



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1013263A3

NUMERO DE DEPOT : 2000/0074

Classif. Internat. : C08K C08L

Date de délivrance le : 06 Novembre 2001

Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 31 Janvier 2000 à 14H05 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.
Klybeckstrasse 141, CH-4057 BASEL(SUISSE)

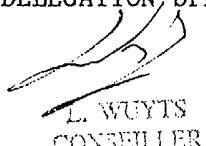
représenté(e)(s) par : KEUTERICKX Joseph, OFFICE PARETTE (Fred. Maes) S.c.A.,
Avenue Gabrielle Petit 2 - B 7940 BRUGELETTE.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITION DE POLYOLEFINE CONTENANT UN MELANGE STABILISANT ET PROCEDE DE STABILISATION UTILISANT LEDIT MELANGE.

PRIORITE(S) 01.02.99 EP EPA99810079

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 06 Novembre 2001
PAR DELEGATION SPECIALE :



L. WUYTS
CONSEILLER

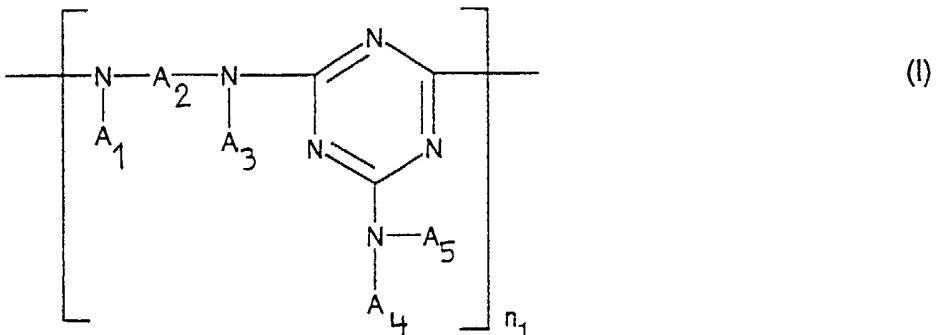
"Composition de polyoléfine contenant un mélange stabilisant et procédé de stabilisation utilisant ledit mélange"

La présente invention concerne une composition 5 contenant une polyoléfine préparée par polymérisation sur un catalyseur au métallocène et un système stabilisant à la lumière à base d'amine à empêchement stérique.

Des systèmes stabilisants à la lumière à base d'amine à empêchement stérique sont décrits, par exemple, 10 dans les documents US-A-4 863 981, US-A-5 719 217, EP-A-632 092, EP-A-741 163, EP-A-723 990, GB-A-2 267 499 et *Research Disclosure* 34 549 (janvier 1993). Le document EP-A-814 127 propose des compositions de polyoléfine résistant à la fragilisation. Le document US-A-5 955 522 décrit 15 un procédé pour la préparation de polymères oléfiniques par polymérisation sur un catalyseur au métallocène de métal de transition avec addition d'une amine à empêchement stérique.

Plus en détail, la présente invention concerne une composition contenant

20 I) une polyoléfine préparée par polymérisation sur un catalyseur au métallocène, et
 II) un mélange stabilisant comprenant deux composants différents choisis parmi les composants a), b) et c) ;
 le composant a) est au moins un composé de formule (I)



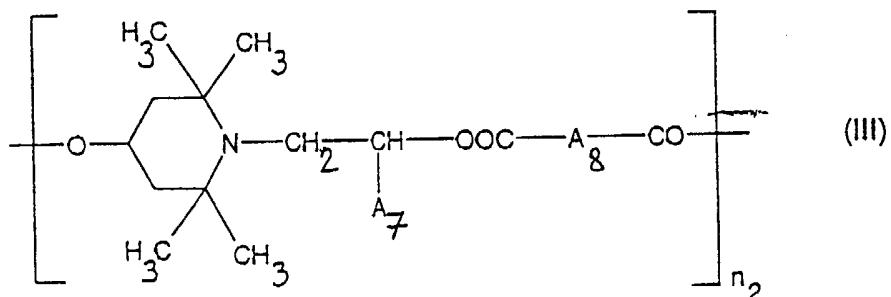
25 dans laquelle

A_1 , A_3 , A_4 et A_5 sont chacun, indépendamment des autres, l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12} , cycloalkyle en C_5-C_{12} , cycloalkyle en C_5-C_{12} substitué par un ou plusieurs

groupes alkyle en C_1-C_4 , phényle, phényle substitué par un ou plusieurs groupes -OH et/ou alkyle en C_1-C_{10} , phényl-alkyle en C_7-C_9 , phénylalkyle en C_7-C_9 qui est substitué sur le noyau phénylique par un ou plusieurs groupes -OH 5 et/ou alkyle en C_1-C_{10} , ou un groupe de formule (II)



où A_6 est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_8 , -OH, - CH_2CN , alcoxy en C_1-C_{18} , cycloalcoxy en C_5-C_{12} , alcényle en C_3-C_6 , phénylalkyle en C_7-C_9 qui n'est pas substitué ou est substitué sur le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 groupes 10 alkyle en C_1-C_4 , ou un groupe acyle en C_1-C_8 , A_2 est un groupe alkylène en C_2-C_{18} , cycloalkylène en C_5-C_7 ou (alkylène en C_1-C_4)di(cycloalkylène en C_5-C_7), ou bien les radicaux A_1 , A_2 et A_3 , avec les atomes d'azote 15 auxquels ils sont liés, forment un hétérocyclique penta- à décagonal, ou bien A_4 et A_5 , avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, forment un hétérocycle penta- à décagonal, n_1 est un nombre de 2 à 50, et 20 au moins l'un des radicaux A_1 , A_3 , A_4 et A_5 est un groupe de formule (II) ; le composant b) est au moins un composé de formule (III)

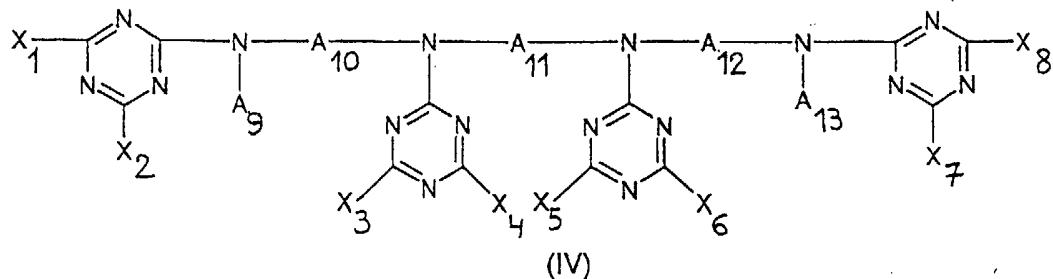


dans laquelle

A_7 est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ;

A_8 est une liaison directe ou un groupe alkylène en C_1-C_{10} ; et

n_2 est un nombre de 2 à 50 ; et
le composant c) est au moins un composé de formule (IV)



5 dans laquelle

A_9 et A_{13} sont chacun, indépendamment de l'autre, l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{12} ,

A_{10} , A_{11} et A_{12} sont chacun, indépendamment des autres, un groupe alkylène en C_2-C_{10} , et

10 x_1 , x_2 , x_3 , x_4 , x_5 , x_6 , x_7 et x_8 sont chacun, indépendamment des autres, un groupe de formule (V)



où A_{14} est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12} , cycloalkyle en C_5-C_{12} , cycloalkyle en C_5-C_{12} substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 , phényle, phényle

15 substitué par un ou plusieurs groupes -OH et/ou alkyle en C_1-C_{10} , phénylalkyle en C_7-C_9 , phénylalkyle en C_7-C_9 qui est substitué sur le noyau phényle par un ou plusieurs groupes -OH et/ou alkyle en C_1-C_{10} , ou un groupe de formule (II) tel que défini ci-dessus, et A_{15} a l'une des significations de A_6 ;

à condition que le groupe $-N(A_4)(A_5)$ ne contienne pas de groupe cycloalkyle lorsque le mélange stabilisant comprend les deux composants a) et b).

Des exemples de groupes alkyle n'ayant pas plus
25 de 12 atomes de carbone sont les groupes méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, *n*-butyle, *sec*-butyle, isobutyle,

tert-butyle, 2-éthylbutyle, *n*-pentyle, isopentyle, 1-méthylpentyle, 1,3-diméthylbutyle, *n*-hexyle, 1-méthylhexyle, *n*-heptyle, isoheptyle, 1,1,3,3-tétraméthylbutyle, 1-méthylheptyle, 3-méthylheptyle, *n*-octyle, 2-éthylhexyle, 1,1,3-5 triméthylhexyle, 1,1,3,3-tétraméthylpentyle, nonyle, décyle, undécyle et dodécyle. Une espèce préférée de A_5 est un groupe alkyle en C_1-C_8 , par exemple alkyle en C_4-C_8 . Une espèce préférée de A_6 et A_{15} est un groupe alkyle en C_1-C_4 , en particulier méthyle. Une espèce préférée de A_{14} est un 10 groupe alkyle en C_1-C_4 , en particulier butyle.

Des exemples de groupe alcoxy ne contenant pas plus de 18 atomes de carbone sont les groupes méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, pentoxy, isopentoxy, hexoxy, heptoxy, octoxy, décylxy, dodécylxy, tétradécylxy, 15 hexadécylxy et octadécylxy. Un groupe alcoxy en C_6-C_{12} , en particulier heptoxy ou octoxy, est l'une des espèces préférées de A_6 et A_{15} .

Des exemples de groupe cycloalkyle en C_5-C_{12} sont les groupes cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle, 20 cyclooctyle et cyclododécyle. Un groupe cycloalkyle en C_5-C_8 est préféré, notamment cyclohexyle.

Un groupe cycloalkyle en C_5-C_{12} substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 est, par exemple, un groupe méthylcyclohexyle ou diméthylcyclohexyle.

25 Des exemples de groupe cycloalcoxy en C_5-C_{12} sont les groupes cyclopentoxy, cyclohexoxy, cycloheptoxy, cyclooctoxy, cyclodécylxy, cyclododécylxy et méthylcyclohexoxy. Un groupe cycloalcoxy en C_5-C_8 est préféré, notamment les groupes cyclopentoxy et cyclohexoxy.

30 Des exemples de groupe alcényle en C_3-C_6 sont les groupes allyle, 2-méthylallyle, butényle et hexényle. Les groupes alcényles dans lesquels l'atome de carbone à la position 1 est saturé sont préférés, et le groupe allyle est particulièrement préféré.

35 Des exemples de groupe acyle en C_1-C_8 (aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique) sont les groupes formyle, acétyle, propionyle, butyryle, pentanoyle, hexanoyle, heptanoyle, octanoyle et benzoyle. Les groupes alcanoyle

en C₁-C₈ et benzoyle sont préférés. Le groupe acétyle est particulièrement préféré.

Un groupe phényle substitué par un ou plusieurs groupes -OH et/ou alkyle en C₁-C₁₀ est par exemple un groupe 5 méthylphényle, diméthylphényle, triméthylphényle, *tert*-butylphényle ou 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényle.

Des exemples de groupe phénylalkyle en C₇-C₉ sont les groupes benzyle et phényléthyle.

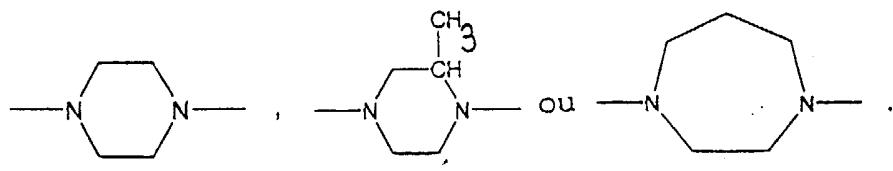
Un groupe phénylalkyle en C₇-C₉ qui est substitué 10 sur le noyau phénylique par un ou plusieurs groupes -OH et/ou alkyle ayant jusqu'à 10 atomes de carbone est, par exemple, un groupe méthylbenzyle, diméthylbenzyle, triméthylbenzyle, *tert*-butylbenzyle ou 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyle.

15 Des exemples de groupe alkylène ne contenant pas plus de 18 atomes de carbone sont les groupes éthylène, propylène, triméthylène, tétraméthylène, pentaméthylène, hexaméthylène, octaméthylène, déciaméthylène, dodécaméthylène et octadécaméthylène. A₂ est, par exemple, un groupe 20 alkylène en C₂-C₈ ou alkylène en C₄-C₈, en particulier alkylène en C₂-C₆, de préférence hexaméthylène. A₈ est de préférence un groupe éthylène et chacun des radicaux A₁₀, A₁₁ et A₁₂, indépendamment des autres, est en particulier un groupe alkylène en C₂-C₄.

25 Un exemple de groupe cycloalkylène en C₅-C₇ est un groupe cyclohexylène.

Des exemples de groupe (alkylène en C₁-C₄)di(cyclo-alkylène en C₅-C₇) sont les groupes cyclohexylène-méthylène-cyclohexylène et cyclohexylène-isopropylidène-cyclohexylène.

30 Lorsque les radicaux A₁, A₂ et A₃, avec les atomes d'azote auxquels ils sont liés, forment un hétérocycle penta- à décagonal, le cycle résultant est, par exemple,



Un hétérocycle hexagonal est préféré.

Lorsque les radicaux A_4 à A_5 , avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, forment un hétérocycle penta- à décagonal, le cycle résultant est, par exemple, un groupe 1-pyrrolidyle, pipéridino, morpholino, 1-pipérazinyle, 5

4-méthyl-1-pipérazinyle, 1-hexahydroazépinyle, 5,5,7-triméthyl-1-homopipérazinyle ou 4,5,5,7-tétraméthyl-1-homo-pipérazinyle. Le groupe morpholino est particulièrement préféré.

10 Parmi les espèces préférées de A_4 figurent l'hydrogène, le groupe 2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle et le groupe 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle.

A_1 et A_3 sont chacun de préférence un groupe de formule (II), en particulier 2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle ou 1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle.

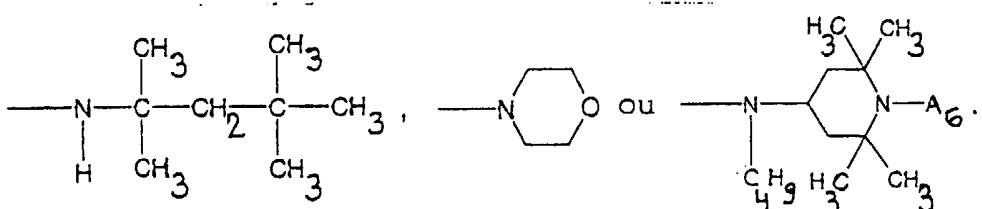
15 A_6 est de préférence l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_4 , -OH, alcoxy en C_6-C_{12} , cycloalcoxy en C_5-C_8 , allyle, benzyle ou acétyle, en particulier l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 , par exemple l'hydrogène ou le groupe méthyle.

20 n_1 est de préférence un nombre de 2 à 25.

n_2 est de préférence un nombre de 2 à 25, notamment 2 à 20 ou 2 à 10.

Lorsque le mélange stabilisant contient les deux composants a) et b), A_4 et A_5 sont de préférence, 25 indépendamment l'un de l'autre, l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12} , un groupe de formule (II) ou morpholino.

Lorsque le mélange stabilisant contient les deux composants a) et b), le groupe $-N(A_4)(A_5)$ est en particulier



Les composés des composants a), b) et c) sont connus 30 et la plupart d'entre eux sont disponibles dans le commerce. Les composés du composant a) peuvent être préparés,

par exemple, par analogie avec les procédés décrits dans les documents US-A-4 086 204, US-A-4 331 586 ou EP-A-782 994. Les composés du composant b) peuvent être préparés, par exemple, par analogie avec le procédé décrit dans le 5 document US-A-4 233 412. Les composés du composant c) peuvent être préparés, par exemple, par analogie avec le procédé décrit dans le document US-A-4 108 829.

Des exemples du composant a) sont [®]CHIMASSORB 944, [®]CHIMASSORB 2020, [®]CYASORB UV 3346 ou [®]DASTIB 1082, en 10 particulier [®]CHIMASSORB 944, [®]CHIMASSORB 2020 ou [®]CYASORB UV 3346 ; le composant b) est de préférence [®]TINUVIN 622 ; et le composant c) est de préférence [®]CHIMASSORB 119.

Lorsque le mélange stabilisant contient les deux composants a) et b), le composant a) est différent de 15 [®]DASTIB 1082.

Les produits proposés dans le document EP-A-782 994, qui ont une étroite distribution de poids moléculaires avec une polydispersité \bar{M}_p/\bar{M}_n bien définie de 1,1 à 1,7, sont également préférés comme composant a). Le document 20 EP-A-782 994 est équivalent à la demande de brevet US N° 08/756 225 déposée le 25 novembre 1996, qui est incluse ici par référence.

Un mélange stabilisant contenant [®]CHIMASSORB 944 et [®]TINUVIN 622 est disponible dans le commerce sous le nom 25 [®]TINUVIN 783 et un mélange stabilisant contenant [®]TINUVIN 622 et [®]CHIMASSORB 119 est disponible dans le commerce sous le nom [®]TINUVIN 111. Ces mélanges sont particulièrement préférés.

