

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1014465

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1014465

22 Ingediend: 22.02.2000

51 Int.Cl.⁷
C08L23/02, C08K5/32, C08K5/3435,
C08K5/51, C08K5/00

30 Voorrang:
01.03.1999 US 259724
06.12.1999 US 455143

41 Ingeschreven:
04.09.2000 I.E. 2000/11

47 Dagtekening:
29.01.2002

45 Uitgegeven:
02.04.2002 I.E. 2002/04

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

72 Uitvinder(s):
Urs Leo Stadler te Madison, New York (US)

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

54 Stabilisatorcombinatie voor het rotomoldingproces.

57 De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de productie van holle voorwerpen van polyalkeen, die het in de polyalkeen opnemen van een stabilisatorcombinatie, welke (a) ten minste een verbinding uit de groep van de organische fosfieten en fosfonieten, (b) een of meer verbindingen die worden gekozen uit de groep die bestaat uit i.) hydroxylamine-derivaten en ii.) amineoxide-derivaten en (c) ten minste een verbinding uit de groep van de sterisch gehinderde amine-stabilisatoren, het afvullen van dit mengsel in een vorm, het zodanig verhitten van deze vorm in een oven op een temperatuur hoger dan 280°C dat de gestabiliseerde polyalkeen smelt, het roteren van de vorm rond ten minste 2 assen, waarbij de kunststof over de wanden wordt verspreid, het onder roteren afkoelen van de vorm, het openen van de vorm en het uitnemen van het verkregen holle voorwerp omvat.

NL C 1014465

De inhoud van dit octrooi wijkt af van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en). De oorspronkelijk ingediende stukken kunnen bij het Bureau voor de Industriële Eigendom worden ingezien.

Stabilisatorcombinatie voor het rotomoldingproces

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op de productie van holle voorwerpen van polyalkeen met het rotomoldingproces, waarbij de hieronder beschreven werkwingsstabilisatorcombinatie wordt toegepast.

Het rotomolding- of rotatie vormgevings/gietproces wordt gebruikt voor de productie van betrekkelijk grote holle voorwerpen van kunststof die versterkt kunnen zijn met glasvezels (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley Interscience, 1988, deel 14, bladzijden 659-670). In principe wordt deze werkwijze als volgt uitgevoerd: het kunststofmateriaal wordt in een helft van de vorm gevuld, die vervolgens wordt gesloten met de andere helft en zodanig in een oven wordt verwarmd, dat het gesmolten kunststofmateriaal over de wanden van de vorm wordt verspreid als deze rond verschillende assen wordt geroteerd. Het holle voorwerp wordt verkregen na afkoelen. Op deze wijze is het mogelijk bijvoorbeeld opslagvaten en tanks voor vrachtwagens van HD-polyetheen te produceren. De werkwijze vereist gewoonlijk temperaturen in het traject hoger dan 300°C, soms zelfs hoger dan 400°C. De eisen die worden gesteld aan de stabilisatoren zijn derhalve anders en strikter dan die voor bijvoorbeeld het extrusieproces, waar de temperaturen gewoonlijk niet veel hoger zijn dan 280°C.

De toepassing van stabilisatorcombinaties van fosfieten of fosfonieten met sterisch gehinderde fenolen en/of sterisch gehinderde aminen (HALS) in polyalkenen is bekend [zie onder andere R. Gächter, H. Müller, "Plastics Additives Handbook", Hanser Publishers, bladzijden 40-71 (1990)].

Hydroxylamine-derivaten, zoals N,N-dialkylhydroxylaminen en N,N-dibenzylhydroxylaminen, zijn bekend als bruikbare stabilisatoren voor een verscheidenheid van polymeersubstraten, zoals bijvoorbeeld wordt geleerd in de Amerikaanse octrooischriften 4590231, 4668721, 4782105 en 4876300, waarvan de relevante delen hierin als ingelast dienen te worden beschouwd.

De Amerikaanse octrooischriften 4649221, 4691015 en 4703073 leren de toepassing van polyhydroxylamine-verbindingen, hydroxylaminen die zijn verkregen uit respectievelijk sterisch gehinderde aminen en gealkyleerde N,N-dibenzylhydroxylamine-derivaten, met een of meer verbindingen die worden gekozen uit de groep van de fenolische antioxidantia, sterisch gehinderde amine-lichtstabilisatoren, gealkyleerde hydroxybenzooat-lichtstabilisatoren, ultraviolet-lichtstabilisatoren, organische fosforver-

bindingen, alkalimetaalzouten van vetzuren en thiosynergisten met betrekking tot het stabiliseren van polyalkenen.

In het Amerikaanse octrooischrift 4782105 wordt de toepassing beschreven van N,N-dialkylhydroxylaminen met een lange keten voor de stabilisatie van poly(aryleen-sulfiden) en onverzadigde elastomeren. Er worden voorbeelden getoond waarbij N,N-dialkylhydroxylaminen met lange ketens samen met fosfiet-stabilisatoren in een styreen/butadieen-copolymeer worden toegepast.

In het Amerikaanse octrooischrift 4876300 wordt de toepassing beschreven van N,N-dialkylhydroxylaminen met een lange keten als verwerkingsstabilisatoren voor polyalkeensamenstellingen. Er worden voorbeelden getoond waarbij N,N-dialkylhydroxylaminen met een lange keten samen met fosfiet-stabilisatoren worden toegepast en tevens waarbij ze samen met sterisch gehinderde amine-stabilisatoren worden toegepast.

In de Amerikaanse octrooischriften 4590231 en 4668721 wordt de toepassing beschreven van N,N-dibenzylhydroxylamine- of andere hydroxylamine-derivaten samen met metaalzouten van vetzuren en fenolische antioxidantia voor de stabilisatie van polyalkeensamenstellingen. De samenstellingen kunnen ook organische fosforverbindingen of sterisch gehinderde amine-stabilisatoren bevatten.

In het Amerikaanse octrooischrift 5013510 wordt een werkwijze geleerd voor de bereiding van N,N-dialkylhydroxylaminen met een lange keten door directe oxidatie. Er wordt vermeld dat de N,N-dialkylhydroxylaminen met een lange keten effectief zijn met betrekking tot het stabiliseren van polyalkeensamenstellingen.

In het Amerikaanse octrooischrift 5596033 wordt de stabilisatie beschreven van een polypropreenvezel met een binair systeem van geselecteerde sterisch gehinderde aminen met het N,N-dialkylhydroxylamine dat is geproduceerd door de directe oxidatie van N,N-di(gehydrogeneerd talg)amine.

In het Amerikaanse octrooischrift 5149774 wordt de toepassing beschreven van hydroxylamine-derivaten met betrekking tot het verminderen van de kleurvorming tijdens het hergebruiken van reeds verkleurde polyalkeenharsen.

In de Amerikaanse octrooischriften 5844029 en 5880191 wordt de toepassing beschreven van verzadigde koolwaterstofamineoxiden met betrekking tot de stabilisatie van thermoplastische harsen. Er wordt beschreven dat de thermoplastische samenstellingen verder een stabilisator of een mengsel van stabilisatoren kan bevatten welke

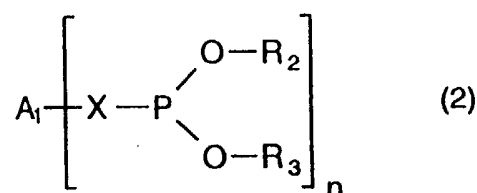
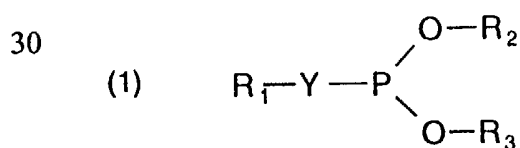
worden gekozen uit fenolische antioxidantia, sterisch gehinderde amine-lichtstabilisatoren, ultraviolet-lichtstabilisatoren, organische fosforverbindingen, alkalimetaalzouten van vetzuren en thiosynergisten. De gelijktijdige toepassing van amineoxiden met andere stabilisatoren met betrekking tot het stabiliseren van polyalkenen wordt niet weer-
 5 gegeven.

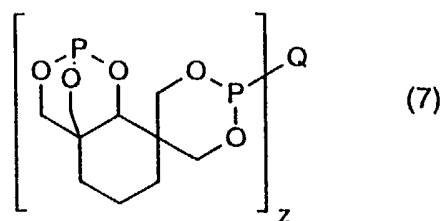
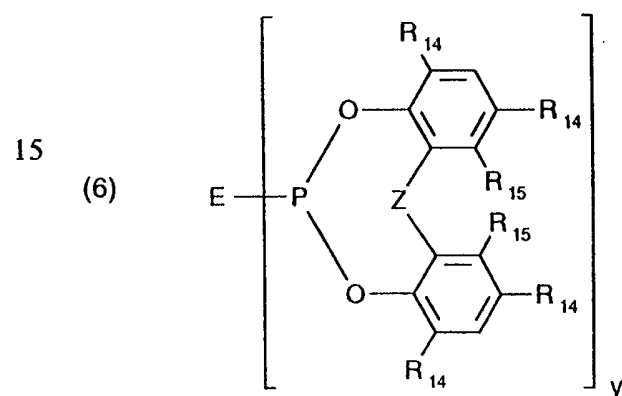
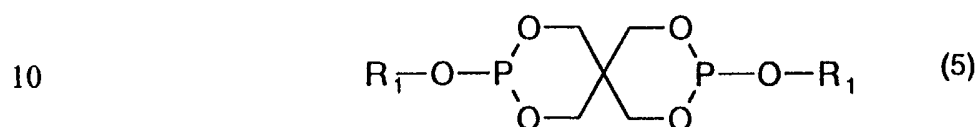
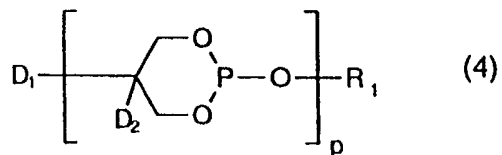
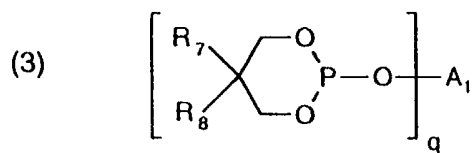
Thans is gevonden dat de combinatie van hydroxylamine-derivaten, samen met organische fosfieten of fosfonieten en sterisch gehinderde amine-stabilisatoren, resulteert in een uitstekende stabilisatie bij het rotomoldingproces. De holle voorwerpen die worden vervaardigd volgens de onderhavige uitvinding vertonen een uitstekende aan-
 10 vankelijke kleur en weerstand tegen vervallen onder invloed van gas.

Dienovereenkomstig heeft deze uitvinding betrekking op een nieuwe werkwijze voor de productie van holle voorwerpen van polyalkeen, die het in de polyalkeen opnemen van een stabilisatorcombinatie, welke omvat

- (a) ten minste een verbinding uit de groep van de organische fosfieten en fosfonieten,
- 15 (b) een of meer verbindingen die worden gekozen uit de groep die bestaat uit
 - i.) hydroxylamine-derivaten en
 - ii.) amineoxide-derivaten en
- (c) ten minste een verbinding uit de groep van de sterisch gehinderde amine-stabilisatoren,
- 20 het afvullen van dit mengsel in een vorm, het zodanig verhitten van deze vorm in een oven op een temperatuur hoger dan 280°C dat de gestabiliseerde polyalkeen smelt, het roteren van de vorm rond ten minste 2 assen, waarbij het kunststofmateriaal over de wanden wordt verspreid, het onder roteren afkoelen van de vorm, het openen van de vorm en het uitnemen van het verkregen holle voorwerp omvat.

25 Van belang is een nieuwe werkwijze waarbij component (a) ten minste een verbinding is die wordt gekozen uit de formules (1), (2), (3), (4), (5), (6) en (7)



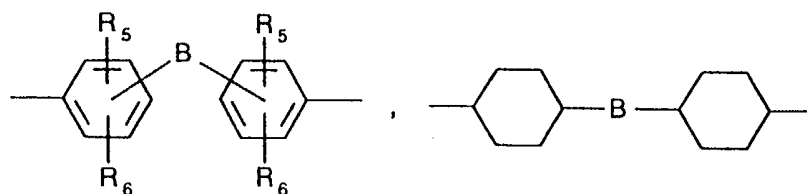


waarbij de indices gehele getallen zijn en

n 2, 3 of 4 is; p 1 of 2 is; q 2 of 3 is; r 4 tot 12 is; y 1, 2 of 3 is; en z 1 tot 6 is;

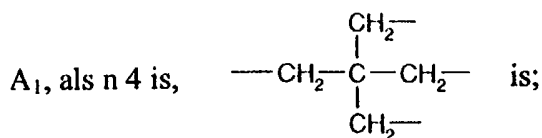
A₁, als n 2 is, C₂-C₁₈ alkyleen; C₂-C₁₂ alkyleen dat is onderbroken door zuurstof, zwa-

25 vel of -NR₄-; een rest met de formule



of fenyleen is;

A₁, als n 3 is, een rest met de formule -C_rH_{2r-1}- is;



5

A₂ is zoals gedefinieerd voor A₁ als n 2 is;

B een directe binding, -CH₂-, -CHR₄-, -CR₁R₄-, zwavel, C₅-C₇ cycloalkylideen of cyclohexylideen dat is gesubstitueerd met 1 tot 4 C₁-C₄ alkylresten op de plaatsen 3, 4 en/of 5 is;

10 D₁, als p 1 is, C₁-C₄ alkyl is en als p 2 is, -CH₂OCH₂- is;

D₂, als p 1 is, C₁-C₄ alkyl is;

E, als y 1 is, C₁-C₁₈ alkyl, -OR₁ of halogeen is;

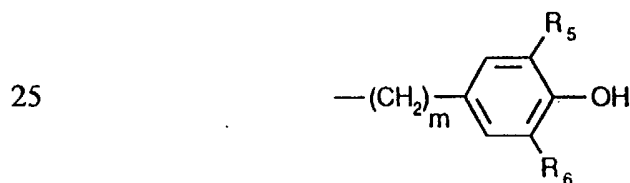
E, als y 2 is, -O-A₂-O- is,

E, als y 3 is, een rest is met de formule R₄C(CH₂O-)₃ of N(CH₂CH₂O-)₃;

15 Q de rest is van een ten minste z-waardige alcohol of fenol, waarbij deze rest via het zuurstofatoom aan het fosforatoom is gebonden;

R₁, R₂ en R₃ onafhankelijk van elkaar C₁-C₁₈ alkyl, dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met halogeen, -COOR₄, -CN of -CONR₄R₄; C₂-C₁₈ alkyl dat is onderbroken door zuurstof, zwavel of -NR₄-; C₇-C₉ fenylalkyl; C₅-C₁₂ cycloalkyl, fenyl of naftyl;

20 naftyl of fenyl dat is gesubstitueerd met halogeen, 1 tot 3 alkylresten of alkoxyresten met een totaal van 1 tot 18 koolstofatomen of met C₇-C₉ fenylalkyl; of een rest met de formule



is, waarbij m een geheel getal is in het traject van 3 tot 6;

30 R₄ waterstof, C₁-C₁₈ alkyl, C₅-C₁₂ cycloalkyl of C₇-C₉ fenylalkyl is,

R₅ en R₆ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₈ alkyl of C₅-C₆ cycloalkyl zijn,

R₇ en R₈, als q 2 is, onafhankelijk van elkaar C₁-C₄ alkyl zijn of samen een 2,3-dehydropentamethyleenrest zijn; en

R₇ en R₈, als q 3 is, methyl zijn;

R₁₄ waterstof, C₁-C₉ alkyl of cyclohexyl is,

R₁₅ waterstof of methyl is en, als twee of meer resten R₁₄ en R₁₅ aanwezig zijn, deze resten hetzelfde of verschillend zijn,

5 X en Y ieder een directe binding of zuurstof zijn,

Z een directe binding, methyleen, -C(R₁₆)₂- of zwavel is en

R₁₆ C₁-C₈ alkyl is.

C₂-C₁₈ alkyleen is een vertakte of onvertakte rest, bijvoorbeeld ethyleen, propyleen, trimethyleen, tetramethyleen, pentamethyleen, hexamethyleen, heptamethyleen, 10 octamethyleen, decamethyleen, dodecamethyleen of octadecamethyleen. De voorkeur wordt gegeven aan C₂-C₁₂ alkyleen, in het bijzonder C₂-C₈ alkyleen.

C₂-C₁₈ alkyleen dat is onderbroken door zuurstof, zwavel of -NR₄- is bijvoorbeeld -CH₂-O-CH₂-, -CH₂-S-CH₂-, -CH₂-NH-CH₂-, -CH₂-N(CH₃)-CH₂-, -CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂-, -CH₂-(O-CH₂CH₂)₂-O-CH₂-, -CH₂-(O-CH₂CH₂)₃-O-CH₂-, 15 -CH₂-(O-CH₂CH₂)₄-O-CH₂- of -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-.

Een met C₁-C₄ alkyl gesubstitueerde C₅-C₇ cycloalkylideenring, die bij voorkeur 1 tot 3, in het bijzonder 1 of 2 vertakte of onvertakte alkylgroepresten bevat, is bijvoorbeeld cyclopentylideen, methylcyclopentylideen, dimethylcyclopentylideen, cyclohexylideen, methylcyclohexylideen, dimethylcyclohexylideen, trimethylcyclohexylideen, 20 tert-butylcyclohexylideen of cycloheptylideen. De voorkeur wordt gegeven aan cyclohexylideen en tert-butylcyclohexylideen.

Alkyl met maximaal 18 koolstofatomen is een vertakte of onvertakte rest, bijvoorbeeld methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, isobutyl, tert-butyl, 2-ethylbutyl, n-pentyl, isopentyl, 1-methylpentyl, 1,3-dimethylbutyl, n-hexyl, 1-methylhexyl, n-heptyl, isoheptyl, 1,1,3,3-tetramethylbutyl, 1-methylheptyl, 3-methylheptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, 1,1,3-trimethylhexyl, 1,1,3,3-tetramethylpentyl, nonyl, decyl, undecyl, 1-methylundecyl, dodecyl, 1,1,3,3,5,5-hexamethylhexyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl of octadecyl.

