

①9



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

①1 1019181

①2 C OCTROOI²⁰

②1 Aanvraag om octrooi: 1019181

②2 Ingediend: 16.10.2001

⑤1 Int.Cl.⁷

C08L23/10, C08K5/3435, C08K5/3477,
C08K5/3492, C08K5/357, C07D251/64

③0 Voorrang:
17.10.2000 EP 00810957

④1 Ingeschreven:
18.04.2002 I.E. 2002/07

④7 Dagtekening:
07.08.2002

④5 Uitgegeven:
01.10.2002 I.E. 2002/10

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

⑦2 Uitvinder(s):
**François Gugumus te Allschwil (CH)
Nicola Lelli te Basel (CH)**

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

⑤4 **Gestabiliseerd metalloceen-polypropreen.**

⑤7 De uitvinding heeft betrekking op een samenstelling die polypropreen, dat is bereid door polymerisatie over een metalloceenkatalysator, of een polypropreen-copolymeer, dat is bereid door polymerisatie over een metalloceenkatalysator, en een specifiek, sterisch gehinderd amine-lichtstabilisatorsysteem bevat. Verder heeft de uitvinding betrekking op een samenstelling die bovendien een pigment of een UV-absorptiemiddel of een pigment en een UV-absorptiemiddel bevat. Tenslotte heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het stabiliseren van polypropreen, dat is bereid door polymerisatie over een metalloceenkatalysator, of een polypropreen-copolymeer, dat is bereid door polymerisatie over een metalloceenkatalysator, die het opnemen van een stabilisatormengsel volgens de uitvinding in het polypropreen of polypropreen-copoly meer omvat.

NL C 1019181

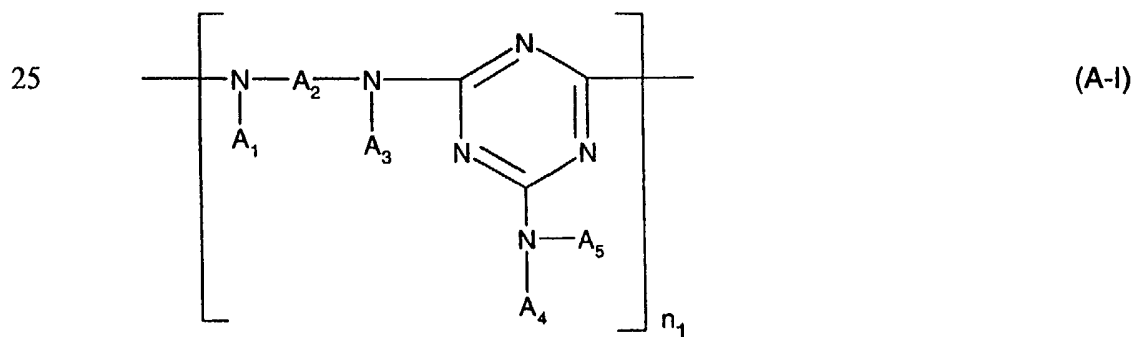
De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Gestabiliseerd metallocen-polypropeen

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een samenstelling die polypropeen, dat is bereid door polymerisatie over een metallocenkatalysator, of een polypropeen-copolymeer, dat is bereid door polymerisatie over een metallocenkatalysator, en een specifiek, sterisch gehinderd amine-lichtstabilisatorsysteem bevat.

Sterisch gehinderde amine-lichtstabilisatorsystemen worden bijvoorbeeld beschreven in US-A-4863981, US-A-5719217, EP-A-632092, EP-A-741163, EP-A-723990, GB-A-2267499 en Research Disclosure 34549 (januari 1993). In EP-A-814127 worden polyalkeensamenstellingen beschreven die bestand zijn tegen bros worden. In US-A-5955522 wordt een werkwijze beschreven voor de bereiding van alkeenpolymeren door polymerisatie over een overgangsmetallocenkatalysator onder toevoeging van een sterisch gehinderd amine. Gestabiliseerde metallocen-polyalkenen zijn ook bekend uit GB-A-2346147.

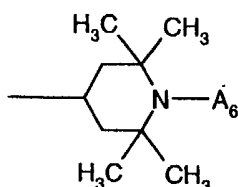
Meer in het bijzonder heeft de onderhavige uitvinding betrekking op een samenstelling, bevattende polypropeen, dat is bereid door polymerisatie over een metallocenkatalysator, of een polypropeen-copolymeer, dat is bereid door polymerisatie over een metallocenkatalysator, en een stabilisatormengsel, omvattende (A) een verbinding met de formule (A-I) of een product (A-II) of een verbinding met de formule (A-III);



waarbij

A₁, A₃, A₄ en A₅ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₁₂ alkyl, C₅-C₁₂ cycloalkyl, met C₁-C₄ alkyl gesubstitueerd C₅-C₁₂ cycloalkyl, fenyl, met -OH en/of C₁-C₁₀ alkyl gesubstitueerd fenyl, C₇-C₉ fenylalkyl, C₇-C₉ fenylalkyl dat aan de fenylrest is gesubstitueerd met -OH en/of C₁-C₁₀ alkyl; of een groep met de formule (a-1) zijn,

5



(a-1)

10

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

A₂ C₂-C₁₈ alkyleen, C₅-C₇ cycloalkyleen of C₁-C₄ alkyleendi(C₅-C₇ cycloalkyleen) is,

15 of

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

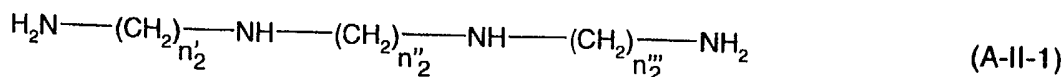
A₄ en A₅, samen met het stikstofatoom waaraan ze gebonden zijn, een 5 tot 10 leden tellende heterocyclische ring vormen,

20 n₁ een getal van 2 tot 50 is en

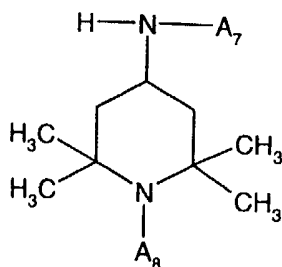
ten minste een van de resten A₁, A₃, A₄ en A₅ een groep met de formule (a-1) is;

een product (A-II) dat verkrijgbaar is door het laten reageren van een product, verkregen door reactie van een polyamine met de formule (A-II-1) met cyanuurchloride, met een verbinding met de formule (A-II-2)

25



30



(A-II-2)

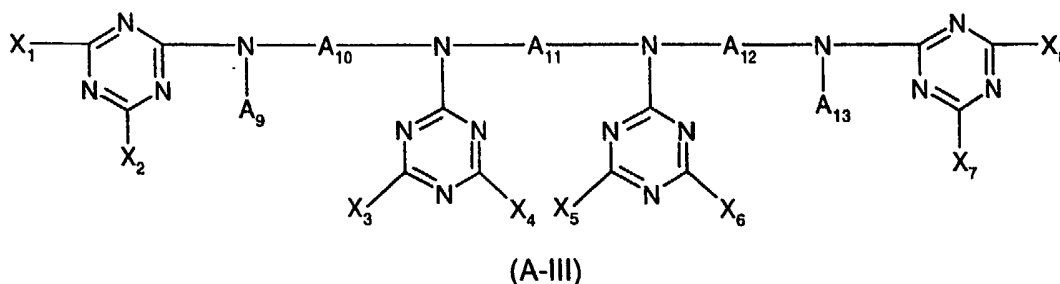
waarbij

n'_2 , n''_2 en n'''_2 onafhankelijk van elkaar een getal van 2 tot 12 zijn,

A_7 waterstof, C_1 - C_{12} alkyl, C_5 - C_{12} cycloalkyl, fenyl of C_7 - C_9 fenylalkyl is en

A_8 een van de betekenissen van A_6 heeft;

5



10

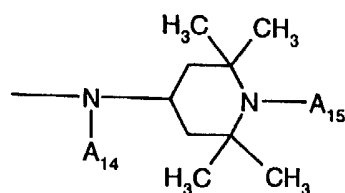
waarbij

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

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

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

20



(V)

waarbij A_{14} waterstof, C_1 - C_{12} alkyl, C_5 - C_{12} cycloalkyl, met C_1 - C_4 alkyl gesubstitueerd

