



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **311978**

(13) B1

(51) Int Cl⁷ C 08 F 10/00, 4/649

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19962762	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1996.06.28	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	1996.06.28	(30) Prioritet	1995.06.29, CH, 1912/95
(41) Alm. tilgj.	1996.12.30		
(45) Meddelt dato	2002.02.25		
(71) Patenthaver	Ciba Specialty Chemicals Holding Inc, Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel, CH		
(72) Oppfinner	Bruno Rotzinger, Birsfelden, CH Thomas Schmutz, Riehen, CH Martin Brunner, Marly, CH Werner Stauffer, Fribourg, CH		
(74) Fullmektig	Bryns Zacco AS, 0106 Oslo		

(54) **Benevnelse** Fremgangsmåte for fremstilling av stabiliserte olefinpolymerer

(56) **Anførte publikasjoner** EP B 3836, EP A 644206, EP A 511665, EP A 630910

(57) **Sammendrag**

Det blir beskrevet en fremgangsmåte for fremstilling av olefinpolymerer ved polymerisasjon på en overgangsmetallocenkatalysator under tilsetning av minst en fosfor(III)-forbindelse, et sterisk hindret amin, en sterisk hindret fenol eller en syrefanger, alene eller i kombinasjon med hverandre; det således fremstilte polymerisatet har en utmerket god stabilitet.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av stabiliserte olefinpolymerer, hvor det under polymerisasjonen blir tilsatt en fosfor(III)-forbindelse og en sterisk hindret fenol.

5

Polymerisasjonen av olefiner ved hjelp av metallorganiske komplekskatalysatorer (f.eks. Ziegler-Natta-katalysator) fører vanligvis til et finpulverformet polymerisat som blir granulert før den formgivende bearbeidingen i en ekstruder. Ved denne granuleringen blir polymeren tilsatt stoffer som f.eks. stabilisator, korrosjonsforhindrende forbindelser, farveforbedrere, antistatika og spesielle bearbeidingshjelpemidler. Ved denne granuleringen blir polymeren belastet termisk og frikativt, noe som kan føre til skade. En granulering er heller ikke alltid mulig, som f.eks. ved høymolekylære polymerer. Således er det et ønske å tilsette tilsetningsstoffene som er viktig for bearbeidingen hhv. langtidsstabiliteten allerede ved polymerisasjonen. Hertil hører også tilsetningsstoffer som reduserer den korrosive virkningen til polymerisatet overfor metalloverflater, som generelt kan tilbakeføres til katalysatorrester eller nedbrytningsprodukter av katalysatorsystemet.

25

Det er kjent (EP-A-192 987 eller US-5,244,948), at ved en polymerisasjon på bårde katalysatorer at sterisk hindrede aminstabilisatorer av typen polyalkylpiperidiner, kan bli tilsatt.

30

Det er dessuten for polymerisasjon på bårde katalysatorer foreslått (EP-A-0 254 348), å tilsette organiske fosfiter eller fosfoniter under polymerisasjonen som antioksydanter.

35

Katalysatorsystemer som er basert på dette overgangsmetall-ocenkompleks tillater fremstillingen av polymerer med en meget smal molekylvektsfordeling eller av (ko)polymerer som har en spesiell oppbygging. Disse systemene foreligger enten som homogene katalysatorsystemer eller som bårde katalysato-

rer. Nærmere beskrivelse av de mulige katalysatorsystemene kan eksempelvis finnes i EP-A-0 563 917, EP-A-0 578 838, US-4,659,685, US-5,240,894 og WO 92/00333. For oppnåelsen av den tekniske nødvendige stabilitet overfor først og fremst varme og lys, blir også disse polymerene granulert vanligvis under tilsetning av diverse tilsetningsstoffer.

Det er overraskende nå funnet at tilsetningen av fosfor(III)-forbindelser, sterisk hindrede aminer, sterisk hindrede fenoler eller baser ikke påvirker polymerisasjonen av olefiner ved hjelp av metallocenkomplekser av overgangsmetaller. Den således dannede polymer har en utmerket stabilitet.

Oppfinnelsen angår således en fremgangsmåte for fremstilling av olefinpolymerer ved polymerisasjon på en overgangsmetallocenkatalysator som er kjennetegnet ved at man gjennomfører polymerisasjonen ved tilstedeværelse av en fosfor(III)-forbindelse og en sterisk hindret fenol, hvor tilsetningen først skjer når minst 0,1% av totalomsetningen allerede har skjedd.

De med denne fremgangsmåten polymeriserbare olfinene er α -olefiner, som f.eks. etylen, propylen, 1-buten, 4-metylpenten-1,5-metylheksen-1-, 1-heksen, 1-okten, cykloolefin (cyklopentadien (monomer eller dimer) eller norbornen) eller styrol, såvel som blanding av olefiner, som f.eks. etylenpropylen eller propylen i blanding med mindre mengder høyere α -olefiner. Foretrukket er her C_2 - eller C_3 -olefiner, deres kopolymerer og styrol. Av spesiell interesse er fremgangsmåten for polymerisasjon og kopolymerisasjon av etylen og propylen, spesielt for høymolekylær PE eller PP. Under høymolekylær PE skal det forstås en PE med en høyere molekylvekt, dvs. molekylvekt større enn 250000, hhv. smelteindeks mindre enn 1 g/10 min. ved 5 kg og 190°C.

For overgangsmetalloccenkatalysatoren dreier det seg eksempelvis om forbindelser med formelen $\{[(R_1)(R_2M)_a]^{an+an/q}[LQ_m]^{q-}\}(A)$, hvor a er 1 eller 2 såvel som n og q uavhengig av hverandre hver er et helt tall fra 1 til 4, m er kationen til et enverdig til fireverdig metall fra gruppe IVb til VIIb, VIII eller Ib i det periodiske system, m har verdiheten til $L + q$ tilsvarende heltall og q er et halogenatom, L er et toverdig til syvverdig metall eller ikke-metall, R_1 er et π -aren og R_2 er et π -aren eller antionet til et π -aren. Som π -aren R_1 og R_2 er spesielt aromatiske grupper med 6 til 24 karbonatomer eller heteroaromatiske grupper med 3 til 30 karbonatomer aktuelle, hvor disse gruppene eventuelt kan være en eller flere ganger substituert med like eller forskjellige enverdige rester som halogenatomer, fortrinnsvis klor- eller bromatomer, eller C_1 - C_8 -alkyl-, C_1 - C_8 -alkoksy-, cyan-, C_1 - C_8 -alkyltio-, C_2 - C_6 -monokarboksylsyrealkylester-, fenyl-, C_2 - C_5 -alkanoyl- eller benzoylgrupper. Disse]-arengruppene kan være enkjernige, kondenserte flerkjernige eller ikke-kondenserte flerkjernige systemer hvor kjernen i det sistnevnte system kan være bundet direkte eller over et broledd slik som -S- eller -O-. R_2 som anion til et π -aren kan være et anion av et π -aren av den ovenfor nevnte typen, eksempelvis indenylanionet og spesielt syklopentadienylanionet, hvor også disse anionene eventuelt kan være en eller flere ganger substituert med like eller forskjellige enverdige rester som C_1 - C_8 -alkyl-, C_2 - C_6 -monokarboksylsyrealkylester-, cyan-, C_2 - C_5 -alkanoyl- eller benzoylgrupper.

Alkyl-, alkoksy-, alkyltio-, monokarboksylsyreester og alkanoylsubstituentene kan her være rettkjedede eller forgrenede. Typiske alkyl-, alkoksy-, alkyltio-, monokarboksylsyrealkylester- hhv. alkanoylsubstituentene kan være metyl, etyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sek-butyl, tert-butyl, n-pentyl, n-heksyl og n-oktyl, metoksy, etoksy, n-propoksy, isopropoksy, n-butoksy, n-heksyloksy og n-oktyloksy, metyltio, etyltio, n-propyltio, isopropyltio, n-butyltio, n-pentyltio og n-heksyltio, karboksylsyremetyl-, -etyl-, -n-

propyl-, -isopropyl-, -n-butyl- og -n-pentylester hhv. acetyl, propionyl, butyryl og valeroyl. Her er alkyl-, alkoksy-, alkyltio og monokarboksytsyrealkylestergrupper med 1 til 4, spesielt 1 eller 2 karbonatomer i alkyl delen såvel
 5 som alkanoylgrupper med 2 til 3 karbonatomer, foretrukket. Som substituerte π -arener eller antioner av substituerte π -arener er slike foretrukket som inneholder en eller to av de ovenfor nevnte substituentene, spesielt klor- eller bromatomer, metyl-, etyl-, metoksy-, etoksy-, cyan-, karboksy-
 10 syremetyl- eller -etylestergrupper og acetylgrupper.

Som R_1 og R_2 kan det foreligge like eller forskjellige π -arener. Som heteroaromatisk π -aren er systemer inneholdende S-, N- og/eller O-atomer egnet. Heteroaromatiske π -arener som
 15 inneholder S- og/eller O-atomer, er foretrukket.

Eksempler på egnede π -arener er benzen, toluen, xylen, etylbenzen, metoksybenzen, etoksybenzen, dimetoksybenzen, p-klortoluen, klorbenzen, brombenzen, diklorbenzen, acetylbenzen,
 20 trimetylbenzen, trimetoksybenzen, naftalin, 1,2-dihydronaftalin, 1,2,3,4-tetrahydronaftalin, metylnaftalin, metoksynaftalin, etoksynaftalin, klornaftalin, bromnaftalin, bifenylyl, inden, bifenylen, fluoren, fenantren, antracen, 9,10-dihydroantracen, trifenylen, pyren, naftacen, coronen,
 25 tiofen, kromen, xanten, tioxanten, benzotiofen, naftotiofen, tiantren, difenylenoksyd, difenylsulfid, akridin og karbazol.

Når a er 2, står R_2 fortrinnsvis for anionet til et π -aren og M er alltid det samme metallatom.

30

Eksempler på antioner substituerte π -aren er antionene til metyl-, etyl-, n-propyl- og n-butylcyklopentadienet, antionet til dimetylcyklopentadien, syklopentadienkarboksytsyremetyl- og etylester såvel som acetylcyklopentadien, propionylcyklopentadien,
 35 pentadien, cyancyklopentadien og benzoylcyklopentadien. Foretrukne anioner er anionet til det ikke-substituerte inden og spesielt ikke-substituerte syklopentadien.

Foretrukket har a verdien 1 og R_2 står for benzen, toluen, xylen, metoksybenzen, klorbenzen, p-klortoluen, naftalin, metylnaftalin, klornaftalin, metoksynaftalin, bifenyl, inden, pyren og difenylsulfid og R_2 står for anionet til cyklopentadien, acetylcyklopentadien eller inden eller for benzen, toluen, xylen, trimetylbenzen, naftalin eller metylnaftalin.

Spesielt foretrukket er slike komplekser med formel (A), hvor a står for 1, R_1 står for η^6 -pyren eller η^6 -naftalin og R_2 står for anionet til η^5 -cyklopentadien, n er fortrinnsvis 1 eller 2, spesielt 1 og q er fortrinnsvis 1. M er eksempelvis Ti^{2+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{+} , Zr^{2+} , Zr^{3+} , Zr^{4+} , Hf^{+} , Hf^{2+} , Hf^{3+} , Hf^{4+} , Nb^{+} , Nb^{2+} , Nb^{3+} , Cr^{+} , Mo^{+} , Mo^{2+} , W^{+} , W^{2+} , Mn^{+} , Mn^{2+} , Re^{+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} eller Cu^{2+} . Fortrinnsvis er M et titan-, zirkon- eller hafniumkation, spesielt titan- eller zirkonkation, og spesielt foretrukket Ti^{4+} eller Zr^{4+} .

Eksempler på egnede metall eller ikke metaller L er Sb, Fe, Sn, Bi, Al, Ga, In, Ti, Zr, Sc, V, Cr, Mn og Cu; lantanider som Ce, Pr og Nd eller actinider som Th, Pa, U eller Np. Egnede ikke-metaller er spesielt B, P og As. L er fortrinnsvis P, As, B eller Sb, hvor P er spesielt foretrukket.

Komplekse antioner $[LQ_m]^{q-}$ er eksempelvis BF_4^{-} , PF_6^{-} , SbF_6^{-} , $FeCl_4^{-}$, $SnCl_6^{-}$, $SbCl_6^{-}$ og $BiCl_6^{-}$. De spesielt foretrukne kompleksanionene er SbF_6^{-} , BF_4^{-} , AsF_6^{-} og PF_6^{-} .

Forbindelsen med formel (A) lar seg fremstille ifølge kjente fremgangsmåter, f.eks. ved omsetning av en forbindelse med formel $\{[(R_1)(R_2M)_a]^{an+an/q}[X]^{q-n}(B)\}$ med et salt av et antion $[Lq_m]^{q-}$, hvor a, m, n, q, R_1 , R_2 , M og L har de under formel (A) angitte betydninger og $[X]^{q-}$ står for et anion forskjellig fra $[LQ_m]^{q-}$.

Såvel forbindelsen med formel (B) som også forbindelsen med formel $\{[(R'_1)(R_2M_a)](C)\}$, hvor a og M har den ovenfor angitte

betydning og R_1 er et π -aren eller anionet til et π -aren og R_2 er et anion til et π -aren, lar seg fremstille ved omsetning av like eller forskjellige π -arener i nærvær av en Lewis-syre med et salt av et metall fra gruppe IVb til VIb, VIII eller Ib i det periodiske system. Forbindelsene med formelene (A), (B) og (C) egner seg også for gjennomføring av et ligandbytte hvor man omsetter disse forbindelsene i nærvær av en Lewis-syre med et fra R_1 og/eller R_2 hhv. R'_1 forskjellig π -aren. I dette tilfellet er n foretrukket 2 og spesielt foretrukket 1.

Forbindelsen med formel (A) hvor L er et metall lar seg fremstille ved omsetning med like eller forskjellige π -arener i nærvær av en Lewis-syre med et egnet salt av et metall fra gruppe IVb til VIb, VIII eller Ib i det periodiske system, f.eks. et titan-, zirkon-, krom-, mangan- og spesielt et jernsalt. Til sist kan man også omdanne forbindelser med formel (A) på kjent måte ved anionbytte i komplekset med formel (A) med et forskjellig anion $[LQ_m]^{q-}$.

Ved en foretrukket utførelsesform blir uladete π -komplekser med formel (C), f.eks. ferrocen eller bis- $[\eta^5\text{-indenyl}]$ -jern(II) benyttet som utgangsstoffer og disse blir omdannet via ligandbytte til et kompleks med formel (B) som ytterligere blir bragt i reaksjon med et salt av et anion $[LQ_m]^{q-}$. Det derved som mellomprodukt dannede kompleks med formel (B) blir vanligvis ikke isolert.

Egnet som salt av anion $[LQ_m]^{q-}$ er eksempelvis alkali-, jordalkali- eller ammoniumsalter. Det blir foretrukket anvendt alkalialter og spesielt foretrukket natrium- og kaliumsalter.

Egnet som Lewis-syrer for de ovenfor beskrevne funksjonene er eksempelvis $AlCl_3$, $AlBr_3$, BF_3 , $SnCl_4$ og $TiCl_4$, hvor $AlCl_3$ er foretrukket. Det kan være fordelaktig å gjennomføre ligandutbyttereaksjonen under tilsetning av et reduksjonsmiddel,

f.eks. aluminium eller magnesium, til reaksjonsblandingen, eller etterpå tilsette reaksjonsblandingen et reduksjonsmiddel, f.eks. Na_2SO_3 eller askorbinsyre. Aluminium er foretrukket som reduksjonsmiddel. Ligandutbyttereaksjonen blir
5 hensiktsmessig gjennomført i et inert organisk oppløsningsmiddel. Egnede oppløsningsmidler er eksempelvis alifatiske eller cykloalifatiske hydrokarboner som oktan, nonan, dekan og cykloheksan. Hvis ønskelig, kan man tilsette et overskudd π -aren som oppløsningsmiddel.

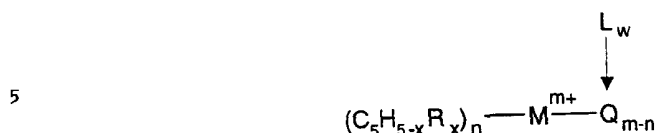
10 Omsetningen av forbindelsen med formel (B) med et salt av et anion $[\text{LQ}_m]^-$ og anionutbytteomvandlingen av forbindelsen med formel (A) blir hensiktsmessig gjennomført i et vandig eller vandig-alkoholisk medium, f.eks. i blanding av vann og
15 metanol eller etanol. Saltene av anionet $[\text{LQ}_m]^-$ blir tilsatt i minst støkiometriske mengder, men fortrinnsvis i overskudd.

Videre lar det seg i oppfinnelsens fremgangsmåte anvende en metallocen-katalysator bestående av to hovedkomponenter (A-1
20 og A-2).

Komponent A1 er her en metallocenforbindelse. Anvendelig er hovedsakelig et hvert metallocen uavhengig av struktur og sammensetning. Metallocenet kan være såvel broslått som ikke
25 broslått og har like eller forskjellige ligander. Det dreier seg om forbindelser med metall fra gruppene IVb, Vb eller VIb i det periodiske system, f.eks. forbindelser av titan, zirkon, hafnium, vanadium, niob, tantal, krom, molbyden, wolfram, foretrukket er zirkon, hafnium og titan, spesielt
30 zirkon.

Slike metallocener er kjent og eksempelvis beskrevet i de følgende dokumenter: EP-A-0 336 127, EP-A-0 336 128, EP-A-0 387 690, EP-A-0 387 691, EP-A-0 302 424, EP-A-0 129 368, EP-
35 A-0 320 762, EP-A-0 284 707, EP-A-0 316 155, EP-A-0 351 392, US 5,017,714, J. Organomet. Chem., 342 (1988) 21.

Foretrukket er metallocener med den generelle struktur



hvor

M^{m+} er et m-verdi kation av et metall fra gruppene IVb, Vb eller VIb i det periodiske system, f.eks. titan, zirkon, hafnium, vanadium, niob, tantal, krom, molybden, wolfram, foretrukket zirkon, hafnium og titan, spesielt zirkon;

$(C_5H_{5-x}R_x)$ står for en cyklopentadienylring som er substituert med null til fem substituenten R;

x er et tall null, en, to, tre, fire eller fem;

n er en eller to;

R. står uavhengig av hverandre for en C_1 - C_{20} -hydrokarbonrest, en med en eller flere halogenatomer substituert C_1 - C_{20} -hydrokarbonrest, en metalloidsubstituert C_1 - C_{20} -hydrokarbonrest eller halogen; eller to naboliggende rester R står for en C_4 - C_{20} -ring; eller, når n er 1, også for en rest $B_y-JR'_z$ -1-y, hvor J er et element fra gruppe VA i det periodiske system med koordineringstallet 3 eller et element fra gruppe VIA i det periodiske system med koordinasjonstall 2, fortrinnsvis N, P, O eller S;

R' står uavhengig av hverandre for en C_1 - C_{20} -hydrokarbonrest eller en med en eller flere halogenatomer substituert C_1 - C_{20} -hydrokarbonrest;

z er koordinasjonstallet til elementet J;

y er null eller en;

B står når y er en, for et broledd inneholdende et element fra gruppe IVA eller VA i det periodiske system, eksempelvis C_1 - C_{20} -alkylen, en di- C_1 - C_{20} -alkyl-, C_7 - C_{20} -alkylaryl- eller di- C_6 - C_{20} -aryl-silicium- eller -germaniumrest eller en alkyl- eller arylfosfin- eller aminrest;

eller R står når n er to, for en gruppe utvalgt blant-
 $M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-M_2(R_{10})(R_{11})-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-C(R_{10})(R_{11})-$
 $C(R_{10})(R_{11})-$, $-O-M_2(R_{10})(R_{11})-O-$, $-C(R_{10})(R_{11})-$, $-O-$
 $M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-C(R_{10})(R_{11})-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-B(R_{10})-$, $Al(R_{10})-$
 5 , $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-N(R_{10})-$, $-C(O)-$,
 $P(R_{10})-$ eller $-P(O)(R_{10})-$;

hvor

R_{10} og R_{11} er like eller forskjellige og står for et
 hydrogenatom, et halogenatom, en C_1 - C_{10} -alkylgruppe, C_1 - C_{10} -
 10 fluoralkylgruppe, en C_1 - C_{10} -alkoksygruppe, en C_2 - C_{10} -
 alkenylgruppe, en C_7 - C_{40} -arylalkylgruppe, en C_8 - C_{40} -arylalke-
 nylgruppe, en C_7 - C_{40} -alkylarylgruppe eller R_{10} og R_{11} danner
 en ring sammen med atomene som forbinder dem og

M_2 står for silisium, germanium eller tinn,

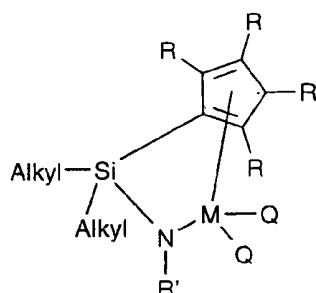
15 Q står uavhengig av hverandre for hydrogen, en C_1 - C_{50} -
 hydrokarbonrest, en med en eller flere elektrotiltrekkende
 grupper, eksempelvis halogen eller alkoksy, substituert C_1 -
 C_{50} -hydrokarbonrest eller en metalloidsubstituert C_1 - C_{50} -
 hydrokarbonrest hvor metalloidet er et element fra gruppe IVA
 20 i det periodiske system, untatt hydrokarbonresten med formel
 $(C_5H_5-xR_x)$; eller to rester Q står for et alkyliden, olefin,
 acetylen eller en cyklometallert hydrokarbonrest;

L står for nøytral Lewis-base, eksempelvis dietyleter,
 tetrahydrofuran, dimetylanilin, anilin, trimetylfosfin eller
 25 n-butylamin; og

w står for et tall 0 til 3.

Under metalloid blir det eksempelvis forstått elementene
 silisium, germanium, tinn og bly.