Halogeen is bijvoorbeeld chloor, broom of jood. De voorkeur wordt gegeven aan 30 chloor.

C₂-C₁₈ alkyl dat is onderbroken door zuurstof, zwavel of -NR₄- is bijvoorbeeld CH₃-O-CH₂-, CH₃-S-CH₂-, CH₃-NH-CH₂-, CH₃-N(CH₃)-CH₂-,

$\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_3\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2\text{)}_2\text{O-CH}_2\text{-}$, $\text{CH}_3\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2\text{)}_3\text{O-CH}_2\text{-}$ of $\text{CH}_3\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2\text{)}_4\text{O-CH}_2\text{-}$.

$\text{C}_7\text{-C}_9$ fenylalkyl is bijvoorbeeld benzyl, α -methylbenzyl, α,α -dimethylbenzyl of 2-fenylethyl. Benzyl en α,α -dimethylbenzyl hebben de voorkeur.

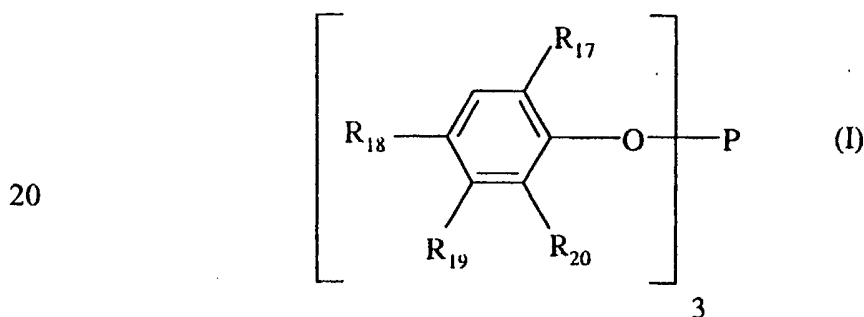
- 5 Ongesubstitueerd of met $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl gesubstitueerd $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ cycloalkyl is bijvoorbeeld cyclopentyl, methylcyclopentyl, dimethylcyclopentyl, cyclohexyl, methylcyclohexyl, dimethylcyclohexyl, trimethylcyclohexyl, tert-butylcyclohexyl, cycloheptyl, cyclo-octyl, cyclononyl, cyclodecyl, cycloundecyl of cyclododecyl. De voorkeur wordt gegeven aan cyclohexyl en tert-butylcyclohexyl.
- 10 Alkoxy met maximaal 18 koolstofatomen is een vertakte of onvertakte rest, bijvoorbeeld methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy, pentoxy, isopentoxy, hexoxy, heptoxy, octoxy, decyloxy, tetradecyloxy, hexadecyloxy of octadecyloxy. De voorkeur wordt gegeven aan alkoxy met 1 tot 12, in het bijzonder 1 tot 8, bijvoorbeeld 1 tot 6 koolstofatomen.
- 15 Van bijzonder belang is een nieuwe werkwijze waarbij component (a) ten minste een verbinding is die wordt gekozen uit de formules (1), (2), (5) en (6), waarbij $n \geq 2$ is en $y = 1, 2$ of 3 is;
 A_1 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ alkyleen, p-fenyleen of p-bifenyleen is;
 E , als $y = 1$ is, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ alkyl, -OR_1 of fluor is;
- 20 E , als $y = 2$ is, p-bifenyleen is,
 E , als $y = 3$ is, $\text{N(CH}_2\text{CH}_2\text{O-)}_3$ is,
 R_1 , R_2 en R_3 onafhankelijk van elkaar $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ alkyl, $\text{C}_7\text{-C}_9$ fenylalkyl, cyclohexyl, fenyl of fenyl dat is gesubstitueerd met 1 tot 3 alkylresten met een totaal van 1 tot 18 koolstofatomen zijn;
- 25 R_{14} waterstof of $\text{C}_1\text{-C}_9$ alkyl is,
 R_{15} waterstof of methyl is;
 X een directe binding is,
 Y zuurstof is,
 Z een directe binding of $\text{-CH(R}_{16}\text{)-}$ is en
- 30 R_{16} $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl is.

Op overeenkomstige wijze van belang is een nieuwe werkwijze waarbij component (a) ten minste een verbinding is die wordt gekozen uit de formules (1), (2), (5) en (6), waarbij

- n 2 is en y 1 of 3 is;
 A₁ p-bifenyleen is,
 E, als y 1 is, C₁-C₁₈ alkoxy of fluor is,
 E, als y 3 is, N(CH₂CH₂O-)₃ is,
 5 R₁, R₂ en R₃ onafhankelijk van elkaar C₁-C₁₈ alkyl of fenyl dat is gesubstitueerd met 2 of 3 alkylresten met een totaal van 2 tot 12 koolstofatomen zijn;
 R₁₄ methyl of tert-butyl is;
 R₁₅ waterstof is;
 X een directe binding is;
 10 Y zuurstof is; en
 Z een directe binding, methyleen of -CH(CH₃)- is.

Bijzondere voorkeur wordt gegeven aan een werkwijze waarbij component (a) ten minste een verbinding is die wordt gekozen uit de formules (1), (2) en (6).

- Bijzondere voorkeur wordt gegeven aan een werkwijze waarbij component (a)
 15 ten minste een verbinding is met de formule (I)



waarbij

- 25 R₁₇ en R₁₈ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₈ alkyl, cyclohexyl of fenyl zijn en R₁₉ en R₂₀ onafhankelijk van elkaar waterstof of C₁-C₄ alkyl zijn.

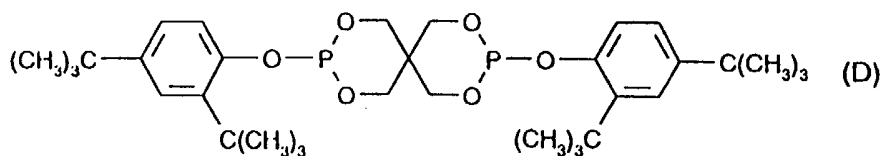
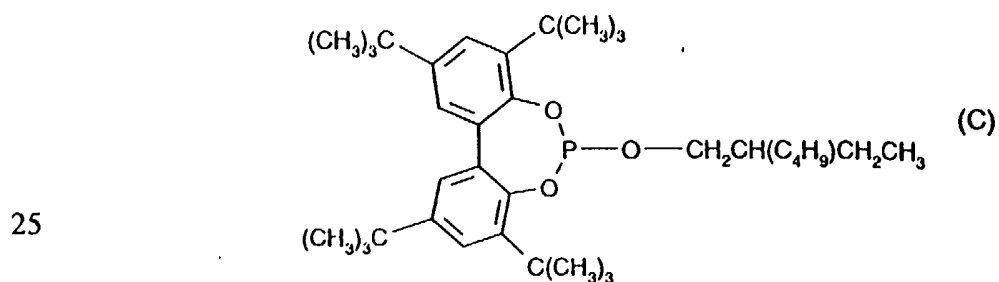
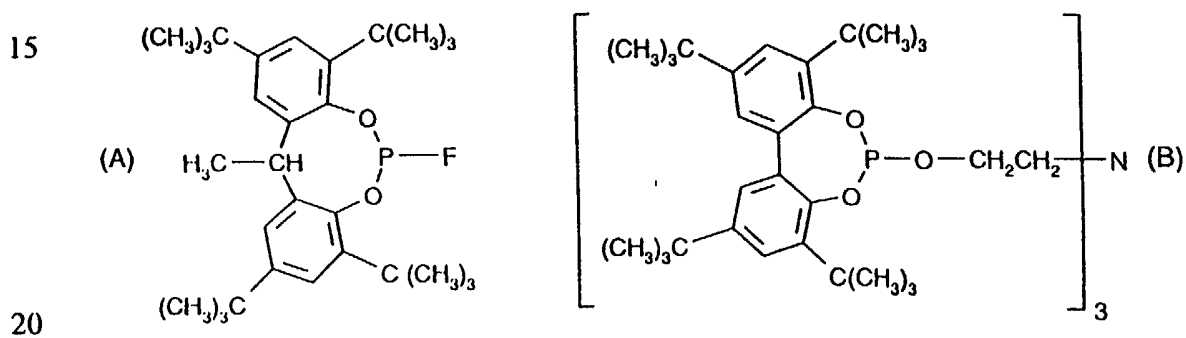
De volgende verbindingen zijn voorbeelden van organische fosfieten en fosfieten die bijzonder geschikt zijn voor toepassing in component (a) bij de nieuwe werkwijze:

- 30 Trifenylfosfiet, difenylalkylfosfieten, fenyldialkylfosfieten, tris(nonylfenyl)fosfiet, trilaurylfosfiet, trioctadecylfosfiet, distearylpentaerythritoldifosfiet, tris(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet (Irgafos® 168, Ciba Specialty Chemicals Corp.), diisodecylpentaerythritoldifosfiet, bis(2,4-di-tert-butylfenyl)pentaerythritoldifosfiet

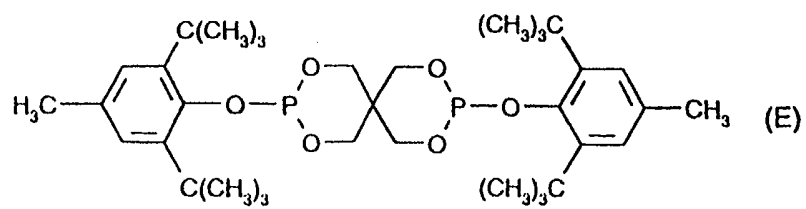
(formule (D)), bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylfenyl)pentaerythritoldifosfiet (formule (E)), bisisodecyloxy-pentaerythritoldifosfiet, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, bis(2,4,6-tri-tert-butylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, tristearylsorbitoltrifosfiet, tetrakis(2,4-di-tert-butylfenyl)-4,4'-bifenyleendifosfoniet (Irgafos[®]P-EPQ, Ciba Specialty Chemicals Corp., formule (H)), 6-iso-octyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-dibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepine (formule (C)), 6-fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyldibenzo[d,g][1,3,2]dioxafosfocine (formule (A)), bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)methylfosfiet, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)ethylfosfiet (formule (G)).

Met bijzondere voorkeur worden de volgende fosfieten en fosfonieten toegepast in component (a) bij de nieuwe werkwijze:

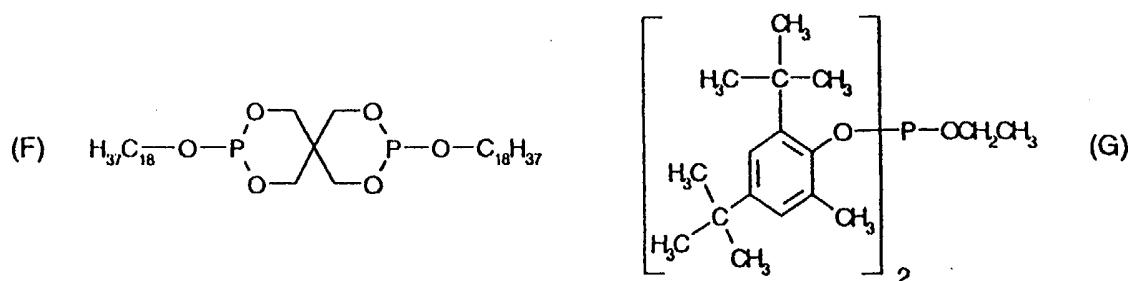
Tris(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet (Irgafos[®] 168, Ciba Specialty Chemicals Corp.), tris(nonylfenyl)fosfiet,



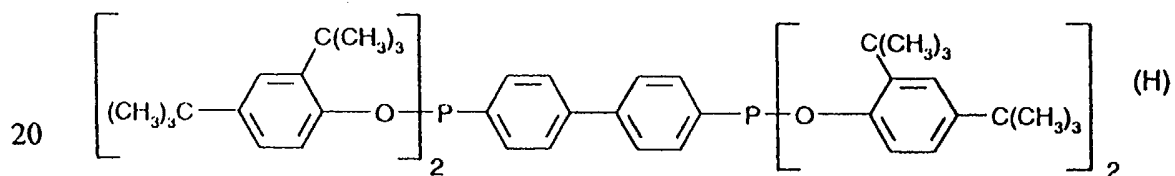
5



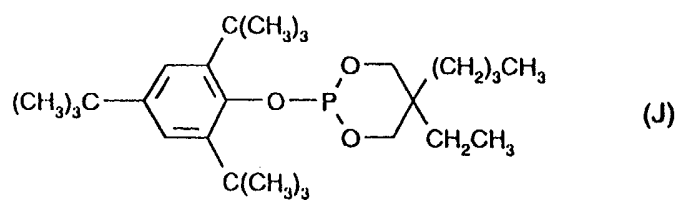
10



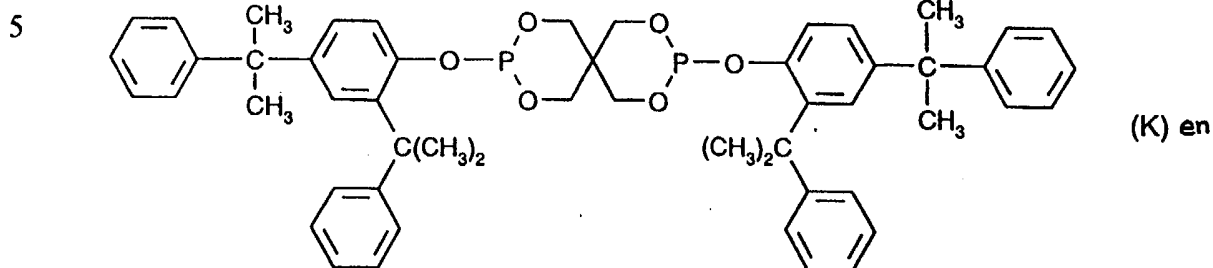
15



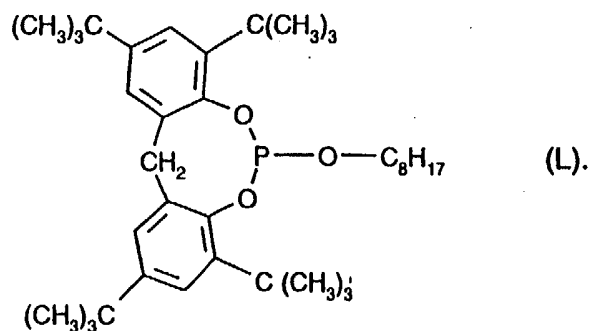
20



25



10



15

20

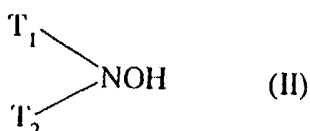
- 25 Zeer bijzondere voorkeur wordt gegeven aan de toepassing van de volgende ver-
bindingen in component (a) bij de nieuwe werkwijze: tris(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet
(Irgafos[®] 168, Ciba Specialty Chemicals Corp.), bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)-
ethylfosfiet (Irgafos[®] 38, Ciba Specialty Chemicals Corp., formule (G)), bis(2,4-di-tert-
butylfenyl)pentaerythritoldifosfiet (Ultrinox[®] 626, GE Chemicals, formule (D)), tetra-
30 kis(2,4-di-tert-butylfenyl)-4,4'-bifenyleendifosfoniet (Irgafos[®] P-EPQ, Ciba Specialty
Chemicals, Corp., formule (H)), 2,2',2''-nitrilo[triethyltris(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-
bifenyl-2,2'-diyl)fosfiet] (Irgafos[®] 12, Ciba Specialty Chemicals Corp., formule (B)).

Ultranox[®] 641 (GE Chemicals, formule (J)), Doverphos[®] S9228 (Dover Chemicals, formule (K)) of Mark[®] HP10 (Adeka Argus, formule (L)).

Deze organische fosfieten en fosfonieten zijn bekende verbindingen; vele daarvan zijn in de handel verkrijgbaar.

- 5 De organische fosfieten of fosfonieten van component (a) worden bij voorkeur toegepast in hoeveelheden van ongeveer 0,01 gew.% tot ongeveer 10 gew.%, in het bijzonder ongeveer 0,05 gew.% tot ongeveer 5 gew.%, gewoonlijk ongeveer 0,1 gew.% tot ongeveer 3 gew.%, gebaseerd op het gewicht van het te stabiliseren holle voorwerp van polyalkeen.

- 10 De hydroxylamine-derivaten van component i.) die worden toegepast bij de nieuwe werkwijze hebben de formule (II)



15

waarbij

- T_1 recht of vertakt alkyl met 1 tot 36 koolstofatomen, cycloalkyl met 5 tot 12 koolstofatomen, aralkyl met 7 tot 9 koolstofatomen is, of waarbij de aralkyl gesubstitueerd is met een of twee alkylgroepen met 1 tot 12 koolstofatomen of met een of twee halogeena-
- 20 teenatomen;

T_2 waterstof is of onafhankelijk dezelfde betekenis heeft als T_1 .

- Alkyl met maximaal 36 koolstofatomen is een vertakte of onvertakte rest, bijvoorbeeld methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, isobutyl, tert-butyl, 2-ethylbutyl, n-pentyl, isopentyl, 1-methylpentyl, 1,3-dimethylbutyl, n-hexyl, 1-methylhexyl, n-heptyl, isoheptyl, 1,1,3,3-tetramethylbutyl, 1-methylheptyl, 3-methylheptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, 1,1,3-trimethylhexyl, 1,1,3,3-tetramethylpentyl, nonyl, decyl, undecyl, 1-methylundecyl, dodecyl, 1,1,3,3,5,5-hexamethylhexyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl of octadecyl.
- 25

- 30 C_5 - C_{12} cycloalkyl is bijvoorbeeld cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl, cyclo-octyl, cyclononyl, cyclodecyl, cycloundecyl of cyclododecyl. De voorkeur wordt gegeven aan cyclohexyl.

C₇-C₉ aralkyl is bijvoorbeeld benzyl, α-methylbenzyl, α,α-dimethylbenzyl of 2-fenylethyl. Benzyl en α,α-dimethylbenzyl hebben de voorkeur.

Halogeen is bijvoorbeeld chloor, broom of jood. De voorkeur wordt gegeven aan chloor.

