl of benzyl, met bijzondere voorkeur methyl.

Als de resten R verschillend zijn, zijn ze bij voorkeur methyl en waterstof, methyl en isobutyl of methyl en n-butyl, waarbij het gehalte aan waterstof of isobutyl of n-butyl bij voorkeur 0,01-40% bedraagt (aantal resten R).

De aluminoxaan kan op verschillende manieren volgens bekende werkwijzen worden bereid. Een van de werkwijzen is bijvoorbeeld de reactie van een aluminium-

koolwaterstofverbinding en/of een hydridoaluminium-koolwaterstofverbinding met water (in gasvormige, vaste of vloeibare vorm of anders in gebonden vorm, bijvoorbeeld als kristalwater) in een inert oplosmiddel (bijvoorbeeld toluen). Voor de bereiding van een aluminosilaan met verschillende alkylgroepen R laat men twee verschillende aluminiumtrialkylen ($\text{AlR}_3 + \text{AlR}'_3$), in overeenstemming met de gewenste samenstelling en reactiviteit, reageren met water (zie S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 en EP-A-302424).

De precieze structuur van de aluminosilanen met de formules (3) en (4) is onbekend.

Ongeacht de wijze van hun bereiding delen alle aluminosilaan-oplossingen het kenmerk van een variërend gehalte aan aluminium-uitgangsverbinding die niet heeft gereageerd, die in vrije vorm of als een adduct aanwezig is.

b) Ionuitwisselingsverbindingen

15

Ionuitwisselingsverbindingen zijn verbindingen die een kation, dat irreversibel reageert met een ligand van component A-1, en een niet-coördinerend anion, dat volumineus, labiel en chemisch inert is, omvatten. Het samenvoegen van de componenten A-1 en A-2 geeft een ionenpaar dat wordt gevormd uit het kation van A-2 en een ligand van A-1. Voorbeelden van kationen van component A-2 zijn Brønsted-zuren, zoals ammonium-ionen, of reduceerbare Lewis-zuren, zoals Ag^+ - of ferroceen-ionen.

20

De aluminosilaan die gebruikt kan worden als component A-2 kan ook worden geproduceerd in de loop van de bereiding van een katalysator op een drager uit trimethylaluminium.

25

Naast homogene katalysatorsystemen kunnen de metallocenen ook worden toegepast als heterogene katalysatoren. In dit geval wordt de katalysator volgens werkwijzen die bij een deskundige uit de literatuur bekend zijn op een anorganische of organische drager aangebracht. Anorganische dragermaterialen zijn bij voorkeur silikagels; verdere details hiertoe kunnen bijvoorbeeld worden gevonden in US-A-5240894.

30

Voorbeelden van organische dragermaterialen zijn microporeuze polymeerdragers die in de handel verkrijgbaar zijn (b.v. de [®]Accurel-kwaliteiten van AKZO, zoals [®]Accurel-PE, [®]Accurel-PP, [®]Accurel-PA-6 of [®]Accurel-PA-12 met een gehalte aan

holtes van ongeveer 75 vol.%). De poriegrootte van de [®]Accurel-materialen bedraagt 0,5-5 µm (PP), 1,0-5 µm (HDPE) of 0,5-3 µm (PA-6 en PA-12).

De microporeuze polymeerdrager wordt met voordeel vantevoren gedroogd, bijvoorbeeld door behandeling met aluminiumalkyl-oplossingen, daarna gewassen en onder een beschermend gas inert gemaakt.

De voorkeurswerkwijze hiervoor is eerst het laten reageren van de aluminoxaan in een geschikt oplosmiddel, bijvoorbeeld pentaan, hexaan, heptaan, tolueen of dichloormethaan, met ten minste een metalloceen, onder intensief mengen, bijvoorbeeld onder roeren. De reactietemperatuur bedraagt bij voorkeur -20 tot +120°C, in het bijzonder 15-40°C. De molverhouding van aluminium tot overgangsmetaal M van de metalloceen ligt bij voorkeur tussen 10:1 en 10.000:1, in het bijzonder tussen 100:1 en 2000:1. De reactietijd ligt in het algemeen tussen 5 en 120 minuten, bij voorkeur 10-30 minuten. De reactie wordt bij voorkeur uitgevoerd met een aluminiumconcentratie van meer dan 0,01 mol/liter, in het bijzonder meer dan 0,5 mol/liter. De reactie wordt uitgevoerd onder inerte omstandigheden.

In plaats van de aluminoxaan is het ook mogelijk een mengsel van een aluminoxaan met een andere aluminiumalkylverbinding, bijvoorbeeld trimethyl-, triethyl- of triisobutylaluminium, voor de beschreven reactie met de metalloceen toe te passen.

Nadat de reactie heeft plaatsgevonden is het bijvoorbeeld mogelijk een gedeelte van het oplosmiddel onder vacuüm te verwijderen of, na concentratie, het oplosmiddel door een ander oplosmiddel te vervangen. De aldus bereide oplossing laat men op geschikte wijze reageren met de microporeuze polymeerdrager. In deze context wordt de drager toegevoegd in ten minste een hoeveelheid, waarvan het totale porievolume de oplossing van de voorgaande reactie kan opnemen. De reactie waarnaar wordt verwezen in de tweede zin van deze paragraaf wordt bij voorkeur uitgevoerd bij een temperatuur tussen -20 en +20°C, in het bijzonder 15-40°C, onder intensief mengen, bijvoorbeeld onder roeren of behandeling met ultrageluid. Er dient een grondige homogenisatie tot stand te worden gebracht. In deze context kan de uitwisseling van het inerte gas van het porievolume bijvoorbeeld worden versneld door een korte evacuatie.

In principe kan de katalysator op een drager ook worden bereid met een reactie in een vat, d.w.z. men laat alle drie de uitgangskomponenten gelijktijdig in een geschikt oplosmiddel/suspendeermiddel met elkaar reageren. In deze context dient de hoeveel-

heid polymeerdrager bij voorkeur zodanig te worden berekend, dat deze het volledige volume van de vloeistof kan opnemen.

De katalysator kan in gesuspendeerde vorm, in een inert suspendermedium zoals bijvoorbeeld heptaan, n-decaan, hexaan of dieselolie, of anders in droge vorm, mogelijk
 5 na verwijdering van het resterende oplosmiddel door een droogstap, die bijvoorbeeld onder vacuüm wordt uitgevoerd, gedoseerd aan het polymerisatiesysteem worden toegevoegd.

De katalysator kan met voordeel worden voorgepolymeriseerd in de gasvormige fase, in het vloeibare monomeer of in suspensie, in wel geval het mogelijk is de toevoeging van nog een organoaluminiumverbinding weg te laten.
 10

Polymerisatie met deze katalysatoren kan volgens bekende werkwijzen in vloeibare of gasvormige fase worden uitgevoerd. De vloeibare fase kan bijvoorbeeld een alifatische koolwaterstof of het vloeibare monomeer zelf zijn. De metallocceenkatalysator kan ook worden toegepast als een mengsel met andere soorten katalysatoren, zoals bijvoorbeeld Ziegler- of Phillips-katalysatoren. Aan he einde van de polymerisatie
 15 wordt de katalysator vernietigd, bijvoorbeeld door het toevoegen van water (damp), vochtige stikstof, kooldioxide of alcohol.

Metallocceen-polyalkenen worden verder beschreven in "New Trends in Polyolefin Catalysts and Influence on Polymer Stability" (Rolf Mülhaupt; the Twelfth Annual International Conference on Advances in the Stabilization and Controlled Degradation of Polymers, gehouden in Luzern, Zwitserland, 21-23 mei 1990, bladzijden 181 tot 196 van de conferentiedocumenten).
 20

Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding is de polyalkeen die is bereid door polymerisatie over een metallocceenkatalysator polyetheen of polypropeen.
 25

Een andere voorkeursuitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding heeft betrekking op een samenstelling die verder een polyalkeen bevat die niet is bereid door polymerisatie over een metallocceenkatalysator.

- Dergelijke polyalkenen worden bijvoorbeeld bereid door
 30 a) radikaal-polymerisatie (gewoonlijk onder hoge druk en bij verhoogde temperatuur);
 of
 b) katalytische polymerisatie over een Phillips- of Ziegler (-Natta)-katalysator.