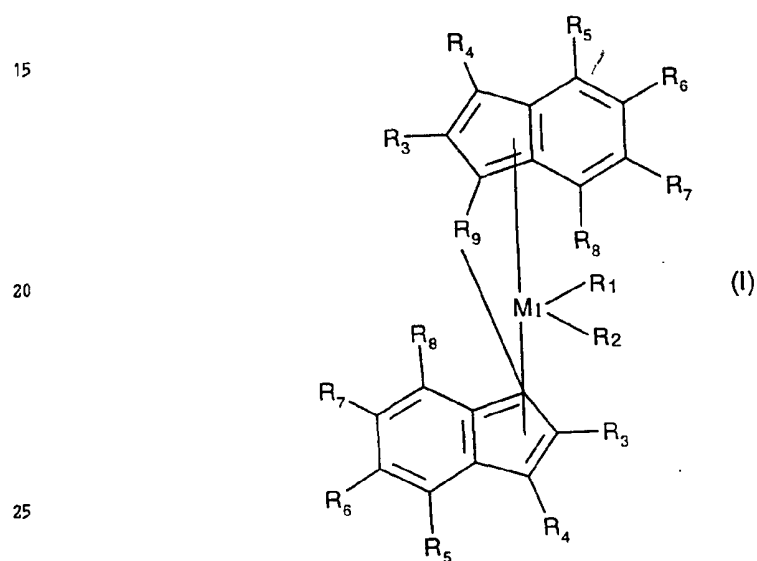
30 En foretrukket metallocentype tilsvarer herved den følgende
 struktur:



hvor M står for Ti eller Zr og de ytterligere substituentene er som ovenfor.

Ytterligere forklaringer på metallocenet av den ovenforstående typen kan finnes i WO 92/00333.

For den isospesifikke polymerisasjonen av substituerte olefiner, f.eks. propen, buten, styren og deres kopolymerisasjon, også med andre olefiner, er metallocen av interesse, spesielt zirkonocener som bærer indenylderivater som ligander. Det dreier seg foretrukket om forbindelser med den nedenforstående formel I



hvor

M_1 er et metall fra gruppe IVb, Vb eller VIb i det periodiske system;

R_1 og R_2 er like eller forskjellige og står for et hydrogenatom, en C_1 - C_{10} -alkylgruppe, C_1 - C_{10} -alkoksygruppe, en C_6 - C_{10} -arylgruppe, en C_6 - C_{10} -aryloksygruppe, en C_2 - C_{10} -alkenylgruppe, en C_7 - C_{40} -arylalkylgruppe, en C_7 - C_{40} -alkylarylgruppe, en C_8 - C_{40} -arylalkenylgruppe, en OH-gruppe eller et halogenatom,

resten R_3 er like eller forskjellige og står for et hydrogenatom, et halogenatom, en C_1 - C_{10} -alkylgruppe som kan være halogenert, en C_6 - C_{10} -alkylgruppe, en $-NR_2$, $-SR$, $-OSiR_3$, $-SiR_3$ eller PR_2 -rest, hvor R er et halogenatom, en C_1 - C_{10} -alkylgruppe eller en C_6 - C_{10} -arylgruppe;

R_4 til R_8 har den for R_3 nevnte betydning eller naboliggende rester R_4 til R_8 danner en aromatisk eller alifatisk ring med atomene som forbinder dem,

R_9 står for en gruppe utvalgt blant $-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-M_2(R_{10})(R_{11})-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-C(R_{10})(R_{11})-C(R_{10})(R_{11})-$, $-O-M_2(R_{10})(R_{11})-O-$, $-C(R_{10})(R_{11})-$, $-O-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-C(R_{10})(R_{11})-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-B(R_{10})-$, $-Al(R_{10})-$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-N(R_{10})-$, $-C(O)-$, $-P(R_{10})-$ eller $-P(O)(R_{10})-$; hvor

R_{10} og R_{11} er like eller forskjellige og står for et hydrogenatom, et halogenatom, en C_1 - C_{10} -alkylgruppe, C_1 - C_{10} -fluoralkylgruppen, en C_6 - C_{10} -arylgruppe, en C_6 - C_{10} -fluorarylgruppe, en C_1 - C_{10} -alkoksygruppe, en C_2 - C_{10} -alkylarylgruppe eller R_{10} og R_{11} danner en ring med atomene som forbinder dem, og

M_2 er silisium, germanium eller tinn.

4,5,6,7-tetrahydroindenylanalogene tilsvarende forbindelsene med formel (I) er også av betydning.

I formel (I) er det foretrukket at

M_1 er zirkonium,

R_1 og R_2 er like og står for metyl eller klor, spesielt klor, R_3 til R_8 står for hydrogen eller C_1 - C_4 -alkyl,

R_9 står for $-Si(R_{10})(R_{11})-$, $-C(R_{10})(R_{11})-$ eller $-C(R_{10})(R_{11})-$ og

R_{10} og R_{11} er like eller forskjellige og står for C_1 - C_4 -alkyl eller C_6 - C_{10} -aryl.

Spesielt er R_{10} og R_{11} like eller forskjellige og står for metyl eller fenyl.

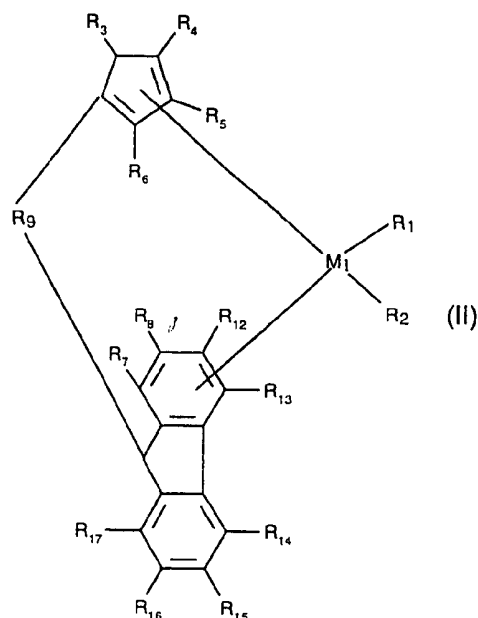
Indenyl- hhv. tetrahydroindenylliganden med formel (I) er foretrukket substituert i 2-, 2,4-, 4,7-, 2,6-, 2,4,6-, 2,5,6-, 2,4,5,6- og 2,4,5,6,7-stilling, spesielt i 2,4,6-stilling. Substitusjonen skjer fortrinnsvis med en C₁-C₄-alkylgruppe som f.eks. metyl, etyl eller isopropyl. 2-stilling er foretrukket substituert med metyl.

Av spesiell betydning er dessuten slike forbindelser med formel (I) hvor substituentene i 4- og 5-stilling på indenylresten (R₅ og R₆) sammen med atomene som forbinder dem, danner en benzenring. Disse kondenserte ringsystemene kan også være substituert i betydning til R₃-R₈. Eksempler på slike forbindelser kan nevnes dimetylsilandiylbis(2-metyl-4,5-benzoindenyl)-zirkondiklorid.

Metalocenene med formel (I) er spesielt egnet for fremstilling av høymolekylære polyolefiner med høy stereoregularitet.

Av spesiell betydning er også slike forbindelser med formel (I) med (subst.) fenyl, naftyl substituert i 4-stilling.

For den syndiospesifikke polymeriseringen av substituerte olefiner, f.eks. propen, buten, styrol og deres kopolymerisasjon, også med andre olefiner, er metallocener med formel (II) av interesse.



hvor

M_1 er et metall fra gruppe IVb, Vb eller VIb i det periodiske system;

R_1 og R_2 er like eller forskjellige og står for et hydrogenatom, en C_1 - C_{10} -alkylgruppe, C_1 - C_{10} -alkoksygruppe, en C_6 - C_{10} -arylgruppe, en C_6 - C_{10} -aryloksygruppe, en C_2 - C_{10} -alkenylgruppe, en C_7 - C_{40} -arylalkylgruppe, en C_7 - C_{40} -alkylarylgruppe, en C_8 - C_{40} -arylalkenylgruppe, en OH-gruppe eller et halogenatom,

resten R_3 er like eller forskjellige og står for et hydrogenatom, et halogenatom, en C_1 - C_{10} -alkylgruppe som kan være halogenert, en C_6 - C_{10} -arylgruppe, en $-NR_2$, $-SR$, $-OSiR_3$, $-SiR_3$ eller PR_2 -rest, hvor R står for et halogenatom, en C_1 - C_{10} -alkylgruppe eller en C_6 - C_{10} -arylgruppe;

R_4 til R_8 har den for R_3 nevnte betydning eller naboliggende rester R_4 til R_8 danner en aromatisk eller alifatisk ring med atomene som forbinder dem,

R_9 står for en gruppe utvalgt blant $-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-M_2(R_{10})(R_{11})-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-C(R_{10})(R_{11})-C(R_{10})(R_{11})-$, $-O-M_2(R_{10})(R_{11})-O-$, $-C(R_{10})(R_{11})-$, $-O-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-C(R_{10})(R_{11})-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-B(R_{10})-$, $-Al(R_{10})-$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-N(R_{10})-$, $-C(O)-$, $-P(R_{10})-$ eller $P(O)(R_{10})-$; hvor

R_{10} og R_{11} er like eller forskjellige og står for et hydrogenatom, et halogenatom, en C_1 - C_{10} -alkylgruppe, C_1 - C_{10} -fluoralkylgruppen, en C_6 - C_{10} -arylgruppe, en C_6 - C_{10} -fluorarylgruppe, en C_1 - C_{10} -alkoksygruppe, en C_2 - C_{10} -alkenylgruppe, en C_7 - C_{40} -arylalkylgruppe, en C_8 - C_{40} -arylalkenylgruppe, en C_7 - C_{40} -alkylarylgruppe eller R_{10} og R_{11} danner en ring med atomene som forbinder dem, og

M_2 er silisium, germanium eller tinn; og

R_{12} til R_{17} har den for R_3 nevnte betydning.

Som eksempler på ifølge oppfinnelsen anvendbare metallocener kan de følgende forbindelsene nevnes:

biscyklopentadienylzirkoniumdiklorid, biscyklopentadienylzirkoniumdimetyl, biscyklopentadienylzirkoniumdifenyl,

biscyklopentadienylzirkoniumdibenzyl, biscyklopentadienyl-
 zirkoniumbistrimetylsilyl, bis(metylcyklopentadienyl)zirko-
 niumdiklorid, bis(1,2-dimetylcyklopentadienyl)zirkoniumdi-
 klorid, bis(1,3-dimetylcyklopentadienyl)zirkoniumdiklorid,
 5 bis(1,2,4-trimetylcyklopentadienyl)zirkoniumdiklorid,
 bis(1,2,3-trimetylcyklopentadienyl)zirkoniumdiklorid,
 bis(pentametylcyklopentadienyl)zirkoniumdiklorid, bisindenyl-
 zirkoniumdiklorid, bis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdiklorid,
 dimetylsilyl-bis-1-tetrahydroindenylzirkoniumdiklorid,
 10 dimetylsilyl-bis-1-(2-metyl-tetrahydroindenyl)-zirkoniumklo-
 rid, dimetylsilyl-bis-1-(2,3,5-trimetyl-cyklopentadienyl)-
 zirkoniumdiklorid, dimetylsilyl-bis-1-(2,4-dimetyl-cyklo-
 pentadienyl)-zirkoniumdiklorid, dimetylsilyl-bis-1-indenyl-
 zirkoniumdiklorid, dimetylsilyl-bis-1-indenylzirkonium-
 15 dimetyl, dimetylgermyl-bis-1-indenylzirkoniumdiklorid,
 dimetylsilyl-bis-1-(2-metyl-indenyl)-zirkoniumdiklorid,
 dimetylsilyl-bis-1-(2-metyl-4-isopropylindenyl)-zirkoniumdi-
 klorid, fenylmetylsilyl-bis-1-(2-metyl-indenyl)-zirkonium-
 diklorid, dimetylsilyl-bis-1-(2-metyl-4-etylindenyl)-
 20 zirkoniumdiklorid, etylen-bis-1-(4,7-dimetyl-indenyl)-
 zirkoniumdiklorid, fenyl(metyl)silyl-bis-1-indenylzirkonium-
 diklorid, fenyl(vinyl)silyl-bis-1-indenylzirkoniumdiklorid,
 difenylsilyl-bis-1-indenylzirkoniumdiklorid, dimetylsilyl-
 bis(1-(2-metyl-4-tertiar-butylindenyl))-zirkondiklorid,
 25 metylfenylsilylbis(1-(2-metyl-4-isopropylindenyl))-zirkondi-
 klorid, dimetylsilylbis(1-(2-etyl-4-metylindenyl))-zirkondi-
 klorid, dimetylsilylbis(1-(2,4-dimetylindenyl))-zirkondi-
 klorid, dimetylsilylbis(1-(2-metyl-4-etylindenyl))-zirkondi-
 klorid, dimetylsilylbis(2-metyl-4,6-diisopropylindenyl)-
 30 zirkondiklorid, dimetylsilylbis-(2,4,6-trimetylindenyl)-
 zirkondiklorid, metylfenylsilylbis(2-metyl-4,6-diisopropyl-
 indenyl)-zirkondiklorid, 1,2-etandiylbis(2-metyl-4,6-
 diisopropylindenyl)-zirkondiklorid, dimetylsilyl-(9-fluore-
 nyl)-(cyklopentadienyl)-zirkondiklorid, difenylsilyl-(9-
 35 fluorenyl)-(cyklopentadienyl)-zirkondiklorid, difenylmetylen-
 (9-fluorenyl)-cyklopentadienyl-zirkondiklorid, isopropyliden-
 (9-fluorenyl)-cyklopentadienyl-zirkondiklorid, fenylmetyl-

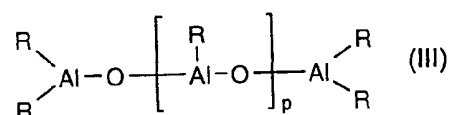
metylen-(9-fluorenyl)-cyklopetadienyl-zirkondiklorid,
 isopropyliden-(9-fluorenyl)-(1-(3-isopropyl)cyklopentadie-
 nyl)-zirkondiklorid, isopropyliden-(9-fluorenyl)-(1-(3-
 metyl)cyklopentadienyl)-zirkondiklorid, difenylmetylen-(9-
 5 fluorenyl)-(1-(3-metyl)cyklopentadienyl)-zirkondiklorid,
 metylfenylmetylen-(9-fluorenyl)(1-(3-metyl)cyklopentadienyl)-
 zirkondiklorid, dimetylsilyl-(9-fluorenyl)-(1-(3-metyl)-
 cyklopentadienyl)-zirkondiklorid, difenylsilyl-(9-fluorenyl)-
 (1-(3-metyl)cyklopentadienyl)-zirkondiklorid, difenylmetylen-
 10 (9-fluorenyl)(1-(3-tert.-butyl)cyklopentadienyl)-zirkondi-
 klorid og isopropyliden-(9-fluorenyl)-(1-(3-tert.-butyl)-
 cyklopentadienyl)-zirkondiklorid.

Chirale metallocener blir fortrinnsvis benyttet som racemater
 15 ved fremstilling av katalysatorer. Både den rene R- eller S-
 form kan også benyttes. Med disse rene stereoisomere formene
 kan det fremstilles optisk aktive polymerer. Fraskilt må
 imidlertid mesoformen av metallocenet bli da det polymerisa-
 sjonsaktive sentrum (metallatomet) i disse forbindelsene på
 20 grunn av at speilsymmetrien ved sentralmetallet ikke mer er
 chiralt og således ingen høytaktisk polymer kan bli oppnådd.
 Dersom mesoformen ikke blir fraskilt, dannes det ved siden av
 isotaktisk hhv. syndiotaktisk polymer også ataktisk polymer.
 For bestemte anvendelser - myke formlegemer f.eks., eller for
 25 fremstilling av polyetylentyper kan dette dessuten være
 ønskelig. Rensingen av stereoisomerene skjer ifølge metoder
 kjent i litteraturen.

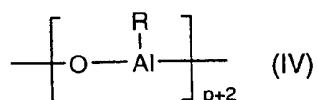
Aktuelle som komponent A-2 er eksempelvis de følgende
 30 forbindelsene.

a) Aluminoksan

Som aluminoksan blir det fortrinnsvis anvendt en forbindelse
 med formel (III)



for den lineære typen og/eller med formel (IV)



for den cycliske typen, hvor i formelene (III) og (IV) restene R er like eller forskjellige og står for en C₁-C₆-alkylgruppe, en C₆-C₁₈-arylgruppe, benzyl eller hydrogen, og p er et helt tall fra 2 til 50, fortrinnsvis 10 til 35.

Foretrukket er restene R like og står for metyl, isobutyl, n-butyl, fenyl eller benzyl, spesielt foretrukket metyl.

Dersom restene R er forskjellige så står de fortrinnsvis for metyl og hydrogen, metyl og isobutyl eller metyl og n-butyl, hvor hydrogen hhv. isobutyl eller n-butyl fortrinnsvis er inneholdt med 0,01 til 40% (tall av restene R).

Aluminoksanet kan bli fremstilt på forskjellig måte ifølge kjente fremgangsmåter. En fremgangsmåte er eksempelvis at en aluminiumhydrokarbonforbindelse og/eller en hydridoaluminiumhydrokarbonforbindelse blir omsatt vann (gassformig, fast, flytende eller bundet - eksempelvis krystallvann) i et inert oppløsningsmiddel (som f.eks. toluen). For fremstilling av et aluminoksan med forskjellige alkylgrupper R blir tilsvarende den ønskede sammensetningen og reaktivitet to forskjellige aluminiumtrialkyl (AlR₃ + AlR'₃) omsatt med vann (se S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 og EP-A-302 424).

Den nøyaktige struktur til aluminoksanet med formel (III) og (IV) er ikke kjente.

Uavhengig av typen fremstilling har alle aluminoksanforbindelsene et vekslende innhold av ikke omsatt aluminiumut-

gangsforbindelser som foreligger i fri form eller som addukt.

b) Ionebytteforbindelser

Ionebytteforbindelser er forbindelser som inneholder et kation, som reagerer irreversibelt med en ligand i komponenten A-1, og et ikke-koordinerende anion, som er sterisk krevende, labilt og kjemisk inert. Ved tilsetning av komponent A-1 og A-2 dannes et ionepar av kationen fra A-2 og en ligand fra A-1. Eksempler på kationer av komponenten A-2 er: Bronsted-syrer, som ammoniumioner, eller reduserbare Lewis-syrer som Ag^+ eller Ferrocenioner.

Det som komponent A-2 anvendbare aluminoksan kan også dannes ved fremstillingen av en bærer-katalysatorer av trimetylaluminium.

Ved siden av homogene katalysatorsystemer kan metallocenet også bli anvendt som heterogen katalysator. Etter fremgangsmåter kjent for fagmannen fra litteraturen blir her katalysatoren bragt på en uorganisk eller organisk bærer. Ved det uorganiske bærer-materialet dreier det seg fortrinnsvis om kiselgeler; nærmere utførelser kan her finnes eksempelvis i US 5,240,894.

Eksempler på organiske bærmaterialer er mikroporøse polymere bærere som er kommersielt tilgjengelig (f.eks. Accurel-typen fra fa. AKZO som Accurel-PE, Accurel-PP, Accurel-PA-6 eller Accurel-PA-12 med en hulromandel på ca. 75 vol-%). Porestørrelsen i Accurel-materialene er 0,5-5 μm (PP), 1,0-5 μm (HDPE), 0,5-3 μm (PA-6 og PA-12).

Fortrinnsvis blir den mikroporøse, polymere bæreren på forhånd tørket, f.eks. ved behandling med aluminiumalkylopløsning, påfølgende vasking og inertisering under beskyttelsesgass.

Dette skjer fortrinnsvis på den måte at man først bringer aluminoksanet til reaksjon i et egnet oppløsningsmiddel, f.eks. pentan, heksan, heptan, toluen eller diklormetan, med minst et metallocen ved intensiv blanding, f.eks. ved omrøring. Reaksjonstemperaturen ligger fortrinnsvis fra -20 til +120°C, spesielt 15 til 40°C. Det molare forholdet aluminium til overgangsmetall M i metallocenet ligger fortrinnsvis mellom 10:1 og 10000:1, spesielt mellom 100:1 og 2000:1. Reaksjonstiden ligger generelt mellom 5 og 120 minutter, fortrinnsvis 10 til 30 minutter. Man arbeider fortrinnsvis ved en aluminiumkonsentrasjon på større enn 0,01 mol/l, spesielt større enn 0,5 mol/l. Reaksjonen blir gjennomført under inerte betingelser.

I stedet for aluminoksanet kan det også bli anvendt en blanding av aluminiumoksan med en ytterligere aluminiumalkylforbindelse som f.eks. trimetyl-, trietyl- eller triisobutylaluminium for den beskrevne reaksjonen med metallocenet.

Etter utført reaksjon kan f.eks. oppløsningsmidlet bli delvis fjernet under vakuum eller etter oppkonsentrering bli erstattet med et annet oppløsningsmiddel. Den således dannede oppløsningen vil på egnet måte bli omsatt med den mikroporøse, polymere bæreren. Her blir bæreren tilsatt i minst en mengde hvis poretotallvolum kan oppta oppløsningen fra forreaksjonen. Denne omsetningen skjer fortrinnsvis ved temperaturer mellom -20 og + 20°C, spesielt 15 til 40°C, med intensiv blanding, f.eks. ved omrøring eller behandling med ultralyd. Det skal skje en god homogenisering. Her kan utbyttingen i inertgassen i porevolumet f.eks. bli påskyndet ved korttidsevakuerings.

Prinsipielt kan fremstillingen av både katalysatoren skje i en enkarsreaksjon, dvs. alle tre utgangskomponentene blir samtidig omsatt med hverandre i et egnet oppløsnings-/suspensjonsmiddel. Her skal mengden polymer bærer fortrinnsvis bli utmålt slik at det kan ta opp det hele væskevolumet.

Katalysatoren kan bli tilsatt i polymerisasjonssystemet suspendert i et inert oppløsningsmiddel som f.eks. heptan, n-dekan, heksan eller diselolje eller også tørt, eventuelt
5 etter fjerning av resten av oppløsningsmidlet ved hjelp av et tørkettrinn, f.eks. under vakuum.