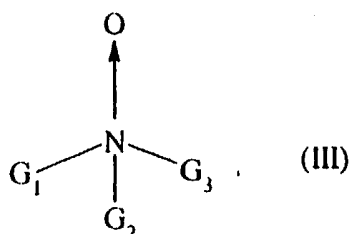
5 De voorkeur wordt gegeven aan een werkwijze waarbij de verbindingen van component i.) N,N-dihydrocarbylhydroxylaminen met de formule (II) zijn, waarbij T₁ en T₂ onafhankelijk van elkaar benzyl, ethyl, octyl, lauryl, dodecyl, tetradecyl, hexadecyl, heptadecyl of octadecyl zijn of waarbij T₁ en T₂ ieder het alkylmengsel zijn dat wordt gevonden in gehydrogeneerd talgamine.

10 Bijzondere voorkeur wordt gegeven aan een werkwijze waarbij de verbindingen van component i.) N,N-dihydrocarbylhydroxylaminen zijn die worden gekozen uit de groep die bestaat uit N,N-dibenzylhydroxylamine, N,N-diethylhydroxylamine, N,N-dioctylhydroxylamine, N,N-dilaurylhydroxylamine, N,N-didodecylhydroxylamine, N,N-ditetradecylhydroxylamine, N,N-dihexadecylhydroxylamine, N,N-dioctadecyl-
15 hydroxylamine, N-hexadecyl-N-tetradecylhydroxylamine, N-hexadecyl-N-heptadecylhydroxylamine, N-hexadecyl-N-octadecylhydroxylamine, N-heptadecyl-N-octadecylhydroxylamine en N,N-di(gehydrogeneerd talg)hydroxylamine.

Bijzondere voorkeur wordt gegeven aan een werkwijze waarbij component i.) een N,N-di(alkyl)hydroxylamine is dat is geproduceerd door de directe oxidatie van N,N-
20 di(gehydrogeneerd talg)amine (Irgastab® 042, Ciba Specialty Chemicals Corp.).

De amineoxide-derivaten van component ii.) zijn verzadigde tertiaire amineoxiden zoals weergegeven door de algemene formule (III):

25



30 waarbij

G₁ en G₂ onafhankelijk van elkaar recht of vertakt alkyl met 6 tot 36 koolstofatomen, aryl met 6 tot 12 koolstofatomen, aralkyl met 7 tot 36 koolstofatomen, alkaryl met 7 tot

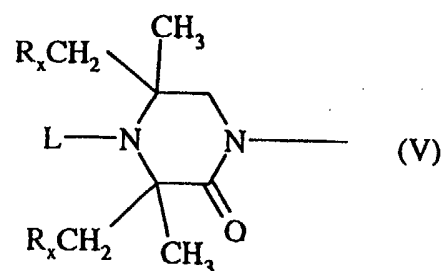
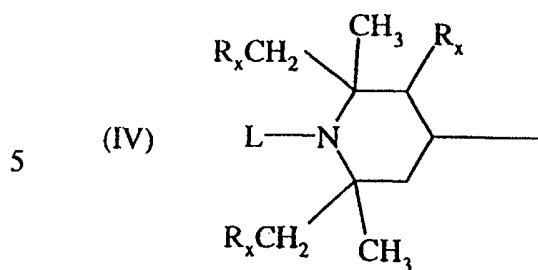
- 36 koolstofatomen, cycloalkyl met 5 tot 36 koolstofatomen, alkycycloalkyl met 6 tot 36 koolstofatomen of cycloalkylalkyl met 6 tot 36 koolstofatomen zijn;
- G_3 recht of vertakt alkyl met 1 tot 36 koolstofatomen, aryl met 6 tot 12 koolstofatomen, aralkyl met 7 tot 36 koolstofatomen, alkaryl met 7 tot 36 koolstofatomen, cycloalkyl met 5 tot 36 koolstofatomen, alkycycloalkyl met 6 tot 36 koolstofatomen of cycloalkylalkyl met 6 tot 36 koolstofatomen is; met dien verstande, dat ten minste een van de groepen G_1 , G_2 en G_3 een β -koolstof-waterstof-binding bevat; en
- waarbij de alkyl-, aralkyl-, alkaryl-, cycloalkyl-, alkycycloalkyl- en cycloalkylalkylgroepen onderbroken kunnen zijn door een tot zestien -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -COO-, -OCO-, -CO-, -NG₄-, -CONG₄- en -NG₄CO-groepen, of waarbij de alkyl-, aralkyl-, alkaryl-, cycloalkyl-, alkycycloalkyl- en cycloalkylalkylgroepen gesubstitueerd kunnen zijn met een tot zestien groepen die worden gekozen uit -OG₄-, -SG₄-, -COOG₄-, -OCOG₄-, -COG₄-, -N(G₄)₂-, -CON(G₄)₂-, -NG₄COG₄ en 5 en 6 leden tellende ringen die de -C(CH₃)(CH₂R_x)NL(CH₂R_x)(CH₃)C- groep bevatten of waarbij de alkyl-, aralkyl-, alkaryl-, cycloalkyl-, alkycycloalkyl- en cycloalkylalkylgroepen zowel zijn onderbroken door als gesubstitueerd met de hierboven genoemde groepen; en
- waarbij
- G_4 onafhankelijk waterstof of alkyl met 1 tot 8 koolstofatomen is;
- R_x waterstof of methyl, bij voorkeur waterstof is;
- L een rechte of vertakte C₁₋₃₀ alkylrest, een -C(O)R-rest, waarbij R een rechte of vertakte C₁₋₃₀ alkylgroep is, of een -OR-rest, waarbij R een rechte of vertakte C₁₋₃₀ alkylgroep is, is; en
- waarbij de arylgroepen gesubstitueerd kunnen zijn met een tot drie halogeenatomen, alkyl met 1 tot 8 koolstofatomen, alkoxy met 1 tot 8 koolstofatomen of combinaties daarvan.
- Aryl met 6 tot 12 koolstofatomen is bijvoorbeeld fenyl, naftyl, thienyl of pyridyl.
- Een voorkeursstructuur van de formule (III) is die waarbij G_1 en G_2 onafhankelijk van elkaar benzyl of gesubstitueerd benzyl zijn. Het is ook mogelijk dat G_1 , G_2 en G_3 dezelfde groep zijn. G_1 en G_2 zijn ook bij voorkeur alkylgroepen met 8 tot 26 koolstofatomen en met de meeste voorkeur alkylgroepen met 10 tot 26 koolstofatomen en G_3 is bij voorkeur een alkylgroep met 1 tot 22 koolstofatomen en met de meeste voorkeur methyl of gesubstitueerd methyl. Ook omvatten amineoxiden die de voorkeur hebben die waarbij G_1 , G_2 en G_3 dezelfde alkylgroepen met 6 tot 36 koolstofatomen zijn. Bij

voorkeur zijn alle hiervoor genoemde resten voor G_1 , G_2 en G_3 verzadigde koolwaterstofresten of verzadigde koolwaterstofresten die ten minste een van de hiervoor genoemde -O-, -S-, -SO-, -CO₂-, -CO- of -CON-resten bevatten. Bij deskundigen zullen andere bruikbare resten voor G_1 , G_2 en G_3 bekend zijn zonder dat wordt afgeweken van de onderhavige uitvinding.

De verzadigde amineoxiden van component ii.) kunnen ook poly(amineoxiden) omvatten. Met poly(amineoxide) bedoelt men tertiaire amineoxiden die ten minste twee tertiaire amineoxiden per molecuul bevatten. Illustratieve poly(amineoxiden), ook "poly(tertiaire amineoxiden)" genoemd, omvatten de tertiaire amineoxide-analogen van alifatische en alicyclische diaminen zoals bijvoorbeeld 1,4-diaminobutaan; 1,6-diaminohexaan; 1,10-diaminodecaan; en 1,4-diaminocyclohexaan, en op aromatische verbindingen gebaseerde diaminen zoals bijvoorbeeld diaminoantrachinonen en diaminoanisolen.

Ook opgenomen als component ii.) zijn tertiaire amineoxiden die zijn verkregen uit oligomeren en polymeren van de hiervoor genoemde diaminen. Bruikbare amineoxiden omvatten tevens amineoxiden die zijn gebonden aan polymeren, bijvoorbeeld polyalkenen, polyacrylaten, polyesters, polyamiden, polystyrenen en dergelijke. Als het amineoxide gebonden is aan een polymeer kan het gemiddelde aantal amineoxiden per polymeer sterk variëren omdat niet alle polymeerketens een amineoxide hoeven te bevatten. Alle hiervoor genoemde amineoxiden kunnen eventueel ten minste een -O-, -S-, -SO-, -CO₂-, -CO- of -CONG₄- rest bevatten. In een voorkeursuitvoeringsvorm bevat ieder tertiair amineoxide van het polymere tertiaire amineoxide een C₁-rest.

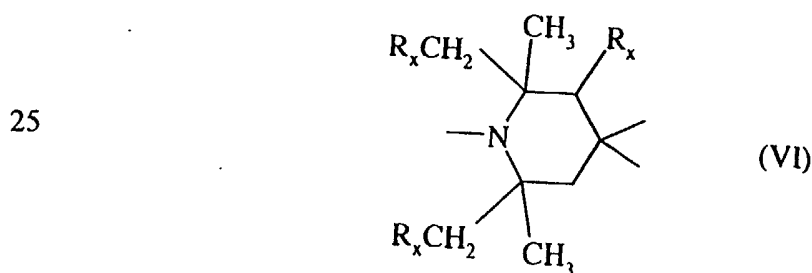
De groepen G_1 , G_2 en G_3 met de formule (III) kunnen zijn gebonden aan een molecuul die een sterisch gehinderd amine bevat. Sterisch gehinderde aminen zijn bekend uit de stand der techniek en het amineoxide volgens de onderhavige uitvinding kan op iedere manier en structuurplaats van het sterisch gehinderde amine aan het sterisch gehinderde amine zijn gebonden. Bruikbare sterisch gehinderde aminen omvatten, als ze een onderdeel zijn van een verbinding van component ii.), die met de algemene formules (IV) en (V):



10 waarbij L en R_x zijn zoals hierboven beschreven. Ook omvat worden amineoxiden die meer dan een sterisch gehinderd amine en meer dan een verzadigd amineoxide per molecuul bevatten. Het sterisch gehinderde amine kan zijn gebonden aan een poly- (tertiair amineoxide) of zijn gebonden aan een polymeersubstraat, zoals hierboven is besproken.

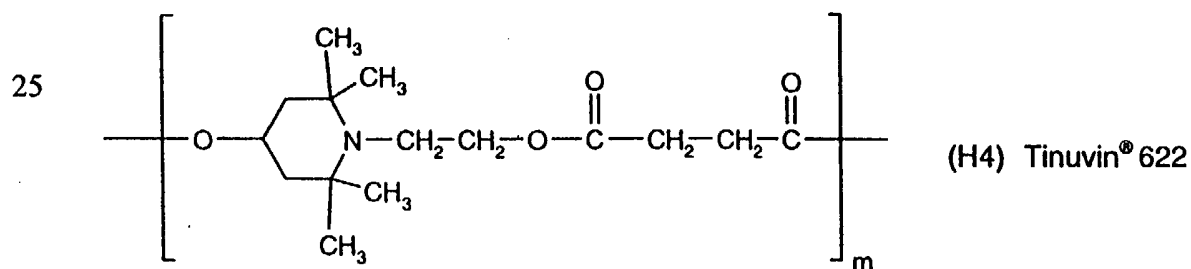
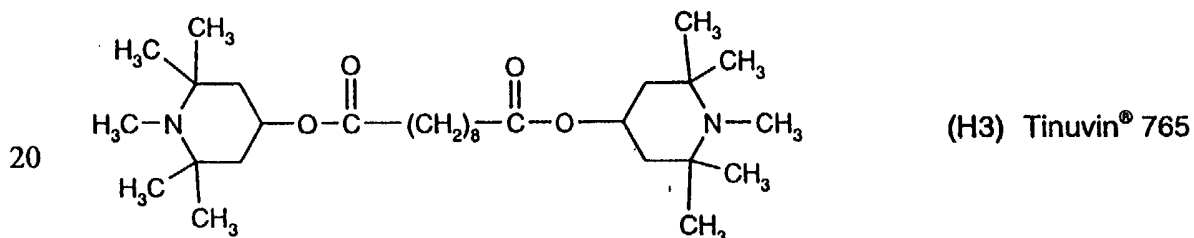
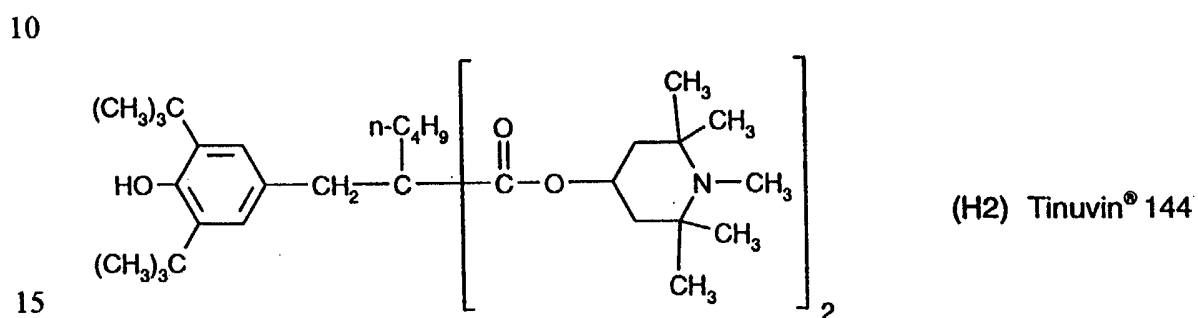
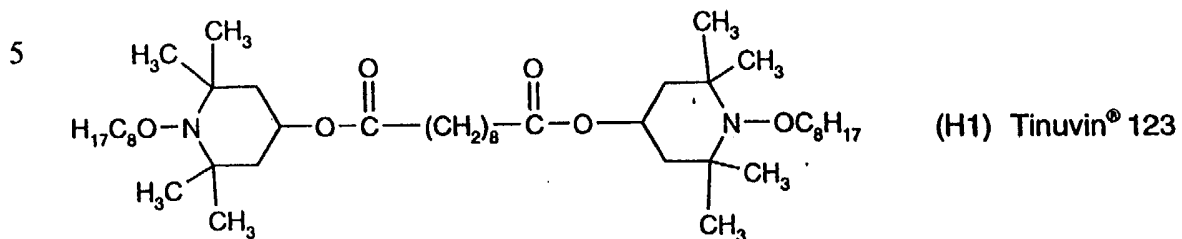
15 De verbindingen van component (b) worden bij voorkeur toegepast in hoeveelheden, in totaal, van ongeveer 0,0005 gew.% tot ongeveer 5 gew.%, in het bijzonder ongeveer 0,001 gew.% tot ongeveer 2 gew.%, gewoonlijk ongeveer 0,01 gew.% tot ongeveer 2 gew.%, gebaseerd op het gewicht van het te stabiliseren holle voorwerp van polyalkeen.

20 Component (c) die wordt toegepast bij de nieuwe werkwijze is ten minste een verbinding die ten minste een groep bevat met de formule (VI)

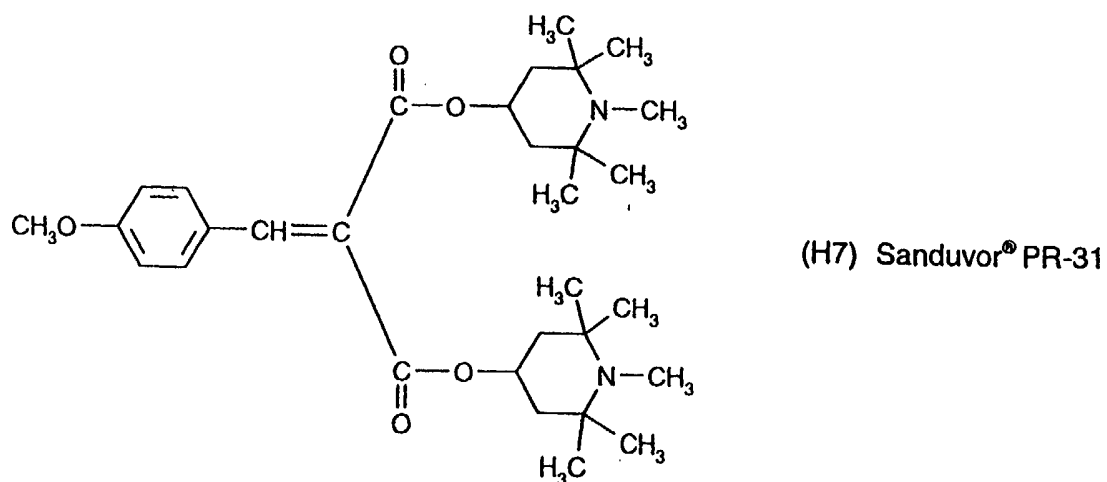
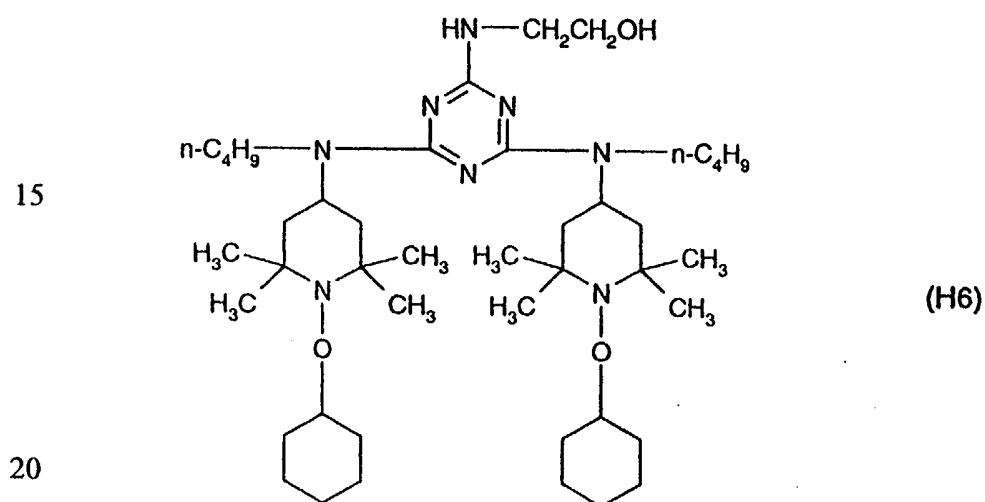
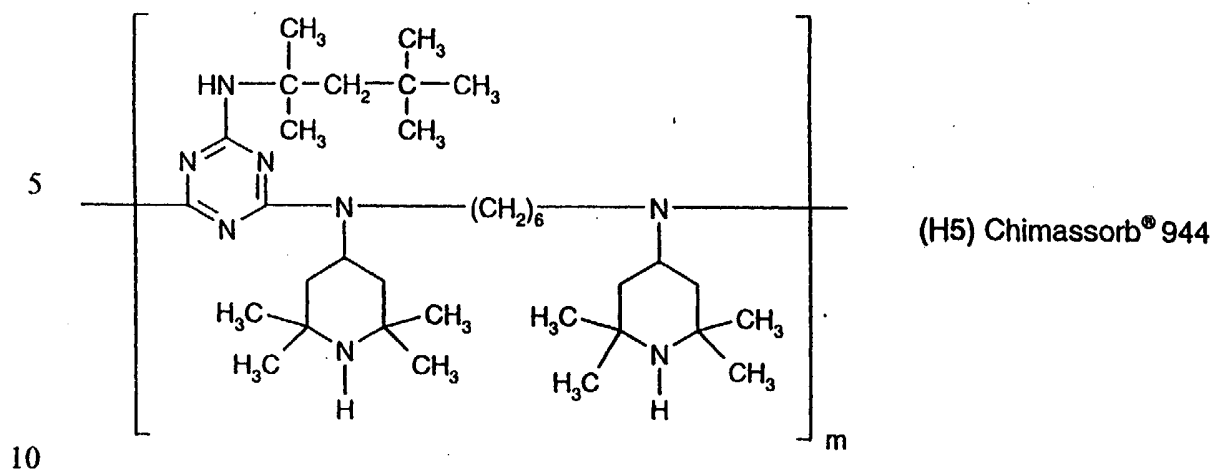


30 waarbij R_x waterstof of methyl is. Bij voorkeur is R_x waterstof. Bij voorkeur hebben de verbindingen van component (c) een hoog molecuulgewicht en kunnen het afzonderlijke verbindingen of mengsels van oligomeren zijn.