Polyetheen met lage dichtheid (LDPE; bereid door radikaal-polymerisatie), lineair polyetheen met lage dichtheid (LLDPE; bereid door katalytische polymerisatie over een Ziegler (-Natta)-katalysator) en polyetheen met hoge dichtheid (HDPE; bereid door katalytische polymerisatie over een Phillips-katalysator) hebben bijzondere voor-
5 keur.

De gewichtsverhouding tussen de polyalkeen die is bereid door polymerisatie over een metallocceenkatalysator tot de polyalkeen die niet is bereid door polymerisatie over een metallocceenkatalysator bedraagt bijvoorbeeld 1:10 tot 10:1.

Een verdere uitvoeringsvorm van deze uitvinding is een werkwijze voor het sta-
10 biliseren van een polyalkeen welke is bereid door polymerisatie over een metallocceenkatalysator, die het opnemen van een stabilisatormengsel zoals hierboven gedefinieerd in het polyalkeen omvat.

De twee componenten van het stabilisatormengsel kunnen afhankelijk van de aard van de te stabiliseren polyalkeen, de uiteindelijke toepassing en de aanwezigheid
15 van andere toevoegsels in verschillende verhoudingen worden toegepast.

In het algemeen is het geschikt om bijvoorbeeld 0,01 tot 5 gew.% van elk van de twee componenten van het stabilisatormengsel, ten opzichte van het gewicht van de te stabiliseren polyalkeen, bij voorkeur 0,01m tot 2%, in het bijzonder 0,025 tot 1%, toe te passen.

20 Het stabilisatormengsel of de afzonderlijke componenten kunnen volgens bekende werkwijzen, bijvoorbeeld door droog mengen in de vorm van een poeder, of nat mengen in de vorm van oplossingen of suspensies of tevens in de vorm van een samenstelling die de afzonderlijke componenten in een concentratie van 2,5 tot 25 gew.% bevat, in de polyalkeen worden opgenomen; bij dergelijke bewerkingen kan de
25 polyalkeen in de vorm van een poeder, granules, oplossingen, suspensies of zelfs in de vorm van latices worden toegepast.

Het stabilisatormengsel of de afzonderlijke componenten kunnen vóór, tijdens of na de polymerisatie of verknoping worden toegevoegd. Verder kunnen ze in zuivere vorm of ingekapseld in wassen, oliën of polymeren in de polyalkeen worden opgeno-
30 men.

Vóór het opnemen kunnen de afzonderlijke componenten van het stabilisatormengsel ook met elkaar worden gemengd in een smelt of kunnen ze met elkaar worden geëxtrudeerd.

De polyalkeen die is gestabiliseerd met het stabilisatormengsel kan worden gebruikt voor de productie van vormproducten, films, banden, monofilamenten, vezels, oppervlaktebekledingen en dergelijke.

Desgewenst kunnen andere gebruikelijke toevoegsels voor polyalkenen, zoals
 5 antioxidantia, UV-absorptiemiddelen, nikkel-stabilisatoren, pigmenten, vulmiddelen, weekmakers, corrosie-remmers en metaal-desactivatoren, worden toegevoegd aan de polyalkeen die het hierboven beschreven stabilisatormengsel bevat.

Voorbeelden van dergelijke gebruikelijke toevoegsels worden hieronder opgesomd.

10 1. Antioxidantia

1.1 Gealkyleerde monofenolen, bijvoorbeeld 2,6-di-tert-butyl-4-methylfenol, 2-tert-butyl-4,6-dimethylfenol, 2,6-di-tert-butyl-4-ethylfenol, 2,6-di-tert-butyl-4-n-butylfenol, 2,6-di-tert-butyl-4-isobutylfenol, 2,6-dicyclopentyl-4-methylfenol, 2-(α -methylcyclohexyl)-4,6-dimethylfenol, 2,6-dioctadecyl-4-methylfenol, 2,4,6-tricyclohexylfenol, 2,6-di-tert-butyl-4-methoxymethylfenol, lineaire of in de zijketen vertakte nonylfenolen, zoals b.v. 2,6-dinonyl-4-methylfenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methylundec-1'-yl)fenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methylheptadec-1'-yl)fenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methyltridec-1'-yl)fenol en mengsels daarvan.

1.2 Alkylthiomethylfenolen, bijvoorbeeld 2,4-dioctylthiomethyl-6-tert-butylfenol, 20 2,4-dioctylthiomethyl-6-methylfenol, 2,4-dioctylthiomethyl-6-ethylfenol, 2,6-didodecylthiomethyl-4-nonylfenol.

1.3 Hydrochinonen en gealkyleerde hydrochinonen, bijvoorbeeld 2,6-di-tert-butyl-4-methoxyfenol, 2,5-di-tert-butylhydrochinon, 2,5-di-tert-amylhydrochinon, 2,6-difenyl-4-octadecyloxyfenol, 2,6-di-tert-butylhydrochinon, 2,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylstearaat, bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)adipaat.

1.4 Tocoferolen, bijvoorbeeld α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol en mengsels daarvan (vitamine E).

1.5 Gehydroxyleerde thiodifenylethers, bijvoorbeeld 2,2'-thiobis(6-tert-butyl-4-methylfenol), 2,2'-thiobis(4-octylfenol), 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-3-methylfenol), 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-2-methylfenol), 4,4'-thiobis(3,6-di-sec-amylfenol), 4,4'-bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyfenyl)disulfide.

1.6 Alkylideenbisfenolen, bijvoorbeeld 2,2'-methyleenbis(6-tert-butyl-4-methyl-

fenol), 2,2'-methyleenbis(6-tert-butyl-4-ethylfenol), 2,2'-methyleenbis[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)fenol], 2,2'-methyleenbis(4-methyl-6-cyclohexylfenol), 2,2'-methyleenbis(6-nonyl-4-methylfenol), 2,2'-methyleenbis(4,6-di-tert-butylfenol), 2,2'-ethylideenbis(4,6-di-tert-butylfenol), 2,2'-ethylideenbis(6-tert-butyl-4-isobutylfenol),
 5 2,2'-methyleenbis[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylfenol], 2,2'-methyleenbis[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylfenol], 4,4'-methyleenbis(2,6-di-tert-butylfenol), 4,4'-methyleenbis(6-tert-butyl-2-methylfenol), 1,1-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)butaan, 2,6-bis(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylfenol, 1,1,3-tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)butaan, 1,1-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-3-n-
 10 dodecylmercaptobutaan, ethyleenglycol-bis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyfenyl)-butyraat], bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylfenyl)dicyclopentadien, bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methylfenyl]tereftalaat, 1,1-bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyfenyl)butaan, 2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propaan, 2,2-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-4-n-dodecylmercaptobutaan, 1,1,5,5-
 15 tetra(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)pentaan.

1.7 O-, N- en S-benzylverbindingen, bijvoorbeeld 3,5,3',5'-tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylmercaptoacetaat, tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylmercaptoacetaat, tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)amine, bis(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithiotereftalaat,
 20 bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)sulfide, isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetaat.

1.8 Gehydroxybenzyleerde malonaten, bijvoorbeeld dioctadecyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)malonaat, dioctadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)malonaat, didodecylmercaptoethyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-
 25 malonaat, di[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonaat.

1.9 Aromatische hydroxybenzyl-verbindingen, bijvoorbeeld 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzeen, 1,4-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzeen, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)fenol.

1.10 Triazine-verbindingen, bijvoorbeeld 2,4-bis(octylmercapto)-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenoxy)-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenoxy)-1,2,3-triazine,

1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanuraat, 1,3,5-tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanuraat, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylethyl)-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hexahydro-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)isocyanuraat.

5 1.11 Benzylfosfonaten, bijvoorbeeld dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonaat, diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonaat, dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonaat, dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylfosfonaat, het Ca-zout van de monoethylester van 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonzuur.

10 1.12 Acylaminofenolen, b.v. 4-hydroxylaurinezuuranilide, 4-hydroxystearinezuuranilide, N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)carbaminezuur-octylester.

15 1.13 Esters van β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propionzuur met een- of meerwaardige alcoholen, zoals b.v. met methanol, ethanol, n-octanol, iso-octanol, octadecanol, 1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 1,2-propaandiol, neopentylglycol, thiodiethyleenglycol, diethyleenglycol, triethyleenglycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)isocyanuraat, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxaalzuurdiamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexaandiol, trimethylolpropaan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octaan.