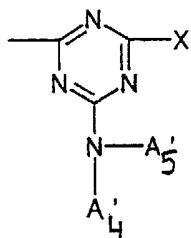
D'autres aspects préférés concernent les associa- 30 tions suivantes de stabilisants :

- 1) le mélange de [®]CHIMASSORB 944 et [®]CHIMASSORB 119,
- 2) le mélange de [®]CHIMASSORB 2020 et [®]TINUVIN 622,
- 3) le mélange de [®]CHIMASSORB 2020 et [®]CHIMASSORB 119,
- 4) le mélange de [®]CYASORB UV 3346 et [®]TINUVIN 622,
- 35 5) le mélange de [®]CYASORB UV 3346 et [®]CHIMASSORB 119, et
- 6) le mélange de [®]DASTIB 1082 et [®]CHIMASSORB 119.

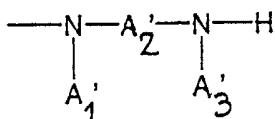
En général, le rapport en poids des deux composants différents qui forment le mélange stabilisant est de 1:20 à 20:1, par exemple 1:10 à 10:1, de préférence 1:5 à 5:1, en particulier 1:2 à 2:1.

5 La définition des groupes terminaux qui saturent les valences libres dans les composés des formules (I) et (III) dépend des procédés employés pour leur préparation. Les groupes terminaux peuvent également être modifiés après la préparation des composés.

10 Dans les composés de formule (I), le groupe terminal lié au radical diamino est, par exemple, l'hydrogène ou



où X est un halogène, notamment le chlore, et A₄' et A₅' ont l'une des significations données ci-dessus pour A₄ et A₅, et le groupe terminal lié au radical triazinique est, par 15 exemple, X ou

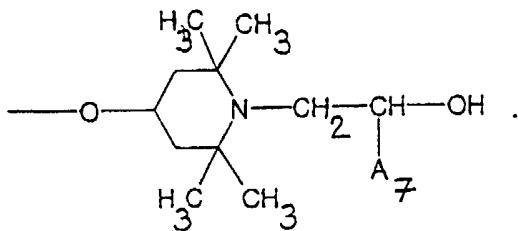


où A₁' et A₃' ont l'une des significations données ci-dessus pour A₁ et A₃, et A₂' a l'une des significations données ci-dessus pour A₂.

Si X est un halogène, il est avantageux de le 20 remplacer, par exemple, par -OH ou un groupe amino. Des exemples de groupes amino qui peuvent être mentionnés sont les groupes pyrrolidine-1-yle, morpholino, -NH₂, -N(alkyle en C₁-C₈)₂ et -N(A)(alkyle en C₁-C₈) où A est l'hydrogène ou un groupe de formule (II).

25 Dans les composés de formule (III), le groupe terminal lié au radical 2,2,6,6-tétraméthyl-4-oxy-1-pipéridyle est, par exemple, l'hydrogène ou -CO-A₈-COOQ où Q est,

par exemple, un groupe méthyle, éthyle ou propyle, et le groupe terminal lié au radical diacyle est, par exemple, -OQ ou un groupe



Un aspect préféré concerne une composition dans
5 laquelle

a) A_1 , A_3 , A_4 et A_5 sont chacun, indépendamment des autres, l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_8 , cycloalkyle en C_5-C_8 , cycloalkyle en C_5-C_8 substitué par un ou plusieurs groupes méthyle, un groupe phényle, phénylalkyle en C_7-C_9
10 ou un groupe de formule (II), ou bien les radicaux A_4 et A_5 , avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, forment un hétérocycle hexagonal,

A_2 est un groupe alkylène en C_2-C_{10} , et
n₁ est un nombre de 2 à 25 ;

15 b) A_7 est l'hydrogène ou un groupe méthyle,
 A_8 est un groupe éthylène, et
n₂ est un nombre de 2 à 25 ; et

c) A_9 et A_{13} sont chacun, indépendamment de l'autre, l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ,

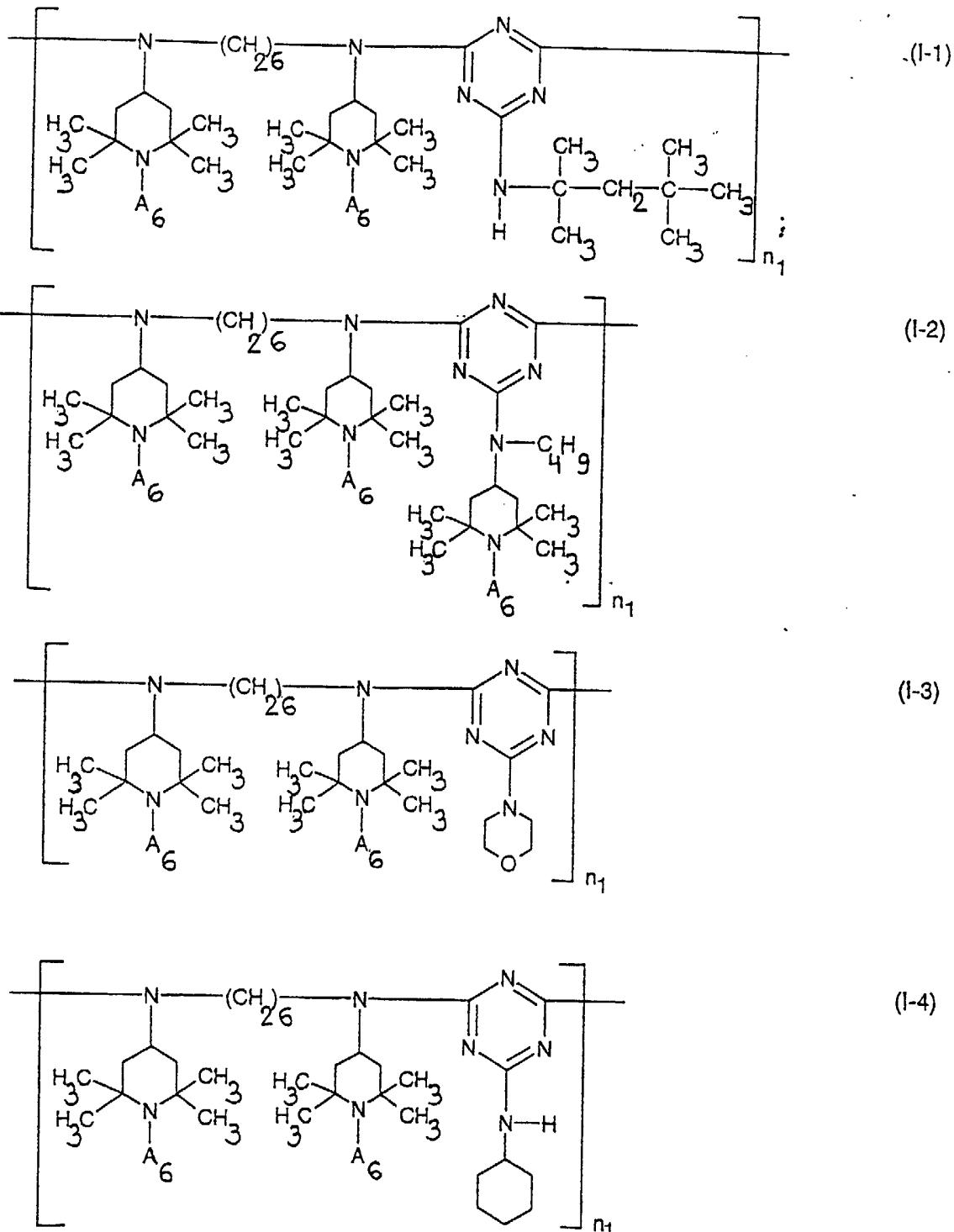
20 A_{10} , A_{11} et A_{12} sont chacun, indépendamment des autres, un groupe alkylène en C_2-C_6 , et

A_{14} est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_6 , cycloalkyle en C_5-C_8 , cycloalkyle en C_5-C_8 substitué par un ou plusieurs groupes méthyle, un groupe phényle, phényl-

25 alkyle en C_7-C_9 ou un groupe de formule (II).

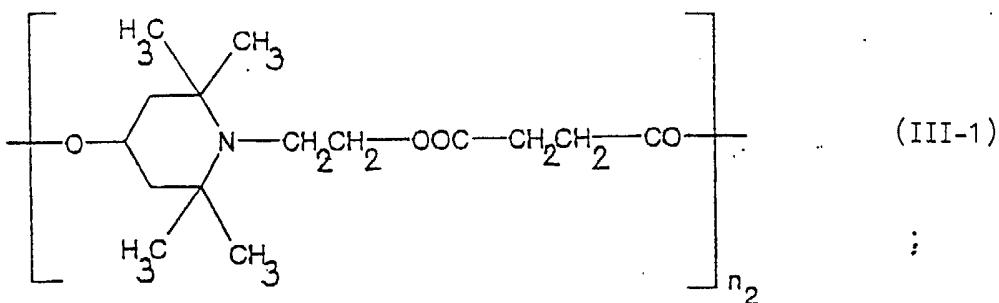
Un aspect particulièrement préféré concerne une composition dans laquelle

le composant a) est au moins un composé de formule (I-1), (I-2), (I-3) ou (I-4) :



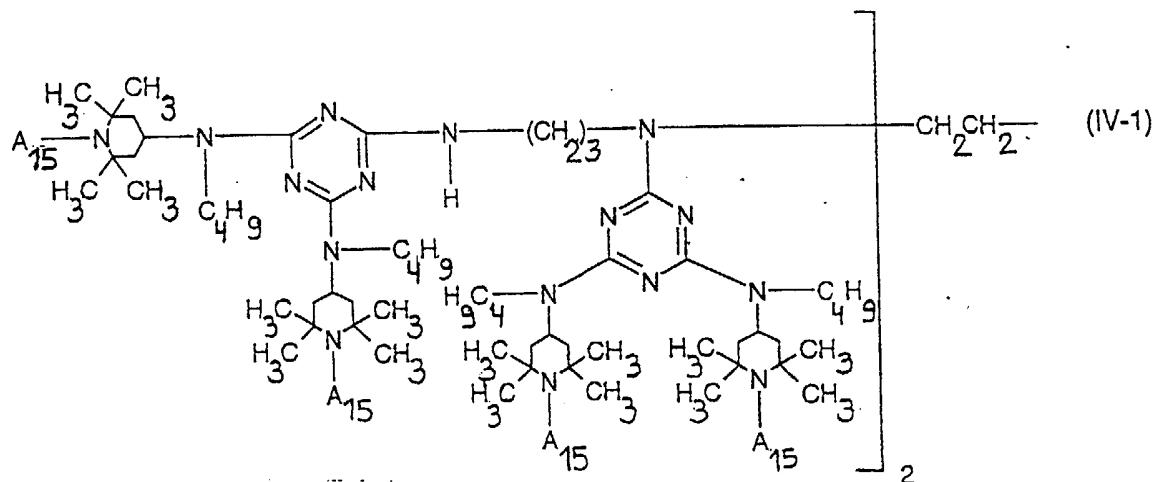
dans lesquelles A_6 est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 et n_1 est un nombre de 2 à 25 ;

le composant b) est un composé de formule (III-1)



dans laquelle n_2 est un nombre de 2 à 25 ; et

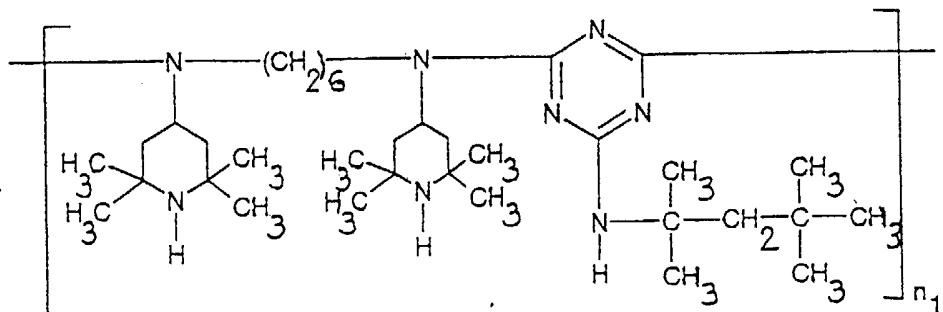
le composant c) est au moins un composé de formule (IV-1)



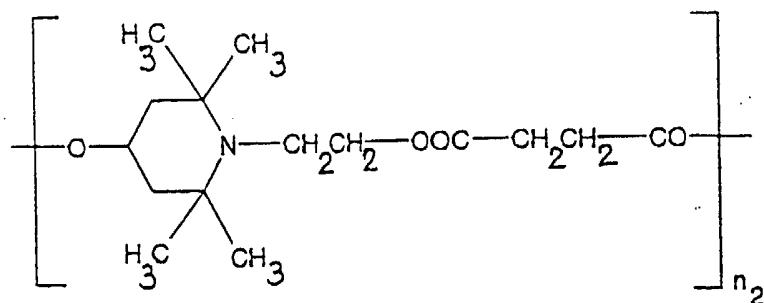
dans laquelle A_{15} est l'hydrogène ou un groupe alkyle en
5 C_1-C_4 .

Plus en détail, la composition selon la présente invention contient les composants a) et b), ou les composants a) et c), ou les composants b) et c).

Dans une composition également préférée, le mélange
10 stabilisant comprend les composés

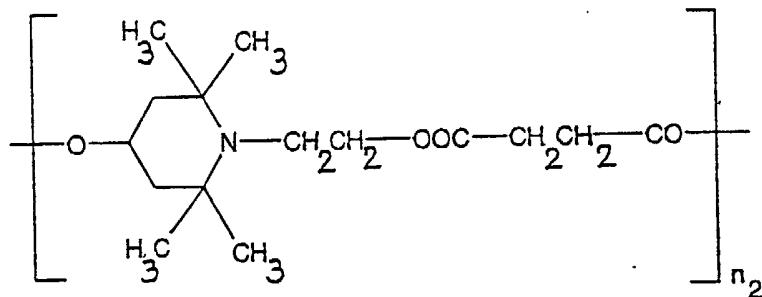


et

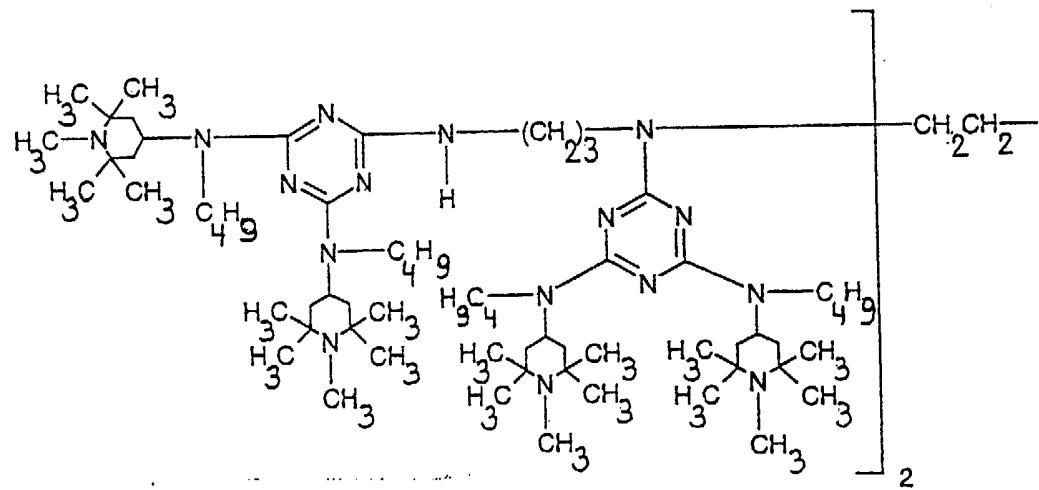


où n_1 et n_2 sont chacun un nombre de 2 à 25.

Dans une composition encore préférée, le mélange stabilisant comprend les composés



et



5 où n_2 est un nombre de 2 à 25.

Des polyoléfines préparés par polymérisation sur un catalyseur au métallocène, plus précisément un catalyseur au métallocène de métal de transition, sont disponibles dans le commerce. On les appelle également des "polyoléfines polymérisées sur métallocène". Un exemple est [®]Luflexen.

Les systèmes catalytiques à base de complexe du type métallocène de métal de transition ont rendu possible

la préparation de polymères ayant une distribution de poids moléculaires particulièrement étroite ou de (co)polymères ayant une structure particulière. Ces systèmes peuvent être des systèmes catalytiques homogènes ou des catalyseurs 5 supportés. On peut trouver plus de détails sur les systèmes catalytiques possibles, par exemple, dans les documents EP-A-563 917, EP-A-578 838, US-A-4 659 685, US-A-5 240 894 et WO-A-92/333.

Il est donné ci-dessous quelques explications 10 représentatives portant sur les catalyseurs au métallocène et les polyoléfines préparées par polymérisation sur ces catalyseurs.

Les oléfines qui peuvent être polymérisées sur un catalyseur au métallocène sont, en particulier, l'éthylène 15 et des α -oléfines, par exemple le propylène, le butène-1, le 4-méthylpentène-1, le 5-méthylhexène-1, l'isohexène, l'isoctène, les cyclooléfines (cyclopentadiène (monomère ou dimère) ou norbornène) ou le styrène, et les mélanges 20 d'oléfines, par exemple éthylène-propylène ou propylène mélangé avec de petites quantités de α -oléfines supérieures. Dans ce cas, la préférence est donnée aux oléfines en C₂ ou C₃ et leurs copolymères.