25 C_5 - C_{12} cycloalkyl, fenyl, met -OH en/of C_1 - C_{10} alkyl gesubstitueerd fenyl, C_7 - C_9 fenylalkyl, C_7 - C_9 fenylalkyl dat aan de fenylrest is gesubstitueerd met -OH en/of C_1 - C_{10} alkyl; of een groep met de formule (a-1) zoals hierboven gedefinieerd is, en

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

en

30 (B) een verbinding met de formule (B-I), (B-II) of (B-III);

5



waarbij

- 10 E₁ waterstof, C₁-C₈ alkyl, -O-, -OH, -CH₂CN, C₁-C₁₈ alkoxy, C₁-C₁₈ alkoxy dat is gesubstitueerd met -OH; C₅-C₁₂ cycloalkoxy, C₃-C₆ alkenyl, C₇-C₉ fenylalkyl, dat onge-
substitueerd is of aan de fenylrest gesubstitueerd is met 1, 2 of 3 C₁-C₄ alkyl; of C₁-C₈
acyl is,

m₁ 1, 2 of 4 is,

- 15 als m₁ 1 is, E₂ C₁-C₂₅ alkyl is,

als m₁ 2 is, E₂ C₁-C₁₄ alkyleen of een groep met de formule (b-1) is

20



waarbij E₃ C₁-C₁₀ alkyl of C₂-C₁₀ alkenyl is, E₄ C₁-C₁₀ alkyleen is en

E₅ en E₆ onafhankelijk van elkaar C₁-C₄ alkyl, cyclohexyl of methylcyclohexyl zijn en

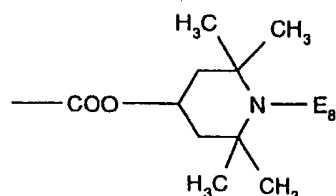
- 25 als m₁ 4 is, E₂ C₄-C₁₀ alkaantetrayl is;



- 30 waarbij

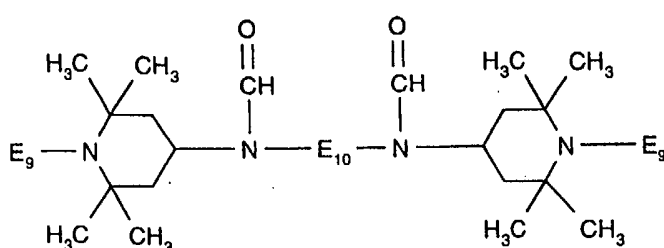
twee van de resten E₇ -COO-(C₁-C₂₀ alkyl) zijn en

twee van de resten E₇ een groep zijn met de formule (b-2)



(b-2)

waarbij E_8 een van de betekenissen van E_1 heeft;



(B-III)

waarbij

de resten E_9 onafhankelijk van elkaar een van de betekenissen van E_1 hebben en E_{10} C_2 - C_{22} alkyleen, C_5 - C_7 cycloalkyleen, C_1 - C_4 alkyleendi(C_5 - C_7 cycloalkyleen), fenyleen of fenyleendi(C_1 - C_4 alkyleen) is.

Voorbeelden van alkyl met maximaal 25 koolstofatomen zijn methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, isobutyl, tert-butyl, 2-ethylbutyl, n-pentyl, isopentyl, 1-methylpentyl, 1,3-dimethylbutyl, n-hexyl, 1-methylhexyl, n-heptyl, isoheptyl, 1,1,3,3-tetramethylbutyl, 1-methylheptyl, 3-methylheptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, 1,1,3-trimethylhexyl, 1,1,3,3-tetramethylpentyl, nonyl, decyl, undecyl, 1-methylundecyl, dodecyl, 1,1,3,3,5,5-hexamethylhexyl, tridecyl, tetradecyl, pentadecyl, hexadecyl, heptadecyl, octadecyl, eicosyl en docosyl. Een van de voorkeursdefinities van A_6 , A_8 , E_1 , E_8 en E_9 is C_1 - C_4 alkyl, in het bijzonder methyl. A_7 is bij voorkeur butyl.

Voorbeelden van alkoxy met maximaal 18 koolstofatomen zijn methoxy, ethoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy, isobutoxy, pentoxy, isopentoxy, hexoxy, heptoxy, octoxy, decyloxy, dodecyloxy, tetradecyloxy, hexadecyloxy en octadecyloxy. Een van de voorkeursbetekenissen van A_6 , A_8 , E_1 , E_8 en E_9 is propoxy of octoxy.

Een voorkeursvoorbeeld van C_1 - C_{18} alkoxy dat is gesubstitueerd met -OH is 2-hydroxy-2-methylpropoxy.

Voorbeelden van C₅-C₁₂ cycloalkyl zijn cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl, cyclo-octyl en cyclododecyl. C₅-C₈ cycloalkyl, in het bijzonder cyclohexyl, heeft de voorkeur.

Met C₁-C₄ alkyl gesubstitueerd C₅-C₁₂ cycloalkyl is bijvoorbeeld methylcyclo-
5 hexyl of dimethylcyclohexyl.

Voorbeelden van C₅-C₁₂ cycloalkoxy zijn cyclopentoxy, cyclohexoxy, cycloheptoxy, cyclo-octoxy, cyclodecyloxy en cyclododecyloxy. C₅-C₈ cycloalkoxy, in het bijzonder cyclopentoxy en cyclohexoxy, heeft de voorkeur.

Met -OH en/of C₁-C₁₀ alkyl gesubstitueerd fenyl is bijvoorbeeld methylfenyl,
10 dimethylfenyl, trimethylfenyl, tert-butylfenyl of 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl.

Voorbeelden van C₇-C₉ fenylalkyl zijn benzyl en fenylethyl.

C₇-C₉ fenylalkyl dat aan de fenylrest gesubstitueerd is met -OH en/of met alkyl met maximaal 10 koolstofatomen is bijvoorbeeld methylbenzyl, dimethylbenzyl, trimethylbenzyl, tert-butylbenzyl of 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl.

15 Voorbeelden van alkenyl met maximaal 10 koolstofatomen zijn allyl, 2-methylallyl, butenyl, pentenyl en hexenyl. Allyl heeft de voorkeur. Het koolstofatoom op plaats 1 is bij voorkeur verzadigd.

Voorbeelden van acyl met niet meer dan 8 koolstofatomen zijn formyl, acetyl, propionyl, butyryl, pentanoyl, hexanoyl, heptanoyl, octanoyl, acryloyl, methacryloyl en
20 benzoyl. C₁-C₈ alkanoyl, C₃-C₈ alkenyl en benzoyl hebben de voorkeur. Acetyl en acryloyl hebben bijzondere voorkeur.

Voorbeelden van alkyleen met maximaal 22 koolstofatomen zijn methyleen, ethyleen, propyleen, trimethyleen, tetramethyleen, pentamethyleen, 2,2-dimethyltrimethyleen, hexamethyleen, trimethylhexamethyleen, octamethyleen en deca-
25 methyleen.

Een voorbeeld van C₄-C₁₀ alkaantetrayl is 1,2,3,4-butaantetrayl.

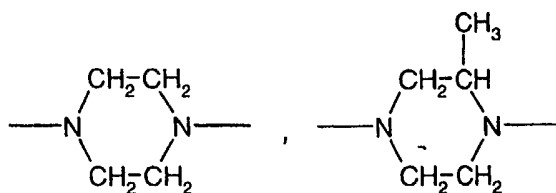
Een voorbeeld van C₅-C₇ cycloalkyleen is cyclohexyleen.

Een voorbeeld van C₁-C₄ alkyleendi(C₅-C₇ cycloalkyleen) is methyleendicyclohexyleen.

30 Een voorbeeld van fenyleendi(C₁-C₄ alkyleen) is methyleen-fenyleen-methyleen of ethyleen-fenyleen-ethyleen.

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

5



Een 6 leden tellende heterocyclische ring heeft de voorkeur.