20 1.14 Esters van β -(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylfenyl)propionzuur met een- of meerwaardige alcoholen, zoals b.v. met methanol, ethanol, n-octanol, iso-octanol, octadecanol, 1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 1,2-propaandiol, neopentylglycol, thiodiethyleenglycol, diethyleenglycol, triethyleenglycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)isocyanuraat, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxaalzuurdiamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexaandiol, trimethylolpropaan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octaan.

25 1.15 Esters van β -(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxyfenyl)propionzuur met een- of meerwaardige alcoholen, zoals b.v. met methanol, ethanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 1,2-propaandiol, neopentylglycol, thiodiethyleenglycol, diethyleenglycol, triethyleenglycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)isocyanuraat, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxaalzuurdiamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexaandiol, trimethylolpropaan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octaan.

30 1.16 Esters van 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylazijnzuur met een- of meerwaar-

dige alcoholen, zoals b.v. met methanol, ethanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 1,2-propaandiol, neopentylglycol, thiodiethyleenglycol, diethyleenglycol, triethyleenglycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)isocyanuraat, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxaalzuurdiamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, tri-
 5 methylhexaandiol, trimethylolpropan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octaan.

1.17 Amiden van β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propionzuur, zoals b.v. N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hexamethyleendiamine, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)trimethyleendiamine, N,N'-bis(3,5-di-
 10 tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hydrazide, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl]propionyloxy)ethyl]oxamide (Naugard[®] XL-1, geleverd door Uniroyal).

1.18 Ascorbinezuur (vitamine C).

1.19 Amine-antioxidantia, zoals b.v. N,N'-diisopropyl-p-fenyleendiamine, N,N'-di-sec-butyl-p-fenyleendiamine, N,N'-bis(1,4-dimethylpentyl)-p-fenyleendiamine, N,N'-bis(1-ethyl-3-methylpentyl)-p-fenyleendiamine, N,N'-bis(1-methylheptyl)-p-fenyleendiamine, N,N'-dicyclohexyl-p-fenyleendiamine, N,N'-difenyl-p-fenyleendiamine, N,N'-di(naftyl-2)-p-fenyleendiamine, N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, N-(1-methylheptyl)-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, N-cyclohexyl-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, 4-(p-tolueensulfamoyl)-
 15 difenylamine, N,N'-dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-fenyleendiamine, difenylamine, N-allyldifenylamine, 4-isopropoxydifenylamine, N-fenyl-1-naftylamine, N-(4-tert-octylfenyl)-1-naftylamine, N-fenyl-2-naftylamine, geoctyleerd difenylamine, b.v. p,p'-di-tert-octyldifenylamine, 4-n-butylaminofenol, 4-butyrylamino-fenol, 4-nonanoylamino-fenol, 4-dodecanoylamino-fenol, 4-octadecanoylamino-fenol, di(4-methoxyfenyl)amine,
 25 2,6-di-tert-butyl-4-dimethylaminomethylfenol, 2,4'-diaminodifenylnmethaan, 4,4'-diaminodifenylnmethaan, N,N,N',N'-tetramethyl-4,4'-diaminodifenylnmethaan, 1,2-di[(2-methylfenyl)amino]ethaan, 1,2-di(fenylamino)propan, (o-tolyl)biguanide, di[4-(1',3'-dimethylbutyl)fenyl]amine, tert-geoctyleerd N-fenyl-1-naftylamine, mengsel van mono- en di-gealkyleerde tert-butyl/tert-octyldifenylaminen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde nonyldifenylaminen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde dodecyl-
 30 difenylaminen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde isopropyl/isohexyldifenylaminen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde tert-butyldifenylaminen, 2,3-dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazine, fenothiazine, mengsel van mono- en di-gealkyleerde

tert-butyl/tert-octylfenothiazinen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde tert-octylfenothiazinen, N-allylfenothiazine, N,N,N',N'-tetrafenyl-1,4-diaminobut-2-een, N,N-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)hexamethyleendiamine, bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-ol.

2. UV-absorptiemiddelen en beschermingsmiddelen tegen licht

2.1 2-(2'-hydroxyfenyl)benzotriazolen, zoals bijvoorbeeld 2-(2'-hydroxy-5'-methylfenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(5'-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylfenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(2'-hydroxy-4'-octyloxyfenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)fenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyfenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)fenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)fenyl)benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)fenyl)benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(3'-dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylfenyl)benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)fenyl)benzotriazool, 2,2'-methyleenbis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazool-2-ylfenol]; het omesteringsproduct van 2-[3'-tert-butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyfenyl]-2H-benzotriazool met polyethyleenglycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2$ - met $R = 3'$ -tert-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazool-2-ylfenyl, 2-[2'-hydroxy-3'-(α,α -dimethylbenzyl)-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenyl]benzotriazool; 2-[2'-hydroxy-3'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-5'-(α,α -dimethylbenzyl)fenyl]benzotriazool.

2.2 2-hydroxybenzofenonen, zoals bijvoorbeeld het 4-hydroxy-, 4-methoxy-, 4-octyloxy-, 4-decyloxy-, 4-dodecyloxy-, 4-benzyloxy-, 4,2',4-trihydroxy- en 2'-hydroxy-4,4'-dimethoxy-derivaat.

2.3 Esters van eventueel gesubstitueerde benzoëzuren, zoals bijvoorbeeld 4-tert-butylfenylsalicylaaat, fenylsalicylaaat, octylfenylsalicylaaat, dibenzoylresorcinol, bis(4-tert-butylbenzoyl)resorcinol, benzoylresorcinol, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoë-

zuur-2,4-di-tert-butylfenylester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-hexadecylester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-octadecylester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-2-methyl-4,6-di-tert-butylfenylester.

2.4 Acrylaten, zoals bijvoorbeeld α -cyaan- β,β -difenylacrylzuur-ethylester resp. -isooctylester, α -carbomethoxykaneelzuur-methylester, α -cyaan- β -methyl-p-methoxykaneelzuur-methylester resp. -butylester, α -carbomethoxy-p-methoxykaneelzuur-methylester en N-(β -carbomethoxy- β -cyaanvinyl)-2-methylindoline.

2.5 Nikkelverbindingen, zoals bijvoorbeeld nikkelcomplexen van 2,2'-thiobis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenol], zoals het 1:1- of het 1:2-complex, eventueel met extra liganden, zoals n-butylamine, triethanolamine of N-cyclohexyldiethanolamine, nikkel-dibutyldithiocarbamaat, nikkelzouten van de monoalkyl-esters, b.v. de methyl- of ethylester, van 4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylfosfonzuur, nikkelcomplexen van ketoxims, zoals van 2-hydroxy-4-methylfenylundecylketoxim, nikkelcomplexen van 1-fenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazool, eventueel met extra liganden.

2.6 Oxaalzuurdiamiden, zoals bijvoorbeeld 4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-diethoxyoxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-tert-butyloxanilide, 2,2'-didodecyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilide, 2-ethoxy-2'-ethyloxanilide, N,N'-bis(3-dimethylaminopropyl)oxamide, 2-ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethoxanilide en het mengsel daarvan met 2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butoxanilide, mengsels van o- en p-methoxy- alsmede van o- en p-ethoxy-di-gesubstitueerde oxaniliden.