Les catalyseurs au métallocène de métal de transition à utiliser selon l'invention sont, par exemple, les 25 composés de formule (A)

$$\{[(R_1)(R_2M)_a]^{an+} an/q [LQ_m]^{q-}\} \quad (A)$$

dans laquelle a est 1 ou 2, et n et q sont chacun, indépendamment de l'autre, un nombre entier de 1 à 4, M est le cation d'un métal monovalent à tétravalent du Groupe IVb à 30 VIIb, VIII ou Ib du Tableau Périodique des Éléments, m est un nombre entier correspondant à la valence de L + q, Q est un atome d'halogène, L est un métal ou non-métal divalent à heptavalent, R₁ est un π -arène et R₂ est un π -arène ou l'anion d'un π -arène. Des π -arènes R₁ et R₂ particulièrement appropriés sont des groupes aromatiques ayant 6 à 35 24 atomes de carbone ou des groupes hétéroaromatiques ayant

3 à 30 atomes de carbone, ces groupes pouvant être substitués par un ou plusieurs radicaux monovalents identiques ou différents tels que des atomes d'halogène, de préférence des atomes de chlore ou de brome, ou des groupes alkyle en 5 C_1-C_8 , alcoxy en C_1-C_8 , cyano, alkylthio en C_1-C_8 , ester alkylique d'acide monocarboxylique en C_2-C_6 , phényle, alcanoyle en C_2-C_5 ou benzoyle. Ces groupes π -arène peuvent être des systèmes monocycliques, polycycliques condensés ou polycycliques non condensés, les cycles de ces derniers 10 systèmes pouvant être reliés directement ou par des ponts tels que $-S-$ ou $-O-$. En tant qu'anion d'un π -arène, R_2 peut être un anion d'un π -arène du type mentionné ci-dessus, par exemple l'anion indényle et notamment l'anion cyclopenta-diényle, ces anions pouvant également être substitués par un 15 ou plusieurs radicaux monovalents identiques ou différents tels que des groupes alkyle en C_1-C_8 , ester alkylique d'acide monocarboxylique en C_2-C_6 , cyano, alcanoyle en C_2-C_5 ou benzoyle.

Les substituants alkyle, alcoxy, alkylthio, ester 20 alkylique d'acide monocarboxylique et alcanoyle peuvent être linéaires ou ramifiés. Des exemples représentatifs de substituants alkyle, alcoxy, alkylthio, ester alkylique d'acide monocarboxylique et alcanoyle sont les groupes méthyle, éthyle, *n*-propyle, isopropyle, *n*-butyle, *sec*-butyle, *tert*-butyle, *n*-pentyle, *n*-hexyle et *n*-octyle ; méthoxy, éthoxy, *n*-propoxy, isopropoxy, *n*-butoxy, *n*-hexyloxy et *n*-octyloxy ; méthylthio, éthylthio, *n*-propylthio, isopropylthio, *n*-butylthio, *n*-pentylthio et *n*-hexylthio ; ester méthylque, éthylique, *n*-propylque, isopropylque, 25 *n*-butylque et *n*-pentylique d'acide carboxylique ; et acétyle, propionyle, butyryle et valéroyle. Parmi ceux-ci, la préférence est donnée aux groupes alkyle, alcoxy, alkylthio et ester alkylique d'acide monocarboxylique dont les portions alkyle ont 1 à 4, notamment 1 ou 2, atomes 30 de carbone et aux groupes alcanoyle ayant 2 ou 3 atomes de carbone. Les π -arènes substitués ou anions de π -arènes substitués préférés sont ceux qui contiennent un ou deux 35

des substituants susmentionnés, notamment des atomes de chlore ou de brome, des groupes méthyle, éthyle, méthoxy, éthoxy, cyano, ester méthylique ou éthylique d'acide carboxylique et des groupes acétyle.

5 Les π -arènes R_1 et R_2 peuvent être identiques ou différents. Des π -arènes hétéroaromatiques appropriés sont des systèmes contenant des atomes de S, N et/ou O. Les π -arènes hétéroaromatiques contenant des atomes de S et/ou O sont préférés.

10 Des exemples de π -arènes appropriés sont les suivants : benzène, toluène, xylènes, éthylbenzène, méthoxybenzène, éthoxybenzène, diméthoxybenzène, *p*-chlorotoluène, chlorobenzène, bromobenzène, dichlorobenzène, acétylbenzène, triméthylbenzène, triméthoxybenzène, naphtalène, 1,2-di-15 hydronaphtalène, 1,2,3,4-tétrahydronaphtalène, méthyl-naphtalènes, méthoxynaphtalènes, éthoxynaphtalènes, chloronaphtalènes, bromonaphtalènes, biphenyle, indène, biphenylène, fluorène, phénanthrène, anthracène, 9,10-dihydroanthracène, triphénylène, pyrène, naphtacène, coronène, 20 thiophène, chromène, xanthène, thioxanthène, benzothiophène, naphtothiophène, thianthrène, oxyde de diphenylène, sulfure de diphenylène, acridine et carbazole.

Si a est 2, R_2 est de préférence dans chaque cas l'anion d'un π -arène et M est dans chaque cas le même atome 25 métallique dans chaque cas.

Des exemples d'anions de π -arènes substitués sont les anions de méthyl-, éthyl-, *n*-propyl- et *n*-butylcyclopentadiène, les anions de diméthylcyclopentadiène, d'esters méthylique et éthylique d'acide cyclopentadiènecarboxylique 30 et également d'acétylcyclopentadiène, propionylcyclopentadiène, cyanocyclopentadiène et benzoylcyclopentadiène. Des anions préférés sont l'anion d'indène non substitué et notamment celui de cyclopentadiène non substitué.

De préférence, a est 1 et R_2 est le benzène, 35 le toluène, le xylène, le méthoxybenzène, le chlorobenzène, le *p*-chlorotoluène, le naphtalène, le méthynaphtalène, le chloronaphtalène, le méthoxynaphtalène, le biphenyle,

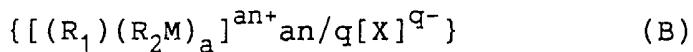
l'indène, le pyrène ou le sulfure de diphenylène, et R_2 est l'anion de cyclopentadiène, acetyl-cyclopentadiène ou indène ou est le benzène, le toluène, le xylène, le triméthylbenzène, le naphtalène ou le méthyl-naphtalène.

5 Des complexes de formule (A) particulièrement préférés sont ceux dans lesquels a est 1, R_1 est le η^6 -pyrène ou le η^6 -naphtalène et R_2 est l'anion de η^5 -cyclopentadiène, n est de préférence 1 ou 2, notamment 1, et q est de préférence 1. M est, par exemple, Ti^{2+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Zr^+ , Zr^{2+} , 10 Zr^{3+} , Zr^{4+} , Hf^+ , Hf^{2+} , Hf^{3+} , Hf^{4+} , Nb^+ , Nb^{2+} , Nb^{3+} , Cr^+ , Mo^+ , Mo^{2+} , W^+ , W^{2+} , Mn^+ , Mn^{2+} , Re^+ , Fe^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} ou Cu^{2+} . M est de préférence un cation de titane, zirconium ou hafnium, notamment un cation de titane ou de zirconium, et, avec une préférence particulière, Ti^{4+} ou Zr^{4+} .

15 Des exemples de métaux et non-métaux représentés par L sont Sb , Fe , Sn , Bi , Al , Ga , In , Ti , Zr , Sc , V , Cr , Mn et Cu , des lanthanides tels que Ce , Pr et Nd , ou des actinides tels que Th , Pa , U ou Np . Des non-métaux particulièrement appropriés sont B , P et As . L est de préférence P , As , B ou 20 Sb , et très préférablement P .

Les anions complexes $[LQ_m]^{q-}$ sont, par exemple, BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , $FeCl_4^-$, $SnCl_6^-$, $SbCl_6^-$ et $BiCl_6^-$. Les anions complexes particulièrement préférés sont SbF_6^- , BF_4^- , AsF_6^- et PF_6^- .

25 Les composés de formule (A) peuvent être préparés par des procédés connus en soi, par exemple en faisant réagir un composé de formule (B)



avec un sel d'un anion



où a , m , n , q , R_1 , R_2 , M et L sont tels que définis pour la formule (A), et $[X]^{q-}$ est un anion qui est différent de $[LQ_m]^{q-}$.

Les composés de formule (B) ainsi que les composés 35 de formule (C)



où a et M sont tels que définis ci-dessus et R',₁ est un π-arène ou l'anion d'un π-arène et R,₂ est l'anion d'un π-arène, peuvent être préparés en faisant réagir des π-arènes identiques ou différents en présence d'un acide de Lewis avec un sel d'un métal du Groupe IVb à VIIb, VIII ou Ib du Tableau Périodique des Éléments. Les composés des formules (A), (B) et (C) conviennent également pour effectuer un échange de ligand, en faisant réagir ces composés en présence d'un acide de Lewis avec un π-arène qui est différent de R,₁ et/ou R,₂, ou R',₁. Dans ces cas, n est de préférence 2 et très préférablement 1.

Les composés de formule (A) dans lesquels L est un métal peuvent être préparés en faisant réagir des π-arènes identiques ou différents en présence d'un acide de Lewis avec un sel approprié d'un métal du Groupe IVb à VIIb, VIII ou Ib du Tableau Périodique des Éléments, par exemple un sel de titane, zirconium, chrome, manganèse ou notamment de fer. Enfin, les composés de formule (A) peuvent également être convertis d'une manière usuelle, par échange d'anions, en complexes de formule (A) ayant un anion $[LQ_m]^{q-}$ différent.

Dans une forme de réalisation préférée, les matières de départ utilisées sont des complexes π non chargés de formule (C), par exemple le ferrocène ou le bis(η^5 -indényl)-fer-II, et ces matières de départ sont converties par échange de ligand en un complexe de formule (B), qui est ensuite amené à réagir avec un sel d'un anion $[LQ_m]^{q-}$. Le complexe de formule (B) obtenu comme intermédiaire dans ce procédé n'est normalement pas isolé.

Des exemples de sels appropriés d'anions $[LQ_m]^{q-}$ sont des sels de métaux alcalins, de métaux alcalino-terreux ou d'ammonium. Il est préférable d'utiliser des sels de métaux alcalins et très préférablement les sels de sodium et les sels de potassium.

Des exemples d'acides de Lewis appropriés pour les réactions décrites ci-dessus sont AlCl₃, AlBr₃, BF₃, SnCl₄ et TiCl₄, de préférence AlCl₃. Il peut être avantageux d'effectuer la réaction d'échange de ligand en ajoutant

un agent réducteur, par exemple l'aluminium ou le magnésium, au mélange réactionnel, ou d'ajouter par la suite un agent réducteur, par exemple Na_2SO_3 ou l'acide ascorbique, au mélange réactionnel. L'aluminium est l'agent réducteur préféré. Les réactions d'échange de ligand sont commodément effectuées dans un solvant organique inerte. Des exemples de solvants appropriés sont des hydrocarbures aliphatiques ou cycloaliphatiques tels que l'octane, le nonane, le décane et le cyclohexane. Éventuellement, un excès de π -arène peut également être utilisé comme solvant.

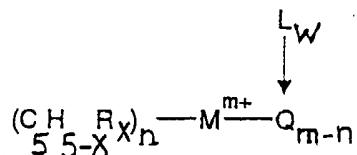
La réaction des composés de formule (B) avec un sel d'un anion $[\text{LQ}_m]^{q-}$ et la conversion des composés de formule (A) par échange d'anions sont commodément effectuées dans un milieu alcoolique aqueux, par exemple dans des mélanges d'eau et de méthanol ou d'éthanol. Les sels des anions $[\text{LQ}_m]^{q-}$ sont utilisés en quantités au moins stoechiométriques, mais de préférence en excès.

Pour la polymérisation, il est également possible d'utiliser un catalyseur au métallocène constitué de deux principaux composants (A-1 et A-2).

Parmi ceux-ci, le Composant A-1 est un métallocène. Il est en principe possible d'utiliser n'importe quel métallocène, quelles que soient sa structure et sa composition. Les métallocènes peuvent être pontés ou non pontés et avoir des ligands identiques ou différents. Ce sont des composés des métaux des Groupes IVb, Vb ou VIb du Tableau Périodique, par exemple des composés de titane, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantale, chrome, molybdène et tungstène, de préférence de zirconium, hafnium et titane, et notamment de zirconium.

Ces métallocènes sont connus et sont décrits, par exemple, dans les documents suivants : EP-A-336 127, EP-A-336 128, EP-A-387 690, EP-A-387 691, EP-A-302 424, EP-A-129 368, EP-A-320 762, EP-A-284 707, EP-A-316 155, EP-A-351 392, US-5 017 714'; *J. Organomet. Chem.*, 342 (1988), 21.

Il faut mentionner en particulier les métallocènes ayant la structure générale :



dans laquelle

5 M^{m+} est un cation m -valent d'un métal des Groupes IVb, Vb ou VIb du Tableau Périodique, par exemple le titane, le zirconium, le hafnium, le vanadium, le niobium, le tantal, le chrome, le molybdène ou le tungstène, de préférence le zirconium, le hafnium ou le titane, notamment le zirconium ;

10 $(\text{C}_5\text{H}_{5-x}\text{R}_x)_n$ est un cycle cyclopentadiényle qui est substitué par zéro à cinq substituants R ;

x est le nombre 0, 1, 2, 3, 4 ou 5 ;

n est 1 ou 2 ;

chaque R est, indépendamment des autres, un radical 15 hydrocarboné en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, un radical hydrocarboné en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, un radical hydrocarboné en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ substitué par un métalloïde, ou un halogène, ou bien deux radicaux R adjacents forment un cycle en $\text{C}_4\text{-C}_{20}$, ou bien, si n est 1, R peut aussi être un groupe 20 $\text{B}_y\text{-JR}'_{z-1-y}$ dans lequel

J est un élément du Groupe Va du Tableau Périodique ayant l'indice de coordination 3, ou un élément du Groupe VIa du Tableau Périodique ayant l'indice de coordination 2, de préférence N, P, O ou S,

25 chaque R' est, indépendamment des autres, un radical hydrocarboné en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ ou un radical hydrocarboné en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène,

z est l'indice de coordination de l'élément J,

y est 0 ou 1,

30 B, si y est 1, est un pont comprenant un élément du Groupe IVa ou Va du Tableau Périodique, par exemple un radical (alkylène en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$)-, di(alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{20}$)-,

(alkyl-aryle en C_7-C_{20})- ou di(aryle en C_6-C_{20})-silicium ou -germanium, ou un radical alkyl- ou aryl-phosphine ou -amine,

ou bien, si n est 2, R est un groupe choisi parmi

5 $-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-M_2(R_{10})(R_{11})-M_2(R_{10})(R_{11})-$,
 $-C(R_{10})(R_{11})-C(R_{10})(R_{11})-$, $-O-M_2(R_{10})(R_{11})-O-$, $-C(R_{10})(R_{11})-$,
 $-O-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-C(R_{10})(R_{11})-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-B(R_{10})-$,
 $-Al(R_{10})-$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-N(R_{10})-$,
 $-C(O)-$, $-P(R_{10})-$ ou $-P(O)(R_{10})-$, où

10 R_{10} et R_{11} sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C_1-C_{10} , fluoroalkyle en C_1-C_{10} , aryle en C_6-C_{10} , fluoroaryle en C_6-C_{10} , alcoxy en C_1-C_{10} , alcényle en C_2-C_{10} , arylalkyle en C_7-C_{40} , arylalcényle en
15 C_8-C_{40} ou alkylaryle en C_7-C_{40} , ou bien R_{10} et R_{11} , dans chaque cas avec les atomes qui les joignent, forment un cycle, et

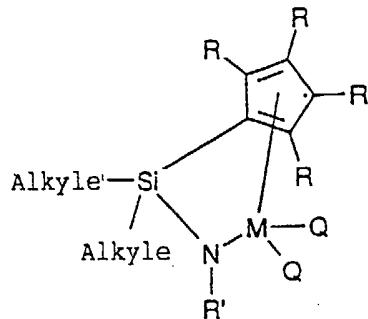
M_2 est le silicium, le germanium ou l'étain ;
chacun Q est, indépendamment des autres, l'hydro-
20 gène, un radical hydrocarboné en C_1-C_{50} , un radical hydro-
carboné en C_1-C_{50} substitué par un ou plusieurs groupes
accepteurs d'électrons, par exemple halogéno ou alcoxy,
ou un radical hydrocarboné en C_1-C_{50} substitué par un métalloïde, le métalloïde étant un élément du Groupe IVa du
25 Tableau Périodique, à l'exception des radicaux hydrocarbonés de formule $(C_5H_{5-x}R_x)$, ou bien deux radicaux Q forment un groupe alkylidène, oléfine, acétylène ou un radical hydro-
carboné cyclométallé ;

L est une base de Lewis neutre, par exemple
30 l'éther de diéthyle, le tétrahydrofurane, la diméthylaniline, l'aniline, la triméthylphosphine ou la *n*-butylamine ; et

w est un nombre de 0 à 3.