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

n₁ is bij voorkeur een getal van 2 tot 25, in het bijzonder 2 tot 20. n'₂ en n''₂ zijn bij voorkeur 3 en n''₂ is bij voorkeur 2.

15 A₆, A₈, E₁, E₈ en E₉ zijn bij voorkeur waterstof, C₁-C₄ alkyl of C₁-C₈ alkoxoy.

De verbindingen die hierboven zijn beschreven als componenten (A) en (B) zijn in wezen bekend en in de handel verkrijgbaar. Ze kunnen alle worden bereid volgens bekende werkwijzen.

De bereiding van de verbindingen van component (A) wordt bijvoorbeeld beschreven in US-A-4086204, US-A-6046304, US-A-4331586 en US-A-4477615 (CAS 20 136504-96-6) en in US-A-4108829.

De bereiding van de verbindingen van component (B) wordt bijvoorbeeld beschreven in US-A-5679733, US-A-3640928, US-A-4198334, US-A-5204473, US-A-4619958, US-A-4110306 en US-A-4976889.

25 Het product (A-II) kan analoog aan bekende werkwijzen worden bereid, zoals bijvoorbeeld door het laten reageren van een polyamine met de formule (A-II-1) met cyanuurchloride in een molverhouding van 1:2 tot 1:4 bij aanwezigheid van watervrij lithiumcarbonaat, natriumcarbonaat of kaliumcarbonaat in een organisch oplosmiddel zoals 1,2-dichloorethaan, toluen, xyleen, benzeen, dioxaan of tert-amylalcohol bij een 30 temperatuur van -20°C tot +10°C, bij voorkeur -10°C tot +10°C, in het bijzonder 0°C tot +10°C, gedurende 2 tot 8 uur, gevolgd door reactie van het verkregen product met een 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamine met de formule (A-II-2). De molverhouding van 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamine tot polyamine met de formule (A-II-1) die

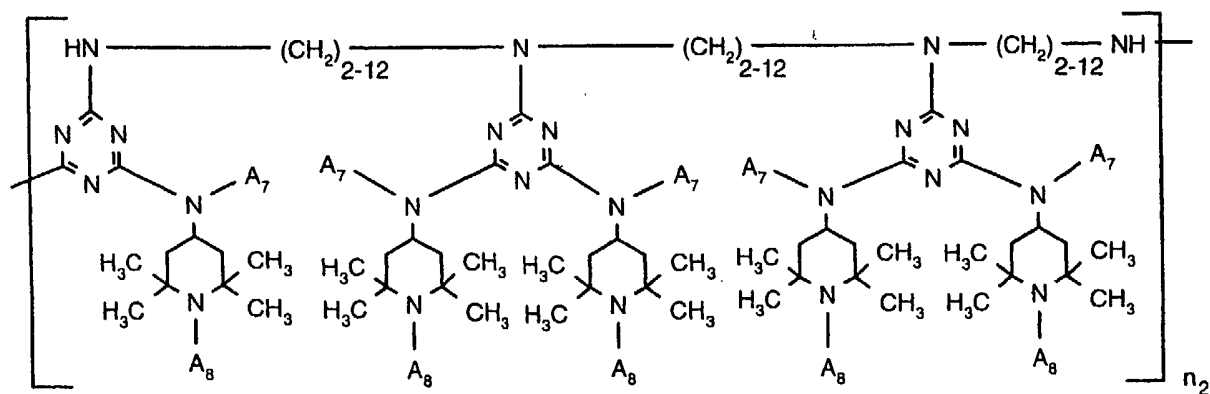
wordt toegepast bedraagt bijvoorbeeld 4:1 tot 8:1). De hoeveelheid 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamine kan in een portie of in meer dan een portie met intervallen van enkele uren worden toegevoegd.

De molverhouding van polyamine met de formule (A-II-1) tot cyanuurchloride tot 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidylamine met de formule (A-II-2) bedraagt bij voorkeur 1:3:5 tot 1:3:6.

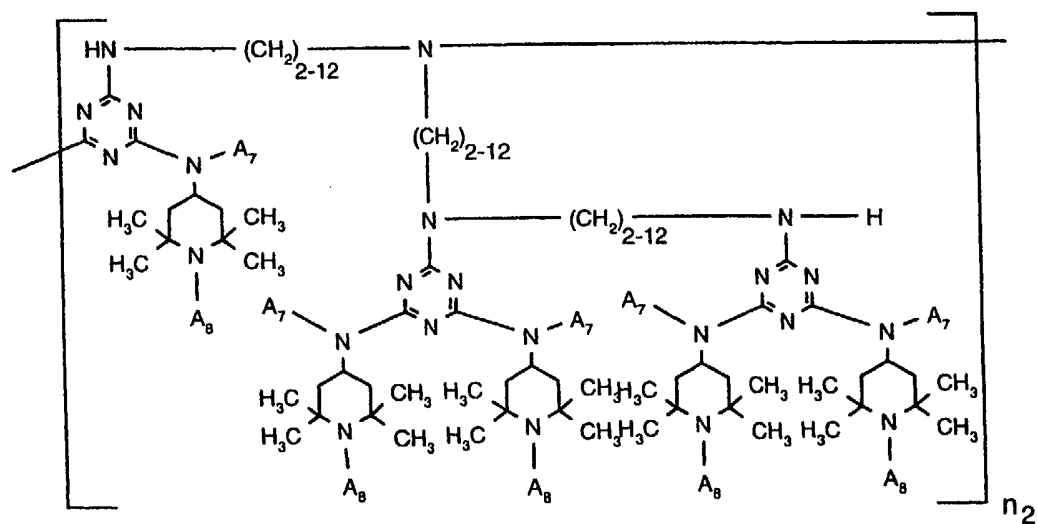
Het volgende voorbeeld geeft een manier aan voor het bereiden van het voorkeursproduct (A-II-a).

10 Voorbeeld: 23,6 g (0,128 mol) cyanuurchloride, 7,43 g (0,0426 mol) N,N'-bis[3-aminopropyl]ethyleendiamine en 18 g (0,13 mol) watervrij kaliumcarbonaat laat men 3 uur bij 5°C onder roeren in 250 ml 1,2-dichloorethaan reageren. Het mengsel wordt nog 4 uur op kamertemperatuur verwarmd. Er wordt 27,2 g (0,128 mol) N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)butylamine toegevoegd en het verkregen mengsel wordt 2 uur op
15 60°C verwarmd. Er wordt nog eens 18 g (0,13 mol) watervrij kaliumcarbonaat toegevoegd en het mengsel wordt nog eens 6 uur op 60°C verwarmd. Het oplosmiddel wordt verwijderd door destillatie onder een licht vacuüm (200 mbar) en wordt vervangen door xyleen. Er worden 18,2 g (0,085 mol) N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)butylamine en 5,2 g (0,13 mol) gemalen natriumhydroxide toegevoegd, het mengsel wordt 2 uur onder
20 terugvloeiokoeling gekookt en het tijdens de reactie gevormde water wordt gedurende nog eens 12 uur door azeotrope destillatie verwijderd. Het mengsel wordt gefiltreerd. De oplossing wordt gewassen met water en gedroogd boven Na₂SO₄. Het oplosmiddel wordt verdampt en het residu wordt bij 120-130°C onder vacuüm (0,1 mbar) gedroogd. Het gewenste product wordt als kleurloze hars verkregen.