2.7 2-(2-hydroxyfenyl)-1,3,5-triazinen, zoals bijvoorbeeld 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dihydroxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyfenyl)-6-(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-4,6-bis(4-methylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-dodecyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-tridecyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropoxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-[4-(dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxyfenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxypropoxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-hexyloxy)fenyl-4,6-difenyl-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-methoxyfenyl)-4,6-difenyl-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-

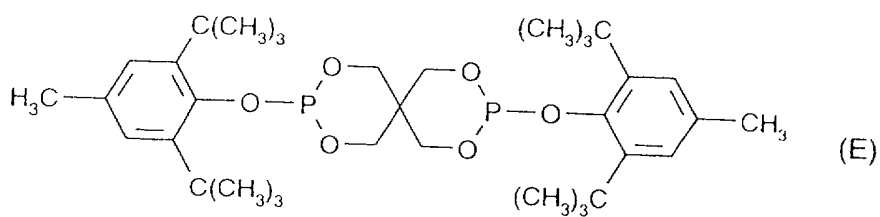
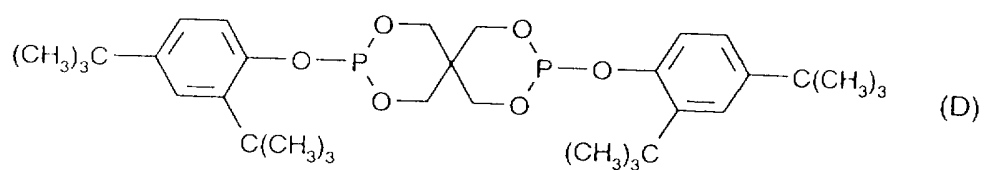
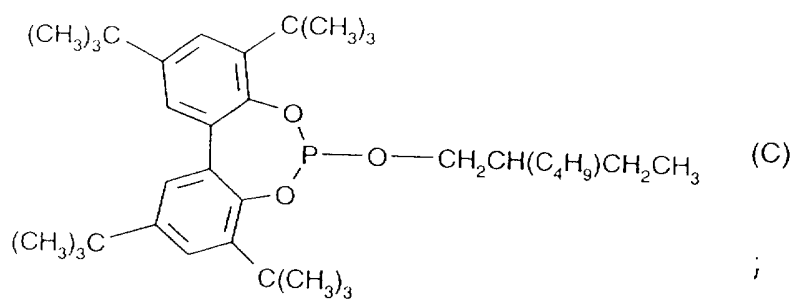
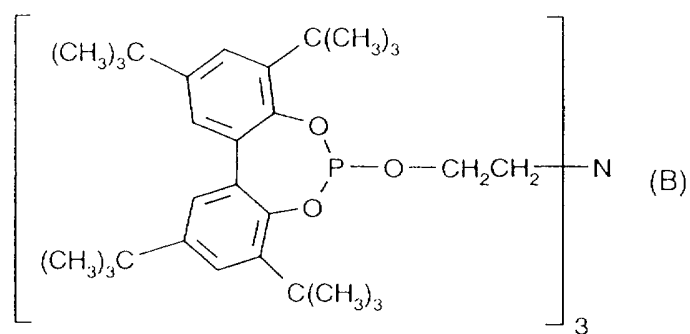
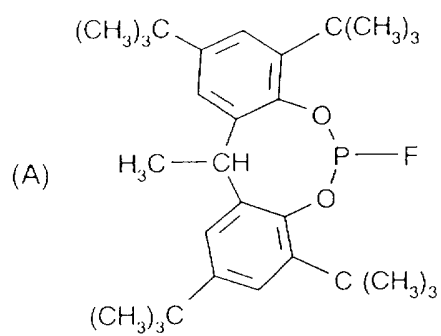
2-hydroxypropoxy)fenyl]-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxyfenyl)-4-(4-methoxyfenyl)-6-fenyl-1,3,5-triazine, 2-{2-hydroxy-4-[3-(2-ethylhexyl-1-oxy)-2-hydroxypropyloxy]-fenyl}-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine.

3. Metaal-desactivatoren, zoals bijvoorbeeld N,N'-difenyloxamide, N-salicylal-
 5 N'-salicyloylhydrazine, N,N'-bis(salicyloyl)hydrazine, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hydrazine, 3-salicyloylamino-1,2,4-triazool, bis(benzylideen)-oxalyldihydrazide, oxanilide, isoftaloyldihydrazide, sebacoylbisfenylhydrazide, N,N'-diacetyl adipoyldihydrazide, N,N'-bis(salicyloyl)oxalyldihydrazide, N,N'-bis(salicyloyl)thiopropionylhydrazide.

10 4. Fosfieten en fosfonieten, zoals bijvoorbeeld trifenyfosfiet, difenylalkylfosfieten, fenyldialkylfosfieten, tris(nonylfenyl)fosfiet, trilaurylfosfiet, trioctadecylfosfiet, distearyl pentaerythritoldifosfiet, tris(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet, diisodecyl pentaerythritoldifosfiet, bis(2,4-di-tert-butylfenyl) pentaerythritoldifosfiet, bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylfenyl) pentaerythritoldifosfiet, diisodecyl oxypentaerythritoldifosfiet, bis(2,4-
 15 di-tert-butyl-6-methylfenyl) pentaerythritoldifosfiet, bis(2,4,6-tris(tert-butylfenyl)-pentaerythritoldifosfiet, tristearyl sorbitol trifosfiet, tetrakis(2,4-di-tert-butylfenyl)-4,4'-bifenyleendifosfoniet, 6-isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocine, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)methylfosfiet, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)ethylfosfiet, 6-fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-
 20 1,3,2-dioxafosfocine, 2,2',2''-nitriolo[triethyltris(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-bifenyl-2,2'-diyl)fosfiet], 2-ethylhexyl(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-bifenyl-2,2'-diyl)fosfiet, 5-butyl-5-ethyl-2-(2,4,6-tri-tert-butylfenoxy)-1,3,2-dioxafosfiraan.

De volgende fosfieten hebben bijzondere voorkeur:

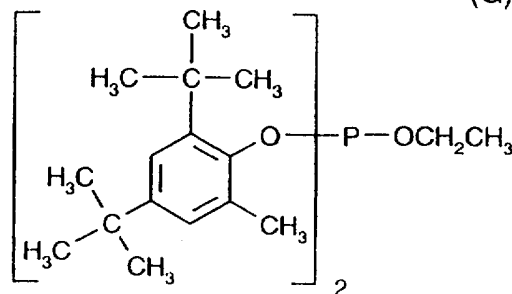
Tris(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet (Irgafos® 168, Ciba-Geigy), tris(nonylfenyl)fosfiet,



(F)



(G)



10

5. Hydroxylaminen, zoals bijvoorbeeld N,N-dibenzylhydroxylamine, N,N-diethylhydroxylamine, N,N-dioctylhydroxylamine, N,N-dilaurylhydroxylamine, N,N-ditetradecylhydroxylamine, N,N-dihexadecylhydroxylamine, N,N-dioctadecylhydroxylamine, N-hexadecyl-N-octadecylhydroxylamine, N-heptadecyl-N-octadecylhydroxylamine, N,N-dialkylhydroxylamine uit gehydrogeneerde talgvetaminen.

6. Nitronen, zoals bijvoorbeeld N-benzyl-alfa-fenylnitron, N-ethyl-alfa-methylnitron, N-octyl-alfa-heptylnitron, N-lauryl-alfa-undecylnitron, N-tetradecyl-alfa-tridecylnitron, N-hexadecyl-alfa-pentadecylnitron, N-octadecyl-alfa-heptadecylnitron, N-hexadecyl-alfa-heptadecylnitron, N-octadecyl-alfa-pentadecylnitron, N-heptadecyl-alfa-heptadecylnitron, N-octadecyl-alfa-hexadecylnitron, nitronen die zijn afgeleid van N,N-dialkylhydroxylamine dat is bereid uit gehydrogeneerd talgvetamine.

7. Thio-synergisten, zoals bijvoorbeeld thiodipropionzuur-dilaurylester of thiodipropionzuur-distearylester.

8. Peroxide vernietigende verbindingen, zoals bijvoorbeeld esters van β -thiodipropionzuur, bijvoorbeeld de lauryl-, stearyl-, myristyl- of tridecylesters, mercaptobenzimidazool of het zink-zout van 2-mercaptobenzimidazool, zink-dibutyldithiocarbamaat, dioctadecyldisulfide, pentaerythritol-tetrakis(β -dodecylmercapto)propionaat.

9. Stabilisatoren voor polyamide, zoals bijvoorbeeld koperzouten in combinatie met jodiden en/of fosforverbindingen en zouten van tweewaardig mangaan.

10. Basische co-stabilisatoren, zoals bijvoorbeeld melamine, polyvinylpyrrolidon, dicyaandiamide, triallylcyanuraat, ureum-derivaten, hydrazine-derivaten, aminen, polyamiden, polyurethanen, alkalimetaal- en aardalkalimetaalzouten van hogere vetzuren,

bijvoorbeeld Ca-stearaat, Zn-stearaat, Mg-behenaat, Mg-stearaat, Na-ricinoleaat en K-palmitaat, antimoonpyrocatecholaat of zinkpyrocatecholaat.