Le terme "métalloïde" s'applique, par exemple,
35 à des éléments tels que le silicium, le germanium, l'étain et le plomb.

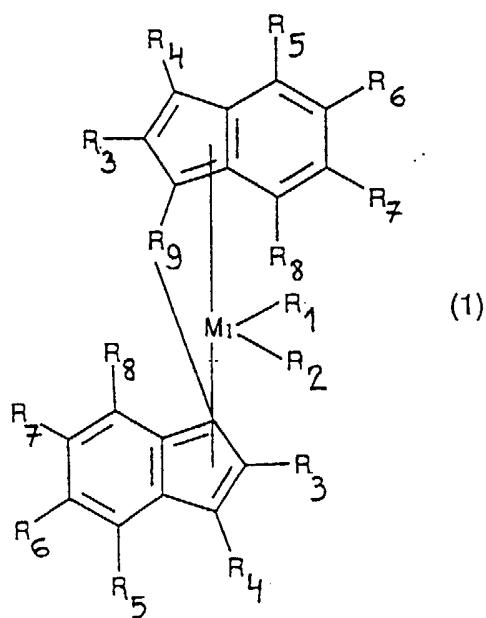
Dans ce contexte, un type préféré de métallocène correspond à la structure suivante :



dans laquelle M est Ti ou Zr et les autres substituants sont tels que définis ci-dessus.

5 D'autres détails concernant les métallocènes du type ci-dessus peuvent être trouvés dans le document WO 92/333.

Pour la polymérisation isospécifique d'oléfines substituées, par exemple le propène, le butène le styrène, et leur copolymérisation, y compris avec d'autres oléfines, 10 il est intéressant d'utiliser des métallocènes, notamment des zirconocènes, qui portent des dérivés d'indényle comme ligands. Il s'agit de préférence des composés répondant à la formule (1) suivante



dans laquelle

15 M_1 est un métal du Groupe IVb, Vb ou VIb du Tableau Périodique ;

- R₁ et R₂ sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₀, alcoxy en C₁-C₁₀, aryle en C₆-C₁₀, aryloxy en C₆-C₁₀, alcényle en C₂-C₁₀, arylalkyle en C₇-C₄₀, alkylaryle en C₇-C₄₀, arylalcényle en C₈-C₄₀, OH ou un atome d'halogène ;
- les radicaux R₃ sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₀ qui peut être halogéné, un groupe aryle en C₆-C₁₀ ou un groupe -NR₂, -SR, -OSiR₃, -SiR₃ ou PR₂, où R est un atome d'halogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₀ ou un groupe aryle en C₆-C₁₀ ;
- R₄ à R₈ sont définis comme pour R₃, ou bien des radicaux R₄ à R₈ adjacents, avec les atomes qui les joignent, forment un cycle aromatique ou aliphatique ;
- R₉ est un groupe choisi parmi -M₂(R₁₀)(R₁₁)-, -M₂(R₁₀)(R₁₁)-M₂(R₁₀)(R₁₁)-, -C(R₁₀)(R₁₁)-C(R₁₀)(R₁₁)-, -O-M₂(R₁₀)(R₁₁)-O-, -C(R₁₀)(R₁₁)-, -O-M₂(R₁₀)(R₁₁)-, -C(R₁₀)(R₁₁)-M₂(R₁₀)(R₁₁)-, -B(R₁₀)-, -Al(R₁₀)-, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)₂-, -N(R₁₀)-, -C(O)-, -P(R₁₀)- ou -P(O)(R₁₀)-, où
- R₁₀ et R₁₁ sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C₁-C₁₀, fluoroalkyle en C₁-C₁₀, aryle en C₆-C₁₀, fluoroaryl en C₆-C₁₀, alcoxy en C₁-C₁₀, alcényle en C₂-C₁₀, arylalkyle en C₇-C₄₀, arylalcényle en C₈-C₄₀ ou alkylaryle en C₇-C₄₀, ou bien R₁₀ et R₁₁, dans chaque cas avec les atomes qui les joignent, forment un cycle, et
- M₂ est le silicium, le germanium ou l'étain.
- Des métallocènes importants également sont les analogues 4,5,6,7-tétrahydroindénylés correspondant aux composés de formule (1).
- De préférence, dans la formule (1),
- M₁ est le zirconium,
- R₁ et R₂ sont identiques et sont des groupes méthyle ou des atomes de chlore, notamment du chlore,

R_3 à R_8 sont des atomes d'hydrogène ou des groupes alkyle en C_1-C_4 ,

R_9 est $-Si(R_{10})(R_{11})-$, $-C(R_{10})(R_{11})-$ ou $-C(R_{10})(R_{11})-C(R_{10})(R_{11})-$, et

5 R_{10} et R_{11} sont identiques ou différents et sont des groupes alkyle en C_1-C_4 ou aryle en C_6-C_{10} . En particulier, R_{10} et R_{11} sont identiques ou différents et sont des groupes méthyle ou phényle.

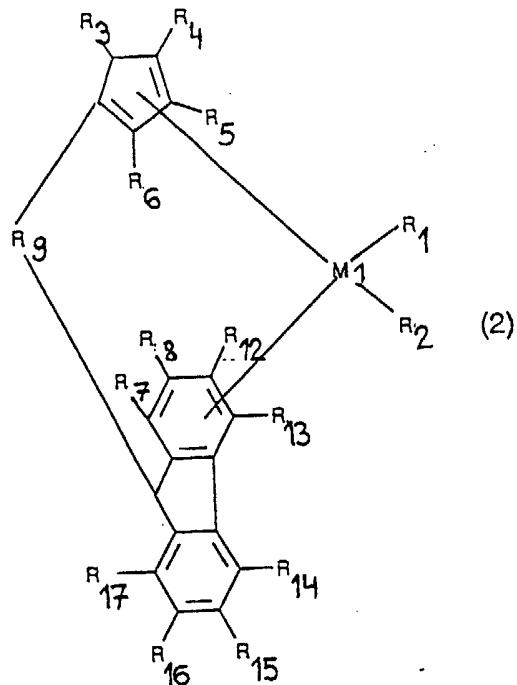
Les ligands indényle et/ou tétrahydroindényle 10 présents dans la formule (1) sont de préférence substitués aux positions 2, 2,4, 4,7, 2,6, 2,4,6, 2,5,6, 2,4,5,6 ou 2,4,5,6,7, notamment aux positions 2,4,6. Les substituants sont de préférence des groupes alkyle en C_1-C_4 tels que méthyle, éthyle ou isopropyle. La position 2 est de préférence substituée par un groupe méthyle.

Des composés de formule (1) ayant également une importance particulière sont ceux dans lesquels les substituants aux positions 4 et 5 des radicaux indényle (R_5 et R_6) forment un noyau benzénique avec les atomes qui les joignent. 20 Ce système cyclique condensé peut également être substitué par des radicaux ayant la définition de R_3 à R_8 . Un exemple de ces composés est le diméthylsilanediylbis(2-méthyl-4,5-benzoindényl)zirconium-dichlorure.

Les métallocènes de formule (1) conviennent particulièrement à la préparation de polyoléfines de haut poids moléculaire ayant une grande stéréorégularité.

Des composés de formule (1) ayant aussi une importance particulière sont ceux qui portent un groupe phényle ou naphtyle (substitué) à la position 4.

30 Pour la polymérisation syndiospécifique d'oléfines substituées, par exemple le propène, le butène et le styrène, et leur copolymérisation, y compris avec d'autres oléfines, les métallocènes intéressants sont ceux de formule (2) :



dans laquelle

M_1 est un métal du Groupe IVb, Vb ou VIb du Tableau Périodique ;

R_1 et R_2 sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{10} , alcoxy en C_1-C_{10} , aryle en C_6-C_{10} , aryloxy en C_6-C_{10} , alcényle en C_2-C_{10} , arylalkyle en C_7-C_{40} , alkylaryle en C_7-C_{40} , arylalcényle en C_8-C_{40} , OH ou un atome d'halogène ;

R_3 à R_8 sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C_1-C_{10} qui peut être halogéné, un groupe aryle en C_6-C_{10} ou un groupe $-NR_2$, $-SR$, $-OSiR_3$, $-SiR_3$ ou PR_2 , où R est un atome d'halogène, un groupe alkyle en C_1-C_{10} ou un groupe aryle en C_6-C_{10} ;

R_9 à R_{17} sont définis comme pour R_3 , ou bien des radicaux R_4 à R_8 adjacents, avec les atomes qui les joignent, forment un cycle aromatique ou aliphatique ;

R_9 est un groupe choisi parmi $-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-M_2(R_{10})(R_{11})-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-C(R_{10})(R_{11})-C(R_{10})(R_{11})-$, $-O-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-C(R_{10})(R_{11})-$, $-O-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-C(R_{10})(R_{11})-M_2(R_{10})(R_{11})-$, $-B(R_{10})-$, $-Al(R_{10})-$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-N(R_{10})-$, $-C(O)-$, $-P(R_{10})-$ ou $-P(O)(R_{10})-$, où

R_{10} et R_{11} sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un groupe alkyle en C_1-C_{10} , fluoroalkyle en C_1-C_{10} , aryle en C_6-C_{10} , fluoroaryle en C_6-C_{10} , alcoxy en C_1-C_{10} , alcényle en C_2-C_{10} , arylalkyle en C_7-C_{40} , arylalcényle en C_8-C_{40} ou alkylaryle en C_7-C_{40} , ou bien R_{10} et R_{11} , dans chaque cas avec les atomes qui les joignent, forment un cycle, et

M_2 est le silicium, le germanium ou l'étain ; et

R_{12} à R_{17} sont définis comme pour R_3 .

Des exemples de métallocènes qui peuvent être utilisés pour la polymérisation sont les composés suivants : biscyclopentadiénylzirconium-dichlorure, biscyclopentadiénylzirconium-diméthyle, biscyclopentadiénylzirconium-diphényle, biscyclopentadiénylzirconium-dibenzyle, biscyclopentadiénylzirconium-bistriméthylsilyle, bis(méthylcyclopentadiényl)-zirconium-dichlorure, bis(1,2-diméthylcyclopentadiényl)-zirconium-dichlorure, bis(1,3-diméthylcyclopentadiényl)-zirconium-dichlorure, bis(1,2,4-triméthylcyclopentadiényl)-zirconium-dichlorure, bis(1,2,3-triméthylcyclopentadiényl)-zirconium-dichlorure, bis(pentaméthylcyclopentadiényl)-zirconium-dichlorure, bis(indénylzirconium-dichlorure, diméthylsilyl-bis-1-tétrahydroindényl)zirconium-dichlorure, diméthylsilyl-bis-1-(2-méthyltétrahydroindényl)zirconium-dichlorure, diméthylsilylbis-1-(2,3,5-triméthylcyclopentadiényl)-zirconium-dichlorure, diméthylsilylbis-1-(2,4-diméthylcyclopentadiényl)zirconium-dichlorure, diméthylsilylbis-1-indénylzirconium-dichlorure, diméthylsilylbis-1-indénylzirconium-diméthyle, diméthylgermylbis-1-indénylzirconium-dichlorure, diméthylsilylbis-1-(2-méthylindényl)zirconium-dichlorure, phénylméthylsilylbis-1-(2-méthylindényl)zirconium-dichlorure, diméthylsilylbis-1-(2-méthyl-4-éthylindényl)zirconium-dichlorure, éthylène-bis-1-(4,7-diméthylindényl)zirconium-dichlorure, phényl-(méthyl)silylbis-1-indénylzirconium-dichlorure, phényl-(vinyl)silylbis-1-indénylzirconium-dichlorure, diphényl-

silylbis-1-indénylzirconium-dichlorure, diméthylsilyl-
 bis(1-(2-méthyl-4-tert-butyldényle))zirconium-dichlorure,
 méthylphénylsilylbis(1-(2-méthyl-4-isopropylidényle))-
 zirconium-dichlorure, diméthylsilylbis(1-(2-éthyl-4-méthyl-
 5 indényle))zirconium-dichlorure, diméthylsilylbis(1-(2,4-di-
 méthylidényle))zirconium-dichlorure, diméthylsilylbis-
 (1-(2-méthyl-4-éthylidényle))zirconium-dichlorure,
 diméthylsilylbis(2-méthyl-4,6-diisopropylidényle)zirconium-
 dichlorure, diméthylsilylbis(2,4,6-triméthylidényle)-
 10 zirconium-dichlorure, méthylphénylsilylbis(2-méthyl-4,6-di-
 isopropylidényle)zirconium-dichlorure, 1,2-éthanediylbis-
 (2-méthyl-4,6-diisopropylidényle)zirconium-dichlorure,
 diméthylsilyl-(9-fluorényle)(cyclopentadiényle)zirconium-
 dichlorure, diphénylsilyl(9-fluorényle)(cyclopentadiényle)-
 15 zirconium-dichlorure, diphénylméthylène(9-fluorényle)-
 cyclopentadiénylzirconium-dichlorure, isopropylidène-
 (9-fluorényle)cyclopentadiénylzirconium-dichlorure, phényl-
 méthylméthylène(9-fluorényle)cyclopentadiénylzirconium-
 dichlorure, isopropylidène(9-fluorényle)(1-(3-isopropyl)-
 20 cyclopentadiényle)zirconium-dichlorure, isopropylidène-
 (9-fluorényle)(1-(3-méthyl)cyclopentadiényle)zirconium-
 dichlorure, diphénylméthylène(9-fluorényle)(1-(3-méthyl)-
 cyclopentadiényle)zirconium-dichlorure, méthylphényl-
 méthylène(9-fluorényle)(1-(3-méthyl)cyclopentadiényle)-
 25 zirconium-dichlorure, diméthylsilyl(9-fluorényle)(1-(3-
 méthyl)cyclopentadiényle)zirconium-dichlorure, diphényl-
 silyl(9-fluorényle)(1-(3-méthyl)cyclopentadiényle)zirconium-
 dichlorure, diphénylméthylène(9-fluorényle)(1-(3-tert-butyl)-
 cyclopentadiényle)zirconium-dichlorure et isopropylidène-
 30 (9-fluorényle)(1-(3-tert-butyl)cyclopentadiényle)zirconium-
 dichlorure.

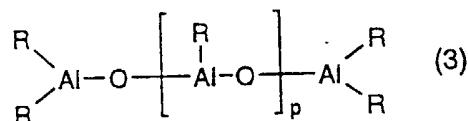
Dans la préparation du catalyseur, les métallocènes
 chiraux sont utilisés de préférence sous forme racémique.
 En variante, il est aussi possible d'utiliser la forme R ou
 35 S pure. En utilisant ces formes stéréoisomères pures, on
 peut préparer un polymère optiquement actif. Cependant, la
 forme méso des métallocènes doit être séparée, car le centre

actif de polymérisation (l'atome métallique) de ces composés n'est plus chiral, à cause de la symétrie spéculaire, au niveau du métal central, et il est donc incapable de produire un polymère hautement tactique. Si la forme méso 5 n'est pas séparée, un polymère atactique est produit en plus des polymères isotactique ou syndiotactique. Pour certaines applications, par exemple les articles moulés souples, ou pour la préparation de certaines qualités de polyéthylène, ceci peut être tout à fait avantageux. Les stéréoisomères 10 sont séparés par des techniques connues dans la littérature.

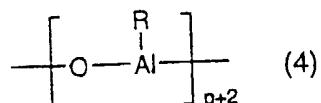
Comme Composant A-2, des exemples de composés appropriés sont les suivants :

a) Aluminoxanes

15 L'aluminoxane utilisé est de préférence un composé de formule (3)



pour le type linéaire et/ou de formule (4)



pour le type cyclique, les radicaux R dans ces formules (3) et (4) étant identiques ou différents et représentant chacun un groupe alkyle en C_1-C_6 , aryle en C_6-C_{18} , benzyle ou un 20 atome d'hydrogène, et p étant un nombre entier de 2 à 50, de préférence 10 à 35.

De préférence, les radicaux R sont identiques et sont des groupes méthyle, isobutyle, *n*-butyle, phényle ou benzyle, très préférablement méthyle.

25 Si les radicaux R sont différents, ce sont de préférence des groupes méthyle et des atomes d'hydrogène, des groupes méthyle et isobutyle, ou des groupes méthyle et *n*-butyle, la teneur en atomes d'hydrogène ou groupes isobutyle ou *n*-butyle étant de préférence de 0,01 à 40 % 30 (nombre de radicaux R).

L'aluminoxane peut être préparé de diverses manières par des procédés connus. Par exemple, l'un des procédés consiste à faire réagir un composé hydrocarboné d'aluminium et/ou un composé hydrocarboné d'hydruroaluminium avec de 5 l'eau (sous forme gazeuse, solide, liquide ou encore sous forme liée, par exemple sous forme d'eau de cristallisation) dans un solvant inerte (par exemple le toluène). Pour préparer un aluminoxane ayant des groupes alkyle différents pour R, on fait réagir avec l'eau deux trialkylaluminums 10 différents ($AlR_3 + AlR'_3$) selon la composition désirée et la réactivité (voir : S. Pasynkiewicz, *Polyhedron* 9 (1990) 429, et EP-A-302 424).

La structure précise des aluminoxanes de formules (3) et (4) est inconnue.