Katalysatoren kan fordelaktig bli forpolymerisert i gassfase, i flytende monomer eller i suspensjon, hvorved man kan unngå
10 tilsetningen av en ytterligere aluminiumorganisk forbindelse.

Polymerisasjonen kan bli gjennomført med denne katalysatoren etter kjente fremgangsmåter i flytende eller gassfase. Den flytende fasen kan f.eks. være et alifatisk hydrokarbon eller
15 den flytende monomeren selv. Metallocenkatalysatoren kan også bli tilsatt i blanding med andre katalysatortyper som eksempelvis Ziegler- eller Phillips-katalysator. Ved slutten av polymerisasjonen blir katalysatoren ødelagt, f.eks. ved
20 tilsetning av vann (damp), fuktig nitrogen, karbondioksyd eller alkohol.

Ifølge oppfinnelsen blir forsfor(III)-forbindelsen og den sterisk hindrede fenol ved starten, under eller mot slutten før avbrytning av polymerisasjonen tilsatt polymerisasjons-
25 midlet. Ved satsvis polymerisering blir de nevnte forbindelsene og eventuelt ytterligere tilsetningsstoffer fortrinnsvis tilsatt ved starten. Ved den vanligvis store tekniske gjennomførte kontinuerlige polymerisasjonen blir de nevnte forbindelsene og eventuelt ytterligere tilsetnings-
30 stoffene også tilsatt kontinuerlig; enten separat eller sammen med monomerene.

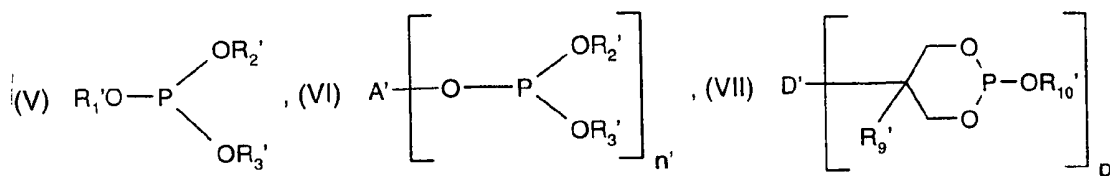
Et foretrukket trekk ved oppfinnelsen er at det som ytterligere komponenter tilsettes et sterisk hindret amin og/eller
35 en base.

Fosfor(III)-forbindelsene for anvendelse ifølge oppfinnelsen, er kjent som polymerisasjonsstabilisatorer; man betegner dem ofte som fosfit og fosfonit.

5

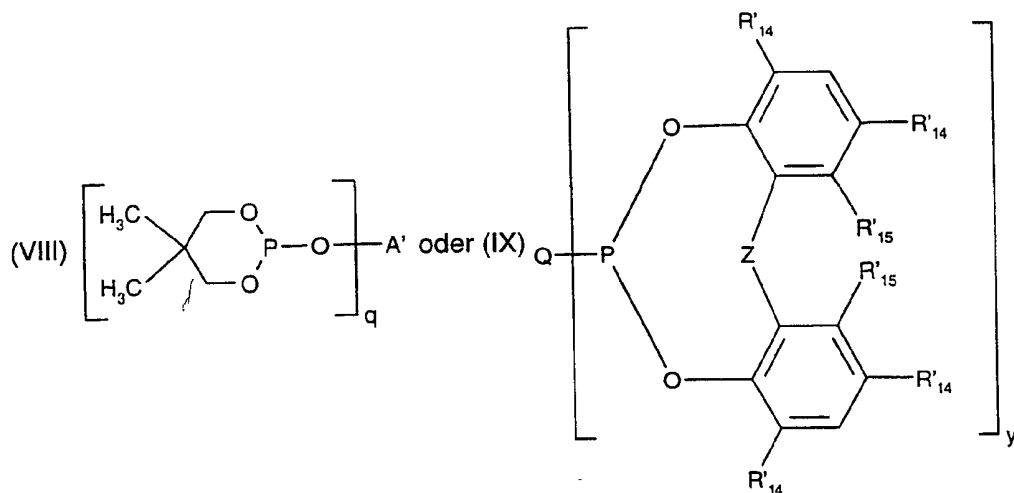
Fosfit tilsvarer eksempelvis formel V-IX

10



15

20



25

30

hvor

R'₁, R'₂ og R'₃ uavhengig avhengig av hverandre står for alkyl med 1 til 18 karbonatomer, med halogen, -COOR'₄, -CN eller -CONR'₄R'₄ substituert alkyl med 1 til 8 karbonatomer, med -S-, -O- eller -NR'₄- avbrutt alkyl med 2 til 8 karbonatomer, cykloalkyl med 5 til 8 karbonatomer, fenyl eller

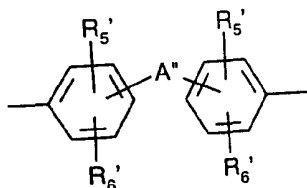
35

naftyl, med halogen, 1 til 3 alkylrester eller alkoksyrester med totalt 1 til 18 karbonatomer substitueret fenyl eller naftyl, 2,2,6,6-tetrametylpiperid-4-yl, N-allyl- eller N-benzyl- eller N-alkyl-2,2,6,6-tetrametylpiperid-4-yl med 1 til 4 karbonatomer i alkyl delen eller N-alkanoyl-2,2,6,6-tetrametylpiperid-4-yl med 1 til 4 karbonatomer i alkyl delen eller N-alkylen-2,2,6,6-tetrametylpiperidyl eller N-alkylen-4-alkoksy-2,2,6,6-tetrametylpiperidyl med 1 til 3 karbonatomer i alkyl delen og 1 til 18 karbonatomer i alkoksydelen,

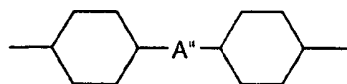
R'_4 hhv. restene R'_4 står uafhængig af hverandre for hydrogen, alkyl med 1 til 18 karbonatomer, cykloalkyl med 5 til 12 karbonatomer eller fenylalkyl med 1 til 4 karbonatomer i alkyl delen,

n' er 2, 3 eller 4,

A' står når n' eller q er 2 for alkylen med 2 til 12 karbonatomer, med -S-, -O- eller -NR'₄- afbrutt alkylen med 2 til 12 karbonatomer, hvor R'_4 danner den gitte betydning, eller en rest med formel



eller



A' står når n' eller q er 3, for en rest med formel C_rH_{2r-1} - eller $N(CH_2CH_2-)_3$,

r er 5 eller 6,

A' står når n' er 4 for resten med formel $C(CH_2-)_4$

R'₅ og R'₆ står uavhengig av hverandre for hydrogen eller alkyl med 1 til 8 karbonatomer,

A'' er en rest med formel -CH₂-, -CHR'₄-, -CR'₁R'₄-, -S- eller en direkte binding, hvor R'₁ og R'₄ har den angitte betydning,

p er 1 eller 2,

D' er når p er 1 metyl og når p er 2 er den -CH₂OCH₂-,

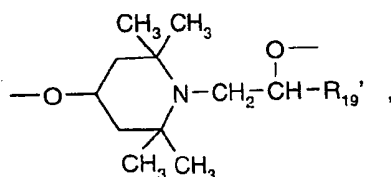
R'₉ er metyl, og R'₁₀ har betydningen til R'₁,

q er 2 eller 3,

y er 1, 2 eller 3,

Q står når y er 1 for alkyl med 1 til 18 karbonatomer, en rest med formel -OR'₁₆, -NR'₁₇R'₁₈ eller fluor,

Q står når y er 2, for en rest med formel -O-A''-O-



Q står når y er 3 for en rest med formelen R'₄C(CH₂O-)₃, N(C₂H₄O-)₃ eller N(C₃H₆O-)₃, hvor

R'₄ har den angitte betydning,

R'₁₆ har betydningen til R'₁,

R'₁₇ og R'₁₈ står uavhengig av hverandre for alkyl med 1 til 18 karbonatomer, benzyl, cykloheksyl, en 2,2,6,6-tetra- eller 1,2,2,6,6-pentametylpiperid-4-ylrest, eller R'₁₇ og R'₁₈ danner sammen butylen, pentylen, heksylen eller resten med formel -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-,

A'' har betydningen A', når n' er 2,

R'₁₉ står for hydrogen eller metyl,

substituentene R'₁₄ står uavhengig av hverandre for hydrogen, alkyl med 1 til 9 karbonatomer eller cykloheksyl,

R'₁₅ står for hydrogen eller metyl og
 Z står for en direktebinding, -CH₂-, -C(R'₁₄-)₂ eller -S-,
 hvor substituentene R'₁₄ er like eller forskjellige og har
 den angitte betydning.

5

Spesielt egnede fosfiter med formel (V) er slike hvor R'₁,
 R'₂ og R'₃ uavhengig av hverandre står for alkyl med 1 til 18
 karbonatomer, fenyl, med 1 til 3 alkylrester med totalt 1 til
 18 karbonatomer substituert fenyl eller 2,2,6,6-tetrametyl-
 10 piperid-4-yl, spesielt uavhengig av hverandre med 1 til 3
 alkylrester med totalt 1 til 12 karbonatomer substituert
 fenyl.

Spesielt egnede fosfiter med formel (VI) er slike for A' når
 15 n' er 2 fortrinnsvis står for alkylen med 2 til 12 kar-
 bonatomer, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂O-CH₂CH₂- eller
 -CH₂CH₂-NR'₄-CH₂CH₂-, eller A', når n' er 3, står for
 N(CH₂CH₂-)₃, hvor R'₄ er alkyl med 1 til 4 karbonatomer.

20 Spesielt egnede fosfiter med formel (VII) er slike hvor p
 står for 1, D' står for metyl, R'₉ står for metyl og R'₁₀
 står for med 1 til 3 alkylrester med totalt 1 til 18
 karbonatomer substituert fenyl.

25 Spesielt egnede fosfiter med formel (IX) er slike hvor Q, når
 y er 1 står for en rest med formelen -OR'₁₆, -NR'₁₇R'₁₈ eller
 fluor, eller Q, når y er 2, står for en rest med formelen -O-
 CH₂CH₂-NR'₄-CH₂CH₂-O-, eller W, når y er 3, står for en rest
 med formelen N(CH₂CH₂O-)₃, hvor R'₁₆ står for alkyl med 1 til
 30 18 karbonatomer, R'₁₇ og R'₁₈ står uavhengig av hverandre for
 alkyl med 1 til 18 karbonatomer, cykloheksyl eller benzyl,
 eller R'₁₇ og R'₁₈ sammen danner en piperidyl-, morfolinyl-
 eller heksametyleniminorest, og R'₄ har den angitte betydning,
 Z står for en direkte binding, -CH₂- eller -CH(CH₃)-, og
 35 begge substituentene R'₁₄ står uavhengig av hverandre for
 alkyl med 1 til 4 karbonatomer, og spesielt når y er 1, er Q
 2-etylheksyloksy eller fluor, R'₁₄ står for tert.butyl, R'₁₅

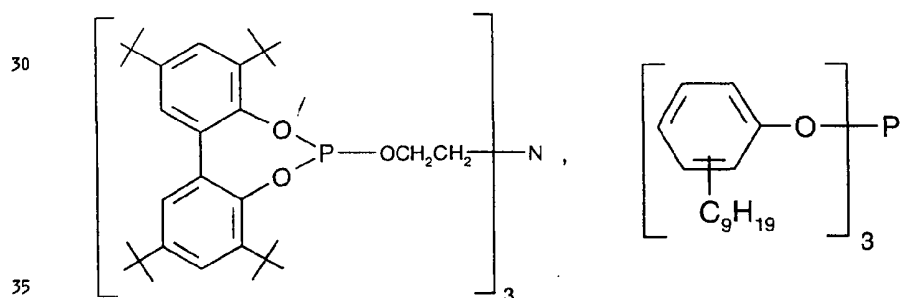
står for hydrogen og Z står for $-\text{CH}_2-$ eller $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, eller Q når y er 2 står for en rest med formelen $-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NCH}_3-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$.

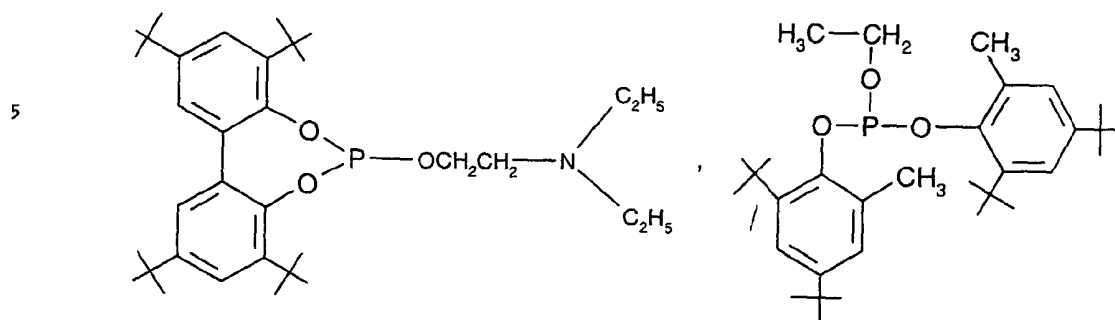
- 5 Foretrukne fosfiter er eksempelvis trilaurylfosfit, trioktadecylfosfit, distearylpentaerytridifosfit eller tristearylsorbit-trifosfit.

Dessuten er aromatiske fosfiter foretrukket. Som aromatiske
10 fosfiter blir en hvilken som helst betegnet som har en aromatisk hydrokarbonrest, som eksempelvis en fenylrest. Eksempler på dette er trifenylfosfit, difenylalkylfosfit, fenyldialkylfosfit og på de enkelte tris-(nonylfenyl)-fosfit, tris-(2,4-di-tert.butyldifenyl)-fosfit, bis-(2,4-di-tert.-
15 butylfenyl)-pentaerytridifosfit og 2,2'-etyliden-bis-(4,6-di-tert.butylfenyl)-fluorfosfit.

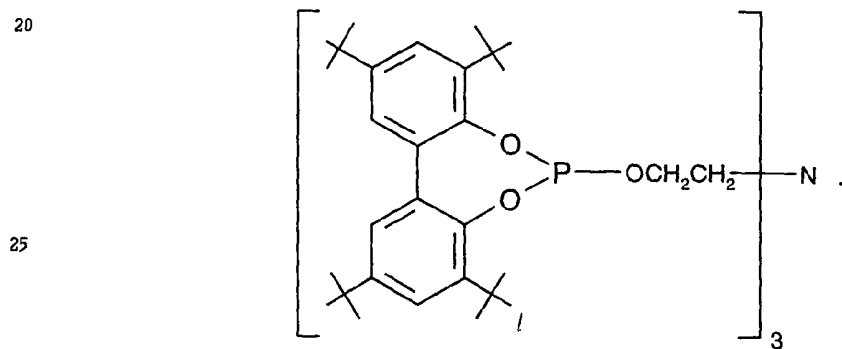
Av spesielt interesse er fosfiter som inneholder grupperingen P-O-Ar som strukturelement, hvor Ar står for en aromatisk
20 rest, fortrinnsvis en alkylsubstituert fenylrest. Som alkylsubstituent er C_1 - C_{18} alkylrester eller også C_5 - C_7 -cykloalkylrester aktuelle; foretrukket er C_1 - C_4 -alkylrester og spesielt tert.butyl (i formelen gjengitt med ---).

- 25 Spesielt foretrukket blir de følgende fosfiter anvendt:
Tris-(2,4-di-tert.butylfenyl)-fosfit;

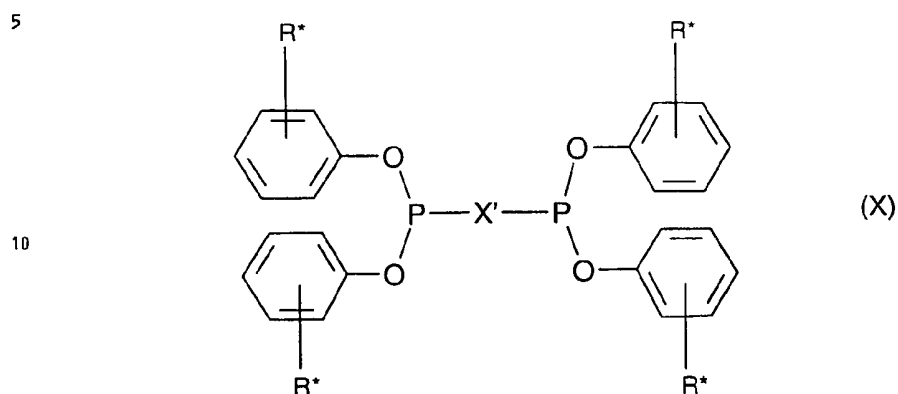




15 Helt spesielt foretrukket anvender man tris-(2,4-di-tert.-
butylfenyl)-fosfit eller

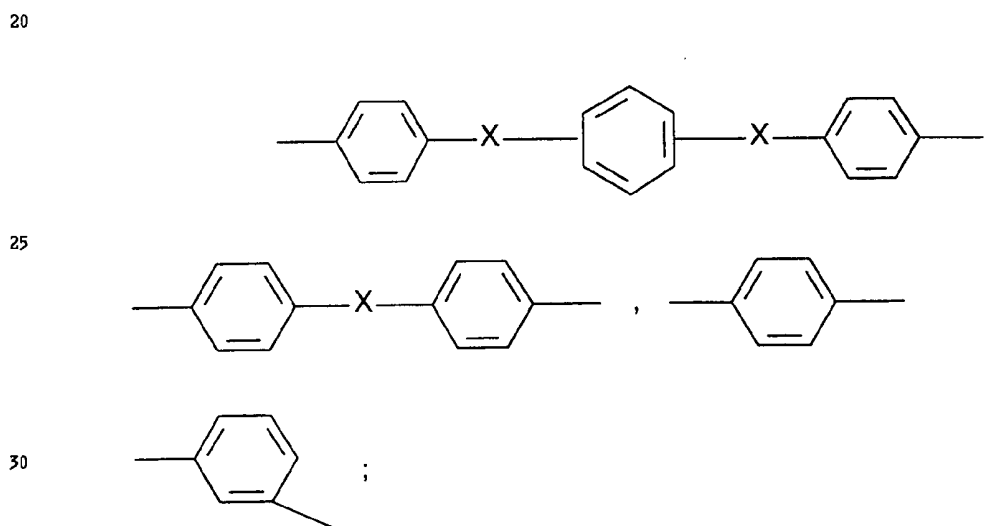


Fosfoniter i oppfinnelsens ånd kan eksempelvis være fremstilt med formel X



15 hvor R* er en til fem C₁-C₈-alkylrester;

20 X' står for en rest



35 og X står for en direktebinding, -(O)S(O)-, -C(O)-, -S-, -O- eller arylen.

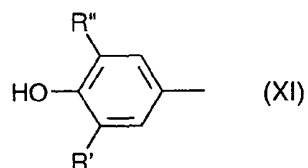
Arylen står eksempelvis for naftylen, m-fenylene eller p-fenylene.

Spesielt står R* for en til tre tert.butyl- eller metylgrupper. Spesielt står X' for en 4,4'-bifenyldiylrest.

Helt spesielt foretrukket er tetrakis-(2,4-di-tert-butylfenyl)-4,4'-bifenylen-disfosfonit (Irgafos PEPQ).

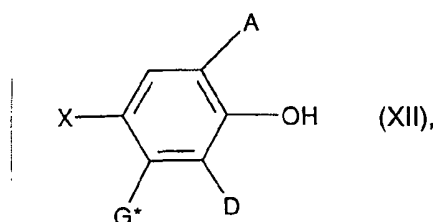
I stedet for en enkel fosfor(III)-forbindelse kan innen rammen av foreliggende oppfinnelse også en blanding av forskjellige fosfor(III)-forbindelser bli anvendt. Mengden av tilsetning av fosfor(III)-forbindelser retter seg etter den ønskede grad av stabilisering. Generelt tilsatte man 0,01 til 0,5 vekt-%, spesielt 0,05 til 0,5 vekt-% med utgangspunkt polymeren.

De ifølge oppfinnelsen anvendbare sterisk hindrede fenoler er også kjente stabilisatorer mot termisk oksydativ aldring av kunststoffer, spesielt av polyolefiner. Eksempelvis inneholder de sterisk hindrede fenolene minst en gruppe med formel XI



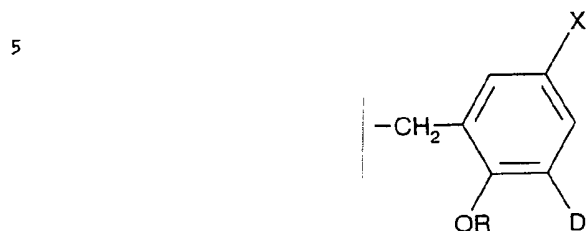
hvor R' står for hydrogen, metyl eller tert.butyl; og R'' står for eventuelt substituert alkyl eller eventuelt substituert alkyltioalkyl.