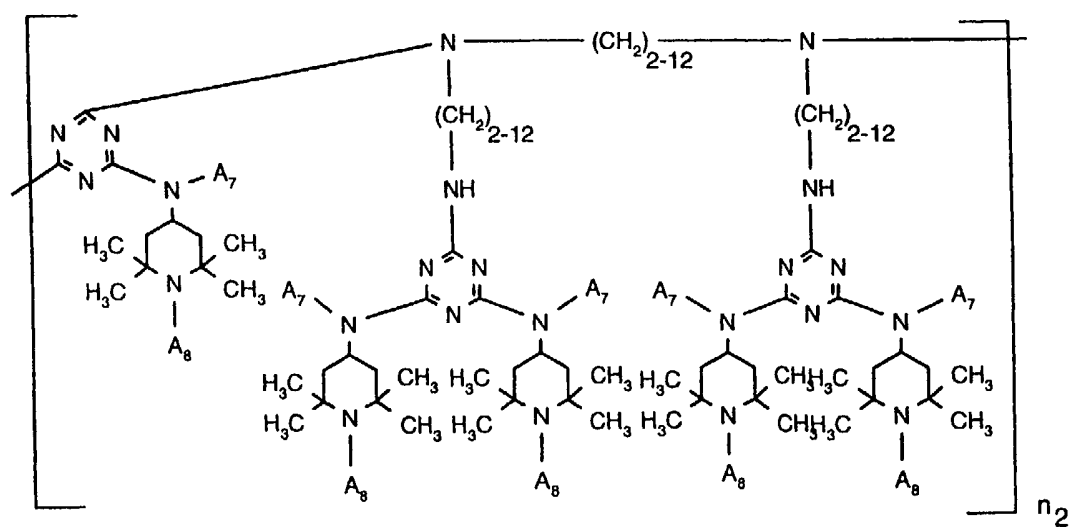
25 In het algemeen kan het product (A-II) bijvoorbeeld worden weergegeven door een verbinding met de formule (A-II-α), (A-II-β) of (A-II-γ). Het kan tevens de vorm hebben van een mengsel van deze drie verbindingen.



(A-II-α)

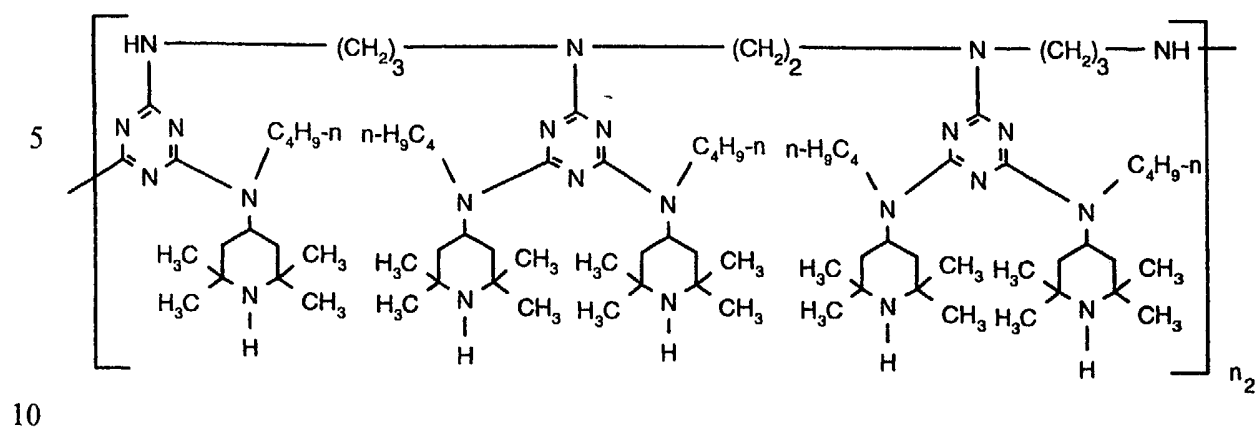


(A-II-β)

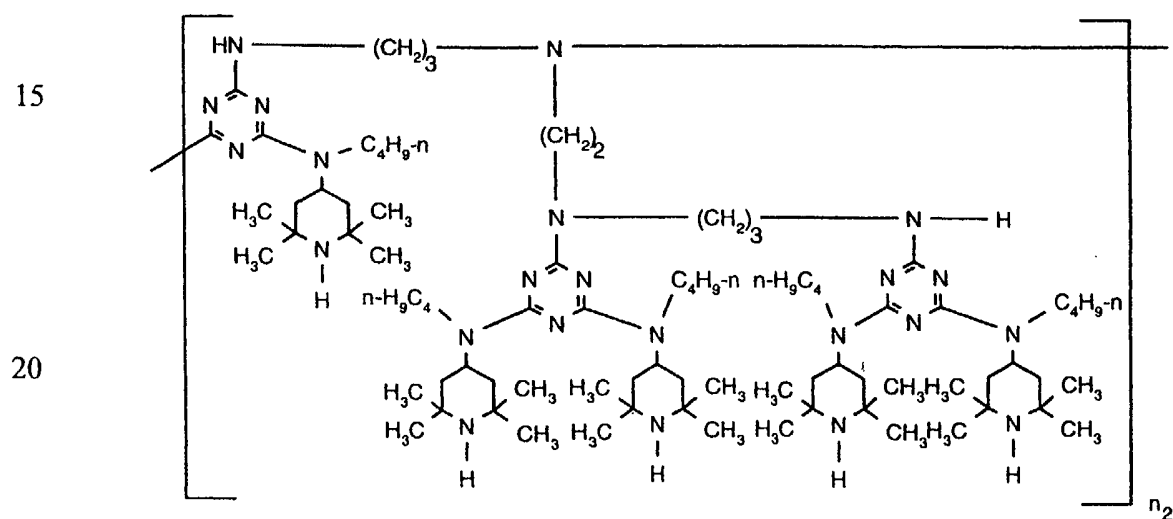


(A-II-γ)

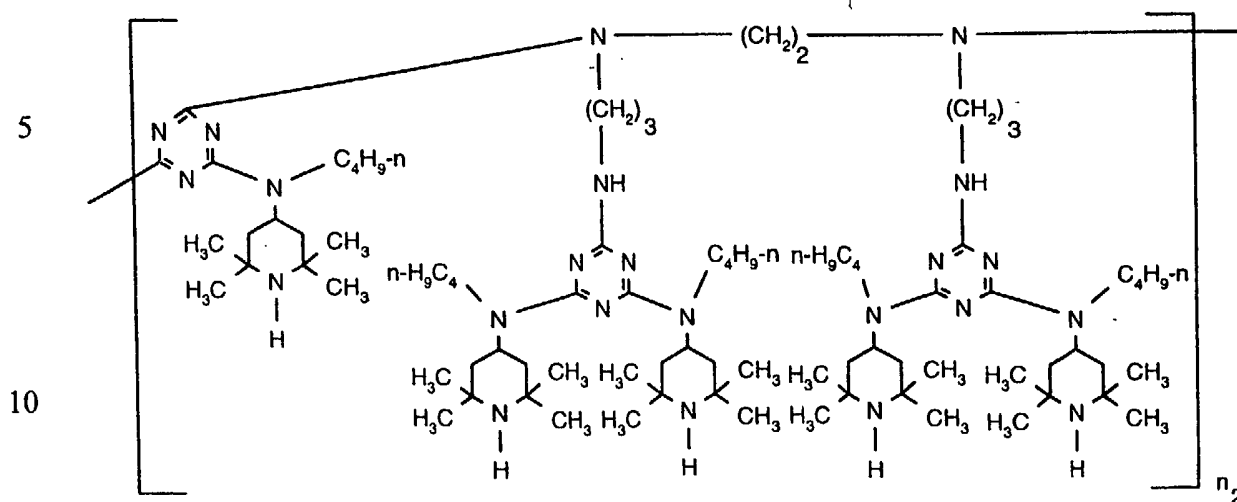
Een voorkeursbetekenis van de formule (A-II- α) is



Een voorkeursbetekenis van de formule (A-II- β) is



Een voorkeursbetekenis van de formule (A-II- γ) is



In de bovenstaande formules (A-II- α) tot en met (A-II- γ) is n_2 bij voorkeur 2 tot 20, in het bijzonder 2 tot 10.

Component (A) wordt bij voorkeur gekozen uit de groep die bestaat uit de volgende in de handel verkrijgbare producten:

CHIMASSORB 944 (RTM), CHIMASSORB 2020 (RTM), CYASORB UV 3346 (RTM), CYASORB UV 3529 (RTM), DASTIB 1082 (RTM), UVASORB HA 88 (RTM) en CHIMASSORB 119 (RTM).