15 Quelle que soit leur méthode de préparation, une caractéristique commune à toutes les solutions d'aluminoxane est une teneur variable en composé d'aluminium de départ n'ayant pas réagi qui est présent sous forme libre ou sous forme d'un produit d'addition.

20 b) Composés échangeurs d'ions

Les composés échangeurs d'ions sont des composés contenant un cation qui réagit de façon irréversible avec un ligand du composant A-1 et un anion non coordinateur qui est volumineux, labile et chimiquement inerte. L'association 25 des composants A-1 et A-2 produit une paire d'ions formée par le cation de A-2 et un ligand de A-1. Des exemples de cations du composant A-2 sont des acides de Brönsted, tels que des ions ammonium, ou des acides de Lewis réductibles, tels que des ions Ag^+ ou ferrocène.

30 L'aluminoxane qui peut être utilisé comme composant A-2 peut également être produit au cours de la préparation d'un catalyseur supporté à partir de triméthylaluminium.

Outre les systèmes catalytiques homogènes, les métallocènes peuvent également être utilisés sous forme 35 de catalyseurs hétérogènes. Dans ce cas, le catalyseur est appliqué à un support organique ou minéral par des procédés connus de l'homme de l'art d'après la littérature.

Les matières de support minérales sont de préférence des gels de silice ; d'autres détails sur ce sujet peuvent être trouvés, par exemple, dans le document US-5 240 894.

Des exemples de matières de support organiques sont 5 des supports polymères microporeux qui peuvent être obtenus dans le commerce (par exemple les produits [®]Accurel de AKZO, tels que [®]Accurel-PE, [®]Accurel-PP, [®]Accurel-PA-6 ou [®]Accurel-PA-12 ayant une teneur en vides d'environ 75 % en volume). La taille des pores des produits [®]Accurel est de 0,5 à 5 μm 10 (PP), 1,0 à 5 μm (PEHD), ou 0,5 à 3 μm (PA-6 et PA-12).

Le support polymère microporeux est avantageusement séché au préalable, par exemple par traitement avec des solutions d'alkylaluminiums, puis lavé et rendu inerte sous un gaz protecteur.

15 La méthode préférée à cet effet consiste à faire d'abord réagir l'aluminoxane avec au moins un métallocène par mélange énergique, comme par agitation, dans un solvant approprié, par exemple le pentane, l'hexane, l'heptane, le toluène et le dichlorométhane. La température de réaction est 20 de préférence de -20 à +120°C, en particulier de 15 à 40°C. Le rapport molaire de l'aluminium au métal de transition M du métallocène est de préférence de 10:1 à 10 000:1, en particulier de 100:1 à 2000:1. Le temps de réaction est généralement de 5 à 120 minutes, de préférence 10 à 30 25 minutes. La réaction est de préférence exécutée avec une concentration d'aluminium supérieure à 0,01 mol/l, en particulier supérieure à 0,5 mol/l. La réaction est conduite sous conditions inertes.

Au lieu de l'aluminoxane, il est également possible 30 d'utiliser un mélange d'aluminoxane et d'un autre alkyl-aluminium, par exemple le triméthyl-, triéthyl- ou tri-isobutylaluminium, pour la réaction décrite avec le métallocène.

Après la fin de la réaction, il est possible, par 35 exemple, d'éliminer partiellement le solvant sous vide, ou de remplacer le solvant par un solvant différent après concentration. La solution ainsi préparée est mise à réagir

d'une manière appropriée avec le support polymère micro-poreux. Dans ce contexte, le support est ajouté au moins en une quantité dont le volume poreux total est capable d'absorber la solution venant de la réaction précédente.

5 La réaction visée dans la seconde phrase de ce paragraphe est de préférence conduite à des températures de -20 à +20°C, en particulier de 15 à 40°C, sous une action de mélange énergique, par exemple par agitation ou traitement aux ultrasons. Une homogénéisation complète doit être
10 réalisée. Dans ce contexte, l'échange du gaz inerte contenu dans le volume poreux peut être accéléré par une brève mise sous vide, par exemple.

En principe, le catalyseur supporté peut également être préparé selon une réaction dans un seul récipient ;
15 c'est-à-dire que les trois constituants de départ sont tous mis à réagir entre eux simultanément dans un milieu dissolvant/suspensif approprié. Dans ce contexte, la quantité du support polymère doit de préférence être calculée pour qu'il soit capable d'absorber le volume liquide total.

20 Le catalyseur peut être introduit en quantité dosée dans le système de polymérisation sous forme d'une suspension dans un milieu de suspension inerte tel que, par exemple, l'heptane, le *n*-décane, l'hexane ou l'huile diesel, ou bien sous forme sèche, éventuellement après élimination du solvant
25 résiduel par une étape de séchage effectuée par exemple sous vide.

Le catalyseur peut avantageusement être prépolymérisé en phase gazeuse, dans le monomère liquide ou en suspension, auquel cas il est possible d'opérer sans
30 addition d'un autre composé organique d'aluminium.

La polymérisation avec ces catalyseurs peut être effectuée par des procédés connus en phase liquide ou gazeuse. La phase liquide peut être, par exemple, un hydrocarbure aliphatique ou le monomère liquide lui-même.
35 Les catalyseurs au métallocène peuvent également être utilisés en mélange avec des catalyseurs d'autres types, tels que des catalyseurs Ziegler ou Phillips. A la fin

de la polymérisation, le catalyseur est détruit, par exemple par addition d'eau (vapeur), d'azote humide, d'anhydride carbonique ou d'alcool.

Les polyoléfines polymérisées sur métallocène sont 5 davantage décrites dans "New Trends in Polyolefin Catalysts and Influence on Polymer Stability" (Rolf Mülhaupt, Douzième Conférence Internationale Annuelle sur les Progrès dans la Stabilisation et la Dégradation Maîtrisée des Polymères, tenue à Lucerne, Suisse, 21-23 mai 1990, pages 181 à 196 des 10 mémoires de la conférence).

Selon un aspect préféré de la présente invention, la polyoléfine préparée par polymérisation sur un catalyseur au métallocène est un polyéthylène ou un polypropylène.

Un autre aspect préféré de la présente invention 15 concerne une composition qui contient, de plus, une polyoléfine non préparée par polymérisation sur un catalyseur au métallocène.

De telles polyoléfines sont préparées, par exemple, 20 a) par polymérisation radicalaire (normalement sous haute pression et à température élevée) ; ou b) par polymérisation catalytique sur un catalyseur Phillips ou Ziegler(-Natta).

Des polyoléfines particulièrement préférées sont 25 le polyéthylène basse densité (PEBD ; préparé par polymérisation radicalaire), le polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL ; préparé par polymérisation catalytique sur un catalyseur Ziegler(-Natta)) et le polyéthylène haute densité (PEHD ; préparé par polymérisation catalytique sur un catalyseur Phillips.

30 Le rapport en poids entre la polyoléfine préparée par polymérisation sur un catalyseur au métallocène et la polyoléfine non préparée par polymérisation sur un catalyseur au métallocène est, par exemple, de 1:10 à 10:1.

Un autre aspect de la présente invention est 35 un procédé de stabilisation d'une polyoléfine préparée par polymérisation sur un catalyseur au métallocène, qui consiste à incorporer à ladite polyoléfine un mélange stabilisant tel que défini ci-dessus.

Les deux composants du mélange stabilisant peuvent être utilisés en diverses proportions, selon la nature de la polyoléfine à stabiliser, l'usage final et la présence d'autres additifs.

5 Il est en général approprié d'utiliser, par exemple, 0,01 à 5 % en poids de chacun des deux composants du mélange stabilisant, par rapport au poids de la polyoléfine à stabiliser, de préférence 0,01 à 2 %, en particulier 0,025 à 1 %.

Le mélange stabilisant ou ses composants individuels 10 peuvent être incorporés à la polyoléfine par des techniques connues, par exemple par mélange à sec sous la forme de poudre, ou mélange au mouillé sous la forme de solutions ou de suspensions, ou également sous la forme d'un mélange-maître qui contient les composants individuels à une 15 concentration de 2,5 à 25 % en poids. Dans ces opérations, la polyoléfine peut être utilisée sous forme de poudre, granules, solutions, suspensions ou même sous forme de latex.

Le mélange stabilisant ou ses composants individuels 20 peuvent être ajoutés avant, pendant ou après la polymérisation ou la réticulation. De plus, ils peuvent être incorporés à la polyoléfine à l'état pur ou sous forme encapsulée dans des cires, huiles ou polymères.

Avant l'incorporation, les composants individuels 25 du mélange stabilisant peuvent également être mélangés entre eux sous forme fondu ou peuvent être extrudés l'un avec l'autre.

La polyoléfine stabilisée avec le mélange stabilisant peut être utilisée pour la production d'articles 30 moulés, feuilles, bandes, monofilaments, fibres, revêtements de surface, etc.

Si cela est souhaité, d'autres additifs classiques pour polyoléfines, tels que des antioxydants, absorbeurs d'UV, stabilisants au nickel, pigments, charges, plastifiants, inhibiteurs de corrosion et désactivateurs de métaux, peuvent être ajoutés à la polyoléfine contenant 35 le mélange stabilisant décrit ci-dessus.

Des exemples de ces additifs classiques sont énoncés ci-dessous.

1. Antioxydants

- 1.1. Monophénols alkylés, par exemple : 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphénol, 2-*tert*-butyl-4,6-diméthylphénol, 2,6-di-*tert*-butyl-4-éthylphénol, 2,6-di-*tert*-butyl-4-*n*-butylphénol, 2,6-di-*tert*-butyl-4-isobutylphénol, 2,6-dicyclopentyl-4-méthylphénol, 2-(α -méthylcyclohexyl)-4,6-diméthylphénol, 2,6-dioctadécyl-4-méthylphénol, 2,4,6-tricyclohexylphénol, 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthoxyméthylphénol, nonylphénols qui sont linéaires ou ramifiés dans les chaînes latérales, par exemple 2,6-dinonyl-4-méthylphénol, 2,4-diméthyl-6-(1'-méthylundéc-1'-yl)phénol, 2,4-diméthyl-6-(1'-méthylheptadéc-1'-yl)phénol, 2,4-diméthyl-6-(1'-méthyltridéc-1'-yl)phénol et leurs mélanges.
- 1.2. Alkylthiométhylphénols, par exemple : 2,4-dioctylthiométhyl-6-*tert*-butylphénol, 2,4-dioctylthiométhyl-6-méthylphénol, 2,4-dioctylthiométhyl-6-éthylphénol, 2,6-didodécylthiométhyl-4-nonylphénol.
- 1.3. Hydroquinones et hydroquinones alkylées, par exemple : 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthoxyphénol, 2,5-di-*tert*-butylhydroquinone, 2,5-di-*tert*-amylhydroquinone, 2,6-diphényl-4-octadécyloxyphénol, 2,6-di-*tert*-butylhydroquinone, 2,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanisole, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyanisole, stéarate de 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényle, adipate de bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényle).
- 1.4. Tocophérols, par exemple : α -tocophérol, β -tocophérol, γ -tocophérol, δ -tocophérol et leurs mélanges (Vitamine E).
- 1.5. Thioéthers de diphényle hydroxylés, par exemple : 2,2'-thiobis(6-*tert*-butyl-4-méthylphénol), 2,2'-thiobis(4-octylphénol), 4,4'-thiobis(6-*tert*-butyl-3-méthylphénol), 4,4'-thiobis(6-*tert*-butyl-2-méthylphénol), 4,4'-thiobis(3,6-di-*sec*-amylphénol), disulfure de 4,4'-bis(2,6-diméthyl-4-hydroxyphényle).
- 1.6. Alkylidène-bisphénols, par exemple : 2,2'-méthylène-bis(6-*tert*-butyl-4-méthylphénol), 2,2'-méthylène-bis(6-*tert*-butyl-4-éthylphénol), 2,2'-méthylène-bis[4-méthyl-

6-(α -méthylcyclohexyl)phénol], 2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-cyclohexylphénol), 2,2'-méthylène-bis(6-nonyl-4-méthylphénol), 2,2'-méthylène-bis(4,6-di-*tert*-butylphénol), 2,2'-éthylidène-bis(4,6-di-*tert*-butylphénol), 2,2'-éthyli-
 5 dène-bis(6-*tert*-butyl-4-isobutylphénol), 2,2'-méthylène-bis[6-(α -méthylbenzyl)-4-nonylphénol], 2,2'-méthylène-bis[6-(α , α -diméthylbenzyl)-4-nonylphénol], 4,4'-méthylène-bis(2,6-di-*tert*-butylphénol), 4,4'-méthylène-bis(6-*tert*-butyl-2-méthylphénol), 1,1-bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-
 10 2-méthylphényl)butane, 2,6-bis(3-*tert*-butyl-5-méthyl-2-hydroxybenzyl)-4-méthylphénol, 1,1,3-tris(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)butane, 1,1-bis(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)-3-*n*-dodécylmercaptopbutane, bis[3,3-bis(3'-*tert*-butyl-4'-hydroxyphényl)butyrate]
 15 d'éthylène-glycol, bis(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-méthylphényl)dicyclopentadiène, téraphthalate de bis[2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylbenzyl)-6-*tert*-butyl-4-méthylphényle], 1,1-bis(3,5-diméthyl-2-hydroxyphényl)butane, 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propane, 2,2-bis-
 20 (5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)-4-*n*-dodécylmercaptopbutane, 1,1,5,5-tétra(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-2-méthylphényl)pentane.

1.7. Composés O-, N- et S-benzylés, par exemple : 3,5,3',5'-tétra-*tert*-butyl-4,4'-dihydroxy(oxyde de dibenzyle),
 25 4-hydroxy-3,5-diméthylbenzylthioglycolate d'octadécyle, 4-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzylthioglycolate de tridécyle, tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)amine, dithiotéraphthalate de bis(4-*tert*-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyle), sulfure de bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyle), 3,5-di-
 30 *tert*-butyl-4-hydroxybenzylthioglycolate d'isooctyle.

1.8. Malonates hydroxybenzylés, par exemple : 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzyl)malonate de dioctadécyle, 2-(3-*tert*-butyl-4-hydroxy-5-méthylbenzyl)malonate de dioctadécyle, 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate de didodécylmercaptopéthyle, 2,2-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)malonate de bis[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phényle].

- 1.9. Composés hydroxybenzylés aromatiques, par exemple : 1,3,5-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-triméthylbenzène, 1,4-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tétraméthylbenzène, 2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyl)phénol.
- 1.10. Composés triaziniques, par exemple : 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-hydroxyphénoxy)-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénoxy)-1,2,3-triazine, isocyanurate de 1,3,5-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzyle), isocyanurate de 1,3,5-tris(4-*tert*-butyl-3-hydroxy-2,6-diméthylbenzyle), 2,4,6-tris(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylethyl)-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazine, isocyanurate de 1,3,5-tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyle).
- 1.11. Benzylphosphonates, par exemple : 2,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de diméthyle, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de diéthyle, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonate de dioctadécyle, 5-*tert*-butyl-4-hydroxy-3-méthylbenzylphosphonate de dioctadécyle, sel de calcium de l'ester monoéthylique de l'acide 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzylphosphonique.
- 1.12. Acylaminophénols, par exemple : 4-hydroxylauranilide, 4-hydroxystéaranilide, N-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)carbamate d'octyle.
- 1.13. Esters de l'acide β -(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propionique avec des mono- ou polyalcools, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, le *n*-octanol, l'isooctanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le néopentylglycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), le N,N'-bis(hydroxyéthyl)oxamide,

le 3-thia-undécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

- 1.14. Esters de l'acide β -(5-*tert*-butyl-4-hydroxy-3-méthylphényl)propionique avec des mono- ou polyalcools, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, le *n*-octanol, l'isooctanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le néopentylglycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, 10 le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), le *N,N'*-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thia-undécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

- 15 1.15. Esters de l'acide β -(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxyphényl)propionique avec des mono- ou polyalcools, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, l'octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylène-glycol, le 1,2-propanediol, le néopentylglycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, 20 le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), le *N,N'*-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thia-undécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

- 1.16. Esters de l'acide 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylacétique avec des mono- ou polyalcools, par exemple avec le méthanol, l'éthanol, l'octanol, l'octadécanol, le 1,6-hexanediol, le 1,9-nonanediol, l'éthylène-glycol, 30 le 1,2-propanediol, le néopentylglycol, le thiodiéthylène-glycol, le diéthylène-glycol, le triéthylène-glycol, le pentaérythritol, l'isocyanurate de tris(hydroxyéthyle), le *N,N'*-bis(hydroxyéthyl)oxamide, le 3-thia-undécanol, le 3-thiapentadécanol, le triméthylhexanediol, le triméthylolpropane, le 4-hydroxyméthyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octane.