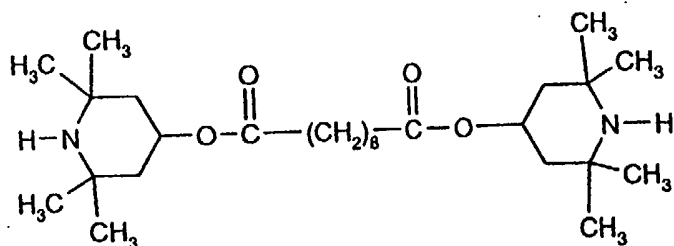
Sterisch gehinderde aminen van component (c) die bijzondere voorkeur hebben zijn:



30

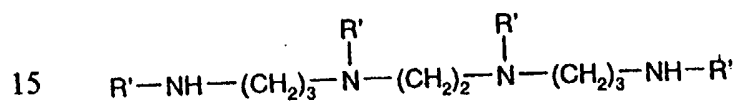


5



(H8) Tinuvin® 770

10

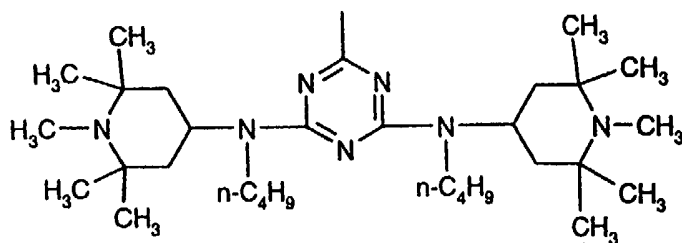


(H9) Chimassorb® 119

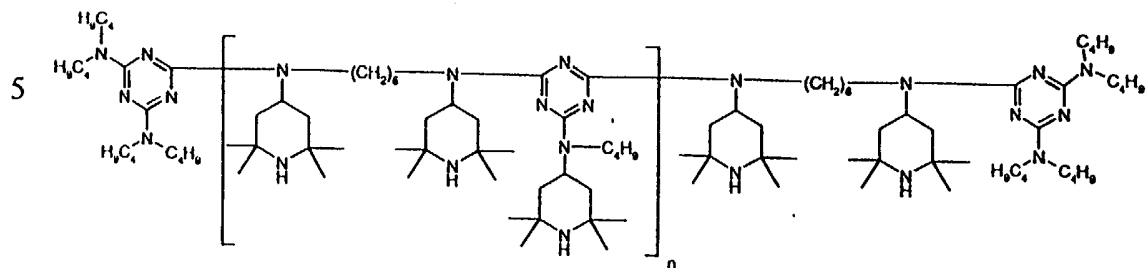
20

25

waarbij R' is

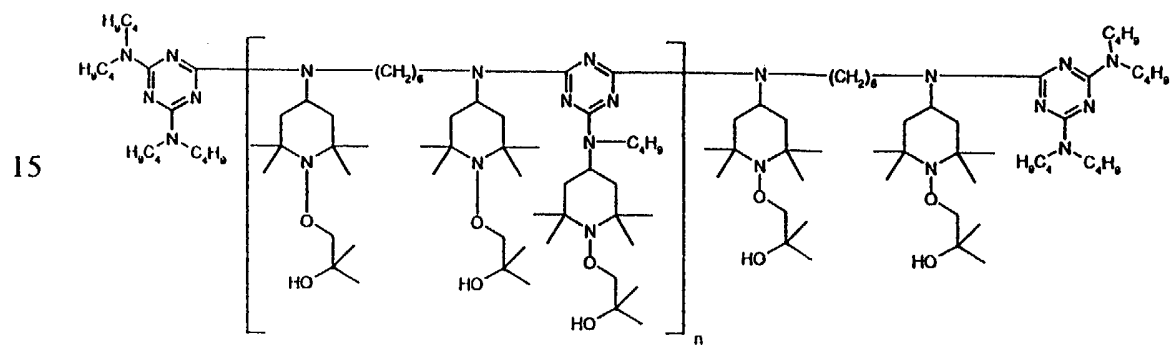


30



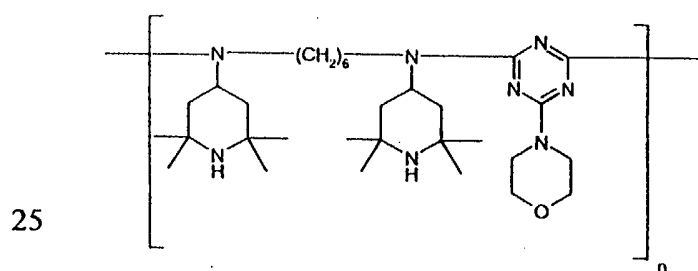
Chimassorb® 2020 (H10)

10

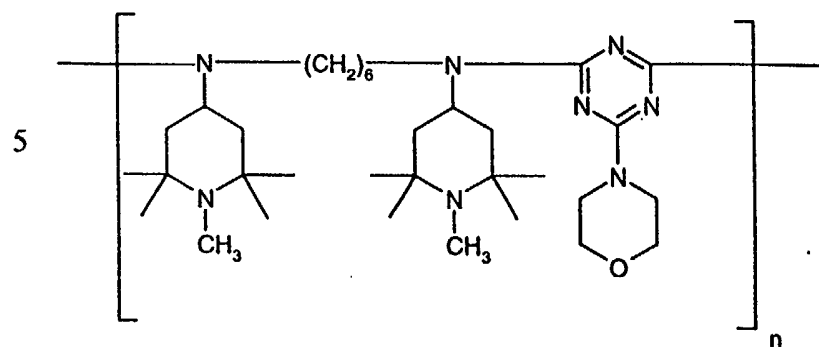


(H11)

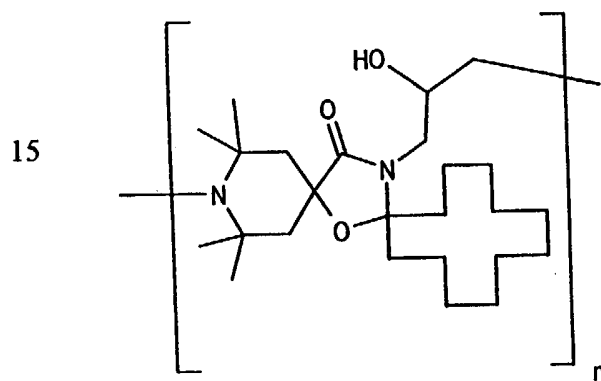
20



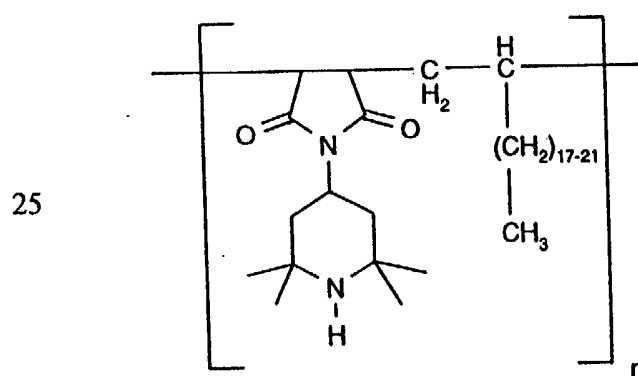
(H12) Cyasorb® UV-3346



10

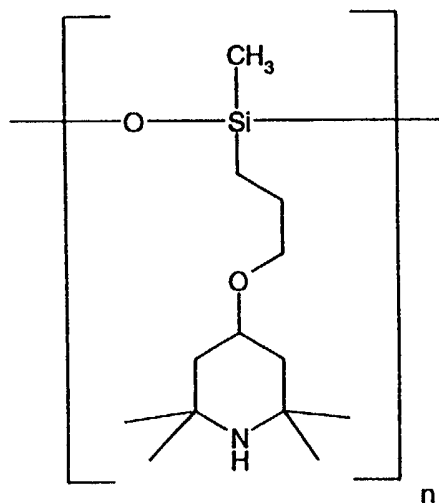


20



5

10

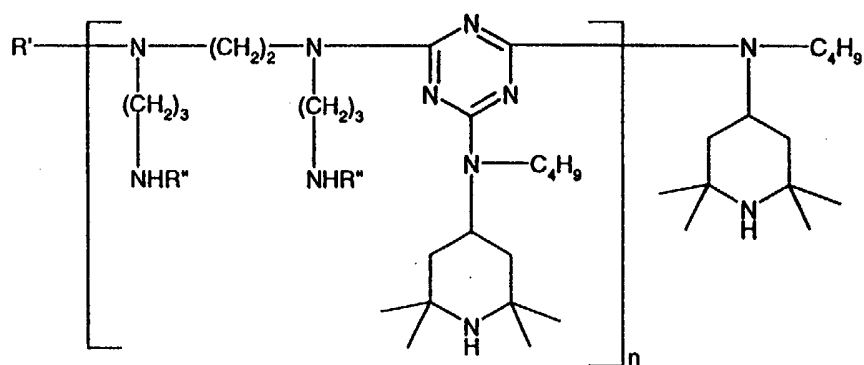


(H16) Uvasil® 299

en

15

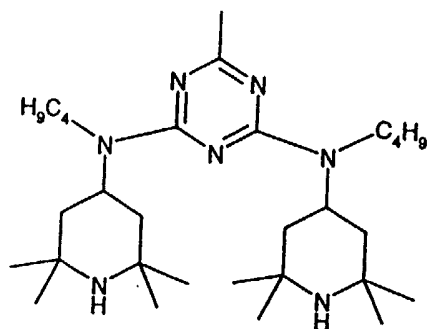
20



waarbij R' = R'' of H

25

30 en waarbij R'' =



(H17) Uvasorb® HA88

waarbij

m en n een getal zijn in het traject van 2 tot 200.

De verbindingen van het type van de sterisch gehinderde aminen zijn bekend en enkele zijn in de handel verkrijgbaar.

- 5 Tinuvin® en Chimassorb® zijn beschermde handelsnamen van Ciba Specialty Chemicals Corp. Sanduvor® en Hostavin® zijn beschermde handelsnamen van Clariant. Cyasorb® is een beschermde handelsnaam van Cytec Corporation. Uvinul® is een beschermde handelsnaam van BASF. Uvasil® is een beschermde handelsnaam van Eni-chem. Uvasorb® is een beschermde handelsnaam van 3V Sigma.

- 10 De sterisch gehinderde aminen van component (c) worden bij voorkeur toegepast in hoeveelheden van ongeveer 0,01 gew.% tot ongeveer 10 gew.%, in het bijzonder ongeveer 0,05 gew.% tot ongeveer 5 gew.%, gewoonlijk ongeveer 0,1 gew.% tot ongeveer 3 gew.%, gebaseerd op het gewicht van het te stabiliseren holle voorwerp van polyalkeen.

- 15 De stabilisatorcombinatie die de componenten (a), (b) en (c) omvat is geschikt voor het stabiliseren van holle voorwerpen van polyalkeen die worden vervaardigd volgens het rotomoldingproces.

Voorbeelden van polyalkenen zijn:

1. Polymeren van mono- en dialkenen, bijvoorbeeld polypropreen, polyisobuteen,
20 polybuteen-1, poly-4-methylpenteen-1, polyisopreen of polybutadien, alsook polymeren van cycloalkenen, zoals bijvoorbeeld van cyclopenteen of norborneen; verder polyetheen (dat eventueel kan zijn verknoopt), bijvoorbeeld polyetheen met hoge dichtheid (HDPE), polyetheen met hoge dichtheid en een hoog molecuulgewicht (HDPE-HMW), polyetheen met hoge dichtheid en een ultrahoog molecuulgewicht (HDPE-UHMW),
25 polyetheen met gemiddelde dichtheid (MDPE), polyetheen met lage dichtheid (LDPE), lineair polyetheen met lage dichtheid (LLDPE), (VLDPE) en (ULDPE).

Polyalkenen, d.w.z. de polymeren van monoalkenen die zijn weergegeven in de voorgaande alinea, in het bijzonder polyetheen en polypropreen, kunnen worden bereid volgens verschillende, en in het bijzonder de volgende, werkwijzen:

- 30 a) radikaal-polymerisatie (gewoonlijk onder hoge druk en bij verhoogde temperatuur).
 b) katalytische polymerisatie, waarbij een katalysator wordt gebruikt die gewoonlijk een of meer metalen uit de groepen IVb, Vb, VIb of VIII van het Periodiek

Systeem bevat. Deze metalen hebben gewoonlijk een of meer liganden, zoals oxiden, halogeniden, alcoholaten, esters, ethers, aminen, alkylgroepen, alkenylgroepen en/of arylgroepen, die ofwel een π - of een σ -coördinatie kunnen hebben. Deze metaalcomplexen kunnen in de vrije vorm zijn of ze kunnen zijn gefixeerd op dragers, zoals bijvoorbeeld op geactiveerd magnesiumchloride, titaan(III)chloride, aluminiumoxide of siliciumoxide. Deze katalysatoren kunnen oplosbaar of onoplosbaar zijn in het polymerisatie-medium. De katalysatoren kunnen als zodanig bij de polymerisatie actief zijn of er kunnen verdere activeermiddelen worden gebruikt, zoals bijvoorbeeld metaalalkylen, metaalhydriden, metaalalkylhalogeniden, metaalalkyloxiden of metaalalkyloxanen, waarbij deze metalen elementen zijn van de groepen Ia, IIa en/of IIIa van het Periodiek Systeem. De activeermiddelen kunnen bijvoorbeeld met verdere ester-, ether-, amine- of silylether-groepen zijn gemodificeerd. Deze katalysator-systemen worden gewoonlijk als Phillips-, Standard Oil Indiana-, Ziegler(-Natta)-, TNZ (DuPont)-, metallocene- of Single-Site-katalysatoren (SSC) aangeduid.

2. Mengsels van de polymeren die onder 1) zijn genoemd, bijvoorbeeld mengsels van polypropreen met polyisobuteen, polypropreen met polyetheen (bijvoorbeeld PP/HDPE, PP/LDPE) en mengsels van verschillende soorten polyetheen (bijvoorbeeld LDPE/HDPE).

3. Copolymeren van mono- en dialkenen met elkaar of met andere vinylmonomeren, zoals bijvoorbeeld etheen/propeen-copolymeren, lineair polyetheen met lage dichtheid (LLDPE) en mengsels daarvan met polyetheen met lage dichtheid (LDPE), propreen/buteen-1-copolymeren, propreen/isobuteen-copolymeren, etheen/buteen-1-copolymeren, etheen/hexeen-copolymeren, etheen/methylpenteen-copolymeren, etheen/hepteen-copolymeren, etheen/octeen-copolymeren, propreen/butadien-copolymeren, isobuteen/isopreen-copolymeren, etheen/alkylacrylaat-copolymeren, etheen/alkylmethacrylaat-copolymeren, etheen/vinylacetaat-copolymeren en de copolymeren daarvan met koolmonoxide of etheen/acrylzuur-copolymeren en de zouten (ionomeren) daarvan, alsook terpolymeren van etheen met propreen en een diene, zoals hexadien, dicyclopentadien of ethylideennorborneen; verder mengsels van dergelijke copolymeren met elkaar en met polymeren die onder 1) zijn genoemd, bijvoorbeeld polypropreen/etheen-propreen-copolymeren, LDPE/etheen-vinylacetaat-copolymeren (EVA), LDPE/etheen-acrylzuur-copolymeren (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA en alternerende of

statistisch opgebouwde polyalkeen/koolmonoxide-copolymeren en mengsels daarvan met andere polymeren, zoals bijvoorbeeld polyamiden.

Polyalkenen die de voorkeur hebben zijn polyetheen of polypropreen en de copolymeren daarvan met mono- en dialkenen.