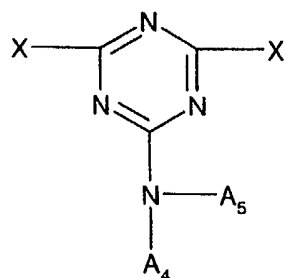
Component (B) wordt bij voorkeur gekozen uit de groep die bestaat uit de volgende in de handel verkrijgbare producten:

DASTIB 845 (RTM), TINUVIN 770 (RTM), TINUVIN 765 (RTM), TINUVIN 123 (RTM), TINUVIN 144 (RTM), ADK STAB LA 52 (RTM), ADK STAB LA 57 (RTM), ADK STAB LA 62 (RTM), ADK STAB LA 67 (RTM) en UVINUL 4050 H (RTM).

De betekenissen van de eindgroepen die de vrije valenties in de verbindingen met de formules (A-I), (A-II- α), (A-II- β) en (A-II- γ) verzadigen hangen af van de werkwijzen die worden toegepast voor de bereiding daarvan. De eindgroepen kunnen ook worden gemodificeerd na de bereiding van de verbindingen.

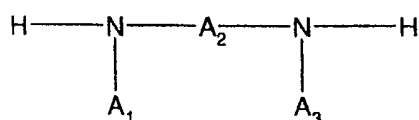
Als de verbindingen met de formule (A-I) worden bereid door het laten reageren van een verbinding met de formule

5



waarbij X bijvoorbeeld halogeen, in het bijzonder chloor, is en A_4 en A_5 zijn zoals hierboven gedefinieerd, met een verbinding met de formule

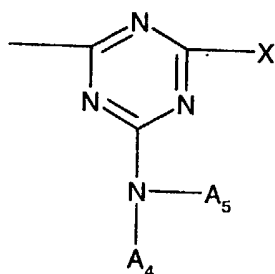
10



waarbij A_1 , A_2 en A_3 zijn zoals hierboven gedefinieerd, is de eindgroep die is gebonden aan de diaminorest waterstof of

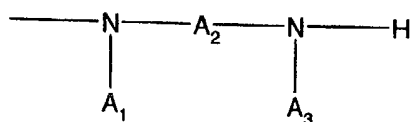
15

20



en is de eindgroep die is gebonden aan de triazinerest X of

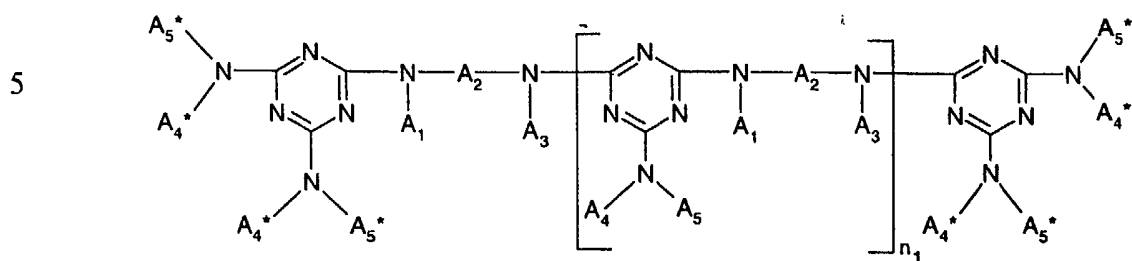
25



Als X halogeen is, is het voordelig om dit te vervangen door bijvoorbeeld -OH of een aminogroep als de reactie is voltooid. Voorbeelden van aminogroepen die genoemd kunnen worden zijn pyrrolidine-1-yl, morfolino, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}(\text{C}_1\text{-C}_8 \text{ alkyl})_2$ en $-\text{NR}^*(\text{C}_1\text{-C}_8 \text{ alkyl})$, waarbij R^* waterstof of een groep met de formule (a-1) is.

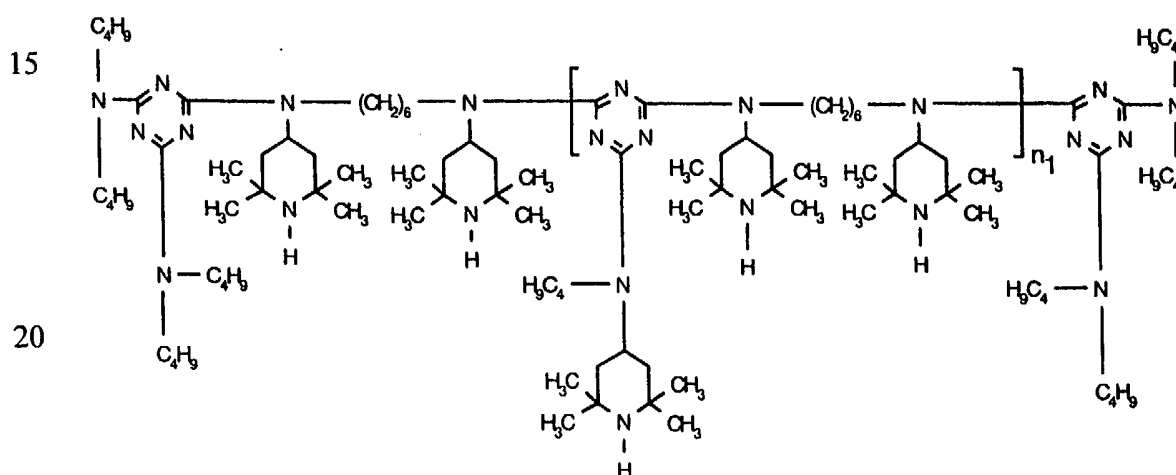
30

De verbindingen met de formule (A-I) omvatten tevens verbindingen met de formule



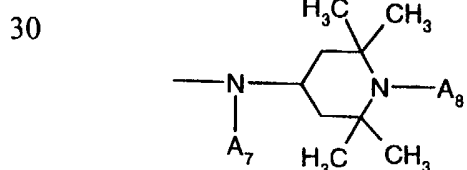
- 10 waarbij A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , A_5 en n_1 zijn zoals hieboven gedefinieerd en A_4^* een van de betekenissen van A_4 heeft en A_5^* een van de betekenissen van A_5 heeft.

Een van de verbindingen met de formule (A-I) die bijzondere voorkeur heeft is



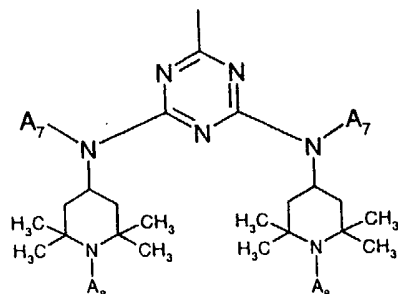
- 25 De bereiding van deze verbinding wordt beschreven in voorbeeld 10 van US-A-6046304.

In de verbindingen met de formules (A-II- α), (A-II- β) en (A-II- γ) is de eindgroep die is gebonden aan de triazinerest bijvoorbeeld Cl of een groep



en is de eindgroep die is gebonden aan de aminorest bijvoorbeeld waterstof of een groep

5



10

Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm

zijn A_1 , A_3 , A_4 en A_5 onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1 - C_8 alkyl, C_5 - C_8 cycloalkyl, met methyl gesubstitueerd C_5 - C_8 cycloalkyl, fenyl, C_7 - C_9 fenylalkyl of een groep met de formule (II) of vormen de resten A_4 en A_5 , samen met het stikstofatoom waaraan ze gebonden zijn, een 6 leden tellende heterocyclische ring,

15

is A_2 C_2 - C_{10} alkyleen en

is n_1 een getal van 2 tot 25;

zijn n'_2 , n''_2 en n'''_2 onafhankelijk van elkaar een getal van 2 tot 4 en

is A_7 waterstof, C_1 - C_4 alkyl, C_5 - C_8 cycloalkyl, fenyl of benzyl;