- 1.17. Amides de l'acide β -(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl)propionique, par exemple : N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)hexaméthylènediamide, N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)-5 triméthylènediamide, N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénylpropionyl)hydrazide, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényl]propionyloxy)éthyl]oxamide (Naugard[®]XL-1 fourni par Uniroyal).
- 1.18. Acide ascorbique (vitamine C)
- 10 1.19. Antioxydants aminés, par exemple : N,N'-diisopropyl-*p*-phénylènediamine, N,N'-di-*sec*-butyl-*p*-phénylènediamine, N,N'-bis(1,4-diméthylpentyl)-*p*-phénylènediamine, N,N'-bis(1-éthyl-3-méthylpentyl)-*p*-phénylènediamine, N,N'-bis(1-méthylheptyl)-*p*-phénylènediamine, N,N'-dicyclohexyl-15 *p*-phénylènediamine, N,N'-diphényl-*p*-phénylènediamine, N,N'-bis(2-naphtyl)-*p*-phénylènediamine, N-isopropyl-N'-phényl-*p*-phénylènediamine, N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-*p*-phénylènediamine, N-(1-méthylheptyl)-N'-phényl-*p*-phénylènediamine, N-cyclohexyl-N'-phényl-*p*-phénylène-20 diamine, 4-(*p*-toluène-sulfamoyl)diphénylamine, N,N'-diméthyl-N,N'-di-*sec*-butyl-*p*-phénylènediamine, diphénylamine, N-allyldiphénylamine, 4-isopropoxydiphénylamine, N-phényl-1-naphtylamine, N-(4-*tert*-octylphényl)-1-naphtylamine, N-phényl-2-naphtylamine, diphénylamine octylée telle que 25 la *p,p'*-di-*tert*-octyldiphénylamine, 4-*n*-butylaminophénol, 4-butyrylaminophénol, 4-nanonoylaminophénol, 4-dodécanoylaminophénol, 4-octadécanoylaminophénol, bis(4-méthoxyphényl)amine, 2,6-di-*tert*-butyl-4-diméthylaminométhylphénol, 2,4'-diaminodiphénylméthane, 4,4'-diaminodiphénylméthane, 30 N,N,N',N'-tétraméthyl-4,4'-diaminodiphénylméthane, 1,2-bis[(2-méthylphényl)amino]éthane, 1,2-bis(phénylamino)-propane, (*o*-tolyl)biguanide, bis[4-(1',3'-diméthylbutyl)-phényl]amine, N-phényl-1-naphtylamine *tert*-octylée, mélange de *tert*-butyl/ *tert*-octyldiphénylamines mono- et dialkylées, 35 mélange de nonyldiphénylamines mono- et dialkylées, mélange de dodécyldiphénylamines mono- et dialkylées, mélange d'isopropyl/ isohexyldiphénylamines mono- et dialkylées,

- mélange de *tert*-butyldiphénylamines mono- et dialkylées, 2,3-dihydro-3,3-diméthyl-4H-1,4-benzothiazine, phénothiazine, mélange de *tert*-butyl/*tert*-octylphénothiazines mono- et dialkylées, mélange de *tert*-octylphénothiazines 5 mono- et dialkylées, N-allylphénothiazine, N,N,N',N'-tétraphényl-1,4-diaminobut-2-ène, N,N-bis(2,2,6,6-tétraméthylpipérid-4-yl)hexaméthylènediamine, sébacate de bis(2,2,6,6-tétraméthylpipérid-4-yle), 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-one, 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-4-ol.
- 10 2. Absorbeurs d'UV et stabilisants à la lumière
- 2.1. 2-(2'-hydroxyphényl)benzotriazoles, par exemple : 2-(2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-*tert*-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(5'-*tert*-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-15 tétraméthylbutyl)phényl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-*tert*-butyl-2'-hydroxyphényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-sec-butyl-5'-*tert*-butyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-4'-octyloxyphényl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-20 *tert*-amyl-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(3',5'-bis(α,α-diméthylbenzyl)-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyléthyl)phényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-5'-[2-(2-éthylhexyloxy)carbonyléthyl]-2'-hydroxyphényl)-5-chlorobenzotriazole, 25 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)-phényl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)phényl)benzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyléthyl)phényl)benzotriazole, 2-(3'-*tert*-butyl-5'-[2-(2-éthylhexyloxy)carbonyl-30 éthyl]-2'-hydroxyphényl)benzotriazole, 2-(3'-dodécyl-2'-hydroxy-5'-méthylphényl)benzotriazole, 2-[3'-*tert*-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonyléthyl)phényl]benzotriazole, 2,2'-méthylène-bis[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-6-benzotriazole-2-ylphénol] ; produit de trans-estérification 35 du 2-[3'-*tert*-butyl-5'-(2-méthoxycarbonyléthyl)-2'-hydroxyphényl]-2H-benzotriazole avec le polyéthylène-glycol 300 ; $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2$ où R = 3'-*tert*-butyl-4'-hydroxy-

- 5'-2H-benzotriazole-2-ylphényle ; 2-[2'-hydroxy-3'-(α , α -diméthylbenzyl)-5'-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol]benzotriazole, 2-[2'-hydroxy-3'-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)-5'-(α , α -diméthylbenzyl)phénol]benzotriazole.
- 5 2.2. 2-hydroxybenzophénones, par exemple les dérivés portant des substituants 4-hydroxy, 4-méthoxy, 4-octyloxy, 4-décyloxy, 4-dodécyloxy, 4-benzyloxy, 4,2',4'-trihydroxy et 2'-hydroxy-4,4'-diméthoxy.
- 2.3. Esters d'acides benzoïques substitués et non substitué,
- 10 par exemple : salicylate de 4-*tert*-butylphényle, salicylate de phényle, salicylate d'octylphényle, dibenzoylrésorcinol, bis(4-*tert*-butylbenzoyl)résorcinol, benzoylrésorcinol, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate de 2,4-di-*tert*-butylphényle, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate d'hexadécyle, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate d'octadécyle, 3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxybenzoate de 2-méthyl-4,6-di-*tert*-butylphényle.
- 2.4. Acrylates, par exemple : α -cyano- β , β -diphénylacrylate d'éthyle, α -cyano- β , β -diphénylacrylate d'isooctyle, α -carbo-méthoxycinnamate de méthyle, α -cyano- β -méthyl-*p*-méthoxycinnamate de méthyle, α -cyano- β -méthyl-*p*-méthoxycinnamate de butyle, α -carbométhoxy-*p*-méthoxycinnamate de méthyle et N-(β -carbométhoxy- β -cyanovinyl)-2-méthylindoline.
- 2.5. Composés du nickel, par exemple : complexes du nickel avec le 2,2'-thio-bis[4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol] tels que le complexe à 1:1 ou 1:2, avec ou sans ligands supplémentaires tels que la *n*-butylamine, la triéthanolamine ou la N-cyclohexyldiéthanolamine, dibutyldithiocarbamate de nickel, sels de nickel des esters monoalkyliques, par exemple de l'ester méthyle ou éthyle, de l'acide
- 30 4-hydroxy-3,5-di-*tert*-butylbenzylphosphonique, complexes du nickel avec des cétoximes, par exemple avec la 2-hydroxy-4-méthylphénylundécylcétoxime, complexes du nickel avec le 1-phényl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazole, avec ou sans ligands supplémentaires.
- 35 2.6. Oxamides, par exemple : 4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-diéthoxyoxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-*tert*-butoxanilide, 2,2'-didodécyloxy-5,5'-di-*tert*-butoxanilide,

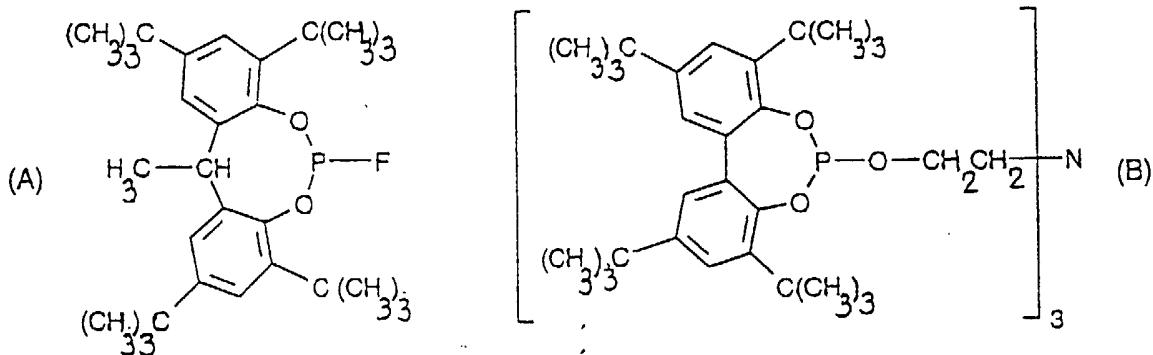
2-éthoxy-2'-éthyloxanilide, N,N'-bis(3-diméthylaminopropyl)-oxamide, 2-éthoxy-5-*tert*-butyl-2'-éthoxanilide et son mélange avec le 2-éthoxy-2'-éthyl-5,4'-di-*tert*-butoxanilide, mélanges d'*ortho*- et *para*-diméthoxy-oxanilides et mélanges de *o*- et *p*-diéthoxy-oxanilides.

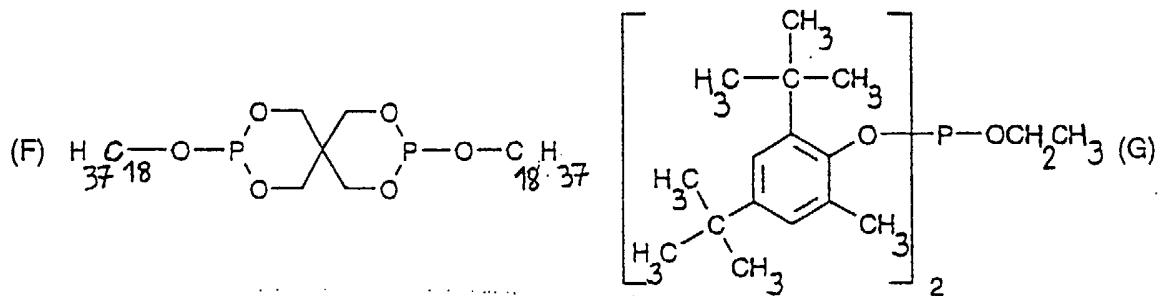
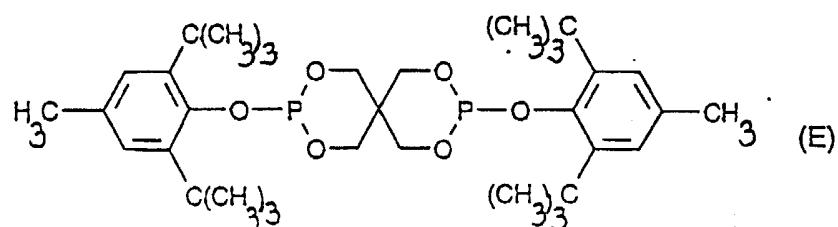
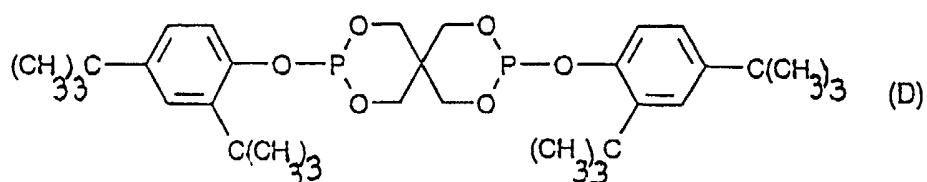
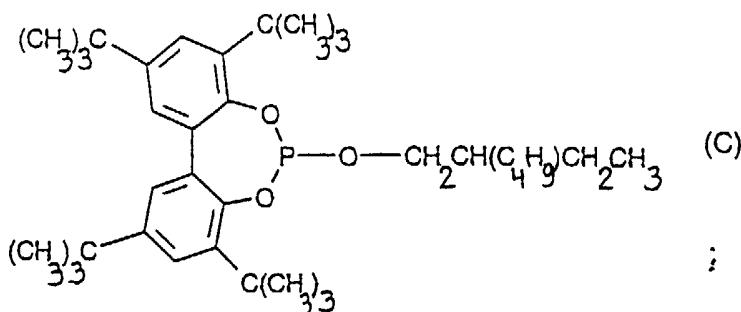
- 2.7. 2-(2-hydroxyphényl)-1,3,5-triazines, par exemple : 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dihydroxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyphényl)-6-(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphényl)-4,6-bis(4-méthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-dodécyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-tridécyloxyphényl)-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropoxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropoxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[4-(dodécyloxy/tridécyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxyphényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodécyloxypropoxy)phényl]-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-hexyloxy)phényl-4,6-diphényl-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-méthoxyphényl)-4,6-diphényl-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxypropoxy)phényl]-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxyphényl)-4-(4-méthoxyphényl)-6-phényl-1,3,5-triazine, 2-{2-hydroxy-4-[3-(2-éthylhexyl-1-oxy)-2-hydroxypropoxy]phényl}-4,6-bis(2,4-diméthylphényl)-1,3,5-triazine.
3. Désactivateurs de métaux, par exemple : N,N'-diphénol-oxamide, N-salicylal-N'-salicyloylhydrazine, N,N'-bis(salicyloyl)hydrazine, N,N'-bis(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphénolpropionyl)hydrazine, 3-salicyloylamino-1,2,4-triazole, bis(benzylidène)dihydrazide oxalique, oxanilide, dihydrazide isophthalique, bisphénolhydrazide sébacique, N,N'-diacétyldihydrazide adipique, N,N'-bis(salicyloyl)dihydrazide oxalique, N,N'-bis(salicyloyl)dihydrazide thiodipropionique.

4. Phosphites et phosphonites, par exemple : phosphite de triphényle, phosphites de diphenyle et d'alkyle, phosphites de phényle et de dialkyle, phosphite de tris(nonylphényle), phosphite de trilauryle, phosphite de trioctadécyle, diphosphite de distéaryl-pentaérythritol, phosphite de tris(2,4-di-*tert*-butylphényle), diphosphite de diisodécyle-pentaérythritol, diphosphite de bis(2,4-di-*tert*-butylphényle)-pentaérythritol, diphosphite de bis(2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphényle)-pentaérythritol, diphosphite de 10 diisodécyloxy-pentaérythritol, diphosphite de bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-méthylphényle)-pentaérythritol, diphosphite de bis(2,4,6-tris-*tert*-butylphényle)-pentaérythritol, triphosphite de tristéaryl-sorbitol, 4,4'-biphénylène-diphosphonite de tétrakis(2,4-di-*tert*-butylphényle), 15 6-isoctyloxy-2,4,8,10-tétra-*tert*-butyl-12H-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocine, phosphite de bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-méthylphényle) et de méthyle, phosphite de bis(2,4-di-*tert*-butyl-6-méthylphényle) et d'éthyle, 6-fluoro-2,4,8,10-tétra-*tert*-butyl-12-méthyl-dibenzo[d,g]-1,3,2-dioxa-20 phosphocine, 2,2',2"-nitrilo[tris(phosphite de 3,3',5,5'-tétra-*tert*-butyl-1,1'-biphényle-2,2'-diyle et d'éthyle)], phosphite de 3,3',5,5'-tétra-*tert*-butyl-1,1'-biphényle-2,2'-diyle et de 2-éthylhexyle, 5-butyl-5-éthyl-2-(2,4,6-tri-*tert*-butylphénoxy)-1,3,2-dioxaphosphirane.

25 Les phosphites suivants sont particulièrement préférés :

phosphite de tris(2,4-di-*tert*-butylphényle) (Irgafos[®]168, Ciba-Geigy), phosphite de tris(nonylphényle),





5. Hydroxylamines, par exemple : N,N-dibenzylhydroxylamine, N,N-diéthylhydroxylamine, N,N-dioctylhydroxylamine, N,N-dilaurylhydroxylamine, N,N-ditétradécylhydroxylamine, N,N-dihexadécylhydroxylamine, N,N-dioctadécylhydroxylamine, 5 N-hexadécyl-N-octadécylhydroxylamine, N-heptadécyl-N-octadécylhydroxylamine, N,N-dialkylhydroxylamine dérivée d'amine de suif hydrogéné.

6. Nitrones, par exemple : N-benzyl-alpha-phénylnitrone, N-éthyl-alpha-méthylnitrone, N-octyl-alpha-heptylnitrone, N-lauryl-alpha-undécylnitrone, N-tétradécyl-alpha-tridécylnitrone, N-hexadécyl-alpha-pentadécylnitrone, N-octadécylnitrone, N-alpha-heptadécylnitrone, N-hexadécylnitrone-heptadécylnitrone, N-octadécylnitrone-pentadécylnitrone, N-heptadécylnitrone-heptadécylnitrone, N-octadécylnitrone-hexadécylnitrone, nitrone dérivée de N,N-dialkylhydroxylamine dérivée d'amine de suif hydrogéné.
- 10 7. Agents de synergie sulfurés, par exemple : thiodipropionate de dilauryle ou thiodipropionate de distéaryle.
8. Composés éliminant les peroxydes, par exemple : esters d'acide β -thiodipropionique tels que les esters de lauryle, stéaryle, myristyle ou tridécylique, mercaptobenzimidazole ou sel de zinc du 2-mercaptobenzimidazole, dibutyldithiocarbamate de zinc, disulfure de dioctadécylique, tétrakis-(β -dodécymercaptopropionate de pentaérythritol.
- 15 9. Stabilisants pour polyamides, par exemple : sels de cuivre en association avec des iodures et/ou des composés phosphorés et sels de manganèse divalent.
- 20 10. Co-stabilisants basiques, par exemple : mélamine, polyvinylpyrrolidone, dicyandiamide, cyanurate de triallyle, dérivés d'urée, dérivés d'hydrazine, amines, polyamides, polyuréthannes, sels de métaux alcalins et sels de métaux alcalino-terreux d'acides gras supérieurs tels que le stéarate de calcium, le stéarate de zinc, le bénate de magnésium, le stéarate de magnésium, le ricinoléate de sodium et le palmitate de potassium, pyrocatecholate d'antimoine ou pyrocatecholate de zinc.
- 25 30 11. Agents de nucléation, par exemple : substances minérales telles que le talc, des oxydes métalliques tels que le bioxyde de titane ou l'oxyde de magnésium, des phosphates, carbonates ou sulfates, de préférence de métaux alcalino-terreux ; composés organiques tels que des acides mono- ou polycarboxyliques et leurs sels, par exemple l'acide 4-*tert*-butylbenzoïque, l'acide adipique, l'acide diphénylacétique, le succinate de sodium ou le benzoate de sodium ;

composés polymères tels que des copolymères ioniques (ionomères). On préfère particulièrement le 1,3:2,4-bis-(3',4'-diméthylbenzylidène)sorbitol, le 1,3:2,4-di(*para*-méthyldibenzylidène)sorbitol et le 1,3:2,4-di(benzylidène)-

5 sorbitol.