5 11. Kiemvormende middelen, zoals bijvoorbeeld anorganische stoffen, zoals b.v. talk, metaaloxiden zoals titaandioxide of magnesiumoxide, fosfaten, carbonaten of sul-
faten van bij voorkeur aardalkalimetalen; organische verbindingen zoals mono- of po-
lycarbonzuren, alsmede de zouten daarvan, zoals b.v. 4-tert-butylbenzoëzuur, adipine-
zuur, difenylazijnzuur, natriumsuccinaat of natriumbenzoaat; polymeren, zoals b.v.
ionogene copolymeren ("ionomeren"). 1,3:2,4-bis(3',4'-dimethylbenzylideen)sorbitol,
1,3:2,4-di(paramethyldibenzylideen)sorbitol en 1,3:2,4-di(benzylideen)sorbitol hebben
10 bijzondere voorkeur.

12. Vulstoffen en versterkingsmiddelen, zoals bijvoorbeeld calciumcarbonaat, silikaten, glasvezels, glazen kogels, asbest, talk, kaolien, mica, bariumsulfaat, metaal-
oxiden en -hydroxiden, roet, grafiet, houtmeel en meelsoorten of vezels van andere
natuurproducten, synthetische vezels.

15 13. Overige toevoegsels, zoals bijvoorbeeld weekmakers, glijmiddelen, emulga-
toren, pigmenten, rheologie-toevoegsels, katalysatoren, verloop-hulpmiddelen, optische
bleekmiddelen, vlamwerende middelen, antistatische middelen en blaasmiddelen.

14. Benzofuranonen resp. indolinonen, zoals bijvoorbeeld degene die zijn be-
schreven in US-A-4325863, US-A-4338244, US-A-5175312, US-A-5216052, US-A-
20 5252643, DE-A-4316611, DE-A-4316622, DE-A-4316876, EP-A-0589839 of EP-A-
0591102, of 3-[4-(2-acetoxyethoxy)fenyl]-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 5,7-di-tert-
butyl-3-[4-(2-stearoyloxyethoxy)fenyl]benzofuran-2-on, 3,3'-bis[5,7-di-tert-butyl-3-(4-
[2-hydroxyethoxy]fenyl)benzofuran-2-on], 5,7-di-tert-butyl-3-(4-ethoxyfenyl)benzo-
furan-2-on, 3-(4-acetoxy-3,5-dimethylfenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 3-(3,5-
25 dimethyl-4-pivaloyloxyfenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 3-(3,4-dimethylfenyl)-
5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 3-(2,3-dimethylfenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-
on.

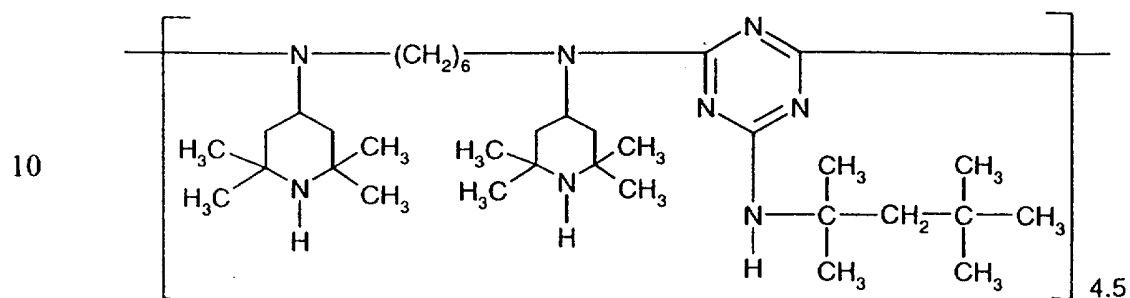
 De gewichtsverhouding van het stabilisatormengsel tot de gebruikelijke toevoeg-
sels kan bijvoorbeeld 1:0,5 tot 1:5 bedragen.

30 De uitvinding wordt meer gedetailleerd geïllustreerd in de onderstaande voor-
beelden. Alle percentages of delen hebben, tenzij anders vermeld, betrekking op het
gewicht.

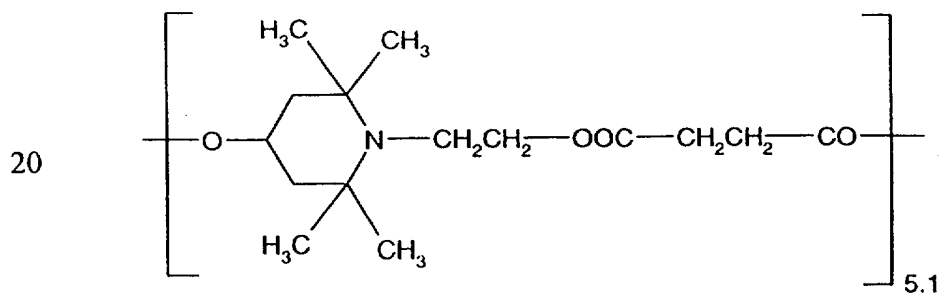
Stabilisatormengsels die worden toegepast in de voorbeelden I en II:

Stabilisatormengsel II-1:

5 De verbindingen



15 en



25 in een gewichtsverhouding van 1:1.

Stabilisatormengsel II-2:

De verbindingen



en



2

25

Voorbeeld I: Stabilisatie tegen licht van metallocen-polyetheenfilms.

30

licht-stabilisatorsysteem gehomogeniseerd. Het aldus verkregen materiaal wordt 6 minuten bij 170°C tussen twee alumiumfoelies in een laboratoriumpers tot een 0,2 mm dikke film geperst, die onmiddellijk in koud water wordt afgeschrikt. Uit deze films van 0,2 mm worden monsters van 60 mm x 25 mm gesneden en deze worden blootgesteld in een [®]WEATHER-O-METER Ci 65 (temperatuur van de zwarte achtergrond 63±2°C, zonder sproeien met water). Deze monsters worden periodiek uit het blootstellingsapparaat verwijderd en het carbonylgehalte daarvan wordt gemeten met een infrarood-spectrofotometer.

De blootstellingstijd ($T_{0,1}$) die overeenkomt met de vorming van een carbonyl-absorptie van 0,1 is een maat voor de stabilisatie-efficiëntie van het licht-stabilisatorsysteem. De verkregen waarden worden samengevat in de volgende tabellen A en B.

Tabel A:

Licht-stabilisatie	$T_{0,1}$ in uur
0,15% stabilisatormengsel II-1	11230
0,30% stabilisatormengsel II-1	17365

Tabel B:

Licht-stabilisatie	$T_{0,1}$ in uur
0,15% stabilisatormengsel II-2	12000
0,30% stabilisatormengsel II-2	17175

Voorbeeld II: Stabilisatie tegen licht van metalloceen-propreenfilms.

100 delen ongestabiliseerd metalloceen-polypropeenpoeder (smeltvloeindex ~20 g/10minuten bij 230°C en 2160 g) wordt 10 minuten bij 200°C in een Brabender plastograaf met 0,05 delen pentaerythritol-tetrakis{3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-fenyl)propionaat}, 0,1 deel tris(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet, 0,1 deel Ca-stearaat en de in tabel C weergegeven hoeveelheid licht-stabilisatorsysteem gehomogeniseerd. Het aldus verkregen materiaal wordt 6 minuten bij 260°C tussen twee alumiumfoelies in een laboratoriumpers tot een 0,5 mm dikke film geperst, die onmiddellijk in een met water gekoelde pers tot tot kamertemperatuur wordt afgekoeld. Uit deze films van 0,5 mm worden monsters van 60 mm x 25 mm gesneden en deze worden blootgesteld in

een [®]WEATHER-O-METER Ci 65 (temperatuur van de zwarte achtergrond $63 \pm 2^\circ\text{C}$, zonder sproeien met water).

Deze monsters worden periodiek uit het blootstellingsapparaat verwijderd en het carbonylgehalte daarvan wordt gemeten met een infrarood-spectrofotometer.

- 5 De blootstellingstijd ($T_{0,2}$) die overeenkomt met de vorming van een carbonyl-absorptie van 0,2 is een maat voor de stabilisatie-efficiëntie van het licht-stabilisator-systeem. De verkregen waarden worden samengevat in de volgende tabel C.