Spesielt egnet er som sterisk hindret fenol en forbindelse med formel XII



hvor

A står for hydrogen, C_1 - C_{24} -alkyl, C_5 - C_{12} -cykloalkyl, fenyl- C_1 - C_4 -alkyl, fenyl eller en gruppe $-CH_2-S-R_{25}$ eller

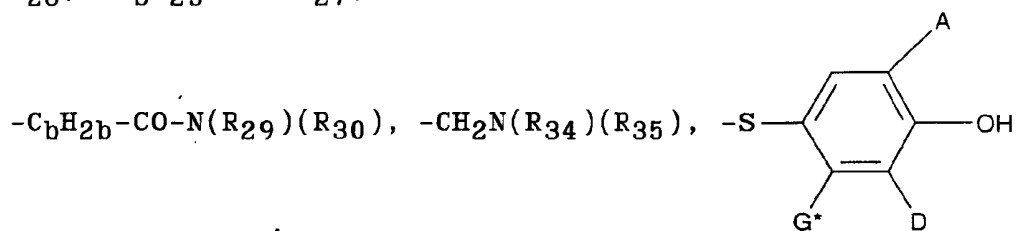


10

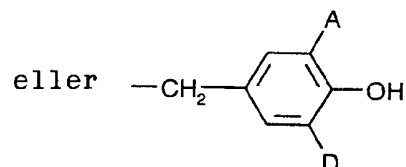
D står for C_1 - C_{24} -alkyl, C_5 - C_{12} -cykloalkyl, fenyl- C_1 - C_4 -alkyl, fenyl eller en gruppe $-CH_2-S-R_{25}$,

X står for hydrogen, C_1 - C_{18} -alkyl eller en gruppe $-C_aH_{2a}-S_q-R_{26}$, $-C_bH_{2b}-CO-OR_{27}$,

15



20



25

R står for hydrogen eller en gruppe med formel $-CO-CH=CH_2$,

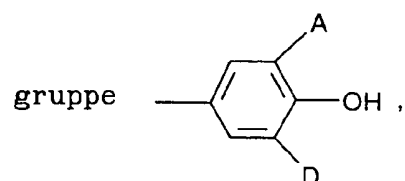
G^* står for hydrogen eller C_1 - C_{12} -alkyl,

R_{25} står for C_{18} -alkyl, fenyl eller en gruppe $-(CH_2)_6-CO-OR_{28}$ eller $-CH_2CH_2OR_{33}$

30

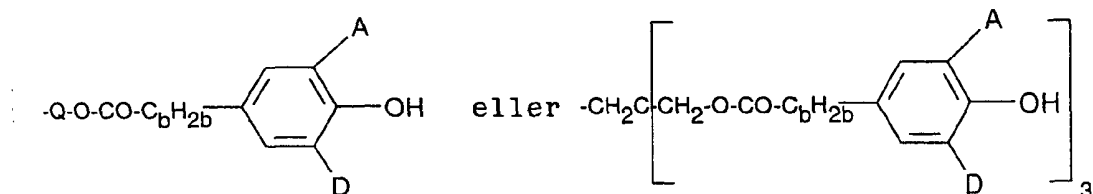
R_{26} står for hydrogen, C_1 - C_{18} -alkyl, fenyl, benzyl eller en

35



eller $-(CH_2)_c-CO-OR_{28}$ eller $-CH_2-OR_{33}$,

R_{27} står for C_1-C_{30} -alkyl eller en av gruppene $-CHR_{31}-CH_2-S-$
 R_{32} ,

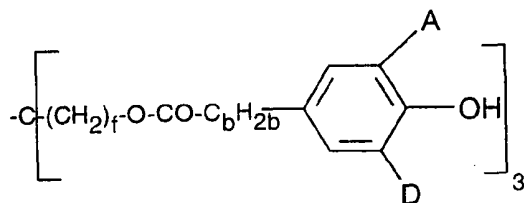
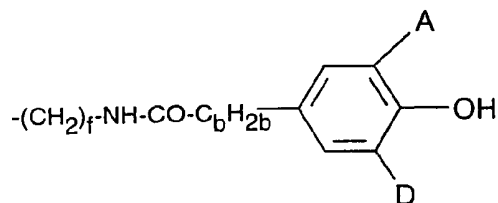
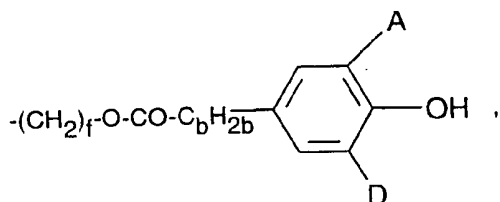


hvor Q står for C_2-C_8 -alkylen, C_4-C_6 -tiaalkylen eller en gruppe $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_d-$,

R_{28} står for C_1-C_{24} -alkyl,

R_{29} står for hydrogen, C_1-C_{18} -alkyl eller cykloalkyl,

15 R_{30} står for C_1-C_{18} -alkyl, cykloheksyl, fenyl, med C_1-C_{18} -alkylsubstituert fenyl eller en av gruppene



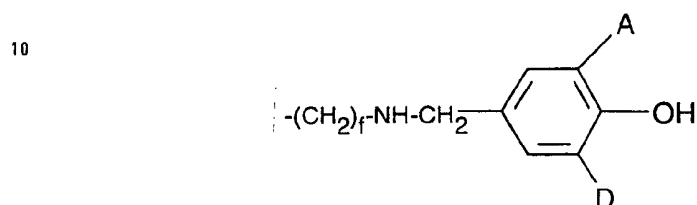
eller R₂₉ og R₃₀ står sammen for C₄-C₈-alkylen, som kan være avbrutt av -O- eller -NH-,

R₃₁ står for hydrogen, C₁-C₄-alkyl eller fenyl,

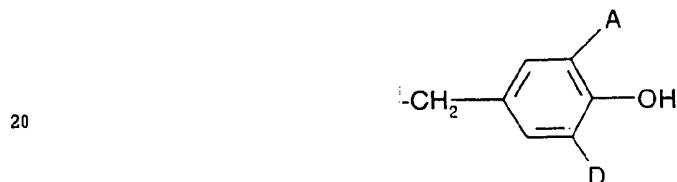
R₃₂ står for C₁-C₁₈-alkyl,

5 R₃₃ står for hydrogen, C₁-C₂₄-alkyl, fenyl, C₂-C₁₈-alkanoyl eller benzoyl,

R₃₄ står for C₁-C₁₈-alkyl, cykloheksyl, fenyl, med C₁-C₁₈-alkylsubstituert fenyl eller en gruppe



15 R₃₅ står for C₁-C₁₈-alkyl, cykloheksyl eller en gruppe



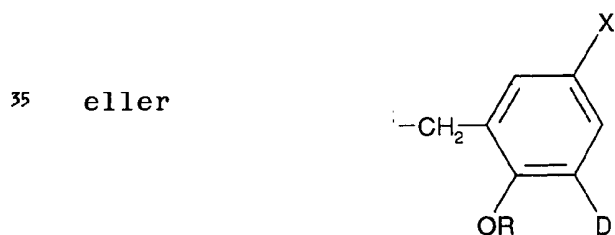
eller

25 R₃₄ og R₃₅ står sammen for C₄-C₈-alkylen som kan være avbrutt av -O- eller -NH-,

a står for 0, 1, 2 eller 3, b står for 0, 1, 2 eller 3, c står for 1 eller 2, d står for 1 til 5, f står for 2 til 8 og q står for 1, 2, 3 eller 4.

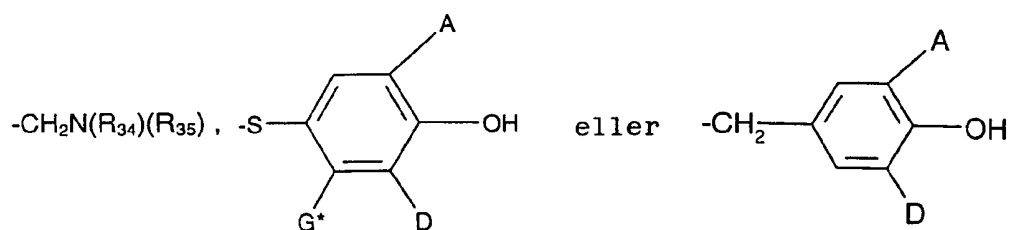
30 Foretrukket er en forbindelse med formel XII, hvor

A står for hydrogen, C₁-C₈-alkyl, cykloheksyl, fenyl eller en gruppe -CH₂-S-C₁-C₁₈-alkyl



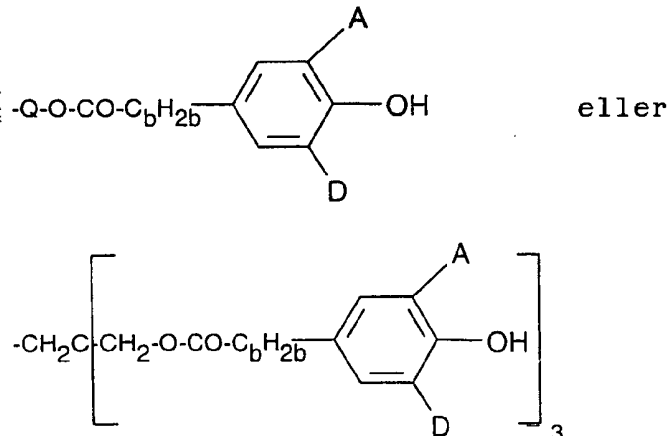
D står for C_1 - C_8 -alkyl, cykloheksyl, fenyl eller en gruppe $CH_2-S-C_1-C_{18}$ -alkyl,

X står for hydrogen, C_1 - C_8 -alkyl eller en av gruppene-
 $C_aH_{2a}-S_q-R_{26}$, $-C_bH_{2b}-CO-OR_{27}$, $-CH_2N(R_{34})(R_{35})$,



R_{26} står C_1 - C_{12} -alkyl, fenyl eller en gruppe $-(CH_2)_c-CO-OR_{28}$,

R_{27} står for C_1 - C_{18} -alkyl eller en gruppe



30 hvor Q står for C_2 - C_8 -alkylen, $-CH_2-CH_2-S-CH_2CH_2-$ eller en gruppe $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_d-$,

R_{28} står for C_1 - C_{18} -alkyl,

R_{34} og R_{35} kan uavhengig av hverandre stå for hydrogen eller C_1 - C_{12} -alkyl eller

35 R_{34} og R_{35} står sammen for C_4 - C_8 -alkylen, som kan være avbrutt av $-O-$ eller $-NH-$,

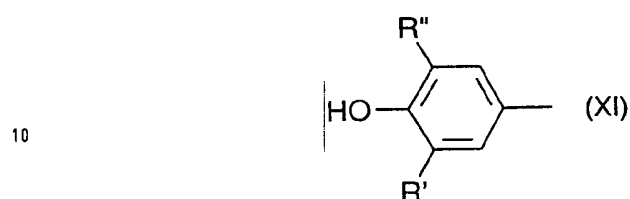
a er 1 eller 2, b er 1 eller 2, c er 1 eller 2 og d er 1, 2 eller 3.

Eksempler på de foretrukne sterisk hindrede fenolene er:

2,6-di-tert.butyl-4-metylphenol, 2-tert.butyl-4,6-dimetyl-
 fenol, 2,6-di-tert.butyl-4-etylphenol, 2,6-di-tert.butyl-4-n-
 5 butylphenol, 2,6-di-tert.butyl-4-i-butylphenol, 2,6-di-
 cyklopentyl-4-metylphenol, 2-(α -metylcykloheksyl)-4,6-
 dimetylphenol, 2,6-di-oktadecyl-4-metylphenol, 2,4,6-tri-
 cykloheksylphenol, 2,6-di-tert.butyl-4-metoksymetylphenol, 2,6-
 di-nonyl-4-metylphenol, 2,6-di-tert.butyl-4-metoksyphenol, 2,5-
 10 di-tert.butyl-hydrochinon, 2,5-di-tert.amyl-hydrochinon, 2,6-
 di-fenyl-4-oktadecyloksyphenol, 2,2'-tio-bis-(6-tert.butyl-4-
 metylphenol), 2,2'-tio-bis-(4-oktylphenol), 4,4'-tio-bis-(6-
 tert.butyl-3-metylphenol), 4,4'-tio-bis-(6-tert.butyl-2-
 metylphenol), 2,2'-metylen-bis-(6-tert.butyl-4-metylphenol),
 15 2,2'-metylen-bis-(6-tert.butyl-4-etylphenol), 2,2'-metylen-
 bis-[4-metyl-6-(α -metylcykloheksyl)-fenol], 2,2'-metylen-bis-
 (4-metyl-6-cykloheksylphenol), 2,2'-metylen-bis-(6-nonyl-4-
 metylphenol), 2,2'-metylen-bis-(4,6-di-tert.butylphenol), 2,2'-
 etylen-bis-(4,6-di-tert.butylphenol), 2,2'-etyliden-bis-(6-
 20 tert.butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-metylen-bis-[6-(α -metylben-
 zyl)-4-nonylphenol], 2,2'-metylen-bis-[6-(α,α -dimetylbenzyl)-
 4-nonylphenol], 4,4'-metylen-bis-(2,6-di-tert.butylphenol),
 4,4'-metylen-bis-(6-tert.butyl-2-metylphenol), 1,1-bis-(5-
 tert.butyl-4-hydroksy-2-metylphenyl)-butan, 2,6-bis-(3-
 25 tert.butyl-5-metyl-2-hydroksybenzyl)-4-metylphenol, 1,1,3-
 tris-(5-tert.butyl-4-hydroksy-2-metylphenyl)-butan, 1,1-bis-
 (5-tert.butyl-4-hydroksy-2-metylphenyl)-3-n-dodecylmerkaptobutan,
 etylenglykol-bis-[3,3-bis-(3'-tert.butyl-4'-hydroksy-
 fenyl)butyrat], bis-(3-tert.butyl-4-hydroksy-5-metylphenyl)-
 30 dicyklopentadien, bis-[2-(3'-tert.butyl-2'-hydroksy-5'-
 metylbenzyl)-6-tert.butyl-4-metylphenyl]-tereftalat, 1,3,5-
 tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroksybenzyl)-2,4,6-trimetylben-
 zen, bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroksybenzyl)sulfid, 3,5-di-
 tert.butyl-4-hydroksybenzylmerkaptodidiksyre-iso-oktylester,
 35 bis-84-tert.butyl-3-hydroks-2,6-dimetylbenzyl)ditiol-
 tereftalat, 1,3,5-tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroksybenzyl)-
 isocyanurat, 1,3,5-tris-(4-tert.butyl-3-hydroksy-2,6-

dimetylbenzyl)-isocyanurat, 3,5-di-tert.butyl-4-hydroksybenzylfosfonsyre-dioktadecylester og Ca-saltene til 3,5-di-tert.butyl-4-hydroksybenzylfosfonsyre-monoetylester.

5 Spesielt foretrukket som sterisk hindret fenol er forbindelser som minst inneholder en gruppe med formelen



15 hvor R' står for metyl eller tert.butyl; og R'' står for eventuelt substituert alkyl eller eventuelt substituert alkyltioalkyl.

Eksempler på slike sterisk hindrede fenoler er esteren av β -(3,5-di-tert.butyl-4-hydroksyfenyl)-propionsyre og β -(5-tert.butyl-4-hydroksy-3-metylfenyl)-propionsyre med en eller flerverdige alkoholer som f.eks. metanol, oktanol, okta-

20 dekanol, 1,6-heksandiol, neopentylglykol, tiodietylglykol, dietylglykol, trietylglykol, pentaerytrit, tris-(hydroksyetyl)-iso-cyanurat, N,N'-bis-(hydroksyetyl)-oksal-

25 syrediamid, såvel som amidene av disse syrene, som f.eks. N,N'-bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroksyfenylpropionyl)-heksametylendiamin, N,N'-bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroksyfenylpropionyl)-trimetylendiamin og N,N'-bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroksyfenylpropionyl)-hydrazin.

30 Helt spesielt foretrukket som sterisk hindrede fenoler er β -(3,5-di-tert.butyl-4-hydroksyfenyl)-propionsyre-oktadecylester, 1,3,5-tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroksybenzyl)-2,4,6-trimetylbenzen, 1,1,3-tris-(5-tert.butyl-4-hydroksy-2-

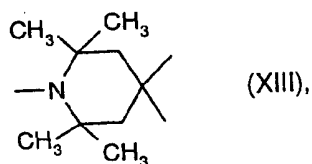
35 metylfenyl)-butan og tokoferol (vitamin E).

Et enkelt sterisk hindret fenol kan innen rammen av foreliggende oppfinnelse også en blanding av forskjellige sterisk hindrede fenoler bli anvendt.

5 Tilsetningsmengden av det sterisk hindrede fenol retter seg etter den ønskede grad stabilisering. Generelt tilsetter man 0,01 til 0,5 vekt-%, spesielt 0,05 til 0,5 vekt-%, av polymeren.

10 De ifølge oppfinnelsen anvendbare sterisk hindrede aminene, fortrinnsvis piperidinforbindelsene, er først og fremst kjent som lysbeskyttelsesmidler. Disse forbindelsene inneholder en gruppe med formel (XIII)

15



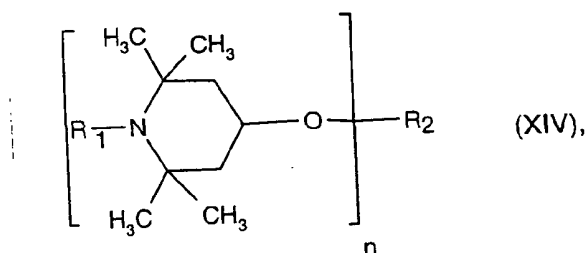
20 en eller flere ganger. Det kan være forbindelser med relativt lav molekylvekt (<700) eller høyere molekylvekt. I siste tilfelle kan det dreie seg om oligomere eller polymere produkter. Foretrukket er tetrametylpiperidinforbindelser med en molekylvekt større enn 700, som ikke inneholder estergrupper.

25 per.

Av betydning som stabilisatorer er spesielt de følgende klassene av tetrametylpiperidinforbindelser.

30 a) Forbindelser med formel XIV

35



hvor n er et tall fra 1 til 4, fortrinnsvis 1 eller 2, R_1
 står for hydrogen, oksyl, C_1 - C_{12} -alkyl, C_3 - C_8 -alkenyl, C_3 - C_8 -
 alkynyl, C_7 - C_{12} -aralkyl, C_1 - C_8 -alkanoyl, C_3 - C_5 -alkenoyl,
 glycidyl eller en gruppe $-CH_2CH(OH)-Z$, hvor Z står for
 5 hydrogen, metyl eller fenyl, hvor R_1 fortrinnsvis står for
 C_1 - C_4 -alkyl, allyl, benzyl, acetyl eller akryloyl og R_2 , når
 n er 1, står for hydrogen, eventuelt med et eller flere
 oksygenatomer avbrutt C_1 - C_{18} -alkyl, cyanetyl, benzyl,
 glycidyl, en enverdig rest av en alifatisk, cykloalifatisk,
 10 aralifatisk, umettet eller aromatisk karboksylsyre, karbamin-
 syre eller fosforinnholdende syre eller en enverdig
 silylrest, fortrinnsvis en rest av en alifatisk karboksylsyre
 med 2 til 18 C-atomer, en cykloalifatisk karboksylsyre med 7
 til 15 C-atomer, en α,β -umettet karboksylsyre med 3 til 5 C-
 15 atomer eller en aromatisk karboksylsyre med 7 til 15 C-
 atomer, når n er 2, står den for C_1 - C_{12} -alkylen, C_4 - C_{12} -
 alkenylen, xylylen, en toverdig rest av en alifatisk,
 cykloalifatisk, aralifatisk eller aromatisk dikarboksylsyre,
 dikarbaminsyre eller fosforinnholdende syre eller en
 20 toverdig silylrest, fortrinnsvis en rest av en alifatisk
 dikarboksylsyre med 2 til 36 C-atomer, en cykloalifatisk
 eller aromatisk dikarboksylsyre med 8 til 14 C-atomer eller
 en alifatisk, cykloalifatisk eller aromatisk dikarbaminsyre
 med 8 til 14 C-atomer, når n er 3 står den for en
 25 treverdig rest av en alifatisk, cykloalifatisk eller
 aromatisk trikarboksylsyre, en aromatisk trikarbaminsyre
 eller en fosforinnholdende syre eller en treverdig silylrest
 og, når n er 4, står den for en fireverdig rest av en
 alifatisk, cykloalifatisk eller aromatisk tetrakarboksylsyre.

30

Betyr eventuelt substituenten C_1 - C_{12} -alkyl, så står de for
 eksempelvis metyl, etyl, n-propyl, n-butyl, sek-butyl, tert.-
 butyl, n-heksyl, n-oktyl, 2-etyl-heksyl, n-nonyl, n-decyl, n-
 undecyl eller n-dodecyl.

35

I betydningen C_1 - C_{18} -alkyl kan R_2 f.eks. stå for de ovenfor

angitte gruppene og dertil også eksempelvis n-tridecyl, n-tetradecyl, n-heksadecyl eller n-oktadecyl.

Når R_1 står for C_3 - C_8 -alkenyl, så kan det eksempelvis dreie seg om 1-propenyl, allyl, metallyl, 2-butenyl, 2-pentenyl, 2-heksenyl, 2-oktenyl, 4-tert.butyl-2-butenyl.

R_1 som C_3 - C_8 -alkinyl er fortrinnsvis propargyl.

Som C_7 - C_{12} -araryl er R_1 spesielt fenetyl og først og fremst benzyl.

R_1 er som C_1 - C_8 -alkanoyl eksempelvis formyl, propionyl, butyryl, oktanoyl, men foretrukket acetyl og som C_3 - C_5 -alkenoyl, spesielt akryloyl.

Står R_2 for en enverdig rest av en karboksylsyre så står den eksempelvis for en eddiksyre-, kapronsyre-, stearinsyre-, akrylsyre-, metakrylsyre-, benzo- eller β -(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksyfenyl)-propionsyrerest.

Står R_2 for en toverdig rest av en dikarboksylsyre så står den eksempelvis for en malonsyre-, ravsyre-, glutarsyre-, adipinsyre-, korksyre-, sebacinsyre-, maleinsyre-, ftalsyre-, dibutylmalonsyre-, dibenzylmalonsyre-, butyl-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroksybenzyl)-malonsyre- eller bicyklohepten-dikarboksylsyrerest.

Står R_2 for en treverdig rest av en trikarboksylsyre, så står den eksempelvis for en trimelittsyre- eller en nitrilotri-eddiksyrerest.

Står R_2 for en fireverdig rest av en tetrakarboksylsyre, så står den eksempelvis for den fireverdige resten av butan-1,2,3,4-tetrakarboksylsyre eller av pyromellitsyre.

Står R_2 for en toverdig rest av en dikarbaminsyre, så står den eksempelvis for en heksametylendikarbaminsyre- eller en 2,4-toluylen-dikarbaminsyrerest.