- 5 Naast de componenten (a), (b) en (c) kan de nieuwe werkwijze andere costabilisatoren (toevoegsels) omvatten, zoals bijvoorbeeld de volgende:

1. Antioxidantia

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

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

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

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

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

- 1.6 Alkylideen-bisfenolen, bijvoorbeeld 2,2'-methyleenbis(6-tert-butyl-4-methylfenol), 2,2'-methyleenbis(6-tert-butyl-4-ethylfenol), 2,2'-methyleenbis[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)fenol], 2,2'-methyleenbis(4-methyl-6-cyclohexylfenol), 2,2'-methyleenbis(6-nonyl-4-methylfenol), 2,2'-methyleenbis(4,6-di-tert-butylfenol), 2,2'-

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

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

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

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

1.10 Triazine-verbindingen, bijvoorbeeld 2,4-bis(octylmercapto)-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenoxy)-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenoxy)-1,2,3-triazine, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanuraat, 1,3,5-tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanuraat, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylethyl)-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hexahydro-

1,3,5-triazine, 1,3,5-tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)isocyanuraat.

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

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

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

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

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

1.16 Esters van 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylazijnzuur met een- of meerwaardige alcoholen, zoals b.v. met methanol, ethanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 1,2-propaandiol, neopentylglycol, thiodiethyleenglycol, diethyleenglycol, triethyleenglycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)isocyanuraat,

N,N'-bis(hydroxyethyl)oxaalzuurdiamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexaandiol, trimethylolpropan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo-[2.2.2]octaan.

1.17 Amiden van β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propionzuur, zoals b.v.

- 5 N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hexamethyleendiamine, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)trimethyleendiamine, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hydrazide, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl]propionyloxy)ethyl]oxamide (Naugard® XL-1, geleverd door Uniroyal).

1.18 Ascorbinezuur (vitamine C).

- 10 1.19 Amine-antioxidantia, zoals b.v. N,N'-diisopropyl-p-fenyleendiamine, N,N'-di-sec-butyl-p-fenyleendiamine, N,N'-bis(1,4-dimethylpentyl)-p-fenyleendiamine, N,N'-bis(1-ethyl-3-methylpentyl)-p-fenyleendiamine, N,N'-bis(1-methylheptyl)-p-fenyleendiamine, N,N'-dicyclohexyl-p-fenyleendiamine, N,N'-difenyl-p-fenyleendiamine, N,N'-di(naftyl-2)-p-fenyleendiamine, N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, N-
- 15 (1,3-dimethylbutyl)-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, N-(1-methylheptyl)-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, N-cyclohexyl-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, 4-(p-tolueensulfamoyl)-difenylamine, N,N'-dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-fenyleendiamine, difenylamine, N-allyldifenylamine, 4-isopropoxydifenylamine, N-fenyl-1-naftylamine, N-(4-tert-octylfenyl)-1-naftylamine, N-fenyl-2-naftylamine, geoctyleerd difenylamine, b.v. p,p'-di-
- 20 tert-octyldifenylamine, 4-n-butylaminofenol, 4-butyrylaminofenol, 4-nonanoylaminofenol, 4-dodecanoylaminofenol, 4-octadecanoylaminofenol, di(4-methoxyfenyl)amine, 2,6-di-tert-butyl-4-dimethylaminomethylfenol, 2,4'-diaminodifenylmethaan, 4,4'-diaminodifenylmethaan, N,N,N',N'-tetramethyl-4,4'-diaminodifenylmethaan, 1,2-di[(2-methylfenyl)amino]ethaan, 1,2-di(fenylamino)propan, (o-tolyl)biguanide, di[4-(1,3'-
- 25 dimethylbutyl)fenyl]amine, tert-geoctyleerd N-fenyl-1-naftylamine, mengsel van mono- en di-gealkyleerde tert-butyl/tert-octyldifenylaminen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde nonyldifenylaminen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde dodecyl-difenylaminen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde isopropyl/isohexyldifenylaminen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde tert-butyldifenylaminen, 2,3-dihydro-
- 30 3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazine, fenothiazine, mengsel van mono- en di-gealkyleerde tert-butyl/tert-octylfenothiazinen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde tert-octylfenothiazinen, N-allylfenothiazine, N,N,N',N'-tetrafenyl-1,4-diaminobut-2-een, N,N-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)hexamethyleendiamine, bis(2,2,6,6-tetramethyl-

piperidine-4-yl)sebacaat, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-ol.

2. UV-absorptiemiddelen en beschermingsmiddelen tegen licht

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

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

2.3 Esters van eventueel gesubstitueerde benzoëzuren, zoals bijvoorbeeld 4-tert-butylfenylsalicylaaat, fenylsalicylaaat, octylfenylsalicylaaat, dibenzoylresorcinol, bis(4-tert-butylbenzoyl)resorcinol, benzoylresorcinol, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-2,4-di-tert-butylfenylester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-hexadecylester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-octadecylester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-2-methyl-4,6-di-tert-butylfenylester.

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

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

10 2.6 Oxaalzuurdiamiden, zoals bijvoorbeeld 4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-diethoxyoxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-tert-butylloxanilide, 2,2'-didodecyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilide, 2-ethoxy-2'-ethyloxanilide, N,N'-bis(3-dimethylaminopropyl)oxamide, 2-ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethoxanilide en het mengsel daarvan met 2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butoxanilide, mengsels van o- en p-methoxy- alsmede van o- en p-ethoxy-di-gesubstitueerde oxaniliden.

20 2.7 2-(2-hydroxyfenyl)-1,3,5-triazinen, zoals bijvoorbeeld 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dihydroxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyfenyl)-6-(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-4,6-bis(4-methylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-dodecyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-tridecyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropoxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-[4-(dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxyfenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxypropoxy)fenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-hexyloxy)fenyl-4,6-difenyl-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-methoxyfenyl)-4,6-difenyl-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxypropoxy)fenyl]-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxyfenyl)-4-(4-methoxyfenyl)-6-fenyl-1,3,5-triazine, 2-{2-hydroxy-4-[3-(2-ethylhexyl-1-oxy)-2-hydroxypropyloxy]fenyl}-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine.

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

4. Nitronen, zoals bijvoorbeeld N-benzyl-alfa-fenylnitron, N-ethyl-alfa-methylnitron, N-octyl-alfa-heptylnitron, N-lauryl-alfa-undecylnitron, N-tetradecyl-alfa-tridecylnitron, N-hexadecyl-alfa-pentadecylnitron, N-octadecyl-alfa-heptadecylnitron, N-hexadecyl-alfa-heptadecylnitron, N-octadecyl-alfa-pentadecylnitron, N-heptadecyl-alfa-heptadecylnitron, N-octadecyl-alfa-hexadecylnitron, nitronen die zijn afgeleid van N,N-di(gehydrogeneerd talg)hydroxylamine.

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

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

7. Basische co-stabilisatoren, zoals bijvoorbeeld melamine, polyvinylpyrrolidon, dicyaandiamide, triallylcyanuraat, ureum-derivaten, hydrazine-derivaten, aminen, polyamiden, polyurethanen, alkalimetaal- en aardalkalimetaalzouten van hogere vetzuren, bijvoorbeeld Ca-stearaat, Zn-stearaat, Mg-behenaat, Mg-stearaat, Na-ricinoleaat en K-palmitaat, antimoonypyrocatecholaat of zinkpyrocatecholaat.

8. Kiemvormende middelen, zoals bijvoorbeeld anorganische stoffen, zoals b.v. talk, metaaloxiden zoals titaandioxide of magnesiumoxide, fosfaten, carbonaten of sulfaten van bij voorkeur aardalkalimetalen; organische verbindingen zoals mono- of polycarbonzuren, alsmede de zouten daarvan, zoals b.v. 4-tert-butylbenzoëzuur, adipinezuur, difenylazijnzuur, natriumsuccinaat of natriumbenzoaat; polymeren, zoals b.v. ionogene copolymeren ("ionomeren").

9. Vulstoffen en versterkingsmiddelen, zoals bijvoorbeeld calciumcarbonaat, silikaten, glasvezels, glazen kogels, asbest, talk, kaolien, mica, bariumsulfaat, metaaloxiden en -hydroxiden, roet, grafiet, houtmeel en meelsoorten of vezels van andere na-

tuurproducten, synthetische vezels.

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

11. Overige toevoegsels, zoals bijvoorbeeld weekmakers, glijmiddelen, emulgatoren, pigmenten, rheologie-toevoegsels, katalysatoren, verloop-hulpmiddelen, optische bleekmiddelen, vlamwerende middelen, antistatische middelen, klaarhulpmiddelen en opblaasmiddelen.

De costabilisatoren worden bijvoorbeeld toegevoegd in concentraties van ongeveer 0,01 gew.% tot ongeveer 10 gew.%, gebaseerd op het totale gewicht van het te stabiliseren polyalkeen.

De vulstoffen en versterkingsmiddelen (onderdeel 9 van de lijst), bijvoorbeeld talk, calciumcarbonaat, mica of kaolien, worden in concentraties van ongeveer 0,01 gew.% tot ongeveer 40 gew.%, gebaseerd op het totale gewicht van de te stabiliseren polyalkenen, aan de polyalkenen toegevoegd.

De vulstoffen en versterkingsmiddelen (onderdeel 9 van de lijst), bijvoorbeeld metaalhydroxiden, in het bijzonder aluminiumhydroxide of magnesiumhydroxide, worden in concentraties van ongeveer 0,01 gew.% tot ongeveer 60 gew.%, gebaseerd op het totale gewicht van de te stabiliseren polyalkenen, aan de polyalkenen toegevoegd.

Roet als vulstof wordt geschikt in concentraties van ongeveer 0,01 gew.% tot ongeveer 5 gew.%, gebaseerd op het totale gewicht van de te stabiliseren polyalkenen, aan de polyalkenen toegevoegd.

Glasvezels als versterkende middelen worden geschikt in concentraties van ongeveer 0,01 gew.% tot ongeveer 20 gew.%, gebaseerd op het totale gewicht van de te stabiliseren polyalkenen, aan de polyalkenen toegevoegd.

De voorkeur heeft een werkwijze die naast de componenten (a), (b) en (c) verdere

toevoegsels alsook in het bijzonder fenolische antioxidantia, licht-stabilisatoren of verwerkingsstabilisatoren omvat.

Extra toevoegsels die bijzondere voorkeur hebben zijn fenolische antioxidantia (onderdelen 1.1 tot en met 1.17 van de lijst) en peroxide vernietigende verbindingen
5 (onderdeel 6 van de lijst).

Het opnemen van de componenten (a), (b) en (c) en eventueel verdere toevoegsels in het polyalkeen wordt uitgevoerd volgens bekende werkwijzen, bijvoorbeeld vóór of na het vormgeven of tevens door het aanbrengen van het opgeloste of gedispergeerde stabilisatormengsel op de polyalkeen, met of zonder erop volgende verdamping
10 van het oplosmiddel. Het stabilisatormengsel van de componenten (a), (b) en (c) en eventueel verdere toevoegsels kan ook in de vorm van een stamsamenstelling, die deze componenten in een concentratie van bijvoorbeeld ongeveer 2,5 gew.% tot ongeveer 25 gew.% bevat, aan de te stabiliseren polyalkenen worden toegevoegd.

De componenten (a), (b) en (c) en eventueel verdere toevoegsels kan ook vóór of
15 tijdens de polymerisatie of vóór het verknopen worden toegevoegd.

De componenten (a), (b) en (c) en eventueel verdere toevoegsels kunnen in zuivere vorm of ingekapseld in wassen, oliën of polymeren in de te stabiliseren polyalkeen worden opgenomen.

De componenten (a), (b) en (c) en eventueel verdere toevoegsels kunnen ook op
20 de te stabiliseren polyalkeen worden gesproeid. Ze kunnen andere toevoegsels (bijvoorbeeld de hierboven weergegeven gebruikelijke toevoegsels) of de smelten daarvan verdunnen zodat ze ook samen met deze toevoegsels op de te stabiliseren polyalkeen gesproeid kunnen worden. Het toevoegen door sproeien tijdens de deactivering van de polymerisatiekatalysator is bijzonder voordelig, waarbij het mogelijk is het sproeien uit
25 te voeren met behulp van bijvoorbeeld de stoom die wordt gebruikt voor de deactivering.

In het geval van sferisch gepolymeriseerde polyalkenen kan het bijvoorbeeld voordelig zijn de componenten (a), (b) en (c), eventueel samen met andere toevoegsels, door sproeien aan te brengen.

30 Tijdens het rotomoldingproces bereikt de temperatuur geschikt het traject van ongeveer 200°C tot 400°C, bij voorkeur ongeveer 280°C tot 400°C, bijvoorbeeld ongeveer 310°C tot 400°C.

Een voorkeursuitvoeringsvorm van deze uitvinding heeft betrekking op de toe-

passing van de stabilisatorcombinatie die de componenten (a), (b) en (c) omvat bij polyalkenen die worden verwerkt volgens het rotomoldingproces.

De uitvinding wordt meer gedetailleerd geïllustreerd in de volgende voorbeelden. Deze zijn niet bedoeld om de onderhavige uitvinding op enige wijze te beperken. De uitvinding omvat alle veranderingen en modificaties van de specifieke voorbeelden die 5 geen afwijking vormen van de geest en de omvang van de uitvinding. Delen en percentages zijn gewichtsdelen en gewichtsprocenten.

Voorbeeld I: Vervaardiging van holle voorwerpen van polyalkeen volgens het rotomol-
dingproces.

100 delen polyetheen met gemiddelde dichtheid, gecopolymeriseerd met hexeen (Novapol® TR-0735, nominale smeltindex 6,8 g/10 min., dichtheid 0,935 g/cm³) wordt droog gemengd met 0,050 delen calciumstearaat en een combinatie van extra stabilisatoren (zie hieronder). De mengsels worden in de smelt bij 232°C in een Superior/MPM extrudeerinrichting met behulp van een schroef met een L/D van 24:1 met een Maddock-mengkop bij 100 opm tot pellets gecompoundeerd. De gecompoundeerde pellets worden vóór het rotomoldingproces tot een uniforme deeltjesgrootte (150-500 µm) gemalen. Door deze maalstep wordt het oppervlak van de deeltjes vergroot hetgeen leidt tot een snellere warmte-absorptie, waardoor het totale energieverbruik dus afneemt. Het rotomoldingproces wordt uitgevoerd in een FSP M20 "Clamshell"-inrichting op laboratoriumschaal. De gemalen hars wordt in een vorm van gegoten aluminium gebracht, die biaxiaal wordt geroteerd in een met gas gestookte oven. Hete lucht wordt door branders in de kamer gecirculeerd terwijl de temperatuur binnen 4 minuten wordt verhoogd tot 288°C. Deze temperatuur wordt gedurende een specifieke tijd aangehouden (zie de onderstaande tabellen). Vervolgens wordt de oven geopend en terwijl deze nog steeds ronddraait wordt de vorm gedurende 7 minuten met gedwongen luchtcirculatie afgekoeld, gevolgd door waterinjectie gedurende 7 minuten en een extra koelstep met lucht gedurende 2 minuten. Tijdens de gehele verhittings- en koelcycli wordt de snelheid van de hoofdas op 6 opm gehouden, met een rotatieverhouding van 4,5:1. Na de koelcycli wordt de vorm geopend en wordt het holle voorwerp verwijderd.

Formulering A (vergelijkend voorbeeld) wordt bovendien gemengd met een combinatie van 0,10 delen van de fosfiet-verwerkingsstabilisator Irgafos® 168, 0,05

delen van de primaire antioxidans Irganox[®] 1076 en 0,200 delen van de licht- en warmte-stabilisator Tinuvin[®] 783.

Formulering B wordt bovendien gemengd met een combinatie van 0,100 delen van de fosfiet-verwerkingsstabilisator Irgafos[®] 168, 0,050 delen van de hydroxylamine-verwerkingsstabilisator Irgastab[®] 042 en 0,200 delen van de licht- en warmte-stabilisator Tinuvin[®] 783.

Formulering C wordt bovendien gemengd met een combinatie van 0,100 delen van de fosfiet-verwerkingsstabilisator Irgafos[®] P-EPQ, 0,050 delen van de hydroxylamine-verwerkingsstabilisator Irgastab[®] 042 en 0,200 delen van de licht- en warmte-stabilisator Tinuvin[®] 783.

Formulering D wordt bovendien gemengd met een combinatie van 0,100 delen van de fosfiet-verwerkingsstabilisator Iultranox[®] 626, 0,050 delen van de hydroxylamine-verwerkingsstabilisator Irgastab[®] 042 en 0,200 delen van de licht- en warmte-stabilisator Tinuvin[®] 783.

Irgafos[®] 168 is tris(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet. Ultranox[®] 626 is bis(2,4-di-tert-butylfenyl)pentaerythritoldifosfiet. Irgafos[®] P-EPQ is tetrakis(2,4-di-tert-butylfenyl)-4,4'-bifenyleendifosfoniet. Irgastab[®] 042 is het N,N-di(alkyl)hydroxylamine dat is geproduceerd door de directe oxidatie van N,N-di(gehydrogeneerd talg)amine. Tinuvin[®] 783 is een combinatie van sterisch gehinderde aminen met de formules (H4) en (H5). Irganox[®] 1076 is octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propionaat. Tinuvin[®], Irgafos[®], Irgastab[®] en Irganox[®] zijn geregistreerde handelsmerken van Ciba Specialty Chemicals Corporation. Ultranox[®] is een geregistreerd handelsmerk van GE Chemicals.

Formuleringen A-D worden roterend volgens de algemene werkwijze met bewaartijden van 6 tot 14 minuten tot holle voorwerpen gevormd.

De geelheidsindex van het buitenopeprvlak wordt volgens ASTM D 1925 met behulp van een DCI SF600 spectrofotometer bepaald. Een toename van de geelverkleuring komt overeen met een positieve toename van de geelheidsindex. De formuleringen B-D zijn superieur ten opzichte van de vergelijkende standaardformulering A met betrekking tot kleurstabiliteit bij deze verwerkingsomstandigheden. De resultaten worden samengevat in tabel A.

Tabel A:

Bewaartijd bij 288°C (min.)	Geelheidsindex van de formulering			
	A	B	C	D
6	-2,13	-3,80	-3,49	-3,00
8	-1,72	-4,08	-3,86	-3,30
10	-0,10	-1,86	-2,63	-2,70
12	9,58	0,96	-0,15	-0,46
14	8,00	3,14	5,28	1,40

De slagvastheidstest bij lage temperatuur wordt uitgevoerd met een van een valgewicht (11,34 kg/50,8 cm) voorziene slagvastheidinrichting Dynatup® 8250. Testmonsters worden gedurende minimaal 12 uur bij -40°C in een vrieskast met luchtcirculatie geconditioneerd vóór de test.