Tabel C:

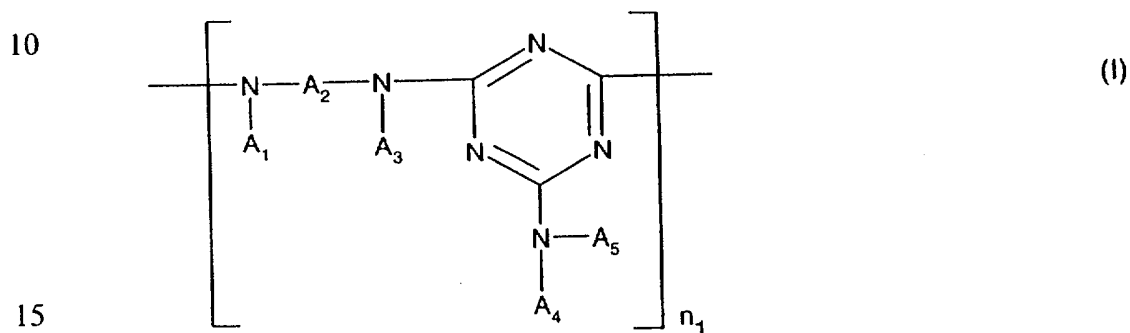
Licht-stabilisatie	$T_{0,2}$ in uur
0,40% stabilisatormengsel II-1	9280

10

Conclusies

1. Samenstelling, bevattende

- I) een polyalkeen die is bereid door polymerisatie over een metallocceenkatalysator en
 5 II) een stabilisatormengsel dat twee verschillende componenten omvat die worden gekozen uit de groep van componenten a), b) en c);
 waarbij component a) ten minste een verbinding met de formule (I) is



waarbij

- A₁, A₃, A₄ en A₅ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₁₂ alkyl, C₅-C₁₂ cycloalkyl,
 20 met C₁-C₄ alkyl gesubstitueerd C₅-C₁₂ cycloalkyl, fenyl, met -OH en/of met C₁-C₁₀
 alkyl gesubstitueerd fenyl, C₇-C₉ fenylalkyl, C₇-C₉ fenylalkyl dat aan de fenylrest is
 gesubstitueerd met -OH en/of C₁-C₁₀ alkyl; of een groep met de formule (II)



zijn,

- 30 waarbij A₆ waterstof, C₁-C₈ alkyl, O, -OH, -CH₂CN, C₁-C₁₈ alkoxy, C₅-C₁₂ cyclo-
 alkoxy, C₃-C₆ alkenyl, ongesubstitueerd of aan de fenylrest met 1, 2 of 3 C₁-C₄ alkyl-
 groepen gesubstitueerd C₇-C₉ fenylalkyl; of C₁-C₈ acyl is,

A_2 C_2 - C_{18} alkyleen, C_5 - C_7 cycloalkyleen of C_1 - C_4 alkyleendi(C_5 - C_7 cycloalkyleen) is, of

de resten A_1 , A_2 en A_3 , samen met de stikstofatomen waaraan ze gebonden zijn, een 5 tot 10 leden tellende heterocyclische ring vormen, of

- 5 A_4 en A_5 , samen met het stikstofatoom waaraan ze gebonden zijn, een 5 tot 10 leden tellende heterocyclische ring vormen,

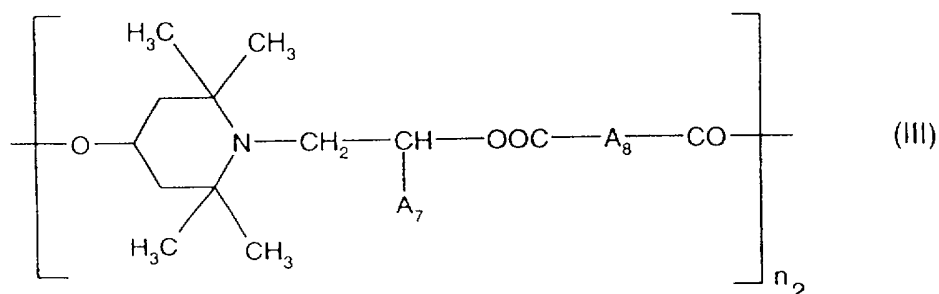
n_1 een getal is van 2 tot 50 en

ten minste een van de resten A_1 , A_3 , A_4 en A_5 een groep is met de formule (II);

component b) ten minste een verbinding met de formule (III) is

10

15



waarbij

- 20 A_7 waterstof of C_1 - C_4 alkyl is,

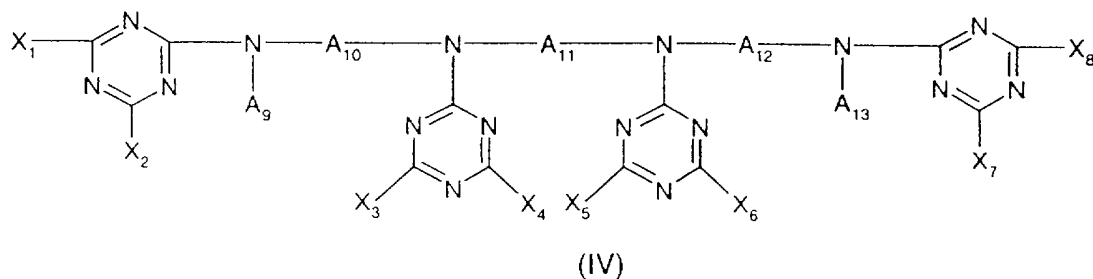
A_8 een directe binding of C_1 - C_{10} alkyleen is en

n_2 een getal is van 2 tot 50; en

component c) ten minste een verbinding met de formule (IV) is

25

30



waarbij

A_9 en A_{13} onafhankelijk van elkaar waterstof of C_1 - C_{12} alkyl zijn,

A_{10} , A_{11} en A_{12} onafhankelijk van elkaar C_2 - C_{10} alkyleen zijn en
 X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 en X_8 onafhankelijk van elkaar een groep zijn met de formule (V)



- 10 waarbij A_{14} waterstof, C_1 - C_{12} alkyl, C_5 - C_{12} cycloalkyl, met C_1 - C_4 alkyl gesubstitueerd C_5 - C_{12} cycloalkyl, fenyl, met -OH en/of met C_1 - C_{10} alkyl gesubstitueerd fenyl, C_7 - C_9 fenylalkyl, C_7 - C_9 fenylalkyl dat aan de fenylrest is gesubstitueerd met -OH en/of C_1 - C_{10} alkyl; of een groep met de formule (II) zoals hierboven gedefinieerd is, en
 A_{15} een van de betekenissen van A_6 heeft;
 15 met dien verstande, dat de groep $-N(A_4)(A_5)$ geen cycloalkylgroep bevat als het stabilisatormengsel de twee componenten a) en b) omvat.

2. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij A_6 en A_{15} onafhankelijk van elkaar waterstof of C_1 - C_4 alkyl zijn.

20

3. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij
 A_1 , A_3 , A_4 en A_5 onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1 - C_8 alkyl, C_5 - C_8 cycloalkyl, met methyl gesubstitueerd C_5 - C_8 cycloalkyl, fenyl, C_7 - C_9 fenylalkyl of een groep met de formule (II) zijn, of de resten A_4 en A_5 , samen met het stikstofatoom waaraan ze ge-

25 bonden zijn, een 6 leden tellende heterocyclische ring vormen,

A_2 C_2 - C_{10} alkyleen is en

n_1 een getal is van 2 tot 25;