5 Eksempler på polyalkylpiperidinforbindelser i denne klassen er de følgende forbindelsene:

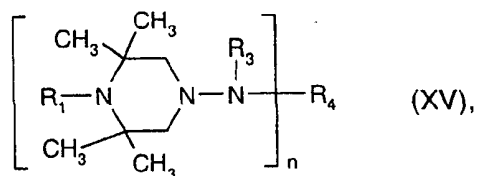
- 1) 4-hydroksy-2,2,6,6-tetrametylpiperidin
- 2) 1-allyl-4-hydroksy-2,2,6,6-tetrametylpiperidin
- 10 3) 1-benzyl-4-hydroksy-2,2,6,6-tetrametylpiperidin
- 4) 1-(4-tert.-butyl-2-butenyl)-4-hydroksy-2,2,6,6-tetrametylpiperidin
- 5) 4-stearoyloksy-2,2,6,6-tetrametylpiperidin
- 6) 1-etyl-4-salicyloyloksy-2,2,6,6-tetrametylpiperidin
- 15 7) 4-metakryloyloksy-1,2,2,6,6-pentametylpiperidin
- 8) 1,2,2,6,6-pentametylpiperidin-4-yl- β -(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksyfenyl)-propionat
- 9) di-(1-benzyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)-maleinat
- 20 10) di-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)-suksinat
- 11) di-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)-glutarat
- 12) di-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)-adipat
- 13) di-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)-sebacat
- 14) di-(1,2,2,6,6-pentametylpiperidin-4-yl)-sebacat
- 25 15) di-(1,2,3,6-tetrametyl-2,6-dietyl-piperidin-4-yl)-sebacat
- 16) di-(1-allyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)-ftalat
- 17) 1-propargyl-4- β -cyanoetyloksy-2,2,6,6-tetrametylpiperidin
- 30 18) 1-acetyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl-acetat
- 19) trimetlitsyre-tri-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)-ester
- 20) 1-akryloyl-4-benzylloksy-2,2,6,6-tetrametylpiperidin
- 21) diethylmalonsyre-di-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)-ester
- 35 22) dibutyl-malonsyre-di-(1,2,2,6,6-pentametylpiperidin-4-yl)-ester

- 23) butyl-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroksybenzyl)-malonsyre-di-(1,2,2,6,6-pentametylpiperidin-4-yl)-ester
- 24) dibenzyl-malonsyre-di-(1,2,2,6,6-pentametylpiperidin-4-yl)-ester
- 5 25) dibenzyl-malonsyre-di-(1,2,3,6-tetrametyl-2,6-diethylpiperidin-4-yl)ester
- 26) heksan-1',6'-bis-(4-karbamoyloksy-1-n-butyl-2,2,6,6-tetrametyl-piperidin)
- 27) toluen-2',4'-bis-(4-karbamoyloksy-1-n-propyl-2,2,6,6-tetrametyl-piperidin)
- 10 28) dimetyl-bis-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-oksy)-silan
- 29) fenyl-tris-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-oksy)-silan
- 30) tris-(1-propyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)-fosfit
- 15 31) tris-(1-propyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)fosfat
- 32) fenyl-[bis-(1,2,2,6,6-pentametylpiperidin-4-yl)fosfonat
- 20 33) 4-hydroksy-1,2,2,6,6-pentametylpiperidin
- 34) 4-hydroksy-N-hydroksyetyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidin
- 35) 4-hydroksy-N-(2-hydroksypropyl)-2,2,6,6-tetrametylpiperidin
- 36) 1-glycidyl-4-hydroksy-2,2,6,6-tetrametylpiperidin

25

b) Forbindelser med formel (XV)

30



35

hvor n står for et tall 1 eller 2, R₁ har de under a) angitte betydninger, R₃ står for hydrogen, C₁-C₁₂-alkyl, C₂-C₅-hydroksyalkyl, C₅-C₇-cykloalkyl, C₇-C₈-aralkyl, C₂-C₁₈-

alkanoyl, C₃-C₅-alkenoyl eller benzoyl og R₄ når n er 1, står for hydrogen, C₁-C₁₈-alkyl, C₃-C₈-alkenyl, C₅-C₇-cykloalkyl med en hydroksy-, cyano-, alkoksykarbonyl- eller karbamid-gruppe substituert C₁-C₄-alkyl, glycidyl, en gruppe med
 5 formel -CH₂-CH(OH)-Z eller med formel -CONH-Z, hvor Z er hydrogen, metyl eller fenyl; når n er 2, står den for C₂-C₁₂-alkylen, C₆-C₁₂-arylen, xylylen, en -CH₂-CH(OH)-CH₂-gruppe eller en gruppe -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-D-O-, hvor D står for C₂-C₁₀-alkylen, C₆-C₁₅-arylen, C₆-C₁₂-cykloalkylen, eller
 10 forutsatt at R₃ ikke står for alkanoyl, alkenoyl eller benzoyl, kan R₄ også stå for en toverdig rest av en alifatisk, cykloalifatisk eller aromatisk dikarboksylsyre eller dikarbaminsyre eller også gruppen -CO-, eller R₃ og R₄ når n er 1, kan stå for den toverdige resten av en alifatisk,
 15 cykloalifatisk eller aromatisk 1,2- eller 1,3-dikarboksylsyre.

Står eventuelle substituenten for C₁-C₁₂- eller C₁-C₁₈-alkyl, så har de de allerede under a) angitte betydninger.

Står eventuelle substituenten for C₅-C₇-cykloalkyl, så stor de spesielt for cykloheksyl.

Som C₇-C₈-aralkyl er R₃ spesielt fenyletyl eller først og fremst benzyl. Som C₂-C₅-hydroksyalkyl er R₃ spesielt 2-hydroksyetyl eller 2-hydroksypropyl.

R₃ er som C₂-C₁₈-alkanoyl eksempelvis propionyl, butyryl, oktanoyl, dodekanoyl, heksadekanoyl, oktadekanoyl, men
 30 foretrukket acetyl og som C₃-C₅-alkenoyl spesielt akryloyl.

Står R₄ for C₂-C₈-alkenyl, så dreier det seg f.eks. om allyl, metallyl, 2-butenyl, 2-pentenyl, 2-heksenyl eller 2-oktenyl.

R₄ som en med hydroksy-, cyano-, alkoksykarbonyl- eller karbamidgruppe substituert C₁-C₄-alkyl kan f.eks. være 2-hydroksyetyl, 2-hydroksypropyl, 2-cyanoetyl, metoksykarbonyl-

metyl, 2-etoksykarbonyletyl, 2-aminokarbonylpropyl eller 2-(dimetylaminokarbonyl)-etyl.

5 Står eventuelle substituenten for C₂-C₁₂-alkylen, så dreier det seg eksempelvis om etylen, propylen, 2,2-dimetylpropylen, tetrametylen, heksametylen, oktametylen, dekametylen eller dodekametylen.

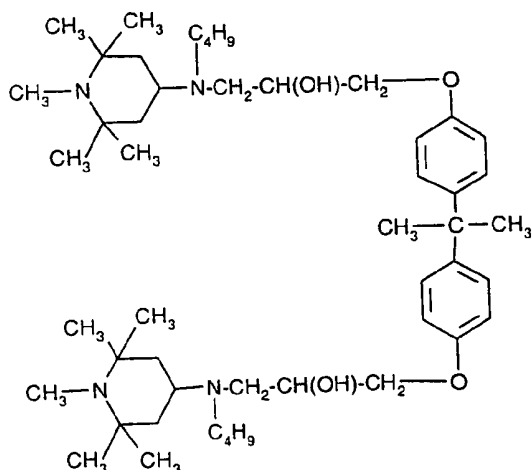
10 Står eventuelle substituenten for C₆-C₁₅-arylen, så står de eksempelvis for o-, m- eller p-fenylen, 1,4-naftylen eller 4,4'-difenylen.

Som C₆-C₁₂-cykloalkylen er D spesielt cykloheksylen.

15 Eksempler på polyalkylpiperidinforbindelser av denne klassen er de følgende forbindelser:

- 37) N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)-heksametylen-1,6-diamin
- 38) N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)-heksametylen-1,6-diacetamid
- 20 39) 1-acetyl-4-(N-cykloheksylacetamido)-2,2,6,6-tetrametylpiperidin
- 40) 4-benzoylamino-2,2,6,6-tetrametylpiperidin
- 41) N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)-N,N'-dibutyl-adipamid
- 25 42) N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)-N,N'-dicykloheksyl-2-hydroksypropylen-1,3-diamin
- 43) N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)-p-xylylen-diamin
- 30 44) N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)-suksinamid
- 45) N-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)- β -aminodipropionsyre-di-(2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-yl)-ester

46) Forbindelsene med formelen

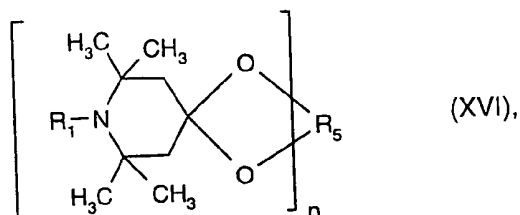


47) 4-(bis-2-hydroksyetyl-amino)-1,2,2,6,6-pentametyl-piperidin

48) 4-(3-metyl-4-hydroksy-5-tert.-butyl-benzosyre-amido)-2,2,6,6-tetrametyl-piperidin

49) 4-metylakrylamido-1,2,2,6,6-pentametyl-piperidin

c) Forbindelser med formel (XVI)



hvor n står for tallet 1 eller 2, R_1 har de under a) angitte betydninger og R_5 , når n er 1, står for C_2 - C_8 -alkylen eller C_2 - C_8 -hydroksyalkylen eller C_4 - C_{22} -acyloksyalkylen og når n er 2 står den for gruppen $(-CH_2)_2C(CH_2)_2$.

Står R_5 for C_2 - C_8 -alkylen eller -hydroksyalkylen, så står den eksemplvis for etylen, 1-metyl-etylen, propylen, 2-etylpropylen eller 2-etyl-2-hydroksymetylpropylen.

- 5 Som C_4 - C_{22} -acyloksyalkylen står R_5 f.eks. for 2-etyl-2-acetoksymetylpropylen.

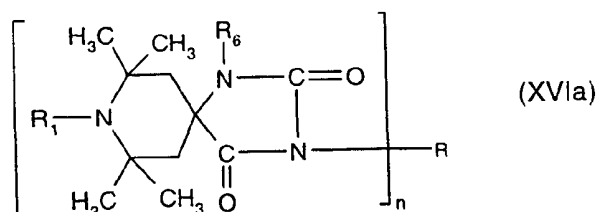
Eksempler på polyalkylpiperidinforbindelsene i denne klassen er de følgende forbindelser:

10

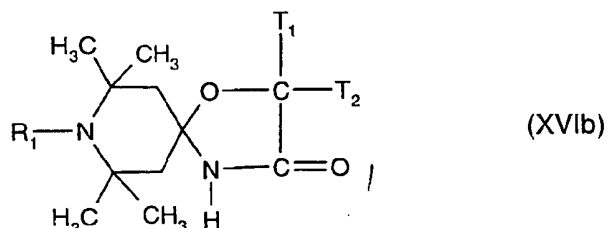
- 50) 9-aza-8,8,10,10-tetrametyl-1,5-diokspiro[5,5]-undekan
 51) 9-aza-8,8,10,10-tetrametyl-3-etyl-1,5-diokspiro[5,5]undekan
 15 52) 8-aza-2,7,7,8,9,9-heksametyl-1,4-diokspiro[4,5]dekan
 53) 9-aza-3-hydroksymetyl-3-etyl-8,8,9,10,10-pentametyl-1,5-diokspiro[5,5]undekan
 54) 9-aza-3-etyl-3-acetoksymetyl-9-acetyl-8,8,10,10-tetrametyl-1,5-diokspiro[5,5]-undekan
 20 55) 2,2,6,6-tetrametylpiperidin-4-spiro-2'-(1',3'-dioksan)-5'-spiro-5''-(1'',3''-dioksan)-2''-spiro-4'''-(2''',2''',6''',6'''-tetrametylpiperidin).

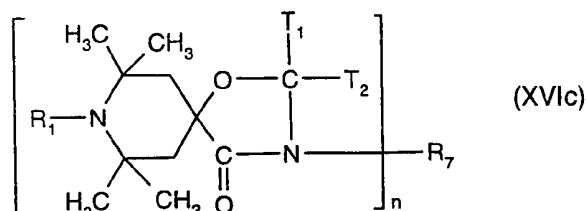
- 25 d) Forbindelser med formel XVIa, XVIb og XVIc

30



35





10 hvor n står for tallet 1 eller 2, R₁ har de under a) angitte betydninger, R₆ står for hydrogen, C₁-C₁₂-alkyl, allyl, benzyl, glycidyl eller C₂-C₆-alkoksyalkyl og R₇, når n er 1, står for hydrogen, C₁-C₁₂-alkyl, C₃-C₅-alkenyl, C₇-C₉-aralkyl, C₅-C₇-cykloalkyl, C₂-C₄-hydroksyalkyl, C₂-C₆-alkoksyalkyl, C₆-C₁₀-aryl, glycidyl eller en gruppe med formelen -(CH₂)_p-COO-Q eller formelen -(CH₂)_p-O-CO-Q, hvor p

15 står for 1 eller 2 og Q står for C₁-C₄-alkyl eller fenyl, når n er 2 står den for C₂-C₁₂-alkylen, C₄-C₁₂-alkenylen, C₆-C₁₂-arylen, en gruppe -CH₂-CH(OH)-CH₂-O-D-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-, hvor

20 D står for C₂-C₁₀-alkylen, C₆-C₁₅-arylen, C₆-C₁₂-cykloalkylen, eller en gruppe med formelen -CH₂CH(OZ')CH₂-(OCH₂-CH(OZ')CH₂)₂-, hvor Z' står for hydrogen, C₁-C₁₈-alkyl, allyl, benzyl, C₂-C₁₂-alkanoyl eller benzoyl, T₁ og T₂ står uavhengig av hverandre for hydrogen, C₁-C₁₈-alkyl eller

25 eventuelt med halogen eller C₁-C₄-alkyl substituert C₆-C₁₀-aryl eller C₇-C₉-aralkyl eller T₁ og T₂ står sammen med C-atomet som forbinder dem, for en C₅-C₁₂-cykloalkanring.

30 står eventuelle substituenten for C₁-C₁₂-alkyl, så står de eksempelvis for metyl, etyl, n-propyl, n-butyl, sek.-butyl, tert.-butyl, n-heksyl, n-oktyl, 2-etyl-heksyl, n-nonyl, n-decyl, n-undecyl eller n-dodecyl.

35 Eventuelle substituenten av betydningen C₁-C₁₈-alkyl kan eksempelvis stå for de ovenfor angitte gruppene og dertil eksempelvis også n-tridecyl, n-tetradecyl, n-heksadecyl eller n-oktadecyl.

Står eventuelle substituenten for C_2-C_6 -alkoksyalkyl, så er de eksempelvis metoksymetyl, etoksymetyl, propoksymetyl, tert.-butoksymetyl, etoksyetyl, etoksypropyl, n-butoksyetyl, 5 tert.-butoksyetyl, isopropoksyetyl eller propoksypropyl.

Står R_7 for C_3-C_5 -alkenyl, så betyr de eksempelvis 1-propenyl, allyl, metallyl, 2-butenyl eller 2-pentenyl.

10 Som C_7-C_9 -aralkyl er R_7 , T_1 og T_2 spesielt fenetyl og først og fremst benzyl. Danner T_1 og T_2 sammen med C-atomet en cykloalkanring, så kan disse eksempelvis være en cyklopentan-, cykloheksan-, cyklooktan- eller cyklododekanring.

15 Står R_7 for C_2-C_4 -hydroksyalkyl, så står de eksempelvis for 2-hydroksypropyl, 2-hydroksybutyl eller 4-hydroksybutyl.

Som C_6-C_{10} -aryl står R_7 , T_1 og T_2 spesielt for fenyl, α - eller β -naftyl, som eventuelt er substituert med halogen 20 eller C_1-C_4 -alkyl.

Står R_7 for C_2-C_{12} -alkylen, så dreier det seg f.eks. om etylen, propylen, 2,2-dimetylpropylen, tetrametylen, heksametylen, oktametylen, dekametylen eller dodekametylen. 25

Som C_4-C_{12} -alkenylen står R_7 spesielt for 2-butenyl, 2-pentenyl eller 3-heksenyl.

30 Står R_7 for C_6-C_{12} -arylen så står den eksempelvis for o-, m- eller p-fenylen, 1,4-naftylen eller 4,4'-difenylen.

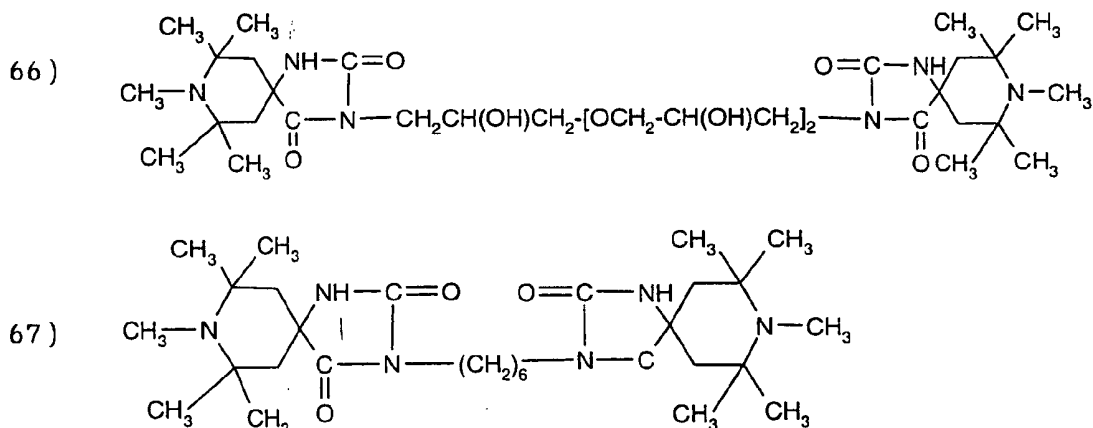
Står Z' for C_2-C_{12} -alkanoyl, så står den eksempelvis for propionyl, butyryl, oktanoyl, dodekanoyl, men foretrukket acetyl. 35

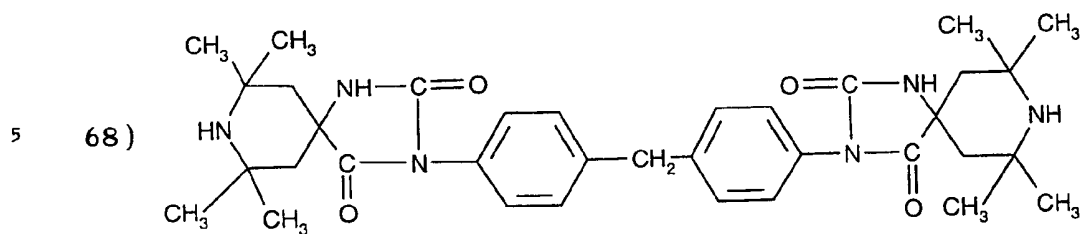
D har som C_2-C_{10} -alkylen, C_6-C_{15} -arylen eller C_6-C_{12} -cykloalkylen de under b) angitte betydninger.

Eksempler på polyalkylpiperidinforbindelser i denne klassen er de følgende forbindelser:

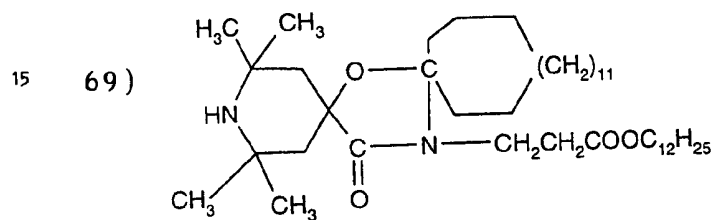
- 5 56) 3-benzyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametylspiro-[4,5]dekan-2,4-dion
- 57) 3-n-oktyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametylspiro-[4,5]dekan-2,4-dion
- 58) 3-allyl-1,3,8-triaza-1,7,7,9,9-pentametylspiro-[4,5]dekan-2,4-dion
- 10 59) 3-glycidyl-1,3,8-triaza-7,7,8,9,9-pentametylspiro-[4,5]dekan-2,4-dion
- 60) 1,3,7,7,8,9,9-heptametyl-1,3,8-triazaspiro[4,5]-dekan-2,4-dion
- 15 61) 2-iso-propyl-7,7,9,9-tetrametyl-1-oksa-3,8-diaza-4-okso-spiro[4,5]dekan
- 62) 2,2-dibutyl-7,7,9,9-tetrametyl-1-oksa-3,8-diaza-4-okso-spiro[4,5]dekan
- 63) 2,2,4,4-tetrametyl-7-oksa-3,20-diaza-21-okso-dispiro-[5,1,11,2]-heneikosan
- 20 64) 2-butyl-7,7,9,9-tetrametyl-1-oksa-4,8-diaza-3-okso-spiro[4,5]dekan
- 65) 8-acetyl-3-dodecyl-1,3,8-triaza-7,7,9,9-tetrametyl-spiro[4,5]dekan-2,4-dion

25 eller forbindelsene med de følgende formeler:





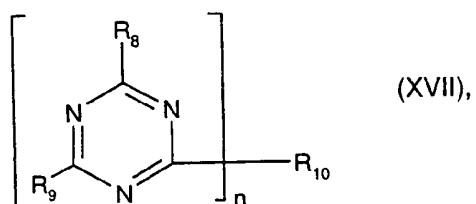
10



20

e) Forbindelser med formel XVII

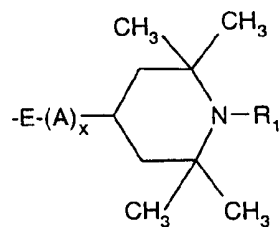
25



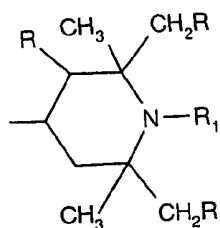
30

hvor n er tallet 1 eller 2 og R₈ er en gruppe med formelen

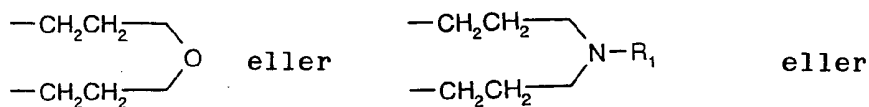
35



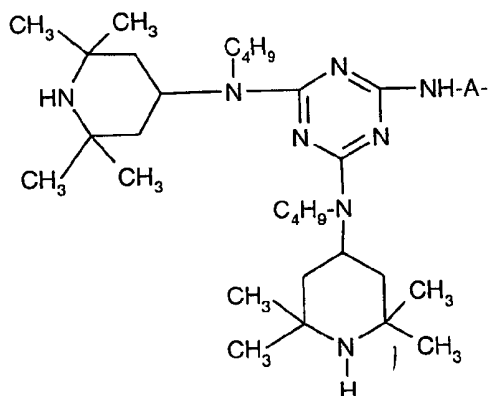
hvor R_1 har de under a) angitte betydninger, E står for -O- eller -NR₁-, A står for C₂-C₆-alkylen eller -(CH₂)₃-O- og x står for tallene 0 eller 1, R₉ er lik R₈ eller en av gruppene -NR₁₁R₁₂, -OR₁₃, -NHCH₂OR₁₃ eller -N(CH₂OR₁₃)₂, R₁₀ er når n er 1 like R₈ eller R₉ og når n er 2 står den for en gruppe-E-B-E-, hvor B står for eventuelt med -N(R₁₁)- avbrutt C₂-C₆-alkylen, R₁₁ står for C₁-C₁₂-alkyl, cykloheksyl, benzyl eller C₁-C₄-hydroksyalkyl eller en gruppe med formelen



R₁₂ står for C₁-C₁₂-alkyl, cykloheksyl, benzyl, C₁-C₄-hydroksyalkyl og R₁₃ står for hydrogen, C₁-C₁₂-alkyl eller fenyl eller R₁₁ og R₁₂ danner sammen med C₄-C₅-alkylen eller -oksaalkylen, eksempelvis en gruppe med formelen



også R¹¹ og R¹² står for en gruppe med formelen



Står eventuelle substituenten for C_1 - C_{12} -alkyl så står de eksempelvis for metyl, etyl, n-propyl, n-butyl, sek.-butyl, tert.-butyl, n-heksyl, n-oktyl, 2-etylheksyl, n-nonyl, n-decyl, n-undecyl eller n-dodecyl.