De resultaten van de slagvastheid, vermeld in % brosheid, worden weergegeven in tabel B. Formulering B blijkt superieur te zijn ten opzichte van de vergelijkende standaardformulering A met betrekking tot met betrekking tot het falen op basis van het testen op slagvastheid bij lage temperatuur bij deze verwerkingsomstandigheden.

10

Tabel B:

Bewaartijd bij 288°C (min.)	Slagvastheid (% brosheid)	
	Formulering A	Formulering B
6	0	0
8	20	0
10	20	0
12	100	100

De stabilisatormengsels volgens de onderhavige uitvinding (formuleringen B-D) zijn superieur in vergelijking met een stabilisatormengsel volgens de stand der techniek (formulering A) met betrekking tot het voorkomen van de kleurvorming en het verschaffen van stabiliteit van holle voorwerpen van polyalkeen die zijn geproduceerd volgens het rotomoldingproces.

Voorbeeld II: Vervaardiging van holle voorwerpen van polyalkeen volgens het roto-moldingproces.

Holle voorwerpen worden als in voorbeeld I vervaardigd, waarbij Tinuvin® 783
5 van formulering B wordt vervangen door elk van de volgende sterisch gehinderde amine-stabilisatoren:

Formulering E: Irgafos® 168, Irgastab® 042 en Tinuvin® 622 (verbinding met de formule (H4)).

Formulering F: Irgafos® 168, Irgastab® 042 en Cimassorb® 944 (verbinding met de
10 formule (H5)).

Formulering G: Irgafos® 168, Irgastab® 042 en Cimassorb® 119 (verbinding met de formule (H9)).

Formulering H: Irgafos® 168, Irgastab® 042 en Tinuvin® 111 (een mengsel van verbindingen met de formules (H4) en (H9)).

Formulering I: Irgafos® 168, Irgastab® 042 en Chimassorb® 2020 (verbinding met de
15 formule (H10)).

Formulering J: Irgafos® 168, Irgastab® 042 en Cyasorb® UV-3346 (verbinding met de formule (H12)).

Formulering K: Irgafos® 168, Irgastab® 042 en Cyasorb® UV-3529 (verbinding met de
20 formule (H13)).

Formulering L: Irgafos® 168, Irgastab® 042 en Uvasorb® HA88 (verbinding met de formule (H17)).

Formulering M: Irgafos® 168, Irgastab® 042 en Tinuvin® 123 (verbinding met de formule (H1)).

Formulering N: Irgafos® 168, Irgastab® 042 en sterisch gehinderde amineverbinding met de formule (H11).
25

Formulering O: Irgafos® 168, Irgastab® 042 en Hostavin® N30 (verbinding met de formule (H14)).

Formulering P: Irgafos® 168, Irgastab® 042 en Uvinul® 5050H (verbinding met de
30 formule (H15)).

Formulering Q: Irgafos® 168, Irgastab® 042 en Uvasil® 299 (verbinding met de formule (H16)).

Formulering R: Irgafos[®] 168, Irgastab[®] 042 en Uvasorb[®] HA88 (verbinding met de formule (H17)).

Irgafos[®] 168 is tris(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet. Irgastab[®] 042 is een N,N-di-(alkyl)hydroxylamine dat is geproduceerd door de directe oxidatie van N,N-di(gehydrogeneerd talg)amine. Irgafos[®], Irgastab[®], Tinuvin[®] en Cimassorb[®] zijn beschermde handelsmerken van Ciba Specialty Chemicals Corporation. Cyasorb[®] is een beschermd handelsmerk van Cytec Corporation. Hostavin[®] is een beschermd handelsmerk van Clariant, Uvinul[®] is een beschermd handelsmerk van BASF. Uvasil[®] is een beschermd handelsmerk van Enichem. Uvasorb[®] is een beschermd handelsmerk van 3V Sigma.

De stabilisatormengsels volgens de onderhavige uitvinding (formuleringen E-R) zijn superieur in vergelijking met het stabilisatormengsel volgens de stand der techniek (formulering A) met betrekking tot het voorkomen van de kleurvorming en het verschaffen van stabiliteit van holle voorwerpen van polyalkeen die zijn geproduceerd volgens het rotomoldingproces.

Voorbeeld III: Vervaardiging van holle voorwerpen van polyalkeen volgens het rotomoldingproces.

Holle voorwerpen worden als in voorbeeld I vervaardigd, waarbij Irgastab[®] 042 wordt vervangen door N,N-dibenzylhydroxylamine in de formuleringen B-D. De stabilisatormengsels volgens de onderhavige uitvinding, die een organisch fosfiet of fosfonië, N,N-dibenzylhydroxylamine en Tinuvin[®] 783 omvatten, zijn superieur in vergelijking met het stabilisatormengsel volgens de stand der techniek (formulering A) met betrekking tot het voorkomen van de kleurvorming en het verschaffen van stabiliteit van holle voorwerpen van polyalkeen die zijn geproduceerd volgens het rotomoldingproces.

Voorbeeld IV: Vervaardiging van holle voorwerpen van polyalkeen volgens het rotomoldingproces.

Holle voorwerpen worden als in voorbeeld I vervaardigd, waarbij Irgafos[®] 168 in formulering B wordt vervangen door de fosfiet-verwerkingsstabilisator Irgafos[®] 38.

Irgafos[®] 38, verkrijgbaar bij Ciba Specialty Chemicals Corporation, is bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)ethylfosfiet.

De formulering volgens de onderhavige uitvinding, die Irgafos[®] 38 omvat, is superieur in vergelijking met het stabilisatormengsel volgens de stand der techniek (formulering A) met betrekking tot het voorkomen van de kleurvorming en het verschaffen van stabiliteit van holle voorwerpen van polyalkeen die zijn geproduceerd volgens het rotomoldingproces.

Voorbeeld V: Vervaardiging van holle voorwerpen van polyalkeen volgens het rotomoldingproces.

Holle voorwerpen worden als in voorbeeld I vervaardigd, waarbij Irgastab[®] 042 in de formuleringen B-D wordt vervangen door het amineoxide Genox[®] EP. De stabilisatormengsels volgens de onderhavige uitvinding, die een organisch fosfiet of fosfonië, Genox[®] EP en Tinuvin[®] 783 omvatten, zijn superieur in vergelijking met het stabilisatormengsel volgens de stand der techniek (formulering A) met betrekking tot het voorkomen van de kleurvorming en het verschaffen van stabiliteit van holle voorwerpen van polyalkeen die zijn geproduceerd volgens het rotomoldingproces.

Genox[®] EP is een di(C₁₆-C₁₈)alkylmethylamineoxide, CAS# 204933-93-7, verkrijgbaar bij GE Specialty Chemicals.

Voorbeeld VI: Vervaardiging van holle voorwerpen van polyalkeen volgens het rotomoldingproces.

Holle voorwerpen worden als in voorbeeld I vervaardigd, waarbij Irgafos[®] 168 en Irgastab[®] 042 in formulering B worden vervangen door respectievelijk de fosfiet-verwerkingsstabilisatoren Irgafos[®] 38 en het amineoxide Genox[®] EP.

Irgafos[®] 38, verkrijgbaar bij Ciba Specialty Chemicals Corporation, is bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)ethylfosfiet. Genox[®] EP is een di(C₁₆-C₁₈)alkylmethylamineoxide, CAS# 204933-93-7, verkrijgbaar bij GE Specialty Chemicals.

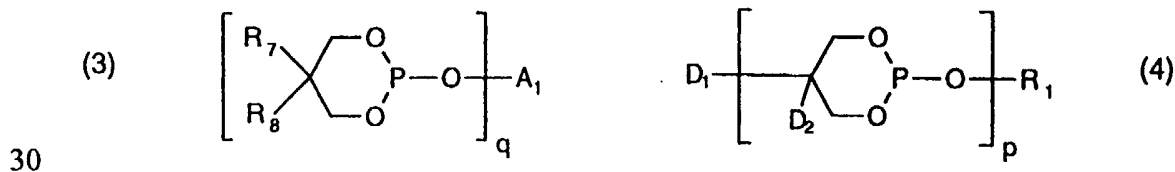
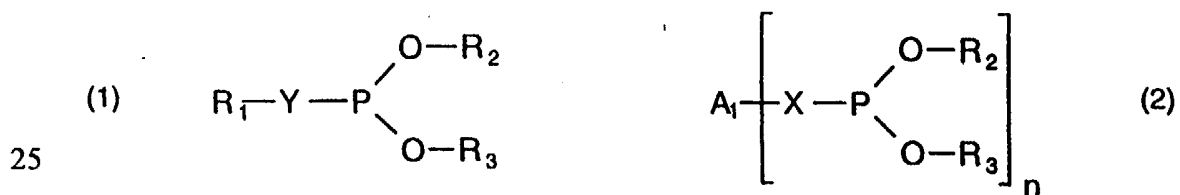
De formulering volgens de onderhavige uitvinding, die Irgafos[®] 38, Genox[®] EP en Tinuvin[®] 783 omvat, is superieur in vergelijking met het stabilisatormengsel volgens

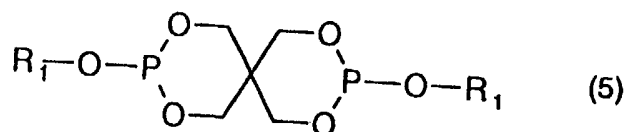
de stand der techniek (formulering A) met betrekking tot het voorkomen van de kleur-
vorming en het verschaffen van stabiliteit van holle voorwerpen van polyalkeen die zijn
geproduceerd volgens het rotomoldingproces.

Conclusies

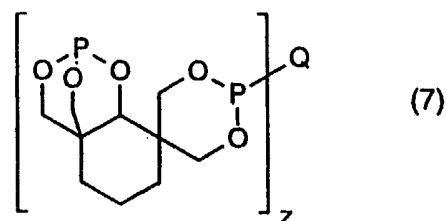
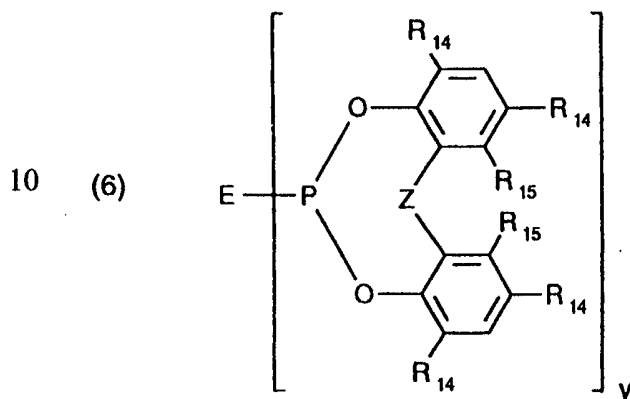
1. Werkwijze voor de productie van holle voorwerpen van polyalkeen, die het in de polyalkeen opnemen van een stabilisatorcombinatie, welke omvat
- 5 (a) ten minste een verbinding uit de groep van de organische fosfieten en fosfonieten,
- (b) een of meer verbindingen die worden gekozen uit de groep die bestaat uit
- i.) hydroxylamine-derivaten en
- ii.) amineoxide-derivaten en
- (c) ten minste een verbinding uit de groep van de sterisch gehinderde amine-stabilisatoren,
- 10 het afvullen van dit mengsel in een vorm, het zodanig verhitten van deze vorm in een oven op een temperatuur hoger dan 280°C dat de gestabiliseerde polyalkeen smelt, het roteren van de vorm rond ten minste 2 assen, waarbij het kunststofmateriaal over de wanden wordt verspreid, het onder roteren afkoelen van de vorm, het openen van de
- 15 vorm en het uitnemen van het verkregen holle voorwerp omvat.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de organische fosfieten en fosfonieten van component (a) worden gekozen uit de groep die bestaat uit de formules (1), (2), (3), (4), (5), (6) en (7)
- 20





5



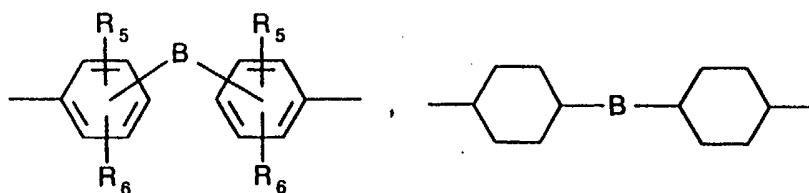
15

waarbij de indices gehele getallen zijn en

n 2, 3 of 4 is; p 1 of 2 is; q 2 of 3 is; r 4 tot 12 is; y 1, 2 of 3 is; en z 1 tot 6 is;

A₁, als n 2 is, C₂-C₁₈ alkyleen; C₂-C₁₂ alkyleen dat is onderbroken door zuurstof, zwavel of -NR₄; een rest met de formule

20

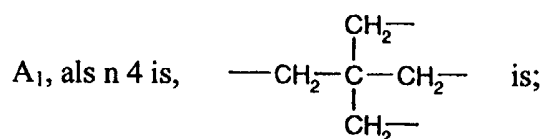


25

of fenyleen is;

A₁, als n 3 is, een rest met de formule -C_rH_{2r-1}- is;

30



A_2 is zoals gedefinieerd voor A_1 als $n \geq 2$ is;

B een directe binding, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CHR}_4-$, $-\text{CR}_1\text{R}_4-$, zwavel, C_5 - C_7 cycloalkylideen of cyclohexylideen dat is gesubstitueerd met 1 tot 4 C_1 - C_4 alkylresten op de plaatsen 3, 4 en/of 5 is;

D_1 , als p 1 is, C_1 - C_4 alkyl is en als p 2 is, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ is;

5 D_2 , als p 1 is, C_1 - C_4 alkyl is;

E, als y 1 is, C_1 - C_{18} alkyl, $-\text{OR}_1$ of halogeen is;

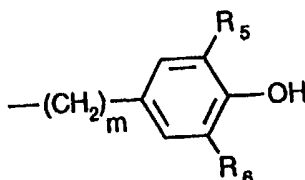
E, als y 2 is, $-\text{O}-\text{A}_2-\text{O}-$ is,

E, als y 3 is, een rest is met de formule $\text{R}_4\text{C}(\text{CH}_2\text{O}-)_3$ of $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_3$;

10 Q de rest is van een ten minste z-waardige alcohol of fenol, waarbij deze rest via het zuurstofatoom aan het fosforatoom is gebonden;

R_1 , R_2 en R_3 onafhankelijk van elkaar C_1 - C_{18} alkyl, dat ongesubstitueerd is of gesubstitueerd is met halogeen, $-\text{COOR}_4$, $-\text{CN}$ of $-\text{CONR}_4\text{R}_4$; C_2 - C_{18} alkyl dat is onderbroken door zuurstof, zwavel of $-\text{NR}_4-$; C_7 - C_9 fenylalkyl; C_5 - C_{12} cycloalkyl, fenyl of naftyl; naftyl of fenyl dat is gesubstitueerd met halogeen, 1 tot 3 alkylresten of alkoxyresten met een totaal van 1 tot 18 koolstofatomen of met C_7 - C_9 fenylalkyl; of een rest met de formule

20



is, waarbij m een geheel getal is in het traject van 3 tot 6;

R_4 waterstof, C_1 - C_{18} alkyl, C_5 - C_{12} cycloalkyl of C_7 - C_9 fenylalkyl is,

25 R_5 en R_6 onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1 - C_8 alkyl of C_5 - C_6 cycloalkyl zijn,

R_7 en R_8 , als q 2 is, onafhankelijk van elkaar C_1 - C_4 alkyl zijn of samen een 2,3-dehydropentamethyleenrest zijn; en

R_7 en R_8 , als q 3 is, methyl zijn;

R_{14} waterstof, C_1 - C_9 alkyl of cyclohexyl is,

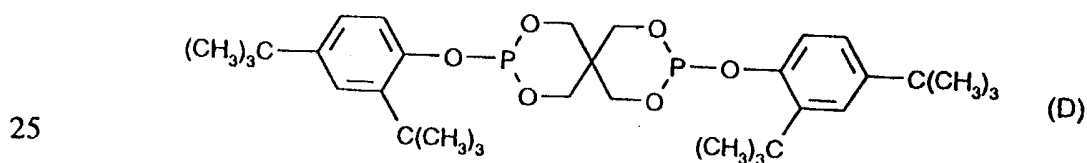
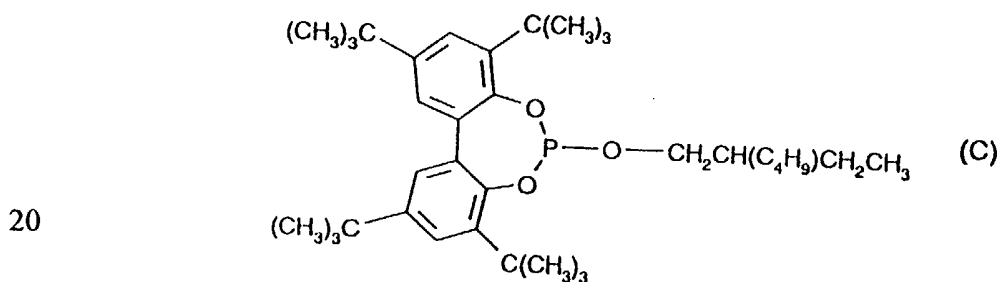
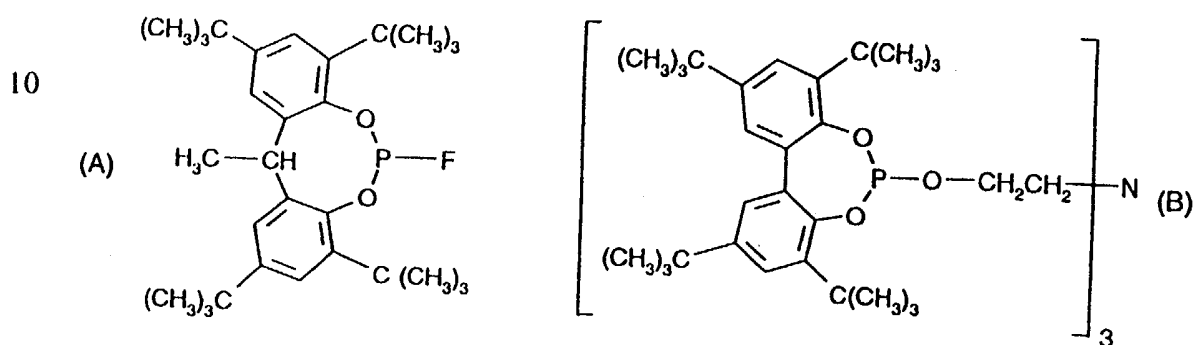
30 R_{15} waterstof of methyl is en, als twee of meer resten R_{14} en R_{15} aanwezig zijn, deze resten hetzelfde of verschillend zijn,

X en Y ieder een directe binding of zuurstof zijn,

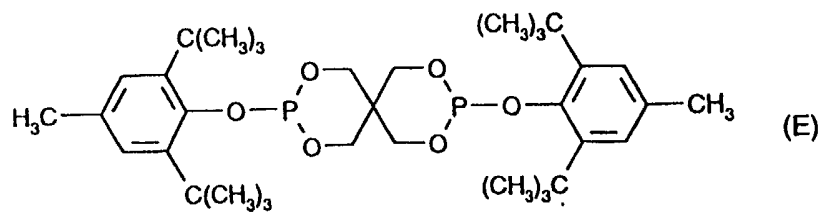
Z een directe binding, methyleen, $-\text{C}(\text{R}_{16})_2-$ of zwavel is en

R_{16} C₁-C₈ alkyl is.