A_7 waterstof of methyl is,

30 A_8 ethyleen is; en

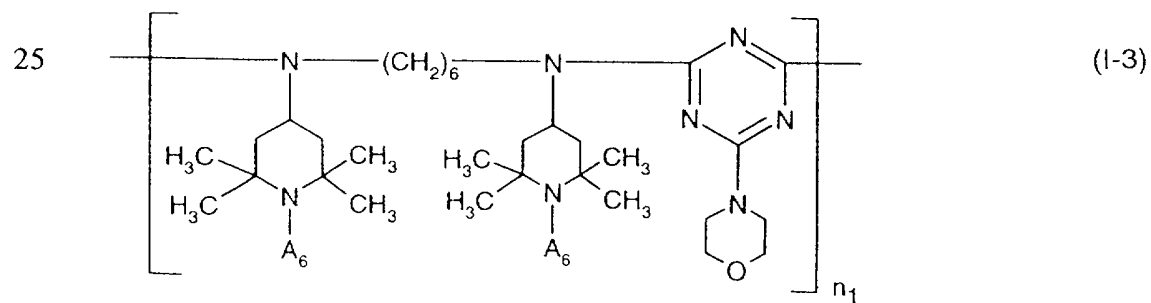
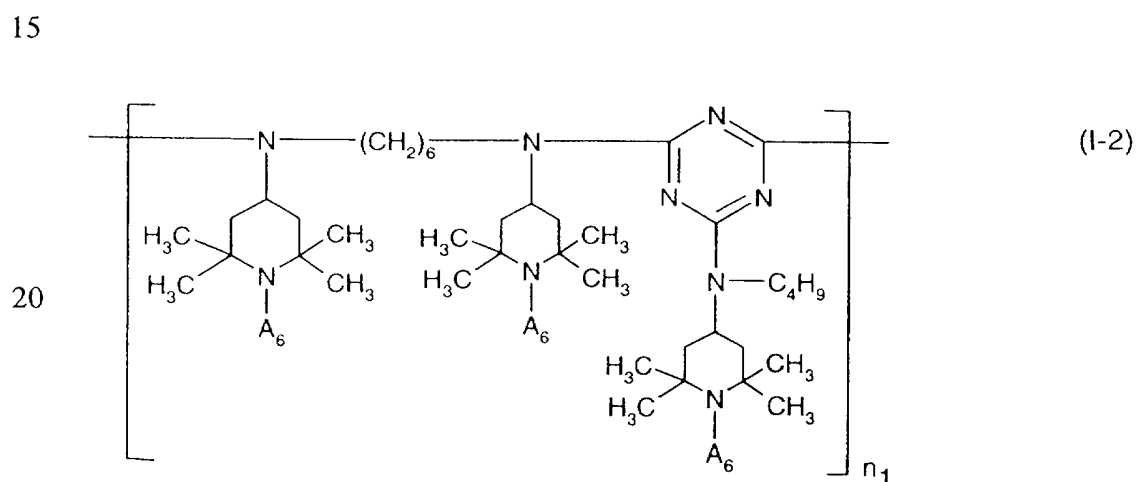
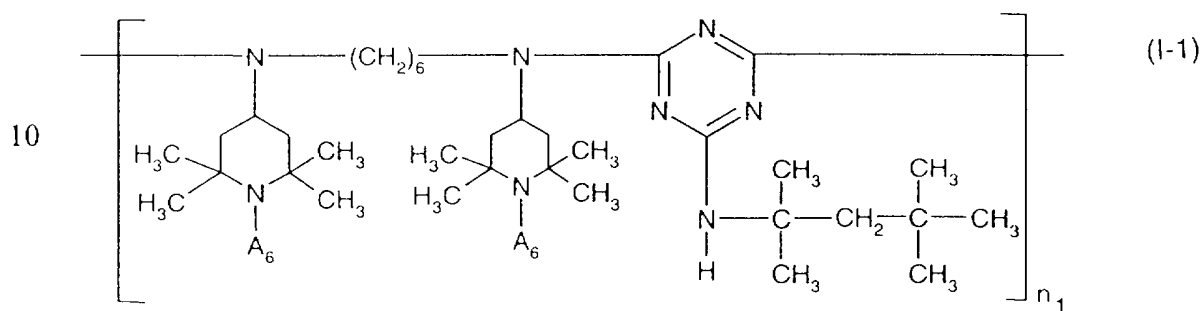
n_2 een getal is van 2 tot 25; en

A_9 en A_{13} onafhankelijk van elkaar waterstof of C_1 - C_4 alkyl zijn,

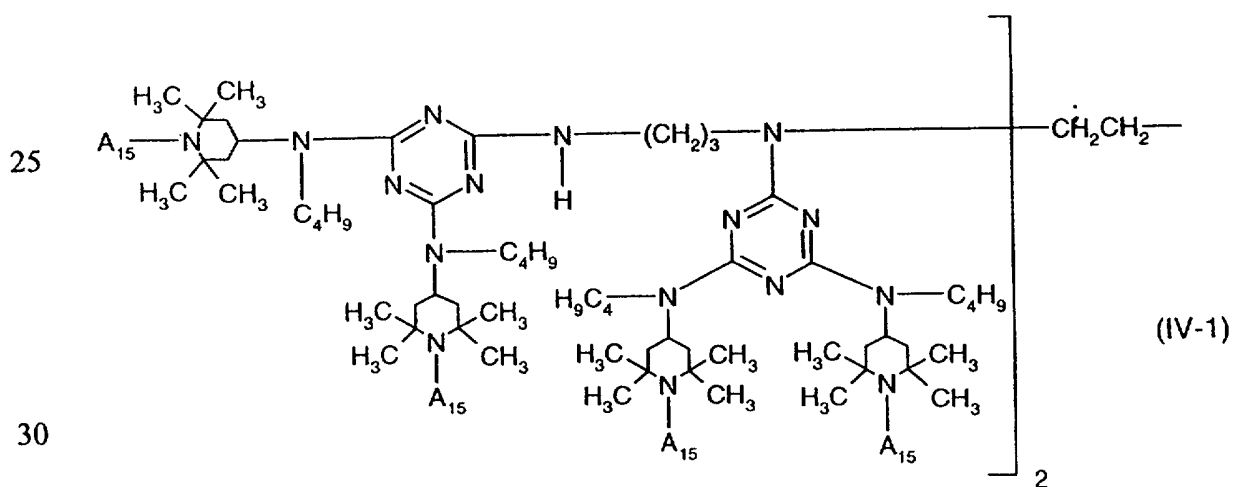
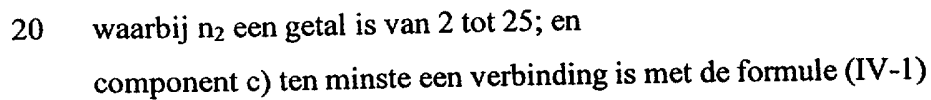
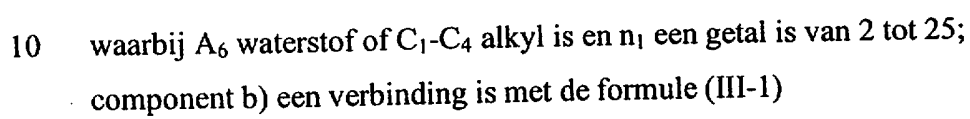
A_{10} , A_{11} en A_{12} onafhankelijk van elkaar C_2 - C_6 alkyleen zijn en

A_{14} waterstof, C_1 - C_6 alkyl, C_5 - C_8 cycloalkyl, met methyl gesubstitueerd C_5 - C_8 cycloalkyl, fenyl, C_7 - C_9 fenylalkyl of een groep met de formule (II) is.

- 5 4. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij
component a) ten minste een verbinding is met de formule (I-1), (I-2), (I-3) of (I-4);



30



waarbij A₁₅ waterstof of C₁-C₄ alkyl is.

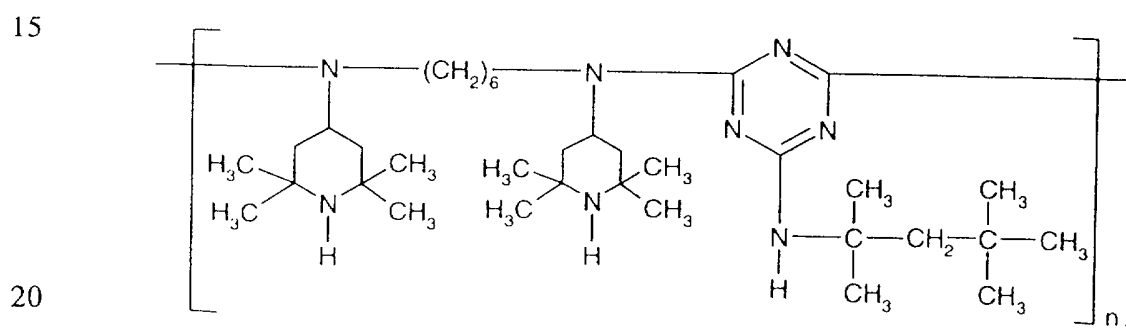
5. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij de twee verschillende componenten van het stabilisatormengsel de componenten a) en b) zijn.