5

Står eventuelle substituenten for C_1 - C_4 -hydroksyalkyl så står de f.eks. for 2-hydroksyetyl, 2-hydroksypropyl, 3-hydroksypropyl, 2-hydroksybutyl eller 4-hydroksybutyl.

10

Står A for C_2 - C_6 -alkylen, så står den eksempelvis for etylen, propylen, 2,2-dimetylpropylen, tetrametylen eller heksametylen.

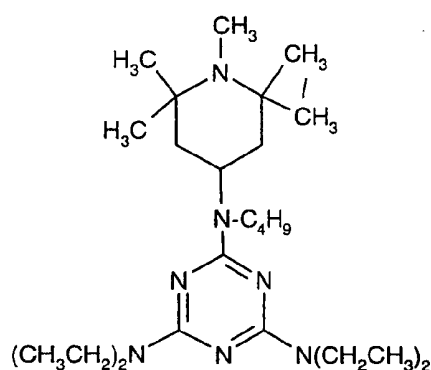
15

Står R_{11} og R_{12} sammen for C_4 - C_5 -alkylen eller -oksaalkylen, så står de eksempelvis for tetrametylen, pentametylen eller 3-oksapentametylen.

Eksempler for polyalkylpiperidinforbindelser i denne klassen er forbindelser med de følgende formeler:

20

70)



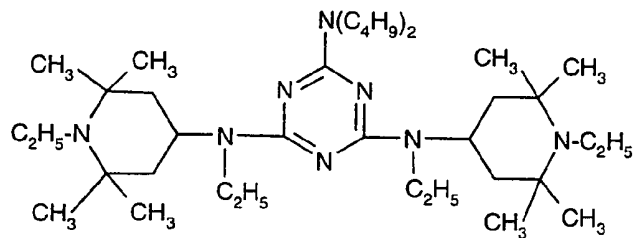
25

30

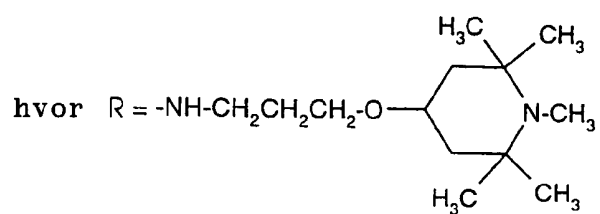
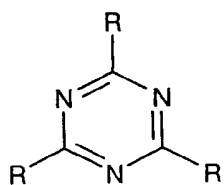
35

49

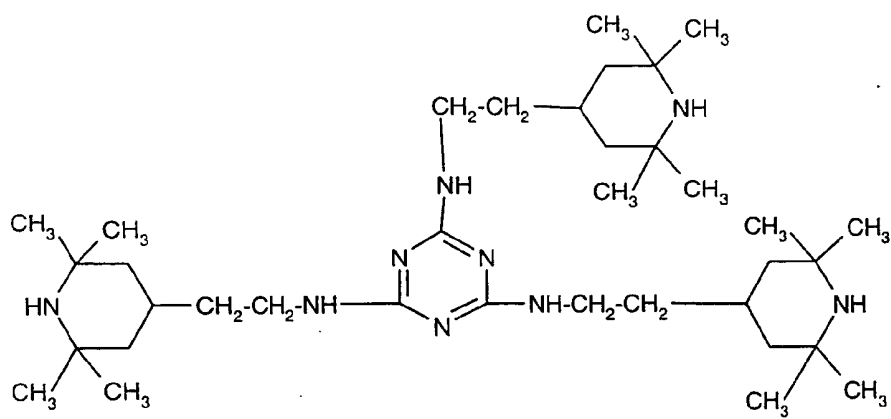
71)



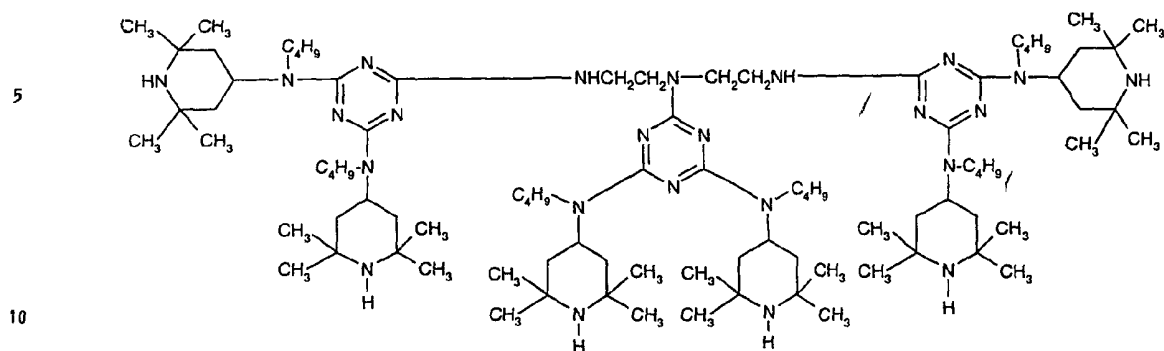
72)



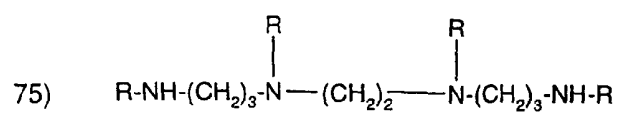
73)



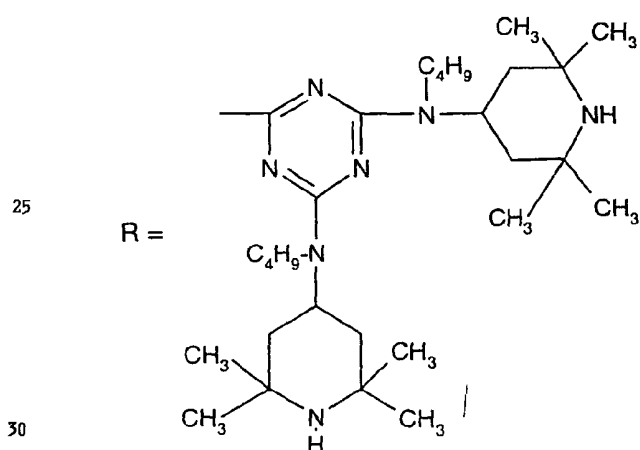
74)



15

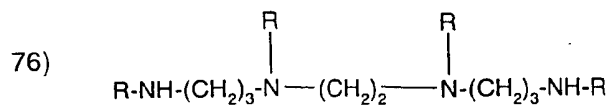


20

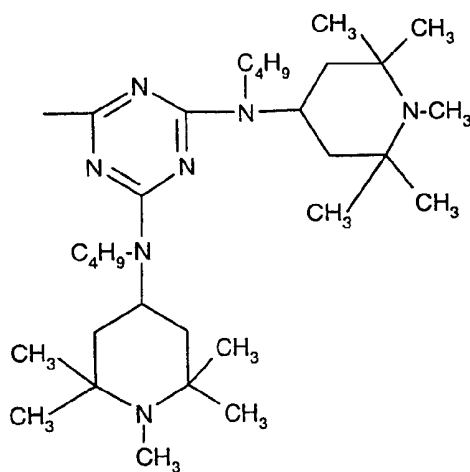


35

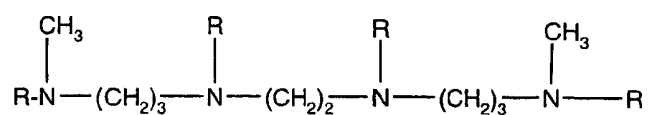
51



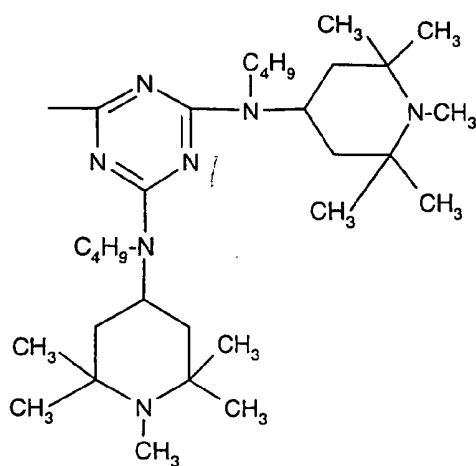
5
10 hvor R =



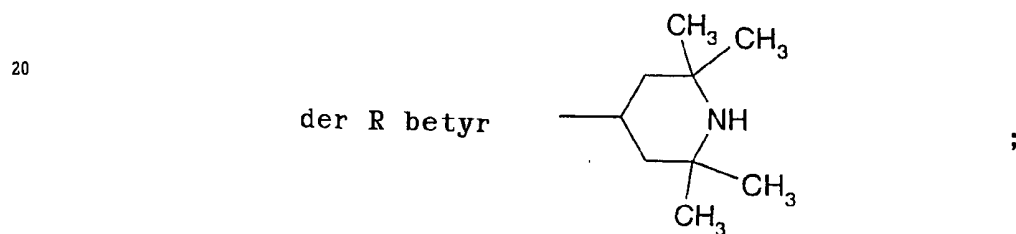
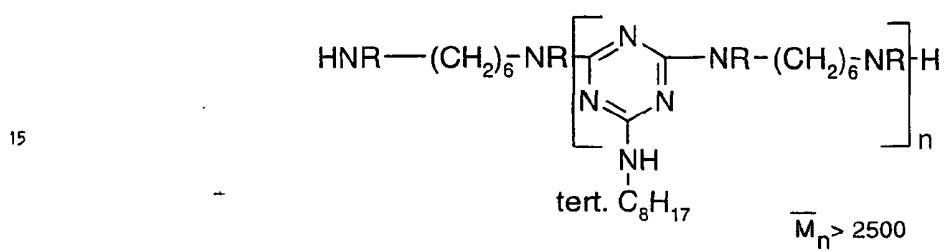
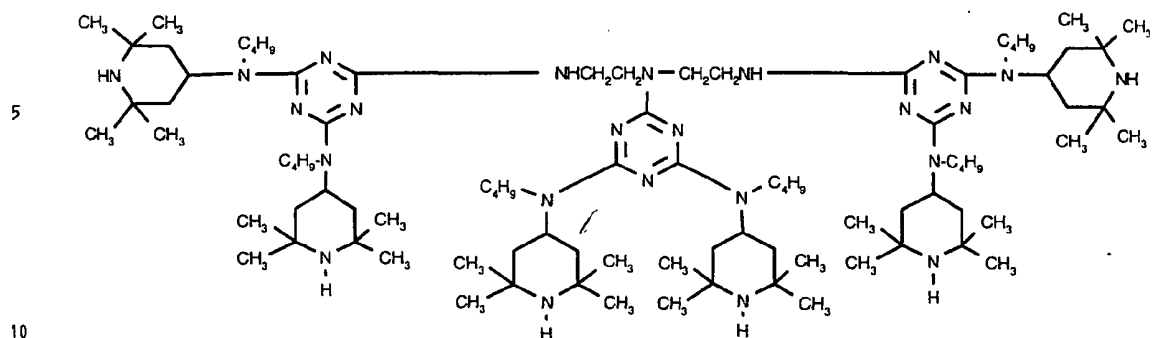
20
25 77)



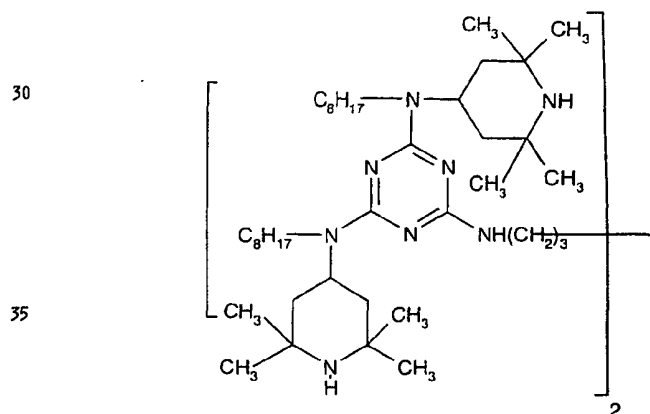
30 hvor R =



77a)



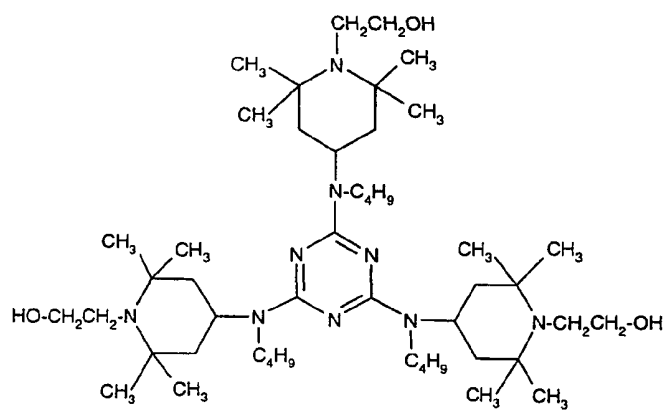
78)



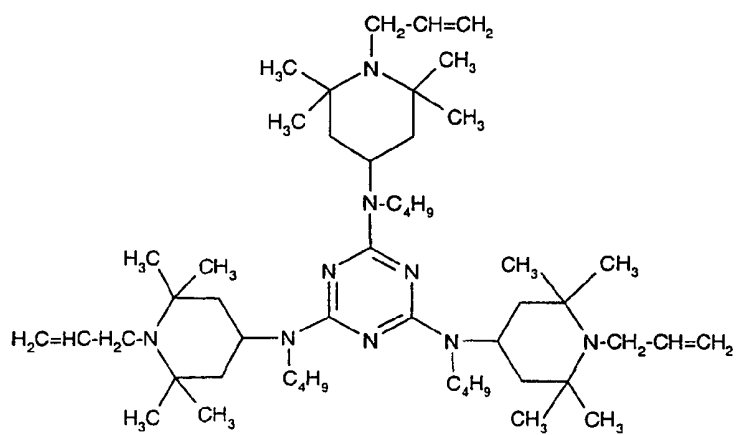
311978

53

79)

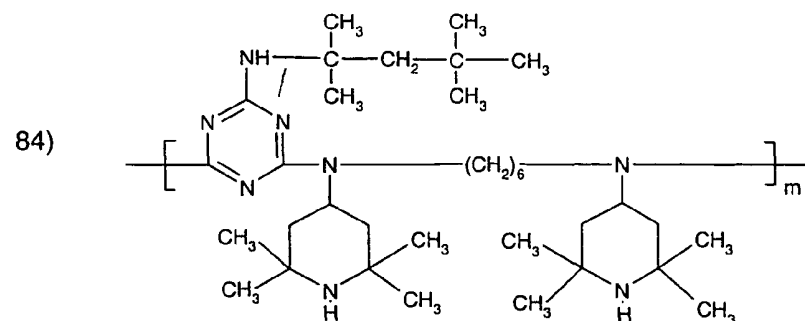
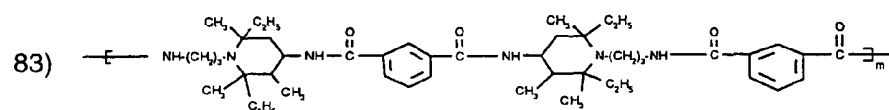
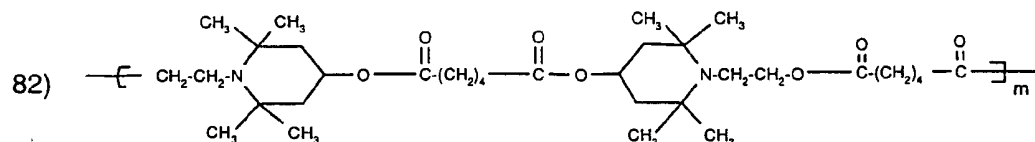
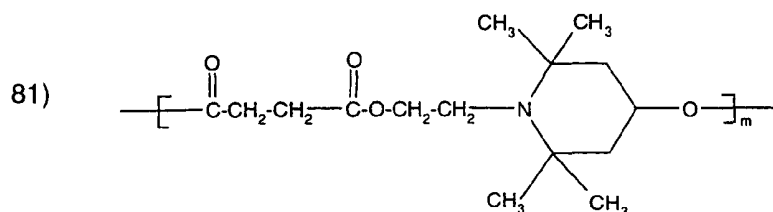


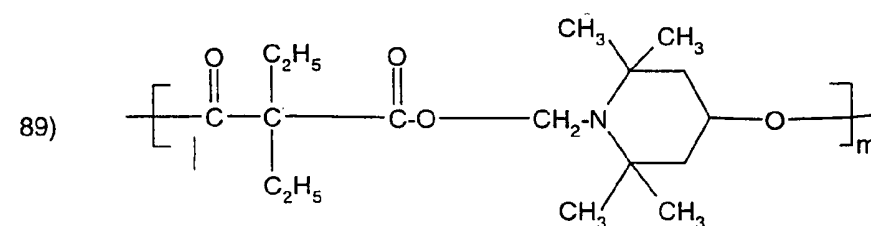
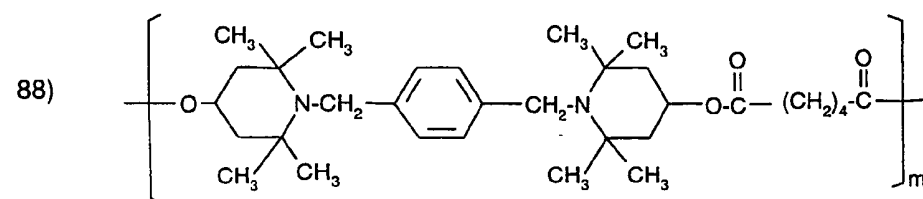
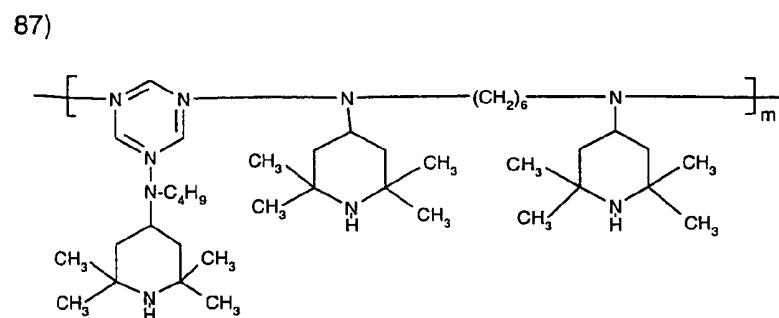
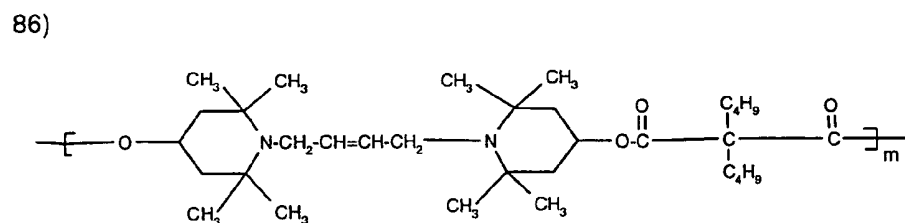
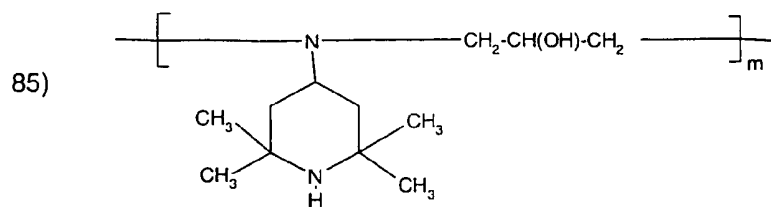
80)