20

is m_1 1, 2 of 4,

als m_1 1 is, is E_2 C_{12} - C_{20} alkyl,

als m_1 2 is, is E_2 C_2 - C_{10} alkyleen of een groep met de formule (b-1),

is E_3 C_1 - C_4 alkyl,

is E_4 C_1 - C_6 alkyleen en

25

zijn E_5 en E_6 onafhankelijk van elkaar C_1 - C_4 alkyl en

als m_1 4 is, is E_2 C_4 - C_8 alkaantetrayl;

zijn twee van de resten E_7 $-\text{COO}-(C_{10}$ - C_{15} alkyl) en

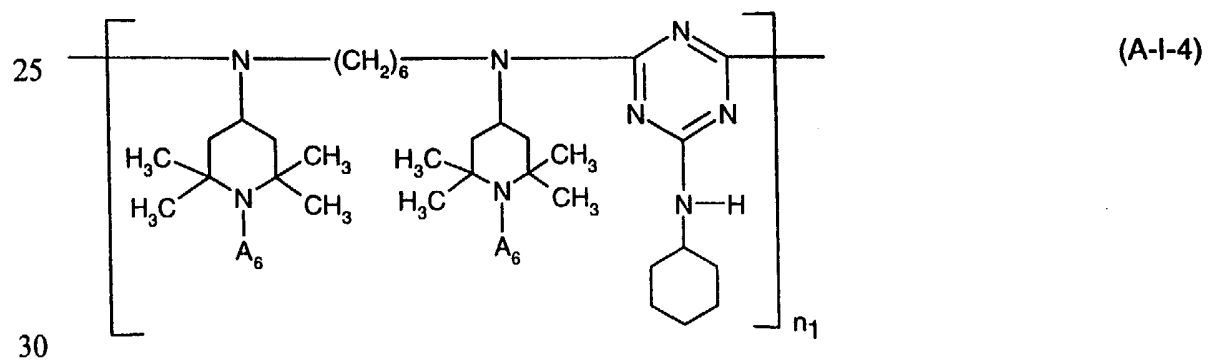
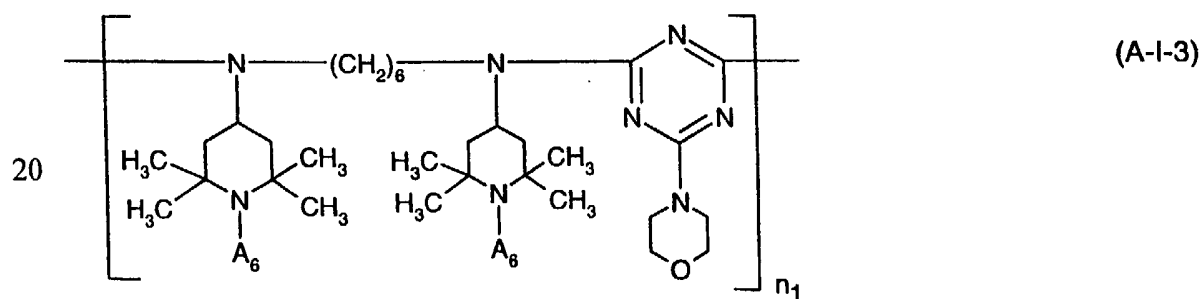
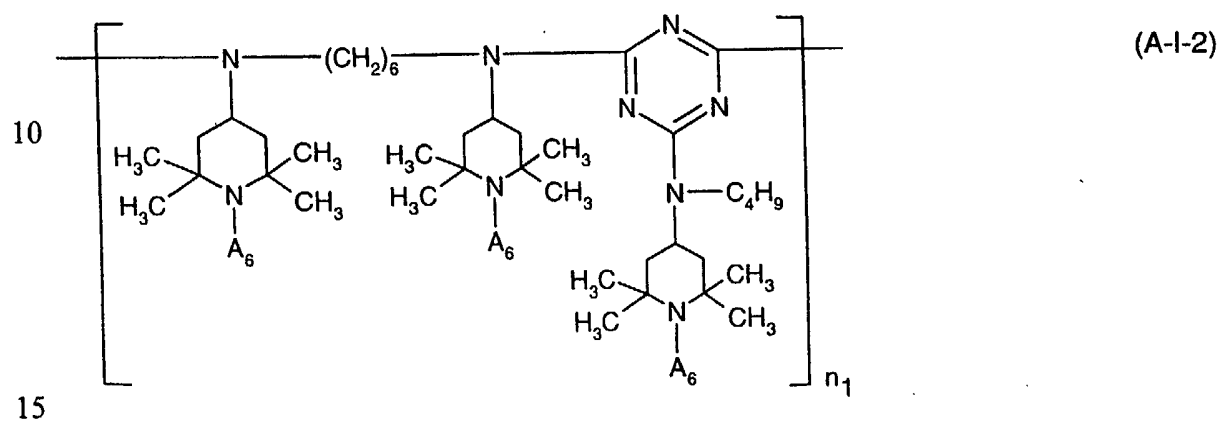
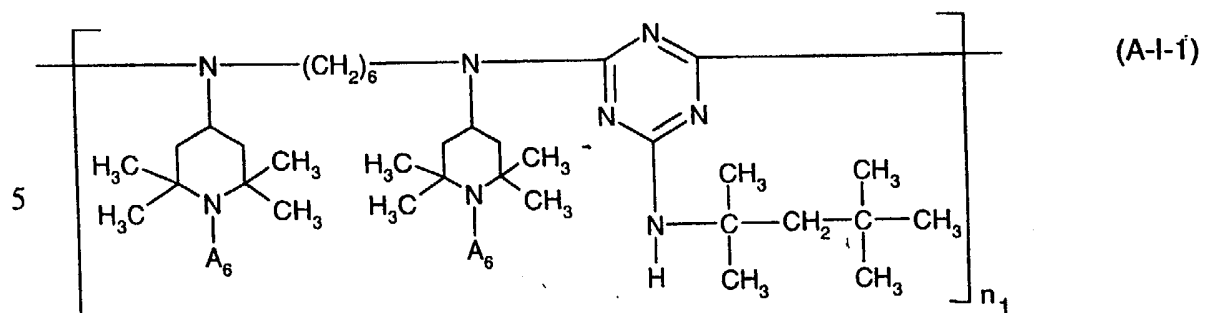
zijn twee van de resten E_7 een groep met de formule (b-2); en

is E_{10} C_2 - C_8 alkyleen.

30

Volgens een uitvoeringsvorm die bijzondere voorkeur heeft,

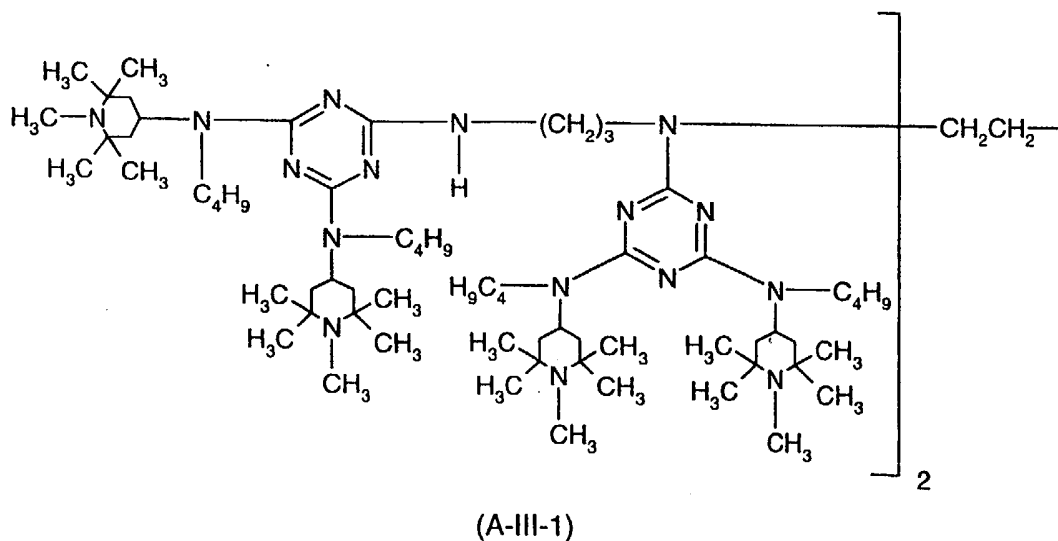
is component (A) een verbinding met de formule (A-I-1), (A-I-2), (A-I-3) of (A-I-4), of een product (A-II-a) of een verbinding met de formule (A-III-1);