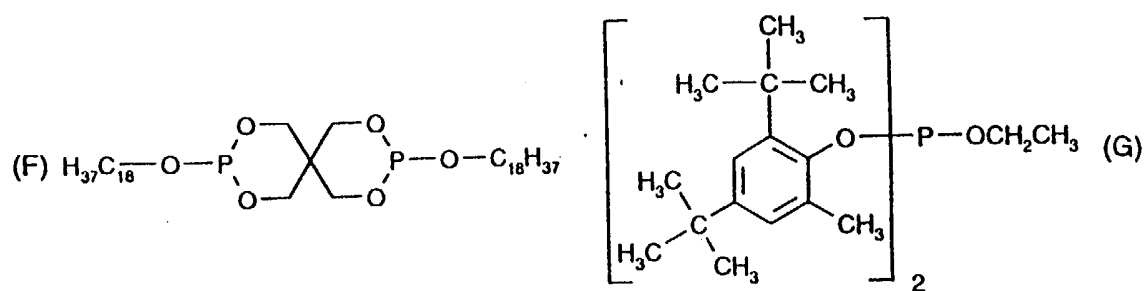
3. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de organische fosfieten en fosfonieten van component (a) worden gekozen uit de groep die bestaat uit tris(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet, tris(nonylphenyl)fosfiet en de formules (A), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H), (J), (K) en (L)



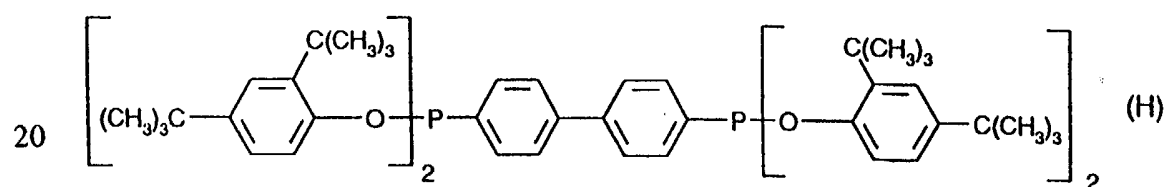
5



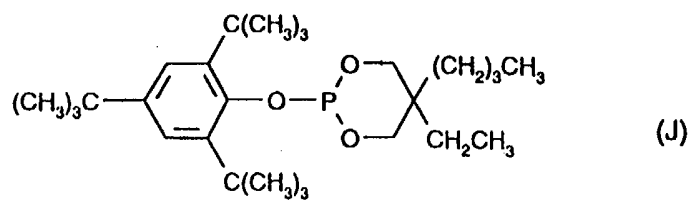
10

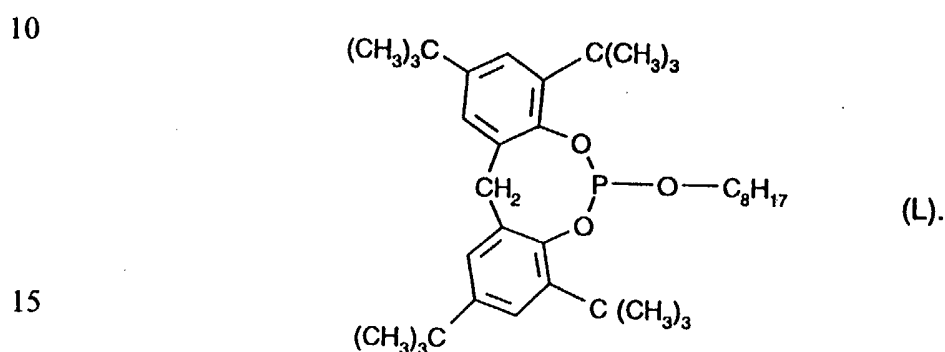
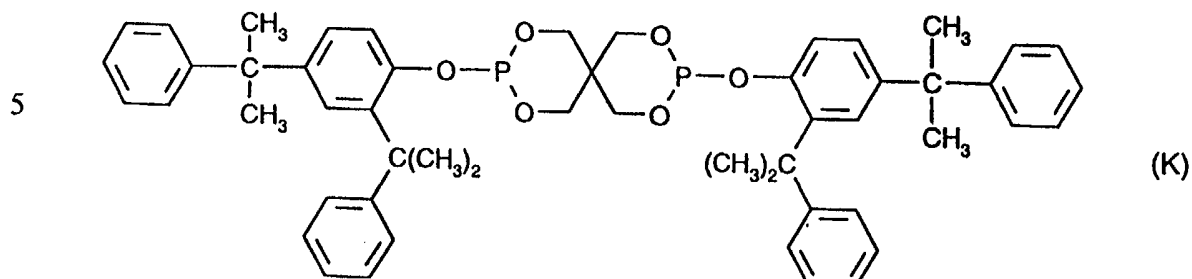


15

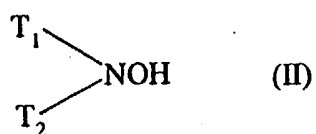


25





4. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de hydroxylamine-derivaten van component (i) de formule (II) hebben



25

waarbij

T₁ recht of vertakt alkyl met 1 tot 36 koolstofatomen, cycloalkyl met 5 tot 12 koolstofatomen, aralkyl met 7 tot 9 koolstofatomen is, of waarbij de aralkyl gesubstitueerd is met een of twee alkylgroepen met 1 tot 12 koolstofatomen of met een of twee halogeenatomen;

30

T₂ waterstof is of onafhankelijk dezelfde betekenis heeft als T₁.

5. Werkwijze volgens conclusie 4, waarbij T₁ en T₂ onafhankelijk van elkaar

benzyl, ethyl, octyl, lauryl, dodecyl, tetradecyl, hexadecyl, heptadecyl of octadecyl zijn.

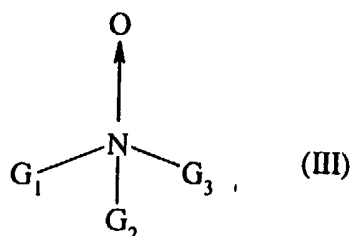
6. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de hydroxylamine-derivaten van component (i) worden gekozen uit de groep die bestaat uit N,N-dibenzylhydroxylamine, N,N-diethylhydroxylamine, N,N-dioctylhydroxylamine, N,N-dilaurylhydroxylamine, N,N-didodecylhydroxylamine, N,N-ditetradecylhydroxylamine, N,N-dihexadecylhydroxylamine, N,N-di-octadecylhydroxylamine, N-hexadecyl-N-tetradecylhydroxylamine, N-hexadecyl-N-heptadecylhydroxylamine, N-hexadecyl-N-octadecylhydroxylamine, N-heptadecyl-N-octadecylhydroxylamine en N,N-di(gehydrogeneerd talg)-hydroxylamine.

7. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij component (i) een N,N-di(alkyl)-hydroxylamine is dat is geproduceerd door de directe oxidatie van N,N-di(gehydrogeneerd talg)amine.

15

8. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de amineoxide-derivaten van component (ii) de formule (III) hebben

20



25 waarbij

G₁ en G₂ onafhankelijk van elkaar recht of vertakt alkyl met 6 tot 36 koolstofatomen, aryl met 6 tot 12 koolstofatomen, aralkyl met 7 tot 36 koolstofatomen, alkaryl met 7 tot 36 koolstofatomen, cycloalkyl met 5 tot 36 koolstofatomen, alkycycloalkyl met 6 tot 36 koolstofatomen of cycloalkylalkyl met 6 tot 36 koolstofatomen zijn;

30 G₃ recht of vertakt alkyl met 1 tot 36 koolstofatomen, aryl met 6 tot 12 koolstofatomen, aralkyl met 7 tot 36 koolstofatomen, alkaryl met 7 tot 36 koolstofatomen, cycloalkyl met 5 tot 36 koolstofatomen, alkycycloalkyl met 6 tot 36 koolstofatomen of cycloalkyl-

- alkyl met 6 tot 36 koolstofatomen is; met dien verstande, dat ten minste een van de groepen G_1 , G_2 en G_3 een β -koolstof-waterstof-binding bevat; en
- waarbij de alkyl-, aralkyl-, alkaryl-, cycloalkyl-, alkycycloalkyl- en cycloalkylalkylgroepen onderbroken kunnen zijn door een tot zestien -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -COO-, -OCO-,
- 5 -CO-, -NG₄-, -CONG₄- en -NG₄CO-groepen, of waarbij de alkyl-, aralkyl-, alkaryl-, cycloalkyl-, alkycycloalkyl- en cycloalkylalkylgroepen gesubstitueerd kunnen zijn met een tot zestien groepen die worden gekozen uit -OG₄-, -SG₄-, -COOG₄-, -OCOG₄-, -COG₄-, -N(G₄)₂-, -CON(G₄)₂-, -NG₄COG₄ en 5 en 6 leden tellende ringen die de -C(CH₃)(CH₂R_x)NL(CH₂R_x)(CH₃)C- groep bevatten of waarbij de alkyl-, aralkyl-, al-
- 10 karyl-, cycloalkyl-, alkycycloalkyl- en cycloalkylalkylgroepen zowel zijn onderbroken door als gesubstitueerd met de hierboven genoemde groepen; en
- waarbij
- G_4 onafhankelijk waterstof of alkyl met 1 tot 8 koolstofatomen is;
- R_x waterstof of methyl, bij voorkeur waterstof is;
- 15 L een rechte of vertakte C₁₋₃₀ alkylrest, een -C(O)R-rest, waarbij R een rechte of vertakte C₁₋₃₀ alkylgroep is, of een -OR-rest, waarbij R een rechte of vertakte C₁₋₃₀ alkylgroep is, is; en
- waarbij de arylgroepen gesubstitueerd kunnen zijn met een tot drie halogeenatomen, alkyl met 1 tot 8 koolstofatomen, alkoxy met 1 tot 8 koolstofatomen of combinaties
- 20 daarvan.

9. Werkwijze volgens conclusie 8, waarbij G_1 en G_2 onafhankelijk van elkaar rechte of vertakte alkylgroepen met 6 tot 22 koolstofatomen zijn en G_3 een rechte of vertakte alkylgroep met 1 tot 22 koolstofatomen is.

25

10. Werkwijze volgens conclusie 8, waarbij G_3 methyl is.

11. Werkwijze volgens conclusie 8, waarbij G_1 en G_2 onafhankelijk van elkaar rechte of vertakte alkylgroepen met 12 tot 22 koolstofatomen zijn en waarbij G_3 methyl

30 is.

12. Werkwijze volgens conclusie 8, waarbij G_1 , G_2 en G_3 ieder onafhankelijk van elkaar rechte of vertakte alkylgroepen met 12 tot 22 koolstofatomen zijn.

13. Werkwijze volgens conclusie 8, waarbij de amineoxide-derivaten van component (ii) worde gekozen uit de groep die bestaat uit didecylmethylamineoxide, tri-decylamineoxide, tridodecylamineoxide en trihexadecylamineoxide.

5

14. Werkwijze volgens conclusie 8, waarbij ten minste een van de resten G_1 , G_2 en G_3 ten minste een rest omvat uit de groep die bestaat uit -O-, -S-, -SO-, -COO-, -CO- en -CONG₄-.

10

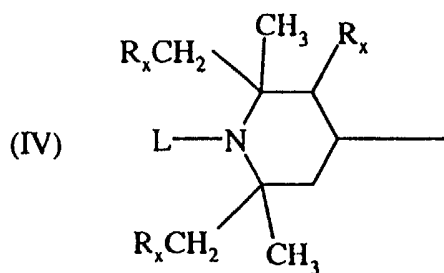
15. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de amineoxide-derivaten poly(amine-oxiden) zijn.

15

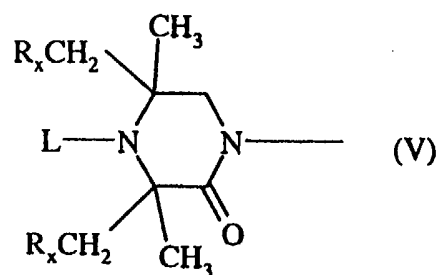
16. Werkwijze volgens conclusie 15, waarbij de poly(amineoxiden) ten minste een rest omvatten van de groep die bestaat uit -O-, -S-, -SO-, -COO-, -CO- en -CONG₄-.

17. Werkwijze volgens conclusie 8, waarbij een of meer resten G_1 , G_2 en G_3 ge-substitueerd is met een tot zestien groepen met de formules (IV) en (V),

20



25



waarbij

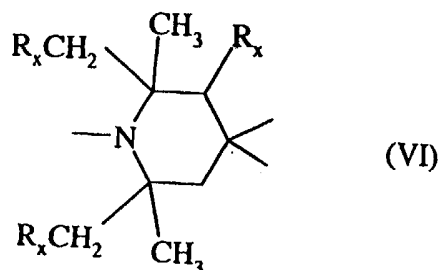
R_x waterstof of methyl is;

L een rechte of vertakte C_{1-30} alkylrest, een -C(O)R-rest, waarbij R een rechte of ver-
30 takte C_{1-30} alkylgroep is, of een -OR-rest, waarbij R een rechte of vertakte C_{1-30} alkyl-
groep is, is.

18. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de sterisch gehinderde amine-stabili-

satoren van component (c) ten minste een groep bevatten met de formule (VI)

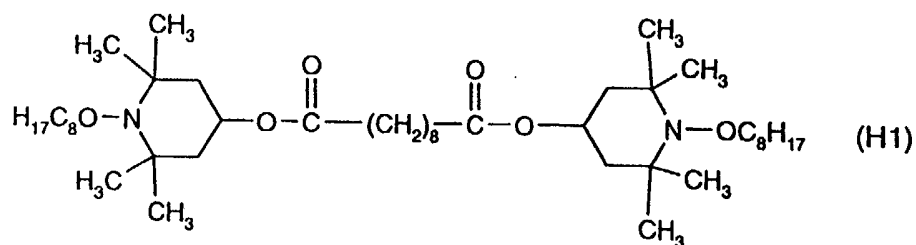
5



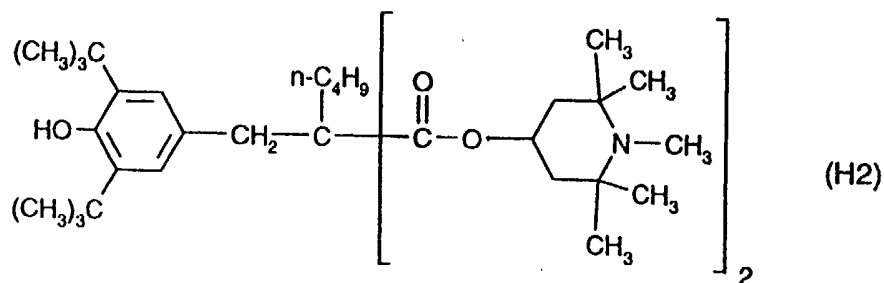
10 waarbij R_x waterstof of methyl is.