5

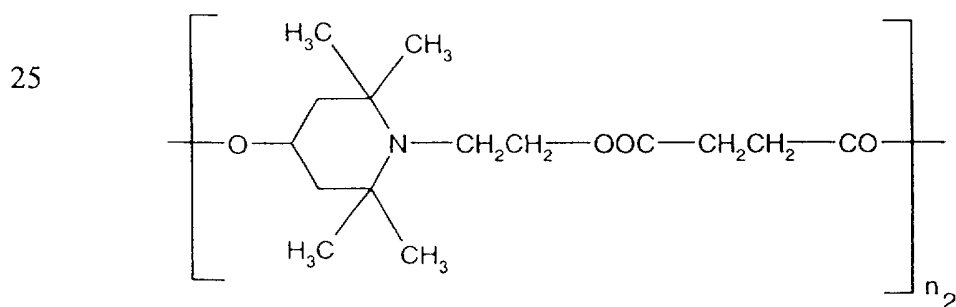
6. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij de twee verschillende componenten van het stabilisatormengsel de componenten a) en c) zijn.

7. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij de twee verschillende componenten van het stabilisatormengsel de componenten b) en c) zijn.

8. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij het stabilisatormengsel de verbindingen



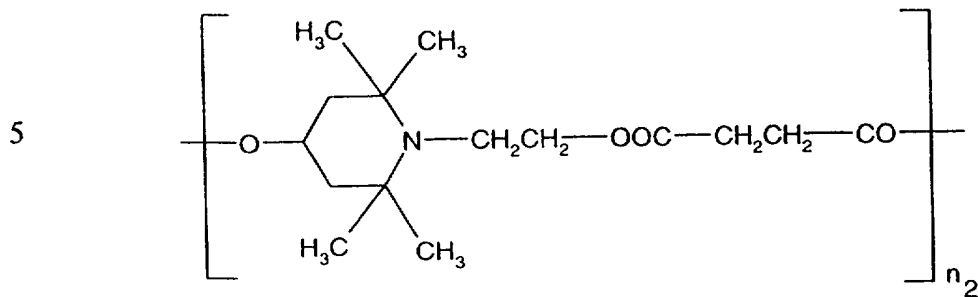
en



omvat, waarbij n_1 en n_2 een getal zijn van 2 tot 25.

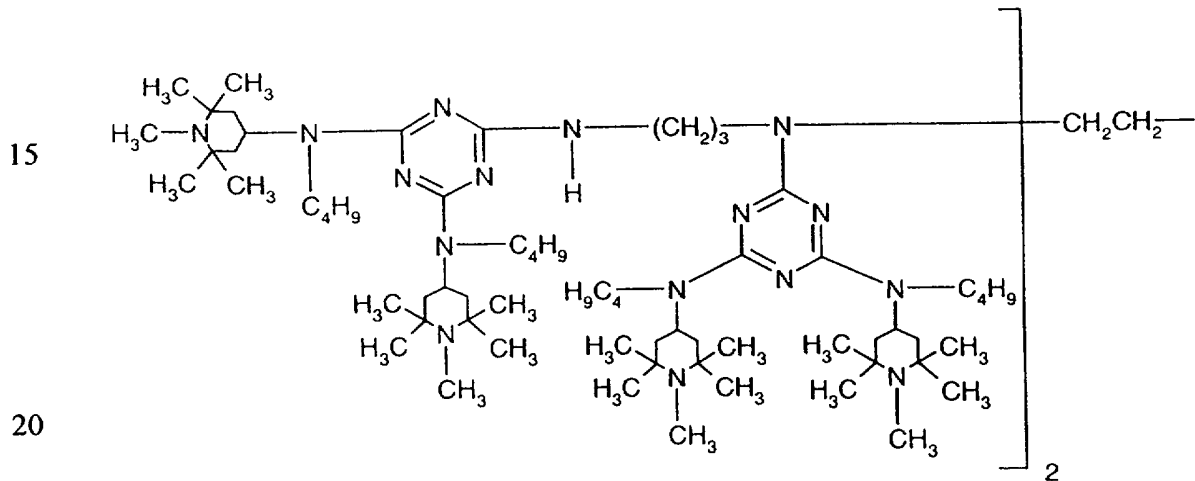
9. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij het stabilisatormengsel de verbin-

dingen



10

en



omvat, waarbij n_2 een getal is van 2 tot 25.

25 10. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij de door polymerisatie over een
 metalloceenkatalysator bereide polyalkeen polyetheen of polypropeen is.

11. Samenstelling volgens conclusie 1, die verder een polyalkeen bevat die niet is bereid door polymerisatie over een metallocceenkatalysator.

30

12. Werkwijze voor het stabiliseren van een polyalkeen welke is bereid door polymerisatie over een metallocceenkatalysator, die het opnemen van een stabilisator-mengsel zoals gedefinieerd in conclusie 1 in de polyalkeen omvat.



RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Octroolaanvraag Nr.:

NO 134599
NL 1014245

VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR			
Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie(s)Nr.:	Internationale classificatie
X,D	EP 0 252 877 A (CIBA GEIGY AG) 13 Januari 1988 (1988-01-13) * conclusies 1,12,14; voorbeelden *	1,4,5,8	C08K5/3492 C08K5/3435 C08L23/02
A	EP 0 709 426 A (CIBA GEIGY AG) 1 Mei 1996 (1996-05-01) * bladzijde 15, regel 39 *	1-4,6	
X	* bladzijde 25; voorbeelden * * conclusies 1,9,12-14,17-19 *	1,6	
A	EP 0 814 127 A (MONTELL) 29 December 1997 (1997-12-29) * bladzijde 4, alinea 1 - alinea 2 *	1,11	
A,D	"SYNERGISTIC STABILIZER COMPOSITIONS" RESEARCH DISCLOSURE, nr. 345, 1 Januari 1993 (1993-01-01), bladzijden 32-34, XP000336552 * tabellen 1,2 *	1,4-9,11	
A	EP 0 632 092 A (BAYSHORE) 4 Januari 1995 (1995-01-04) * conclusies 1,3,5,7 *	1,8	Onderzochte gebieden van de techniek
A	EP 0 741 163 A (CIBA GEIGY AG) 6 November 1996 (1996-11-06) * bladzijde 17, regel 14; conclusies 1,13,14 *	1,6	C08K
A	EP 0 755 948 A (CIBA GEIGY AG) 29 Januari 1997 (1997-01-29) * tabel 1 *	1,4,10	
Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op :			
Plaats van onderzoek 'S-GRAVENHAGE		Datum waarop het onderzoek werd voltooid 23 Maart 2001	Vooronderzoeker (EOB) Engel, S
CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR X : op zichzelf van bijzonder belang Y : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie A : achtergrond van de stand van de techniek O : verwijzend naar niet op schrift gestelde van de techniek P : literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding E : andere octrooi-publicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D : in de aanvraag genoemd L : om andere redenen vermelde literatuur & : lid van dezelfde octrooifamilie, corresponderende literatuur document			

EOB FORM 02.83 (P0414)

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE
HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK,
UITGEVOERD IN DE OCTROOIAANVRAGE NR.**

NO 134599
NL 1014245

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.
De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per
De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door het Bureau voor de Industriële eigendom gegarandeerd; de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

23-03-2001

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
EP 0252877 A	13-01-1988	CA 1322622 A	28-09-1993
		DE 3768726 D	25-04-1991
		HK 135893 A	17-12-1993
		JP 2522949 B	07-08-1996
		JP 63022560 A	30-01-1988
		US 4863981 A	05-09-1989
EP 709426 A	01-05-1996	BR 9504592 A	27-05-1997
		CA 2161499 A	29-04-1996
		CN 1141931 A	05-02-1997
		DE 59508533 D	10-08-2000
		ES 2148464 T	16-10-2000
		JP 8269233 A	15-10-1996
		SK 134595 A	05-06-1996
		US 5719217 A	17-02-1998
		ZA 9509102 A	23-05-1996
EP 814127 A	29-12-1997	US 5929147 A	27-07-1999
		CA 2207880 A	18-12-1997
		JP 10120847 A	12-05-1998
EP 632092 A	04-01-1995	CA 2127334 A	03-01-1995
EP 0741163 A	06-11-1996	BR 9602133 A	30-12-1997
		CA 2175529 A	04-11-1996
		DE 59605572 D	17-08-2000
		ES 2148715 T	16-10-2000
		JP 8302188 A	19-11-1996
		US 5965643 A	12-10-1999
EP 0755948 A	29-01-1997	BR 9602944 A	28-04-1998
		CA 2180073 A	30-12-1996
		JP 9012621 A	14-01-1997
		NO 962762 A	30-12-1996
		US 5703149 A	30-12-1997
		US 5955522 A	21-09-1999
		ZA 9605517 A	30-12-1996