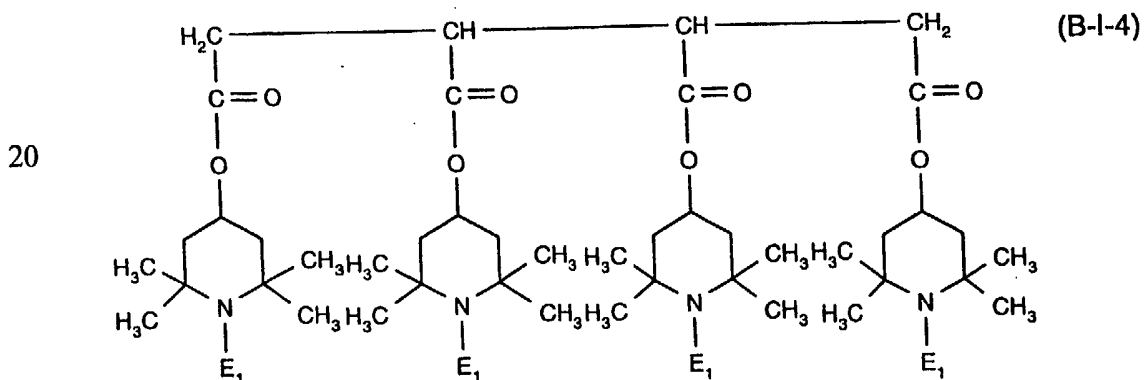
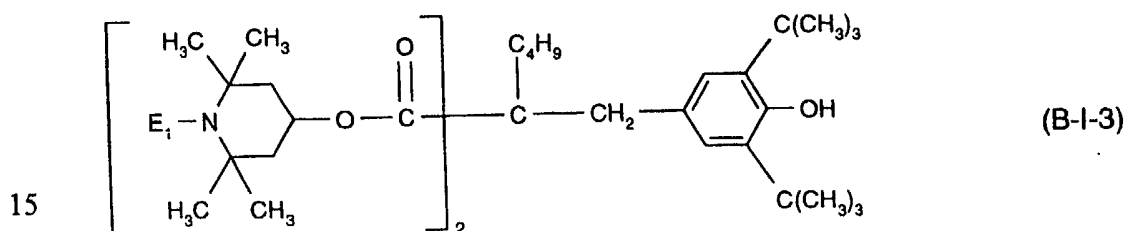
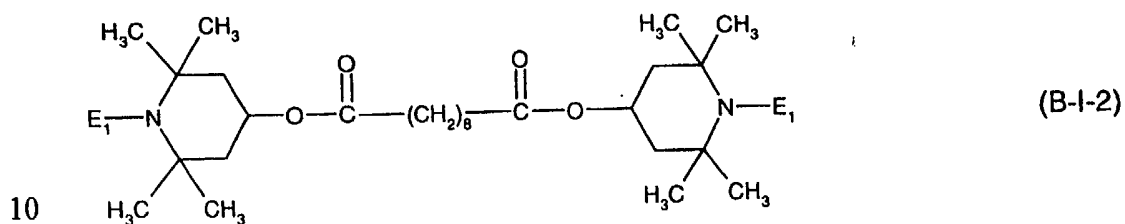
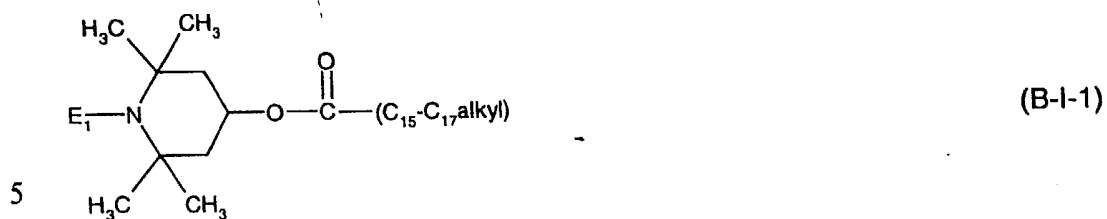
10



20

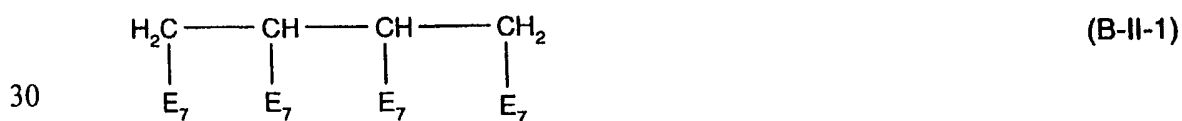


30 is component B) een verbinding met de formule (B-I-1), (B-I-2), (B-I-3), (B-I-4), (B-II-1) of (B-III-1);



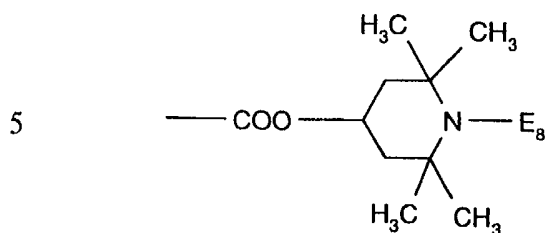
25

waarbij E_1 waterstof, C_1 - C_4 alkyl, C_1 - C_4 alkoxy of C_1 - C_4 alkoxy dat is gesubstitueerd met -OH is;



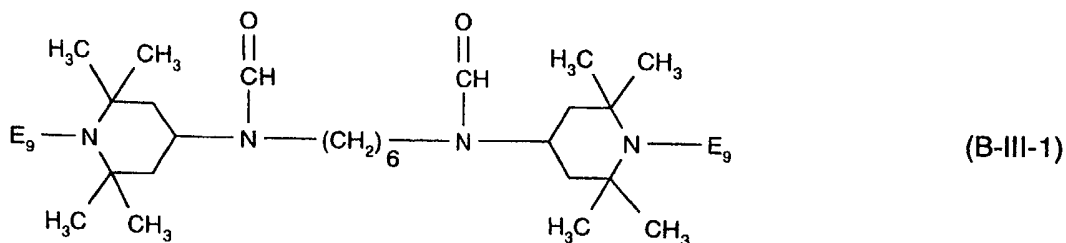
waarbij twee van de resten E_7 -COO- $C_{13}H_{27}$ zijn en

twee van de resten E_7



zijn en E_8 een van de betekenissen van E_1 heeft;

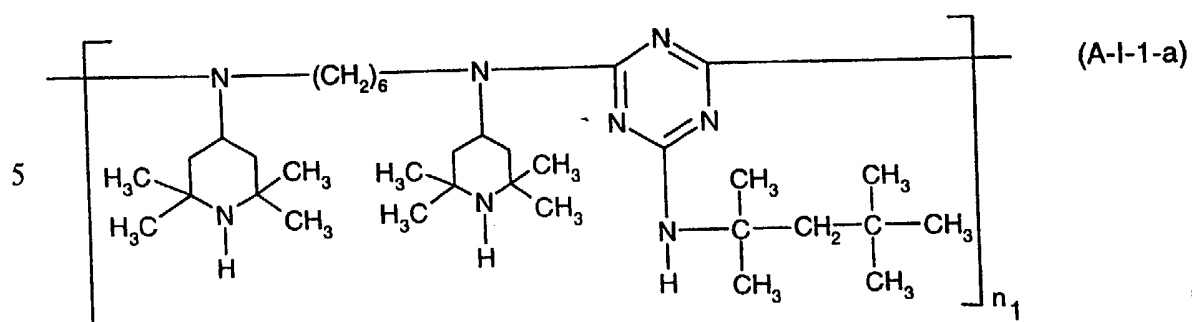
10



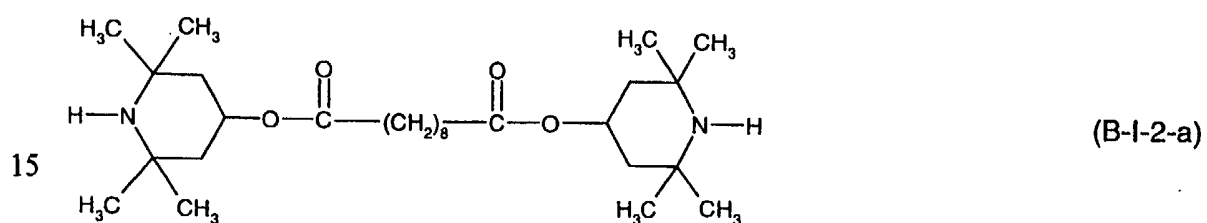
15

waarbij E_9 een van de betekenissen van E_1 heeft.