19. Werkwijze volgens conclusie 18, waarbij de sterisch gehinderde amine-stabilisatoren worden gekozen uit de groep die bestaat uit de formules (H1), (H2), (H3), (H4), (H5), (H6), (H7), (H8), (H9), (H10), (H11), (H12), (H13), (H14), (H15), (H16) en (H17)

20

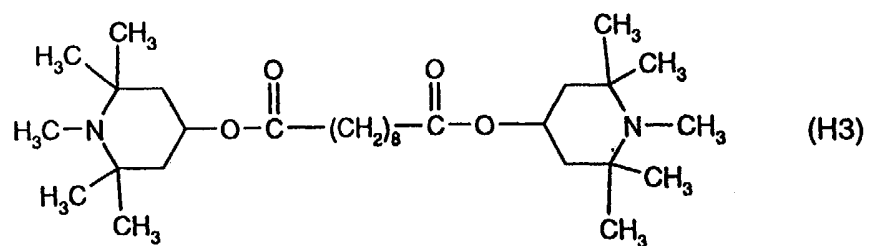


25

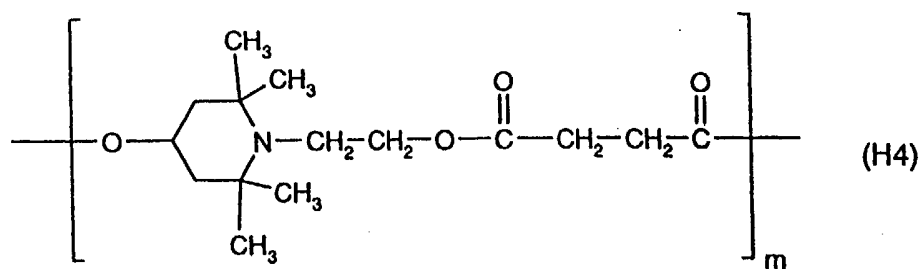


30

5

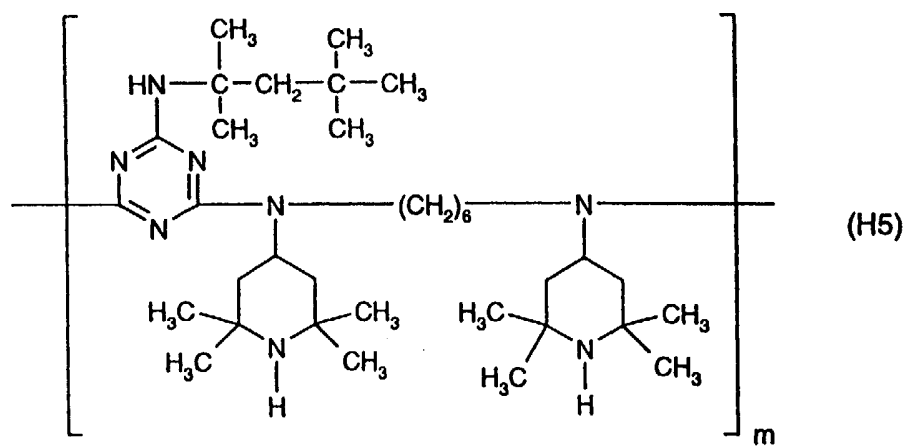


10



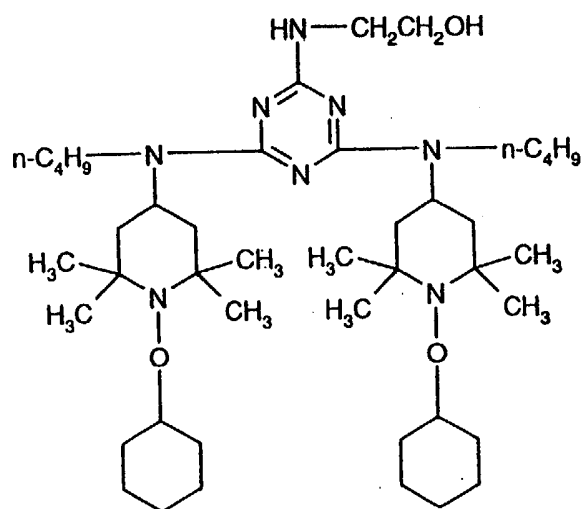
15

20



25

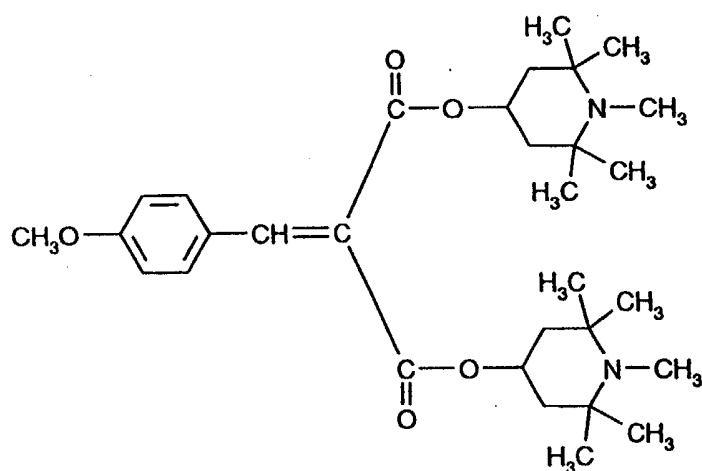
5



(H6)

10

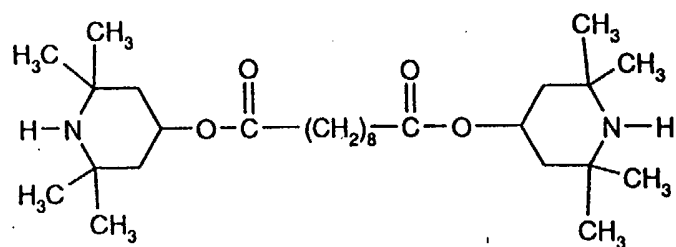
15



(H7)

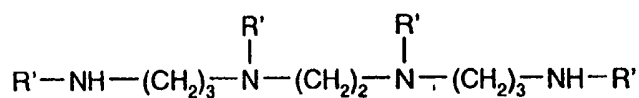
20

25



(H8)

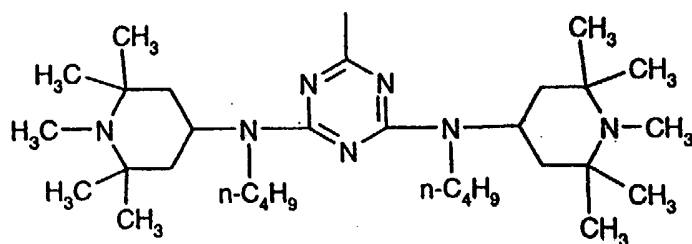
30



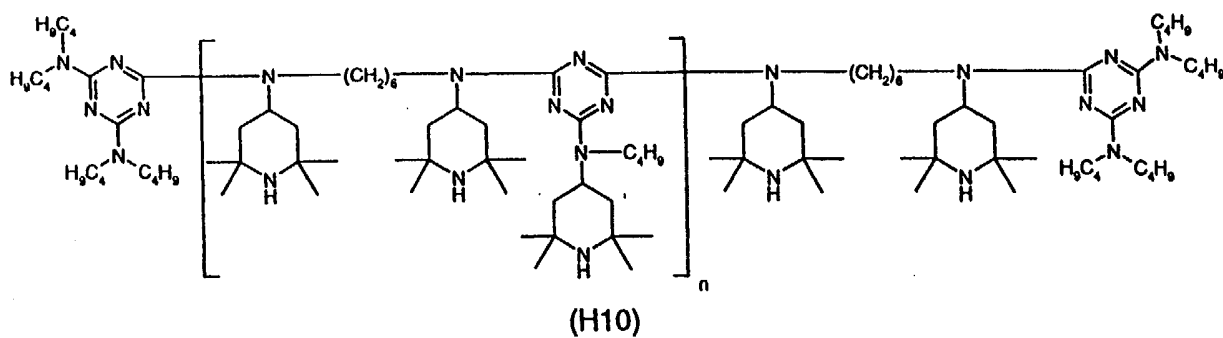
(H9)

waarbij R' is

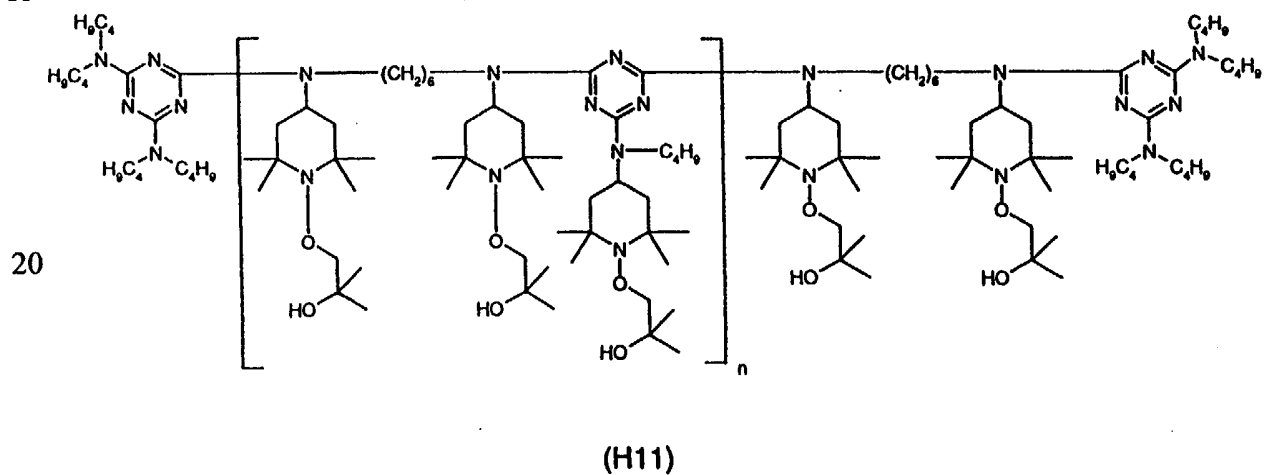
5



10

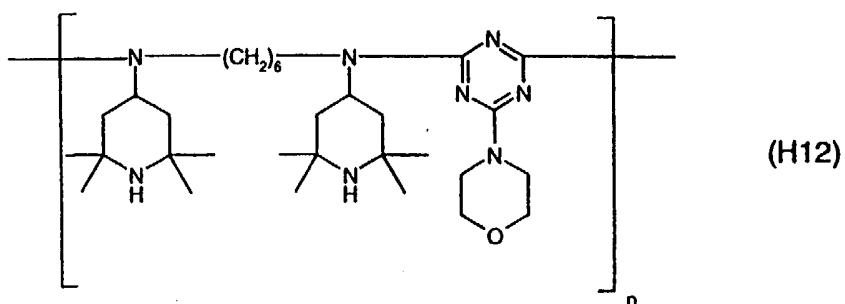


15

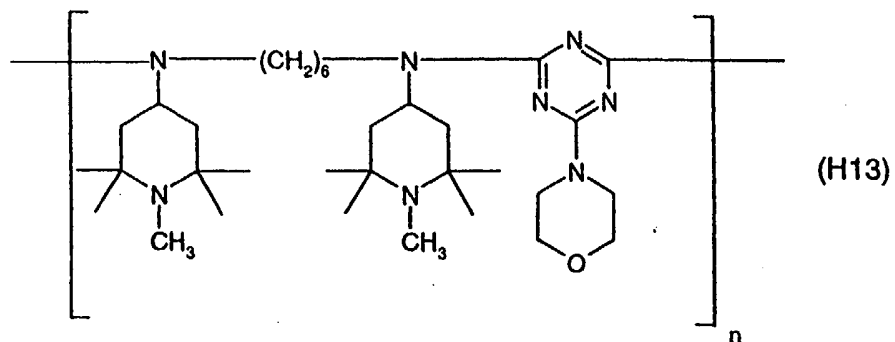


25

30

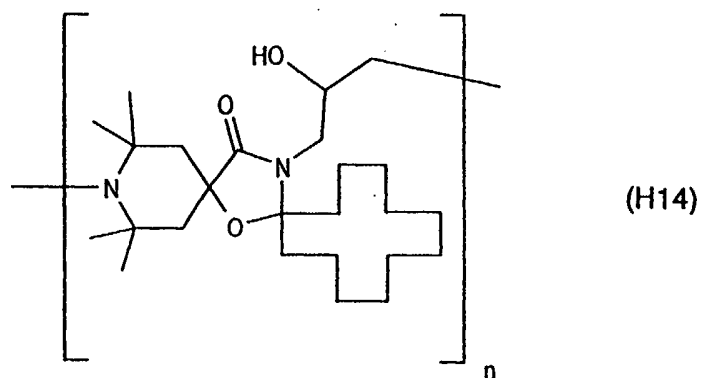


5



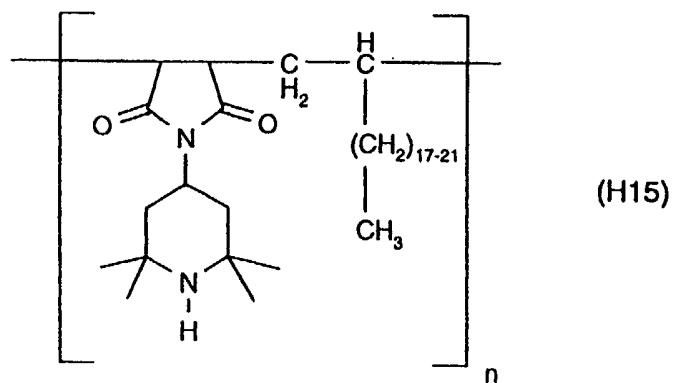
10

15



20

25



5

10

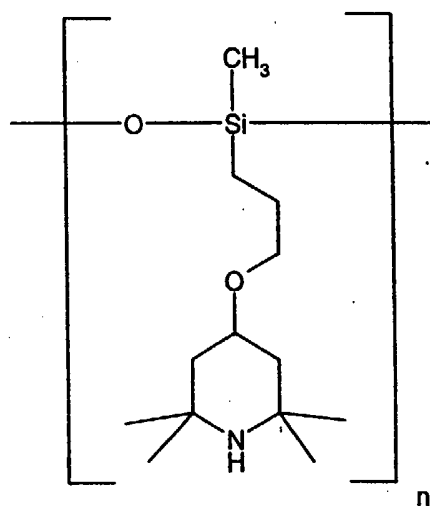
15

20

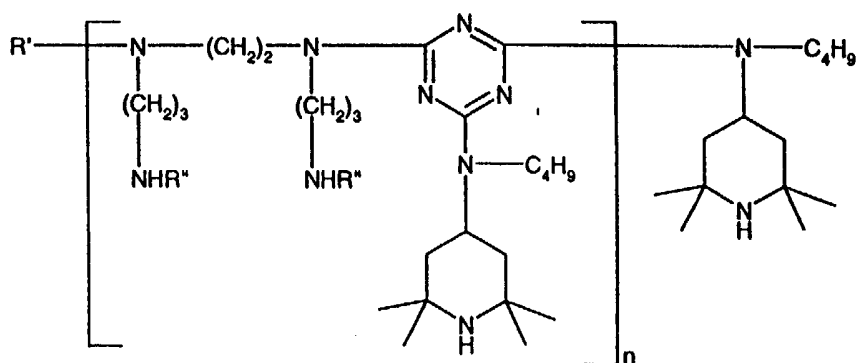
en

25

30



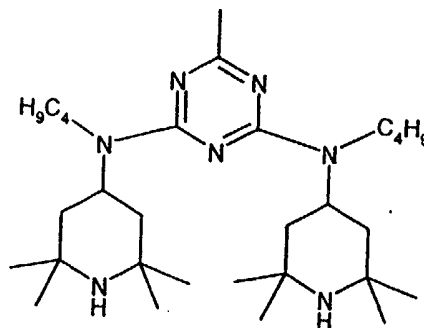
(H16)



waarbij $R' = R''$ of H

5

en waarbij $R'' =$



10

(H17)

waarbij

m en n een getal zijn in het traject van 2 tot 200.

15

20. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de temperatuur het traject bereikt van ongeveer 200°C tot 400°C.

20

21. Toepassing van een mengsel van de componenten (a), (b) en (c) volgens conclusie 1 als stabilisatoren voor polyalkenen die worden verwerkt volgens het rotomol-
dingproces.

22. Voortbrengsel, verkrijgbaar volgens de werkwijze van conclusie 1-20 of bij de toepassing van conclusie 21.



RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Octroolaanvraag Nr.:

NO 134675

NL 1014465

VAN BELANG ZIJNDE LITERATUUR			
Categorie	Vermelding van literatuur met aanduiding voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie(s)Nr.:	Internationale classificatie
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200036 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 2000-420791 XP002176211 CIBA SPECIALTY CHEM CORP: "Rotational molding process for production of polyolefin hollow articles with reduced cycle times utilizes stabilizer composition comprising organic phosph(on)ite, hydroxylamine stabilizer and hindered amine stabilizer" * samenvatting * & RESEARCH DISCLOSURE, deel 432, nr. 108, 10 April 2000 (2000-04-10), Emsworth, GB	1,21	C08K5/32 C08K5/3435 C08K5/51 C08L23/02
A	EP 0 839 623 A (CIBA GEIGY AG) 6 Mei 1998 (1998-05-06) * bladzijde 2, regel 21 - regel 25 *	1,2,21	Onderzochte gebieden van de techniek
A	CA 1 230 271 A (IMP OIL LTD) 15 December 1987 (1987-12-15) * conclusies 1,9; voorbeeld 2 *	1,2,21	C08K
A	WO 94 24344 A (CIBA GEIGY AG ;HORSEY DOUGLAS W (US); KING ROSWELL E III (US)) 27 Oktober 1994 (1994-10-27) * conclusies *	1,2,4-6, 18,19	
Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op :			
Plaats van onderzoek 'S-GRAVENHAGE		Datum waarop het onderzoek werd voltooid 30 Augustus 2001	Vooronderzoeker (EOB) Engel, S
CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR X : op zichzelf van bijzonder belang Y : van bijzonder belang in samenhang met andere documenten van dezelfde categorie A : achtergrond van de stand van de techniek O : verwijzend naar niet op schrift gestelde van de techniek P : literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum T : niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding E : andere octrooipublicatie maar gepubliceerd op of na indieningsdatum D : in de aanvraag genoemd L : om andere redenen vermelde literatuur & : lid van dezelfde octroofamilie, corresponderende literatuur document			

EOB FORM 02.83 (P0414)

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

NO 134675
NL 1014465

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooischriften genoemd in het rapport.

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door het Bureau voor de Industriële eigendom gegarandeerd; de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

30-08-2001

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
EP 0839623 A	06-05-1998	AU 732888 B	03-05-2001
		AU 4279297 A	07-05-1998
		CA 2219687 A	30-04-1998
		DE 59702969 D	08-03-2001
		JP 10128773 A	19-05-1998
		US 5883165 A	16-03-1999
CA 1230271 A	15-12-1987	GEEN	
WO 9424344 A	27-10-1994	AT 405412 B	25-08-1999
		AT 903394 A	15-12-1998
		AU 6263294 A	08-11-1994
		BE 1006850 A	03-01-1995
		BR 9406876 A	02-04-1996
		CA 2160574 A	27-10-1994
		CN 1121362 A, B	24-04-1996
		DE 4492361 T	21-08-1997
		DK 110995 A	04-10-1995
		FR 2704009 A	21-10-1994
		GB 2292944 A, B	13-03-1996
		HK 1005489 A	08-01-1999
		IT 1269313 B	26-03-1997
		JP 8509031 T	24-09-1996
		NL 9420023 T	02-01-1996
		NO 953932 A	03-10-1995
		RU 2126065 C	10-02-1999
		SK 127295 A	06-11-1996
		US 5596033 A	21-01-1997