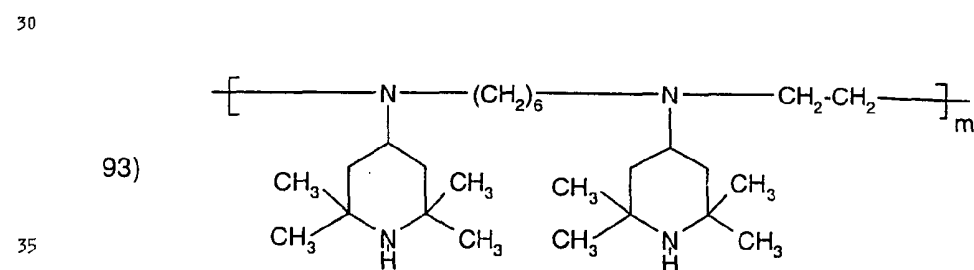
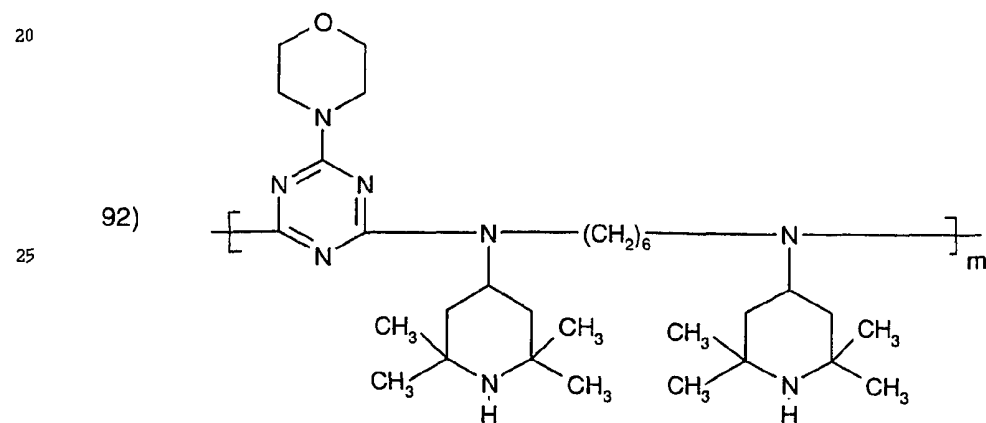
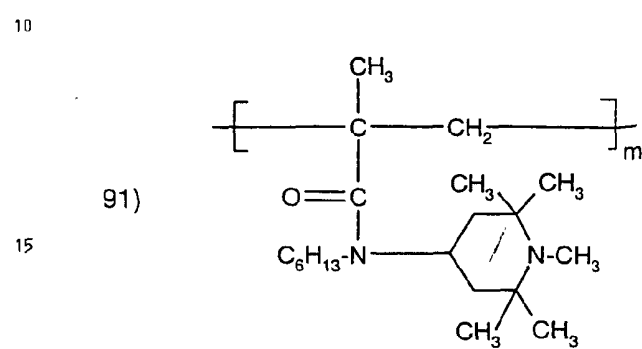
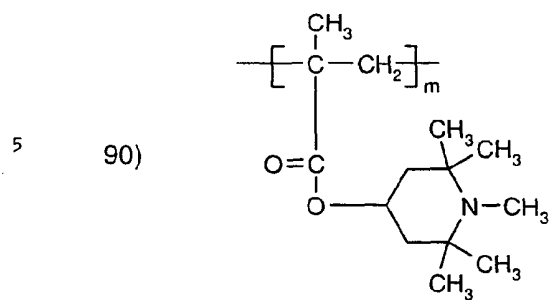


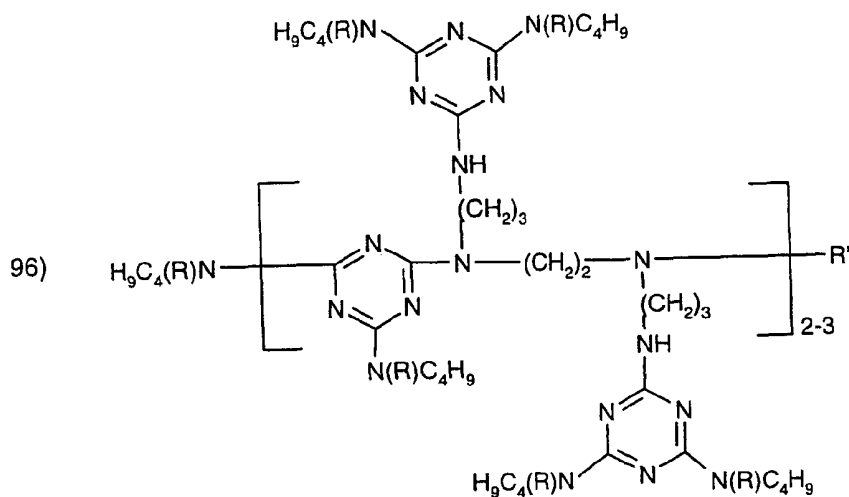
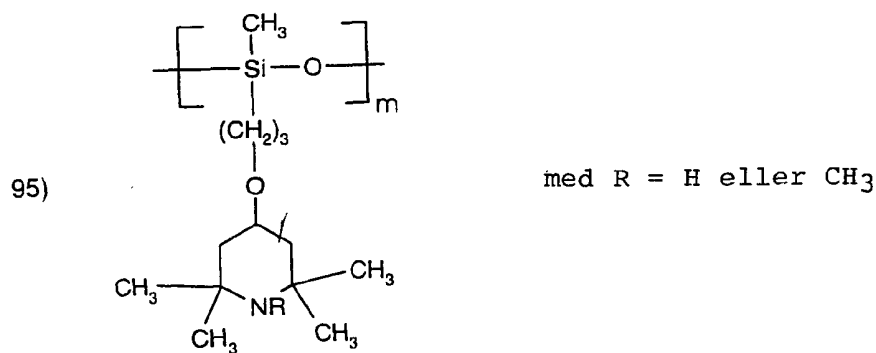
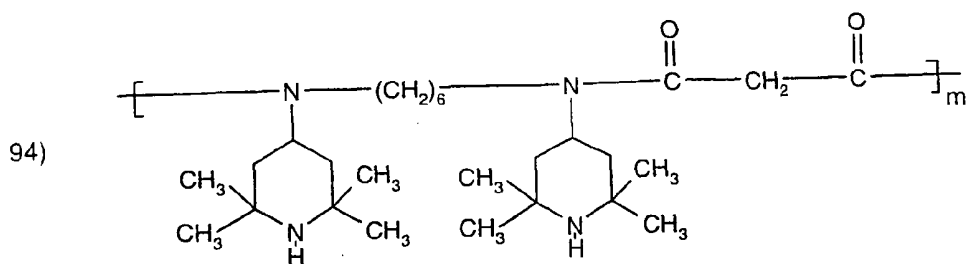
f) Oligomere eller polymere forbindelser hvis gjentakende strukturenheter inneholder en eller flere 2,2,6,6-tetraalkylpiperidinrester med formel (XIII), spesielt polyester, polyeter, polyamid, polyamin, polyuretan, polyurinstoff, polyaminotriazin, poly(met)akrylat, polysiloksan, poly(met)-akrylamid og deres kopolymerer som inneholder slike rester.

Eksempler på 2,2,6,6-polyalkylpiperidin-lysbeskyttelsesmidler av denne klasse er forbindelsen med de følgende formeler, hvor m er et tall fra 2 til 200.

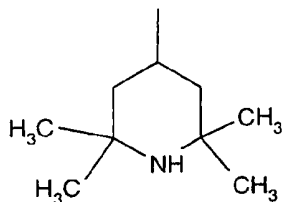




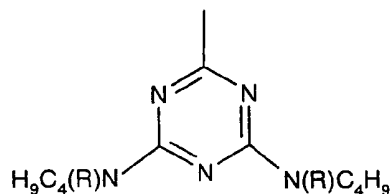




5 hvor R =



10 hvor R' =



eller H

20 {kan fremskaffes ved omsetting av reaksjonsproduktet fra triklortriazin og $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}(\text{CH}_2)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ med 4-N-butyl-2,2,6,6-tetrametylpiiperidin}.

25 Av disse klassene er klassene e) og f) spesielt egnet, spesielt slike tetraalkylpiperidinforbindelser som inneholder s-triazingrupper. Dessuten er spesielt godt egnet forbindel-sene 74, 76, 84, 87, 92, 95 og 96.

30 I stedet for et enkelt sterisk hindret amin kan innen rammen av foreliggende oppfinnelse også en blanding av forskjellige sterisk hindrede aminer finne anvendelse.

35 Mengden tilsatt av det sterisk hindrede aminet retter seg etter ønsket grad av stabilisering. Generelt tilsetter man 0,01 til 0,5 vekt-%, spesielt 0,05 til 0,5 vekt-% i forhold til polymeren.

Oppfinnelsens anvendbare baser er foretrukket en under reaksjonsbetingelsene ikke vannfrigivende forbindelse fra rekken hydrotalcit, zeolit, metallsåper, metallkarbonater eller metalloksyder.

5

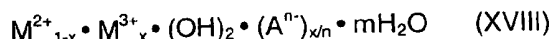
Hydrotalcit er spesielt foretrukket.

10

De anvendbare forbindelsene fra rekken hydrotalcit, zeolit, metallsåper, metallkarbonater eller metalloksyder er såvel de naturlig forekommende mineralene som også syntetisk fremstilte forbindelser.

Forbindelser fra rekken hydrotalcit kan bli vist ved den generelle formel XVIII,

15



hvor

20

M^{2+} står for Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} og/eller Ni^{2+} ,

M^{3+} står for Al^{3+} , B^{3+} eller Bi^{3+} ,

A^{n-} står for et anion med valens n,

n er et tall fra 1-4,

25

x står for et tall fra 0-0,5 og

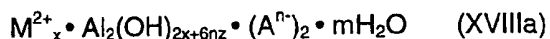
m står for et tall fra 0-20.

30

A^{n-} er fortrinnsvis OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , HCO_3^- , CH_3COO^- , $C_6H_5COO^-$, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $[OC(O)C(O)O]^{2-}$, $(CHOHCOO)_2^{2-}$, $8CHOH)_4CH_2OHCOO^-$, $C_2H_4(COO)_2^{2-}$, $(CH_2COO)_2^{2-}$, $CH_3CHOHCOO^-$, SiO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$ eller HPO_4^{2-} .

Andre hydrotalciter som hensiktsmessig kan bli tilsatt i fremgangsmåten som ovenfor beskrevet, er forbindelser med den generelle formelen

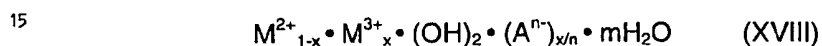
35



hvor i foreliggende formel XVIIa M^{2+} står for minst et metall fra rekken av Mg og Zn og hvor Mg^{2+} er foretrukket, A^{n-} står for et anion, eksempelvis fra rekken CO_3^{2-} , $[OC(O)C(O)O]^{2-}$, OH^- og S^{2-} , hvor n er valensen til anionet, m er et positivt tall, fortrinnsvis fra 0,5 til 15, og x og z står for positive tall hvor x fortrinnsvis er 2 til 6 og z er mindre enn 2.

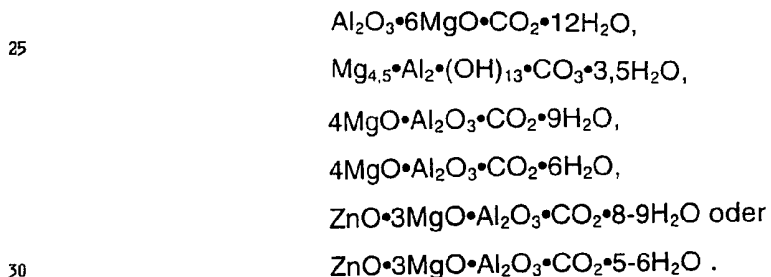
Foretrukne og kommersielt tilgjengelige hydrotalciter er f.eks. DHT-4A og DHT-4C fra firmaet Kyowa, Japan.

Foretrukket er forbindelser fra rekken hydrotalciter med den generelle formel XVIII,

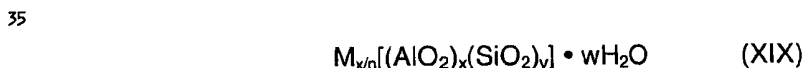


hvor M^{2+} har betydningen Mg^{2+} eller står for en fast oppløsning av Mg og Zn, A^{n-} står for CO_3^{2-} , x står for et tall fra 0 til 0,5 og m er et tall fra 0 til 20.

Helt spesielt foretrukket er hydrotalciter med formelene



Ifølge oppfinnelsen kan det dessuten bli anvendt zeoliter med den generelle formel (XIX)



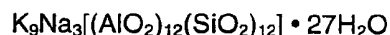
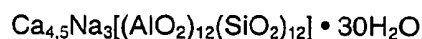
hvor n er ladningen til kationen M,
 M står for et element i den første eller andre hovedgruppe,
 y:x står for et tall mellom 0,8 og 1,2 og
 w er et tall mellom 0,5 og 30.

5

De foretrukne av de kjente zeolitene som kan bli tilsatt i
 fremgangsmåten ovenfor, har en gjennomsnittlig virksam
 porediameter på 3-5Å, hvor de av typen NaA, som har en
 gjennomsnittlig virksam porediameter på 4Å, hvorfor de også
 10 blir betegnet som zeolit 4A.

Eksempler på egnede zeoliter er forbindelsene:

15



Foretrukne og kommersielt tilgjengelige zeoliter er molekyll-
 siler.

20

Ifølge oppfinnelsen kan det dessuten bli anvendt metallsåper.
 Foretrukket er metallsåper av toverdige metaller med
 fettsyrer som har 8 til 28 karbonatomer. Spesielt foretrukket
 er metallsåpene av kalsium hvor kalsiumstearat og kalsium-
 25 pelargonat er spesielt foretrukket.

30

Ifølge oppfinnelsen kan dessuten metallkarbonater eller
 metalloksyder bli anvendt. Foretrukket er oksyder av
 toverdige metaller. Spesielt foretrukket er oksyder av
 metallene fra den andre hoved- eller bigruppe, hvor zink- og
 magnesiumoksyd er helt spesielt foretrukket.

35

Ifølge oppfinnelsen anvendbare forbindelser blir tørket for
 fjerning av det ikke eller kun svakt bundne vann ved 50-
 800°C, fortrinnsvis 80-400°C, såfremt de ikke allerede er
 tilstrekkelig tørket og lagret under fuktighetsutelukkelse.
 Tørkingen kan skje under vakuum eller under inertgass.

Overflaten til stoffet kan bli behandlet med overflateaktive reagenser som karboksylsyre eller lineære alkoholer med 8 eller flere C-atomer, f.eks. stearinsyre.

5 I steden for en enkel base, kan innen rammen av foreliggende oppfinnelse også en blanding av forskjellige baser bli anvendt.

10 De under reaksjonsbetingelsene ikke vannfrigivende forbindelsene fra rekken hydrotalcit, zeolit, metallsåper, metallkarbonater, metalloksyder og lignende syntetisk fremstilte forbindelser blir generelt tilsatt i en mengde fra 0,005 til 0,2 vekt-% av polymeren, fortrinnsvis i en mengde fra 0,01 til 0,1 vekt-%.

15 Dessuten er en fremgangsmåte foretrukket hvor det i fosfor-(III)-forbindelsen blir tilsatt en sterisk hindret fenol og et sterisk hindret amin. Helt spesielt foretrukket er forbindelsen en kombinasjon av fosfor(III)-forbindelse, 20 sterisk hindret fenol, sterisk hindret amin og base. For den nevnte kombinasjonen gjelder at den foretrukne kombinasjonen består av de alltid foretrukne enkeltforbindelsene.

25 Tilsetning av forbindelsene, enkeltvis eller også i form av blandinger skjer etter at det er oppnådd minst 0,1%, fortrinnsvis minst 1 og spesielt foretrukket minst 10% av omsetningen beregnet fra totalutbytte av polymer.

30 De ved foreliggende oppfinnelses fremgangsmåte fremstilte polyolefiner egner seg spesielt for fremstilling av halvfabrikater (plater, rør og profiler med ønsket tverrsnitt) og for følgende fremstillingsfremgangsmåter: Rotasjonsforming, sentrifugalstøping, sprøytstøping, termoplastskumguss, sprøytepressing, pressing, sintring, kalandering, ekstruder- 35 dering, hullegemeblåseforming, ekstrusjonsstrekklåsing, støping av hullegemer, spinning, skumming, pulverbelegging, belegging og kabelommantling.

Definisjonene for restenr R_1 - R_{35} , R' , M_1 , M_2 , A , L , Q , X og indeksene a , n , m , p , q , y , z , w kan i beskrivelsen forekomme flere ganger, de vedrører da alltid på den umiddelbart foran angitte formelen.

De følgende eksemplene forklarer fremgangsmåten nærmere. Her som i den ovenfor i beskrivelsen og i patentkravene, betyr deler vektdeler, prosent vektprosent, " $\text{---} \perp \text{---}$ ", betyr en tert.-butylrest og for tallintervaller er grenseverdiene inkludert såvidt ikke annet er angitt.

Eksempel 1-2:

Fremstilling av katalysator: Under utelukkelse av luft (i en tørr boks under argon) ble det i en 250 ml rundkolbe med hane anbragt 18,5 ml av en 30% metylaluminoksanoppløsning i toluen. Deretter ble 14 ml toluen og 100 ml racemisk dimetylsilandiylbis(2-metyl-4,5-benzo-indenyl)-zirkonium-diklorid tilsatt. Ved tilsetningen av zirkonocenkomplekset ble det dannet en orange oppløsning. Etter 20 minutters omrøring ved romtemperatur ble 4 g SiO_2 (Grace 951, tørket ved 900°C) porsjonsvis tilsatt. Etter ytterligere 30 minutter ble oppløsningsmidlet trukket av under vakuum mens kolben ble oppvarmet til 70°C og gjennomstrømmet med en lett argonstrøm. Katalysatoren ble så tørket ved 70°C under vakuum på 0,1 mbar i ca. 12 timer (fjerning av toluen fra porene). Deretter ble katalysatoren suspendert i 100 ml heksan, avkjølt utenfor den tørre boksen til 0°C og under omrøring gjennomstrømmet med en svak etylengjennomstrømning på ca. 20 ml/min. Etter 30 minutter ble kolben anbragt i en tørrboksen, oppløsningsmidlet avfiltrert, katalysatoren kort vasket med heksan og tørket under vakuum. Det ble oppnådd 16 g katalysator.

Polymerisasjon: Stabilisatoren som skulle testes, 9 ml 10% trietylaluminiumoppløsning (i heksan) og 200 mg katalysator ble anbragt ved 20°C under argon i en godt tørket 3 l stålautoklav (se eksempel 1-7) og autoklaven ble lukket. 650

g propylen ble tilsatt i flytende form, omrørt og temperaturen ble i løpet av 5 minutter forhøyet til 65°C. Etter 2 timer ble autoklaven avspenst, 20 ml isopropanol tilsatt og det hele omrørt i 15 minutter ved 70°C. Deretter ble det tatt
 5 ut av autoklaven og polymeren tørket i 12 timer ved 70°C.

Følgende verdier ble bestemt: Yellowness Index (YI) ifølge ASTM D 1925, Melt Flow verdien (MF) (PP: 2,16 kg/230°C) ifølge ISO 1133-1981, smeltepunktet (smp.) ved hjelp av
 10 "Differential Scanning Calorimetry" (DSC) og "Oxygen Induction Time"-verdi (OIT). OIT-testen skjedde som følger: Et stykke med 5 mm tverrsnitt ble stanset ut fra en 0,5 mm tykk presset valset stykke av polyolefinene som skulle testes. Prøven ble plassert i åpne DSC prøveskåler i DSC-
 15 cellen. Cellen ble spylt med nitrogen (50 ml/min.) og oppvarmet til 200°C. Så ble oksygen ledet inn (t=0) og tiden inntil starten av den eksoterme reaksjonen bestemt. Desto høyere verdi, desto bedre var stabiliseringen av den testede prøve.

20

De testede stabilisatorene og stabilisatorblandingene såvel som testforholdene er angitt i den følgende tabell 1.

Tabell 1

25

Eksempel	Additiv	Mengde [mg]	Utbytte PP [g]	YI	OIT/200°C [min.]	MF [g/10 min.]	Smp. [°C]
	-	-	140	1,8	0,17	66,6	150
30 1	AO-1	100	111	2,4	2,48	62,1	149
	P-1	200					
	AO-1	100	104	2,6	2,62	47,5	149
2	P-1	200					
	HT-1	100					

35

Additiver anvendt i eksemplene:

P-1: Tris-(2,4-di-tert.butylfenyl)-fosfit (Irgafos 168)

AO-1: Tris-1,3,5-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroksybenzyl)-tri-
2,4,6-metylbenzen (Irganox 1330)

HT-1: DHT-4A hydrotalcit fra firma Kyowa, Japan.

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1.

5 Fremgangsmåte for fremstilling av stabiliserte olefin-polymerer ved polymerisasjon på en overgangsmetalloccen-katalysator, k a r a k t e r i s e r t v e d at man gjennomfører polymerisasjonen ved tilstedeværelse av en fosfor(III)-forbindelse og en sterisk hindret fenol, hvor tilsetningen først skjer når minst 0,1% av totalomsetningen
10 allerede har skjedd.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som ytterligere komponenter tilsettes et
15 sterisk hindret amin og/eller en base.

3.

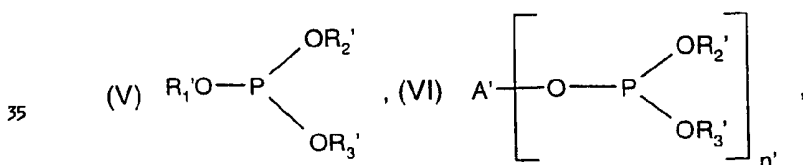
Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at tilsetningen først skjer når minst 1%
20 av totalomsetningen allerede har skjedd.

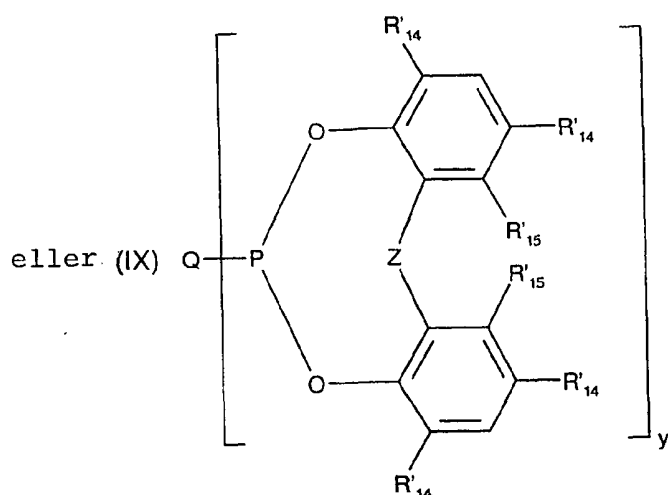
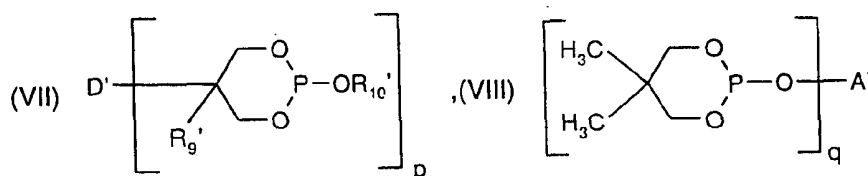
4.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at man anvender 0,005 til 1 vekt-%, spesielt 0,01 til 0,5 vekt-%, beregnet av polymeren, av
25 komponentene.