12. Charges et agents de renforcement, par exemple : carbonate de calcium, silicates, fibres de verre, billes de verre creuses, amiante, talc, kaolin, mica, sulfate de baryum, oxydes et hydroxydes métalliques, noir de carbone, 10 graphite, farine de bois et farines ou fibres d'autres produits naturels, fibres synthétiques.

13. Autres additifs, par exemple : plastifiants, lubrifiants, agents émulsionnents, pigments, additifs de rhéologie, catalyseurs, agents de réglage d'écoulement, agents d'avivage optique, ignifugeants, agents antistatiques et agents gonflants.

14. Benzofurannones et indolinones, par exemple : celles proposées dans les documents US-4 325 863, US-4 338 244, US-5 175 312, US-5 216 052, US-5 252 643, DE-A-4 316 611, 20 DE-A-4 316 622, DE-A-4 316 876, EP-A-0 589 839 ou EP-A-0 591 102, ou 3-[4-(2-acétoxyéthoxy)phényl]-5,7-di-*tert*-butylbenzofuranne-2-one, 5,7-di-*tert*-butyl-3-[4-(2-stéaroyloxyéthoxy)phényl]benzofuranne-2-one, 3,3'-bis[5,7-di-*tert*-butyl-3-(4-[2-hydroxyéthoxy]phényl)benzofuranne-2-one], 25 5,7-di-*tert*-butyl-3-(4-éthoxyphényl)benzofuranne-2-one, 3-(4-acétoxy-3,5-diméthylphényl)-5,7-di-*tert*-butylbenzofuranne-2-one, 3-(3,5-diméthyl-4-pivaloyloxyphényl)-5,7-di-*tert*-butylbenzofuranne-2-one, 3-(3,4-diméthylphényl)-5,7-di-*tert*-butylbenzofuranne-2-one, 3-(2,3-diméthylphényl)-30 5,7-di-*tert*-butylbenzofuranne-2-one.

Le rapport en poids du mélange stabilisant aux additifs classiques peut être, par exemple, de 1:0,5 à 1:5.

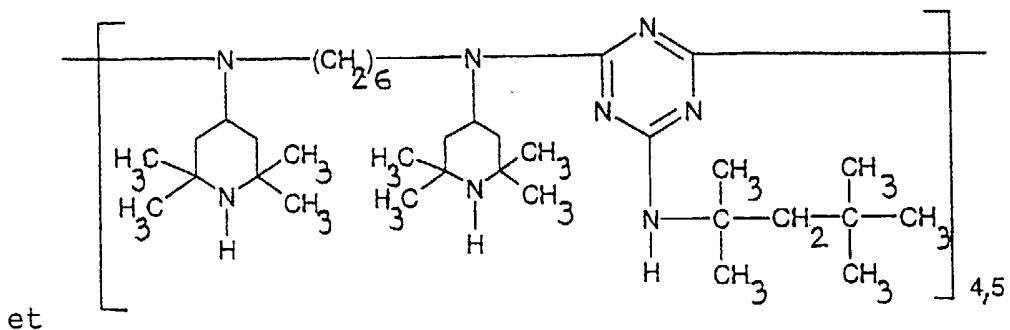
Les exemples ci-dessous illustrent l'invention plus en détail. Les pourcentages ou parties sont tous exprimés 35 en poids, sauf mention contraire.

Mélanges stabilisants utilisés dans les Exemples 1 et 2 :

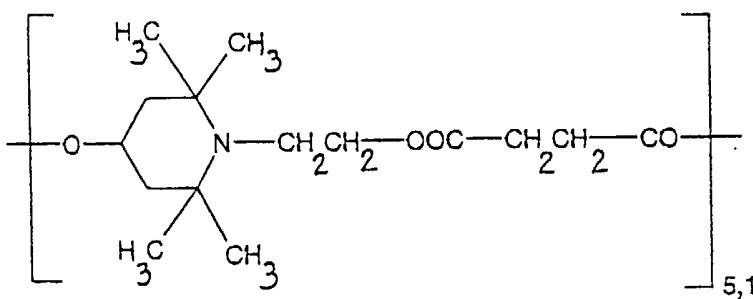
Mélange stabilisant II-1 :

Les composés

45



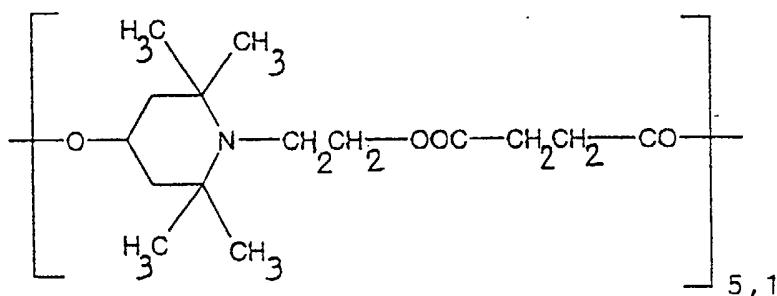
et



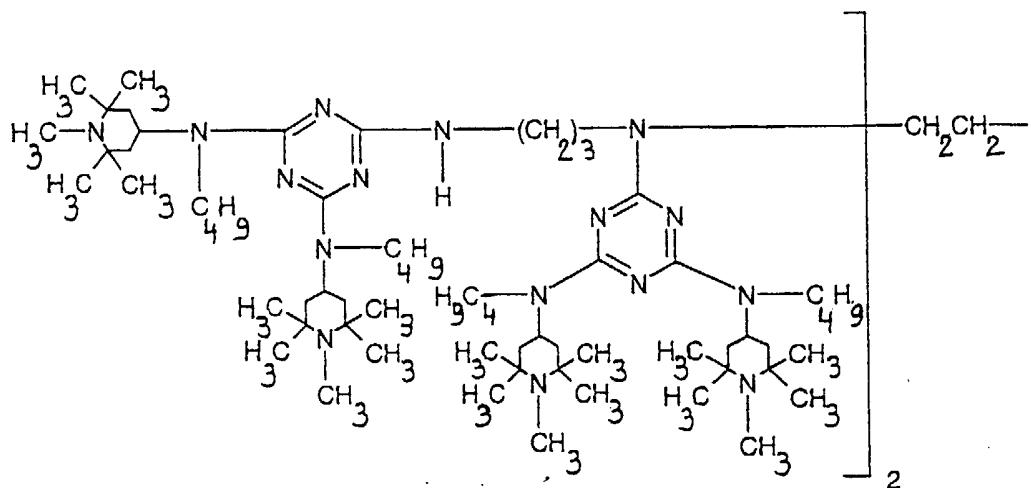
en un rapport de 1:1 en poids.

Mélange stabilisant II-2 :

Les composés



5 et



en un rapport de 1:1 en poids.

Exemple 1 : Stabilisation à la lumière de pellicules de polyéthylène polymérisé sur métallocène.

Cent parties de poudre de polyéthylène polymérisé sur métallocène, non stabilisé, (masse volumique : 5 0,903 g/cm³, 10 % de butène comonomère, indice de fluidité à chaud : \approx 5,0 g/10 minutes à 190°C et 2160 g) sont homogénéisées à 180°C pendant 10 minutes dans un mélangeur Plastograph de Brabender avec 0,02 partie de 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionate d'octadécyle, 0,08 partie 10 de phosphite de tris(2,4-di-tert-butylphényle), 0,1 partie de stéarate de Ca et la quantité du système stabilisant à la lumière indiquée dans les Tableaux 1 et 2. La matière ainsi obtenue est moulée par compression dans une presse de laboratoire entre deux feuilles d'aluminium pendant 15 6 minutes à 170°C pour former une pellicule de 0,2 mm d'épaisseur qui est immédiatement refroidie dans l'eau froide. Des éprouvettes de 60 mm \times 25 mm sont découpées dans ces pellicules de 0,2 mm et sont exposées dans un appareil 20 Weather-O-Meter Ci 65 (température du panneau noir de 63 \pm 2°C, sans pulvérisation d'eau). Périodiquement, ces éprouvettes sont retirées de l'appareil d'exposition et leur teneur en carbonyle est mesurée avec un spectrophotomètre infrarouge.

Le temps d'exposition ($T_{0,1}$) correspondant à 25 l'apparition d'une absorbance due au carbonyle de 0,1 est une mesure du pouvoir stabilisant du système stabilisant à la lumière. Les valeurs obtenues sont résumées dans les Tableaux 1 et 2 suivants.

TABLEAU 1

30	Stabilisation à la lumière	$T_{0,1}$ en heures
	0,15 % du mélange stabilisant II-1	11 230
	0,30 % du mélange stabilisant II-1	17 365

TABLEAU 2

Stabilisation à la lumière	$T_{0,1}$ en heures
0,15 % du mélange stabilisant II-2	12 000
0,30 % du mélange stabilisant II-2	17 715

5 Exemple 2 : Stabilisation à la lumière de pellicules de polypropylène polymérisé sur métallocène

Cent parties de poudre de polypropylène polymérisé sur métallocène, non stabilisé, (indice de fluidité à chaud : ≈ 20 g/10 minutes à 230°C et 2160 g) sont homogénéisées à 200°C pendant 10 minutes dans un mélangeur Plastograph de Brabender avec 0,05 partie de tétrakis-[3-(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphényle)propionate] de pentaérythrityle, 0,1 partie de phosphite de tris(2,4-di-*tert*-butylphényle), 0,1 partie de stéarate de Ca et la quantité 10 du système stabilisant à la lumière indiquée au Tableau 3. La matière ainsi obtenue est moulée par compression dans une presse de laboratoire entre deux feuilles d'aluminium pendant 6 minutes à 170°C pour former une pellicule de 0,5 mm d'épaisseur qui est immédiatement refroidie à la température 15 ambiante dans une presse refroidie par eau. Des éprouvettes de 60 mm \times 25 mm sont découpées dans ces pellicules de 0,5 mm et sont exposées dans un appareil [®]Weather-O-Meter Ci 65 (température du panneau noir de $63 \pm 2^\circ\text{C}$, sans pulvérisation d'eau). Périodiquement, ces éprouvettes sont retirées 20 de l'appareil d'exposition et leur teneur en carbonyle est 25 mesurée avec un spectrophotomètre infrarouge.

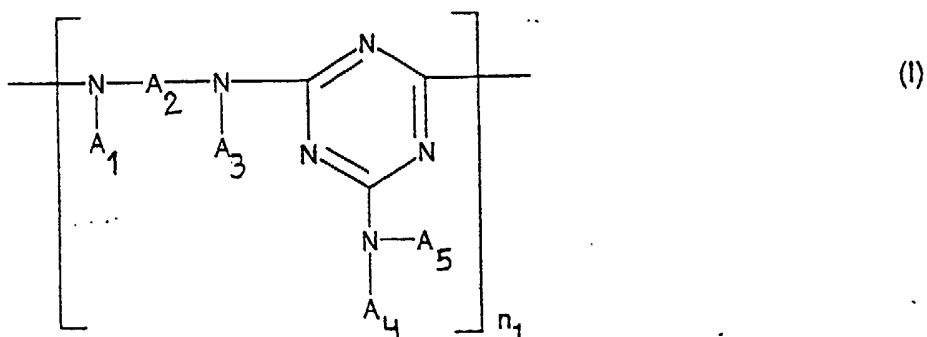
Le temps d'exposition ($T_{0,2}$) correspondant à l'apparition d'une absorbance due au carbonyle de 0,2 est une mesure du pouvoir stabilisant du système stabilisant 30 à la lumière. Les valeurs obtenues sont résumées dans le Tableau 3 suivant.

TABLEAU 3

Stabilisation à la lumière	$T_{0,2}$ en heures
0,40 % du mélange stabilisant II-1	9280

REVENDICATIONS

1. Composition caractérisée en ce qu'elle contient
 I) une polyoléfine préparée par polymérisation sur un catalyseur au métallocène, et
 5 II) un mélange stabilisant comprenant deux composants différents choisis parmi les composants a), b) et c) ; le composant a) est au moins un composé de formule (I)



dans laquelle

- 10 A_1 , A_3 , A_4 et A_5 sont chacun, indépendamment des autres, l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12} , cycloalkyle en C_5-C_{12} , cycloalkyle en C_5-C_{12} substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 , phényle, phényle substitué par un ou plusieurs groupes -OH et/ou alkyle en C_1-C_{10} , phénylalkyle en C_7-C_9 , phénylalkyle en C_7-C_9 qui est substitué sur le noyau phénylique par un ou plusieurs groupes -OH et/ou alkyle en C_1-C_{10} , ou un groupe de formule (II)



- où A_6 est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_8 , -OH, - CH_2CN , alcoxy en C_1-C_{18} , cycloalcoxy en C_5-C_{12} , alcényle en C_3-C_6 , phénylalkyle en C_7-C_9 qui n'est pas substitué ou 20 est substitué sur le noyau phénylique par 1, 2 ou 3 groupes alkyle en C_1-C_4 , ou un groupe acyle en C_1-C_8 ,

A_2 est un groupe alkylène en C_2-C_{18} , cycloalkylène en C_5-C_7 ou (alkylène en C_1-C_4)di(cycloalkylène en C_5-C_7), ou bien

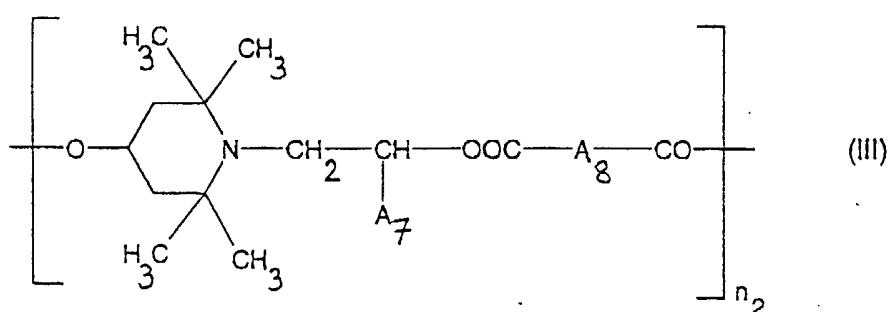
les radicaux A_1 , A_2 et A_3 , avec les atomes d'azote auxquels ils sont liés, forment un hétérocyclique penta- à décagonal, ou bien

5 A_4 et A_5 , avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, forment un hétérocycle penta- à décagonal,

n_1 est un nombre de 2 à 50, et

au moins l'un des radicaux A_1 , A_3 , A_4 et A_5 est un groupe de formule (II) ;

le composant b) est au moins un composé de formule (III)



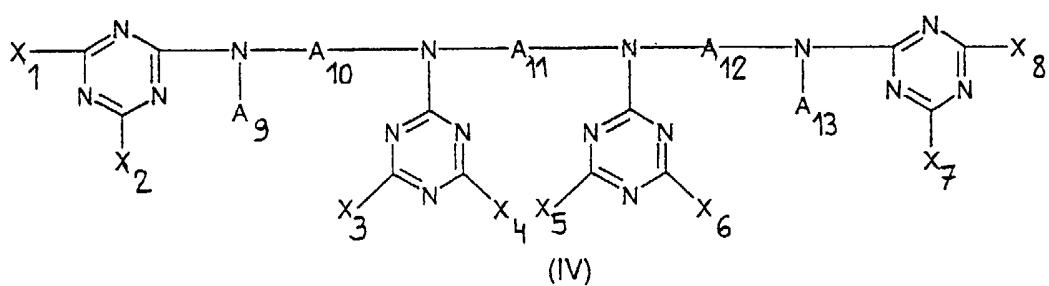
10 dans laquelle

A_7 est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ,

A_8 est une liaison directe ou un groupe alkylène en C_1-C_{10} , et

n_2 est un nombre de 2 à 50 ; et

15 le composant c) est au moins un composé de formule (IV)



dans laquelle

A_9 et A_{13} sont chacun, indépendamment de l'autre, l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_{12} ,

20 A_{10} , A_{11} et A_{12} sont chacun, indépendamment des autres, un groupe alkylène en C_2-C_{10} , et

X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , X_7 et X_8 sont chacun, indépendamment des autres, un groupe de formule (V)