5.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at fosfor(III)-forbindelsen er en forbindelse med
30 formel V, VI, VII, VIII eller IX





hvor

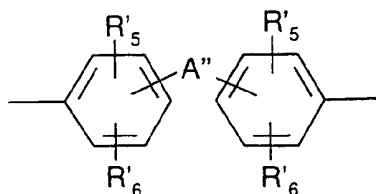
R'_1 , R'_2 og R'_3 uafhængig afhængig af hverandre står for alkyl med 1 til 18 karbonatomer, med halogen, $-\text{COOR}'_4$, $-\text{CN}$ eller $-\text{CONR}'_4$ substituert alkyl med 1 til 8 karbonatomer, med $-\text{S}-$, $-\text{O}-$ eller $-\text{NR}'_4-$ afbrutt alkyl med 2 til 8 karbonatomer, cykloalkyl med 5 til 8 karbonatomer, fenyl eller naftyl, med halogen, 1 til 3 alkylrester eller alkoksyrester med totalt 1 til 18 karbonatomer substituert fenyl eller naftyl, 2,2,6,6-tetrametylpiperid-4-yl, N-allyl- eller N-benzyl- eller N-alkyl-2,2,6,6-tetrametylpiperid-4-yl med 1 til 4 karbonatomer i alkyl delen eller N-alkanoyl-2,2,6,6-tetrametylpiperid-4-yl med 1 til 4 karbonatomer i alkyl delen eller N-alkylen-2,2,6,6-tetrametylpiperidyl eller N-alkylen-4-alkoksy-2,2,6,6-tetrametylpiperidyl med 1 til 3 karbonatomer i alkyl delen og 1 til 18 karbonatomer i alkoksy delen,

R'₄ hhv. restene R'₄ står uavhengig av hverandre for hydrogen, alkyl med 1 til 18 karbonatomer, cykloalkyl med 5 til 12 karbonatomer eller fenylalkyl med 1 til 4 karbonatomer i alkyl delen,

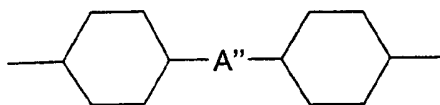
5 n' er 2, 3 eller 4,

A' står når n' eller q er 2 for alkylen med 2 til 12 karbonatomer, med -S-, -O- eller -NR'₄- avbrutt alkylen med 2 til 12 karbonatomer, hvor R'₄ danner den gitte betydning, eller en rest med formel

10



15 eller



20

A' står når n' eller q er 3, for en rest med formel C_rH_{2r-1}- eller N(CH₂CH₂-)₃,

r er 5 eller 6,

A' står når n' er 4 for resten med formel C(CH₂-)₄,

25 R'₅ og R'₆ står uavhengig av hverandre for hydrogen eller alkyl med 1 til 8 karbonatomer,

A'' er en rest med formel -CH₂-, -CHR'₄-, -CR'₁R'₄-, -S- eller en direkte binding, hvor R'₁ og R'₄ har den angitte betydning,

30 p er 1 eller 2,

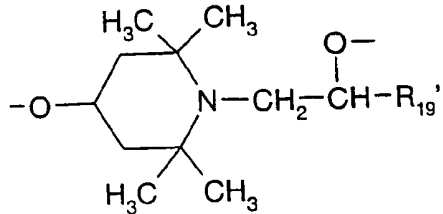
D' er når p er 1 metyl og når p er 2 er den -CH₂OCH₂-,

R'₉ er metyl, og R'₁₀ har betydningen til R'₁,

q er 2 eller 3,

y er 1, 2 eller 3,

35 Q står når y er 1 for alkyl med 1 til 18 karbonatomer, en rest med formel -OR'₁₆, -NR'₁₇R'₁₈ eller fluor,

Q står når y er 2, for en rest med $-O-$  $-O-A''-O-$

Q står når y er 3 for en rest med formelen $R'_4C(CH_2O-)_3$, $N(C_2H_4O-)_3$ eller $N(C_3H_6O-)_3$, hvor

R'_4 har den angitte betydning,

R'_{16} har betydningen til R'_1 ,

R'_{17} og R'_{18} står uavhengig av hverandre for alkyl med 1 til 18 karbonatomer, benzyl, cykloheksyl, en 2,2,6,6-tetra- eller 1,2,2,6,6-pentametylpiperid-4-ylrest, eller R'_{17} og R'_{18} danner sammen butylen, pentylen, heksylen eller resten med formel $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$,

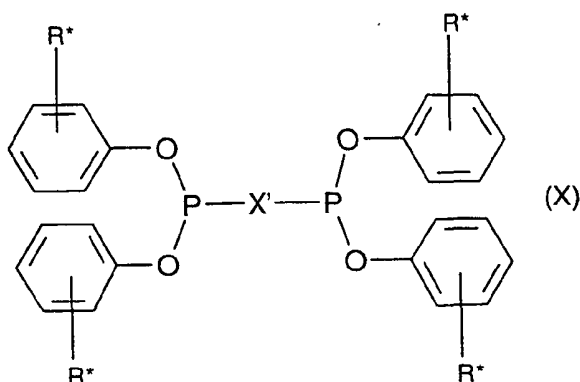
A'' har betydningen A' , når n' er 2,

R'_{19} står for hydrogen eller metyl,

substituentene R'_{14} står uavhengig av hverandre for hydrogen, alkyl med 1 til 9 karbonatomer eller cykloheksyl,

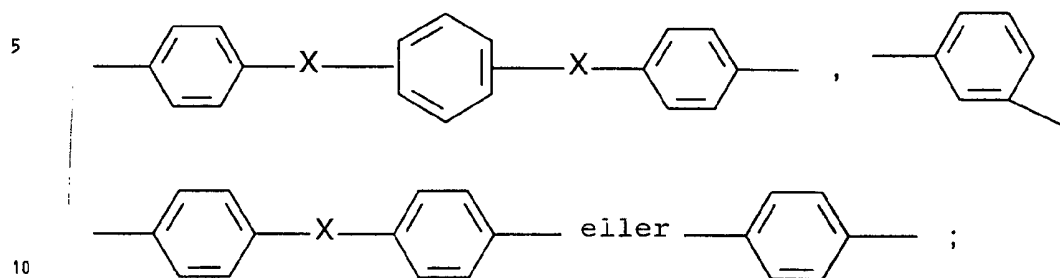
R'_{15} står for hydrogen eller metyl og

Z står for en direktebinding, $-CH_2-$, $-C(R'_{14}-)_2$ eller $-S-$, hvor substituentene R'_{14} er like eller forskjellige og har den angitte betydning, eller en forbindelse med formel X



hvor R* er en til fem C₁-C₈-alkylrester;

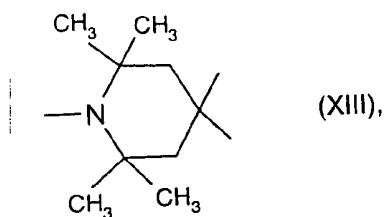
X' er en rest



og X er en direkte binding, -(O)S(O)-, -C(O)-, -S-, -O- eller arylen.

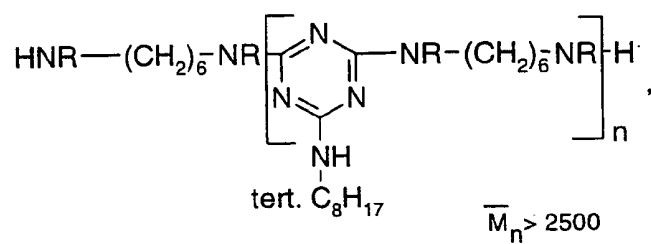
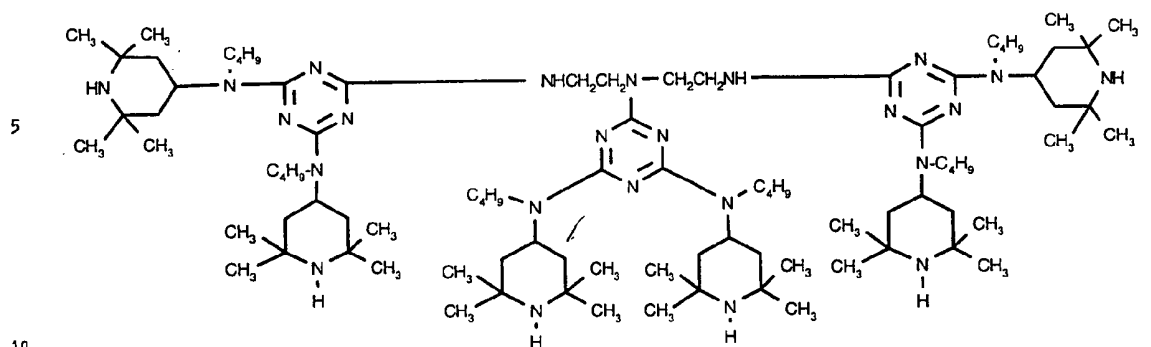
6.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det sterisk hindrede amin er en forbindelse som
minst inneholder en gruppe med formelen XIII



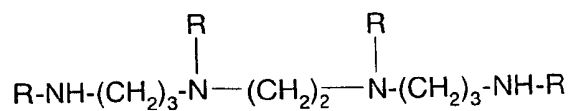
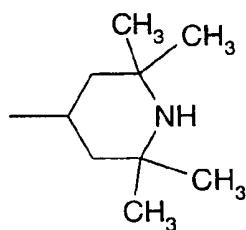
7.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det sterisk hindrede amin er en forbindelse med
formelen

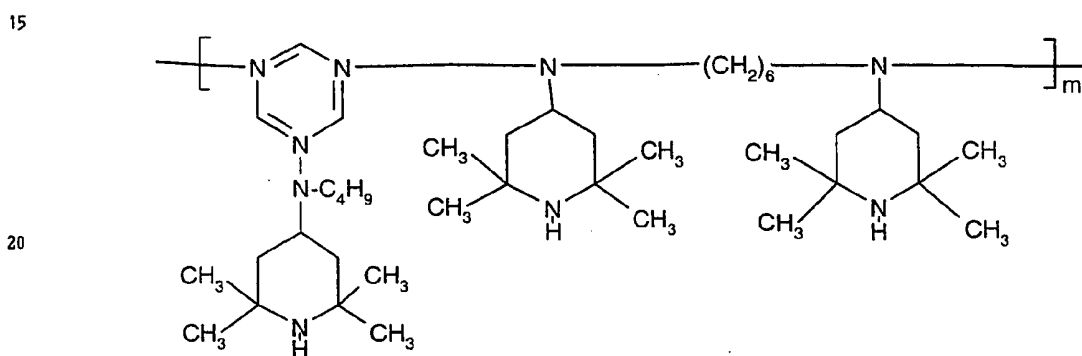
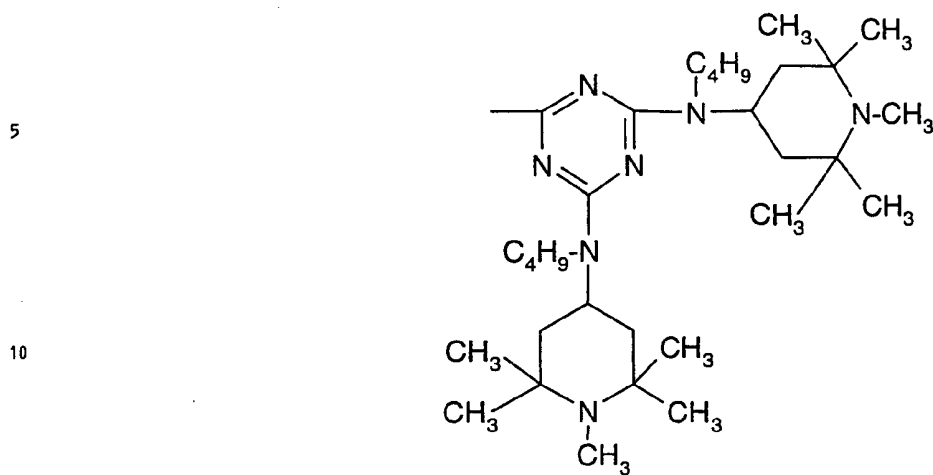


20

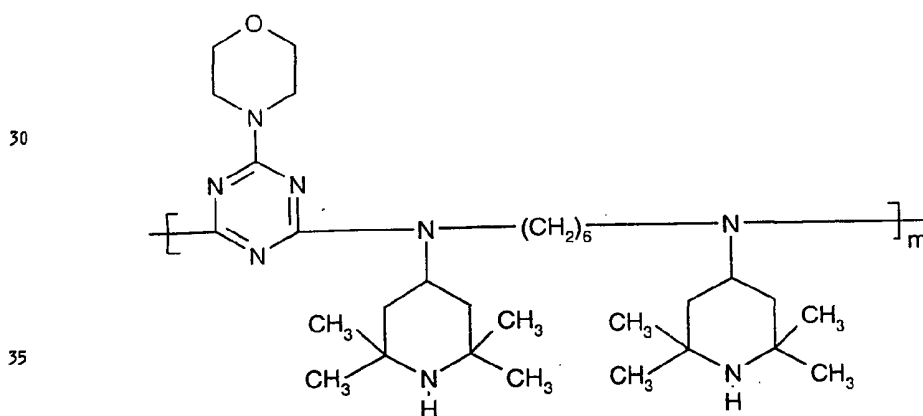
der R betyr



hvor R =



25 hvor m er et tall fra 2-200



5



15

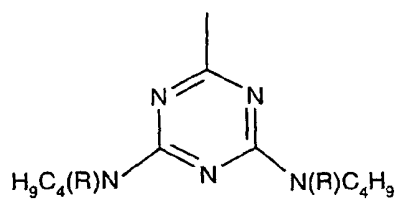


25

30



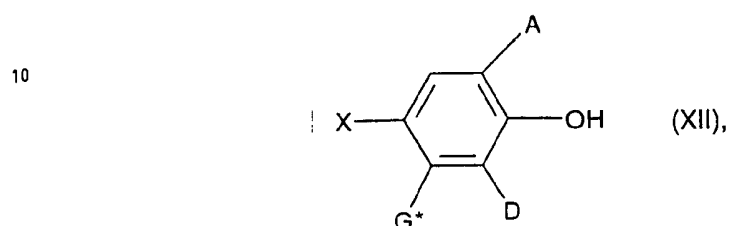
eller H



{kan fremstilles ved omsetning av reaksjonsproduktet fra triklortriazin og $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ med 4-N-butyl-2,2,6,6-tetrametylpiperidin}.

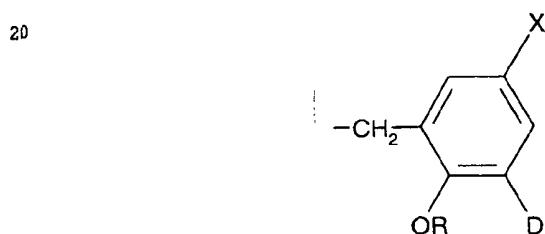
5 8.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det sterisk hindrede fenol er en forbindelse med
formel XII



15 hvor

A står for hydrogen, $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ -alkyl, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -cykloalkyl, fenyl-
 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl, fenyl eller en gruppe med formel $-\text{CH}_2\text{-S-R}_{25}$
eller

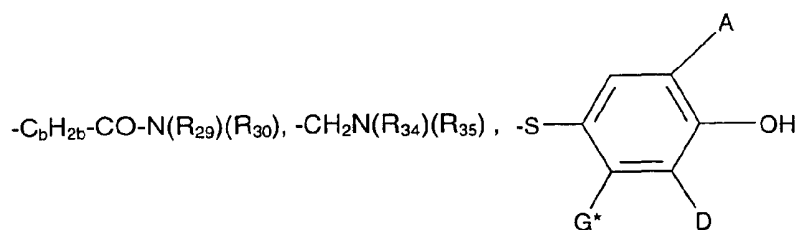


25

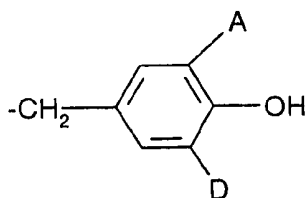
D står for $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ -alkyl, $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ -cykloalkyl, fenyl- $\text{C}_1\text{-C}_4$ -
alkyl, fenyl eller en gruppe $-\text{CH}_2\text{-S-R}_{25}$,

30 X står for hydrogen, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -alkyl eller en av gruppene-
 $\text{C}_a\text{H}_{2a}\text{-S}_q\text{-R}_{26}$, $\text{C}_b\text{H}_{2b}\text{-CO-OR}_{27}$,

35



eller



5

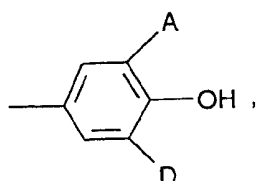
R står for hydrogen eller en gruppe med formelen $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$,
 G* står for hydrogen eller C_1 - C_{12} -alkyl,

10 R_{25} står for C_1 - C_{18} -alkyl, fenyl eller en gruppe $-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}-\text{OR}_{28}$ eller $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OR}_{33}$,

R_{26} står for hydrogen, C_1 - C_{18} -alkyl, fenyl, benzyl eller en

15

gruppe

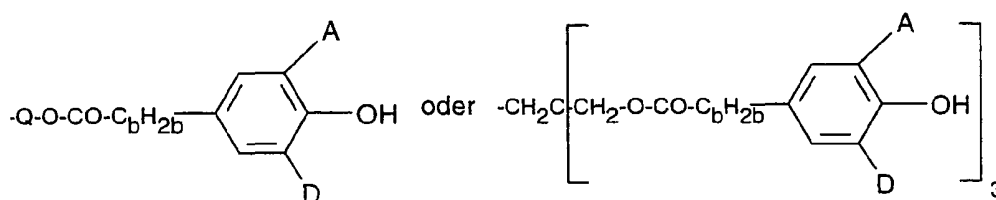


eller $-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}-\text{OR}_{28}$ eller $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OR}_{33}$,

20

R_{27} står for C_1 - C_{30} -alkyl eller en gruppe $-\text{CHR}_{31}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{R}_{32}$,

25



30

hvor Q står for C_2 - C_8 -alkylen, C_4 - C_6 -tiaalkylen eller en gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_d-$,

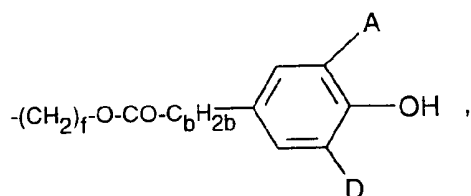
R_{28} står for C_1 - C_{24} -alkyl,

R_{29} står for hydrogen, C_1 - C_{18} -alkyl eller cykloheksyl,

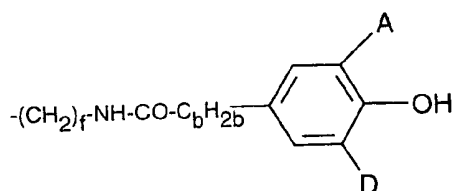
35

R_{30} står for C_1 - C_{18} -alkyl, cykloheksyl, fenyl, med C_1 - C_{18} -alkyl substitueret fenyl eller en gruppe

76

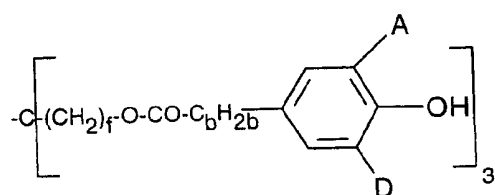


5



10

eller



15

20

eller R₂₉ og R₃₀ sammen danner C₄-C₈-alkylen, som kan være avbrutt av -O- eller -NH-,

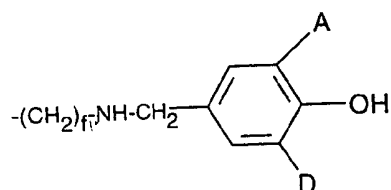
R₃₁ står for hydrogen, C₁-C₄-alkyl eller fenyl,

25 R₃₂ står for C₁-C₁₈-alkyl,

R₃₃ står for hydrogen, C₁-C₂₄-alkyl, fenyl, C₂-C₁₈-alkanoyl eller benzoyl,

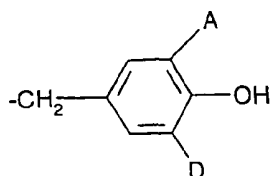
R₃₄ står for C₁-C₁₈-alkyl, cykloheksyl, fenyl, med C₁-C₁₈-alkyl substituert fenyl eller en gruppe

30



35

R₃₅ står for hydrogen, C₁-C₁₈-alkyl, cykloheksyl, eller en gruppe



10 eller R₃₄ og R₃₅ står sammen for C₄-C₈-alkylen som kan være avbrutt av -O- eller -NH-,

a står for 0, 1, 2 eller 3, b står for 0, 1, 2 eller 3, c står for 1 eller 2, d står for 1 til 5, f står for 2 til 8 og q står for 1, 2, 3 eller 4.

15 9.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man som sterisk hindret fenol bruker β-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroksyfenyl)-propionsyre-oktadecylester, tokoferol eller 1,3,5-tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroksyben-
20 zyl)-2,4,6-trimetylbenzen.

10.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man som base benytter en under reaksjonsbe-
25 tingelsene ikke vannfrigivende forbindelse fra rekken hydrotalcit, zeolit, metallsåper, metallkarbonater eller metalloksyder.

11.

30 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man som base benytter et hydrotalcit.