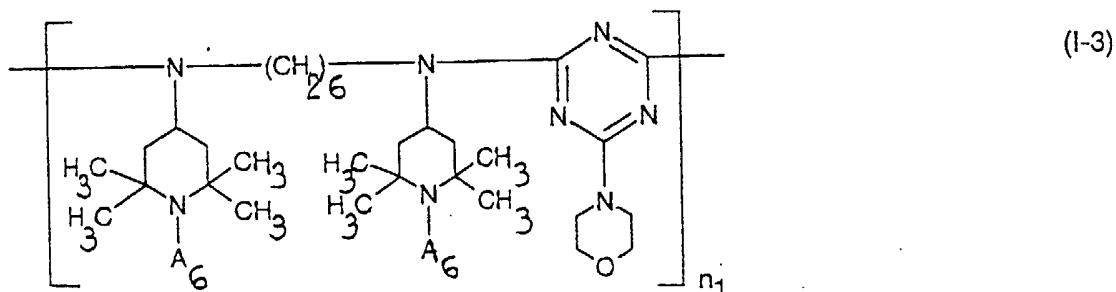
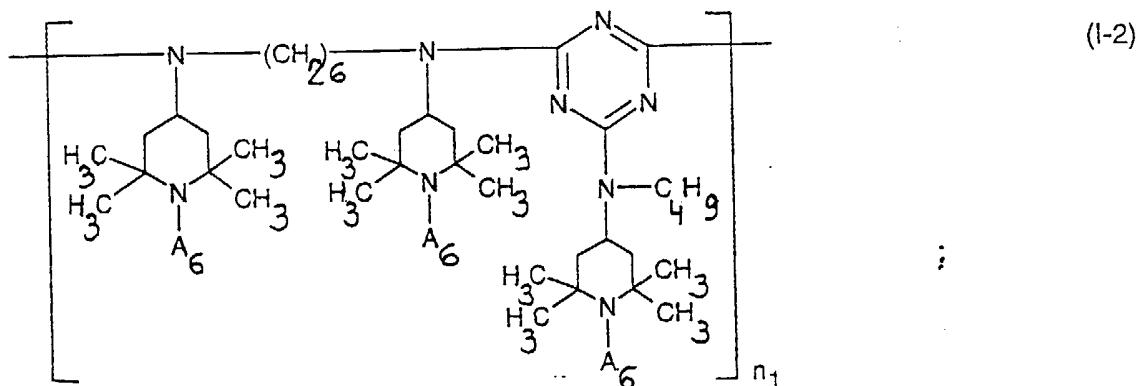
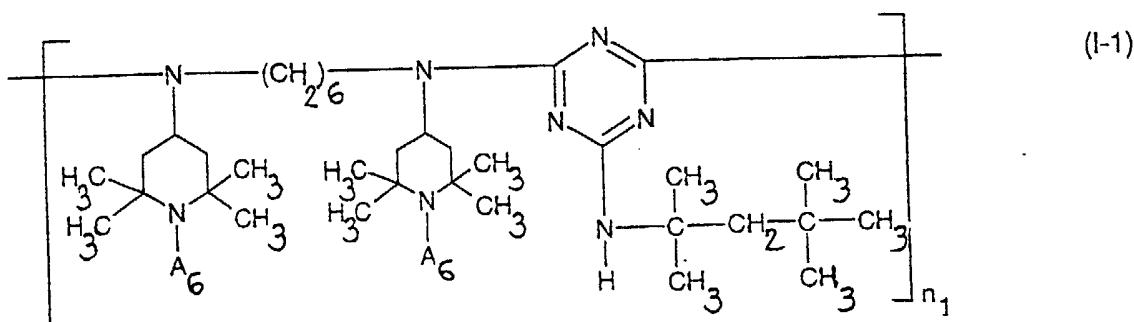


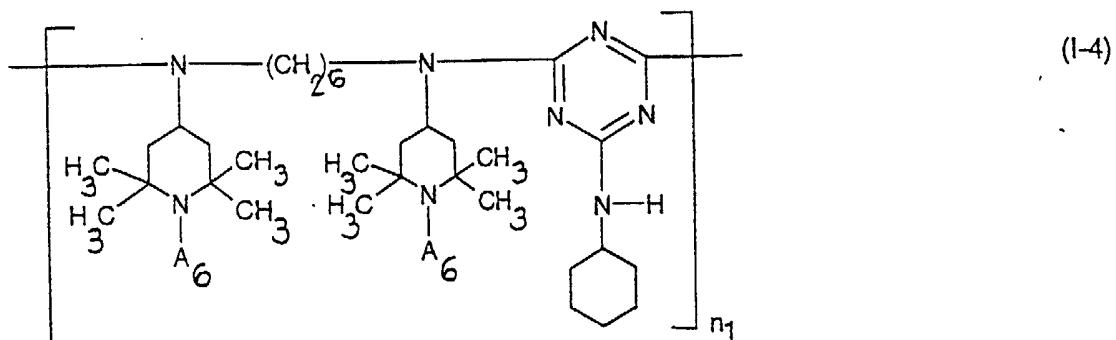
- où A_{14} est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_{12} , cycloalkyle en C_5-C_{12} , cycloalkyle en C_5-C_{12} substitué par un ou plusieurs groupes alkyle en C_1-C_4 , phényle, phényle substitué par un ou plusieurs groupes -OH et/ou alkyle en C_1-C_{10} , phénylalkyle en C_7-C_9 , phénylalkyle en C_7-C_9 qui est substitué sur le noyau phénylique par un ou plusieurs groupes -OH et/ou alkyle en C_1-C_{10} , ou un groupe de formule (II) tel que défini ci-dessus, et A_{15} a l'une des significations de A_6 ;
- 5 à condition que le groupe $-N(A_4)(A_5)$ ne contienne pas de groupe cycloalkyle lorsque le mélange stabilisant comprend les deux composants a) et b).
- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que A_6 et A_{15} sont chacun, indépendamment de 15 l'autre, l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 .
- 15 3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que
- a) A_1 , A_3 , A_4 et A_5 sont chacun, indépendamment des autres, l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1-C_8 , cycloalkyle 20 en C_5-C_8 , cycloalkyle en C_5-C_8 substitué par un ou plusieurs groupes méthyle, un groupe phényle, phénylalkyle en C_7-C_9 ou un groupe de formule (II), ou bien les radicaux A_4 et A_5 , avec l'atome d'azote auquel ils sont liés, forment un hétérocycle hexagonal,
- 25 b) A_2 est un groupe alkylène en C_2-C_{10} , et n_1 est un nombre de 2 à 25 ;
- b) A_7 est l'hydrogène ou un groupe méthyle, A_8 est un groupe éthylène, et n_2 est un nombre de 2 à 25 ; et
- 30 c) A_9 et A_{13} sont chacun, indépendamment de l'autre, l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ,

A_{10} , A_{11} et A_{12} sont chacun, indépendamment des autres, un groupe alkylène en C_2 - C_6 , et

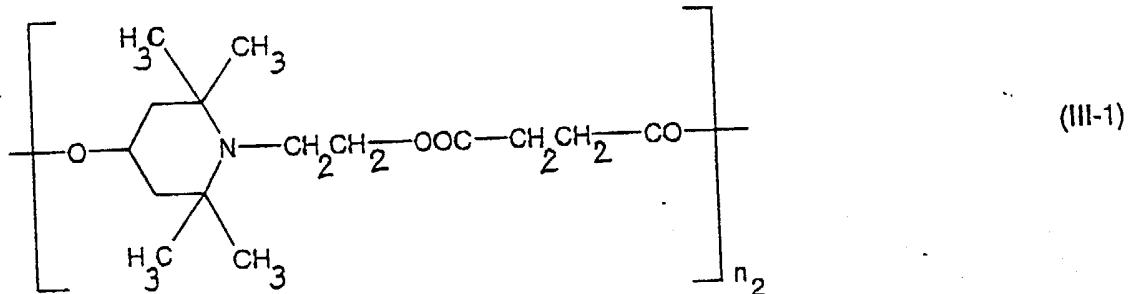
5 A_{14} est l'hydrogène, un groupe alkyle en C_1 - C_6 , cycloalkyle en C_5 - C_8 , cycloalkyle en C_5 - C_8 substitué par un ou plusieurs groupes méthyle, un groupe phényle, phényl-alkyle en C_7 - C_9 ou un groupe de formule (II).

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que
le composant a) est au moins un composé de formule (I-1),
10 (I-2), (I-3) ou (I-4)

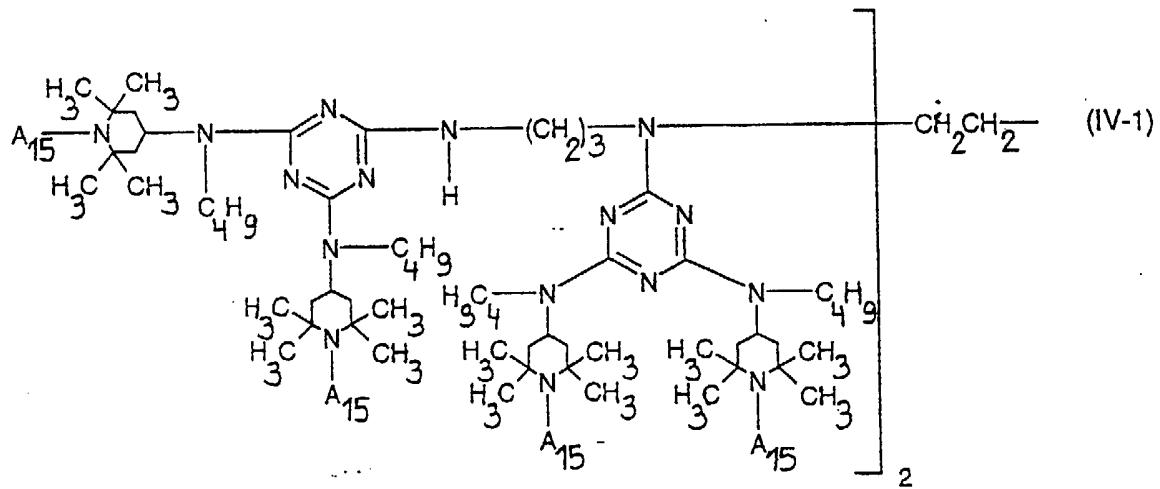




dans lesquelles A_6 est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 et n_1 est un nombre de 2 à 25 ; le composant b) est un composé de formule (III-1)



5 dans laquelle n_2 est un nombre de 2 à 25 ; et le composant c) est au moins un composé de formule (IV-1)



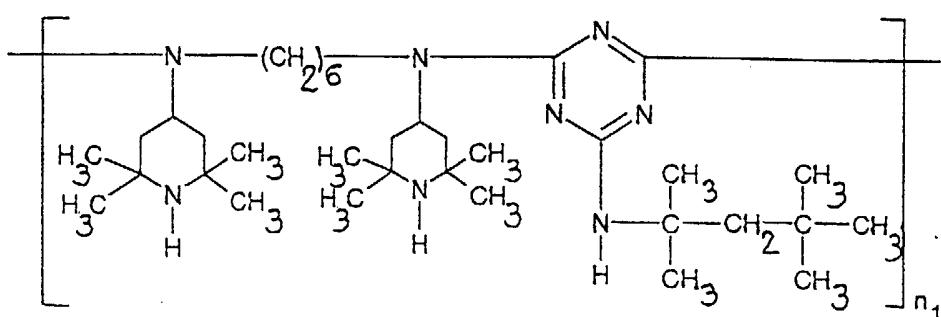
dans laquelle A₁₅ est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄.

5. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les deux composants différents du mélange stabilisant sont les composants a) et b).

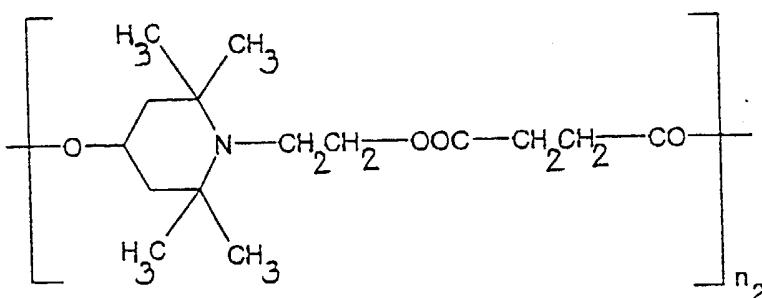
6. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les deux composants différents du mélange stabilisant sont les composants a) et c).

7. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les deux composants différents du mélange stabilisant sont les composants b) et c).

8. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le mélange stabilisant comprend les composés

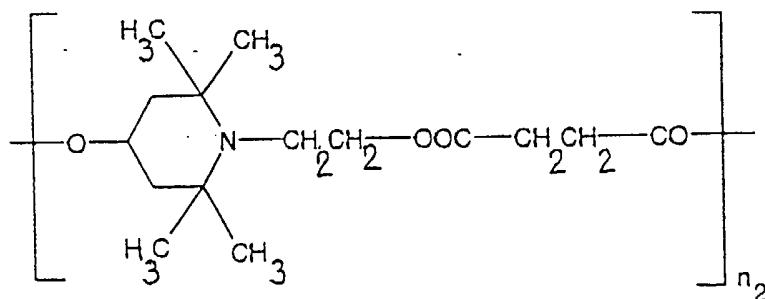


et

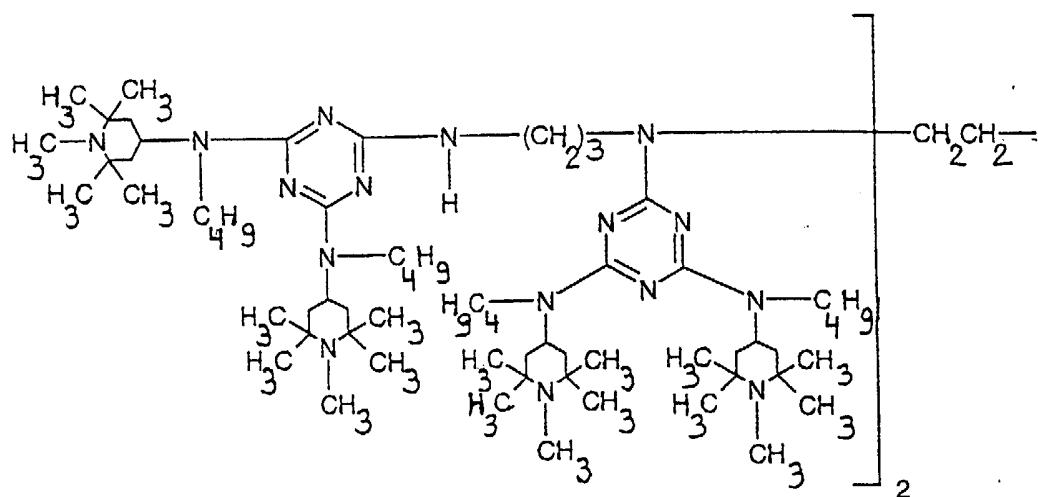


10 où chacun de n_1 et n_2 est un nombre de 2 à 25.

9. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le mélange stabilisant comprend les composés



et



où n_2 est un nombre de 2 à 25.

10. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la polyoléfine préparée par polymérisation sur un catalyseur au métallocène est un polyéthylène ou 5 un polypropylène.

11. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que qu'elle comprend, de plus, une polyoléfine non préparée par polymérisation sur un catalyseur au métallocène.

10 12. Procédé de stabilisation d'une polyoléfine préparée par polymérisation sur un catalyseur au métallocène, caractérisé en ce qu'il consiste à incorporer dans ladite polyoléfine un mélange stabilisant tel que défini dans la revendication 1.



RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

BO 7740
BE 20000074

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
X, D	EP 0 252 877 A (CIBA GEIGY AG) 13 janvier 1988 (1988-01-13) * revendications 1,12,14; exemples * ---	1,4,5,8	C08K5/3492 C08K5/3435 C08L23/02
A	EP 0 709 426 A (CIBA GEIGY AG) 1 mai 1996 (1996-05-01) * page 15, ligne 39 * * page 25; exemples * * revendications 1,9,12-14,17-19 * ---	1-4,6	
X		1,6	
A	EP 0 814 127 A (MONTELL) 29 décembre 1997 (1997-12-29) * page 4, alinéa 1 - alinéa 2 * ---	1,11	
A, D	"SYNERGISTIC STABILIZER COMPOSITIONS" RESEARCH DISCLOSURE, no. 345, 1 janvier 1993 (1993-01-01), pages 32-34, XP000336552 * tableaux 1,2 * ---	1,4-9,11	
A	EP 0 632 092 A (BAYSHORE) 4 janvier 1995 (1995-01-04) * revendications 1,3,5,7 * ---	1,8	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
A	EP 0 741 163 A (CIBA GEIGY AG) 6 novembre 1996 (1996-11-06) * page 17, ligne 14; revendications 1,13,14 * ---	1,6	
A	EP 0 755 948 A (CIBA GEIGY AG) 29 janvier 1997 (1997-01-29) * tableau 1 * -----	1,4,10	
2	Date d'achèvement de la recherche 23 mars 2001	Examinateur Engel, S	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 7740
BE 20000074

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

23-03-2001

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