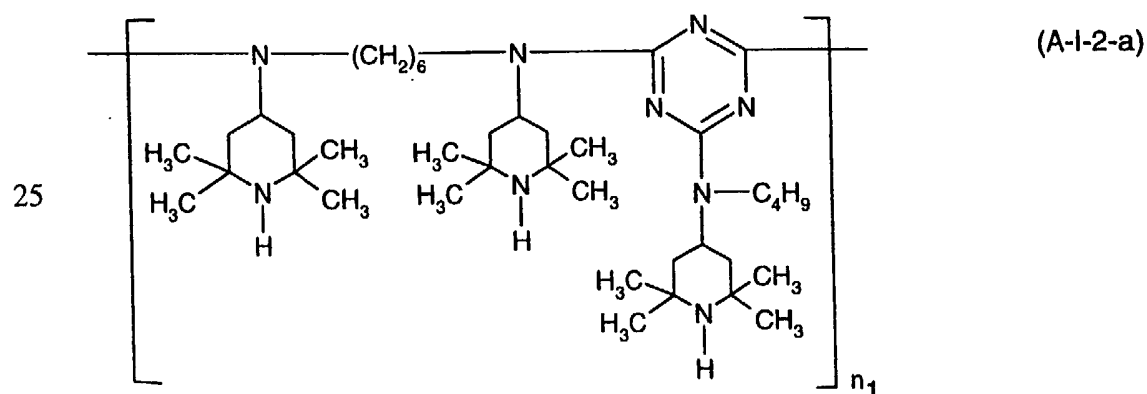
- Een samenstelling die van belang is, is een samenstelling waarbij component (A) een verbinding is met de formule (A-I-1) en component (B) een verbinding is met de formule (B-I-1), (B-I-2), (B-I-3), (B-I-4), (B-II-1) of (B-III-1); of
- 20 component (A) een verbinding is met de formule (A-I-2) en component (B) een verbinding is met de formule (B-I-1), (B-I-2), (B-I-3), (B-I-4), (B-II-1) of (B-III-1); of
- component (A) een verbinding is met de formule (A-I-3) en component (B) een verbinding is met de formule (B-I-1), (B-I-2), (B-I-3), (B-I-4), (B-II-1) of (B-III-1); of
- component (A) een verbinding is met de formule (A-I-4) en component (B) een verbinding is met de formule (B-I-1), (B-I-2), (B-I-3), (B-I-4), (B-II-1) of (B-III-1); of
- 25 component (A) een product (A-II-a) is en component (B) een verbinding is met de formule (B-I-1), (B-I-2), (B-I-3), (B-I-4), (B-II-1) of (B-III-1); of
- component (A) een verbinding is met de formule (A-III-1) en component (B) een verbinding is met de formule (B-I-1), (B-I-2), (B-I-3), (B-I-4), (B-II-1) of (B-III-1).
- 30 Een samenstelling die van bijzonder belang is, is een samenstelling waarbij component (A) overeenkomt met de verbinding met de formule (A-I-1-a)



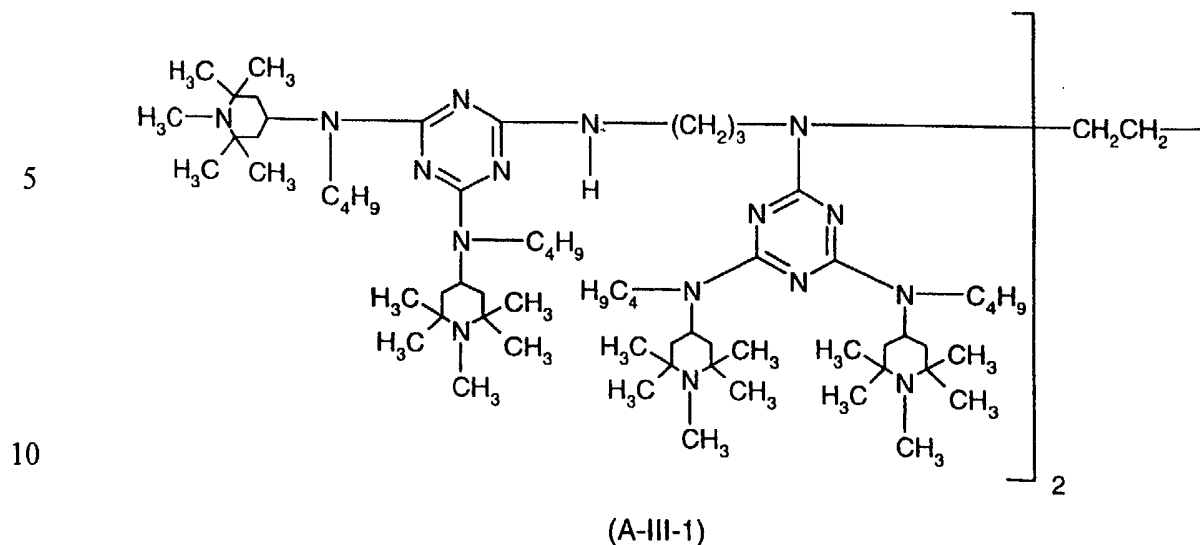
- 10 waarbij n_1 een getal van 2 tot 20 is; en
component (B) overeenkomt met de verbinding met de formule (B-I-2-a)



- Een verdere samenstelling die van bijzonder belang is, is een samenstelling waar-
bij
20 component (A) overeenkomt met de verbinding met de formule (A-I-2-a) of (A-III-1)

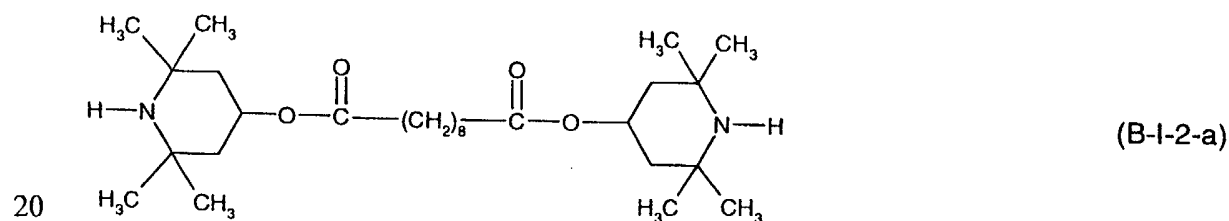


- 30 waarbij n_1 een getal van 2 tot 20 is;



en

15 component (B) overeenkomt met de verbinding met de formule (B-I-2-a)



Voorbeelden van stabilisatormengsels die de voorkeur hebben worden hieronder weergegeven.

1. CHIMASSORB 944 (RTM) + DASTIB 845 (RTM)
- 25 2. CHIMASSORB 944 (RTM) + TINUVIN 770 (RTM)
3. CHIMASSORB 944 (RTM) + TINUVIN 765 (RTM)
4. CHIMASSORB 944 (RTM) + TINUVIN 123 (RTM)
5. CHIMASSORB 944 (RTM) + TINUVIN 144 (RTM)
6. CHIMASSORB 944 (RTM) + ADK STAB LA 52 (RTM)
- 30 7. CHIMASSORB 944 (RTM) + ADK STAB LA 57 (RTM)
8. CHIMASSORB 944 (RTM) + ADK STAB LA 62 (RTM)
9. CHIMASSORB 944 (RTM) + ADK STAB LA 67 (RTM)
10. CHIMASSORB 944 (RTM) + UVINUL 4050 H (RTM)

11. CHIMASSORB 2020 (RTM) + DASTIB 845 (RTM)
12. CHIMASSORB 2020 (RTM) + TINUVIN 770 (RTM)
13. CHIMASSORB 2020 (RTM) + TINUVIN 765 (RTM)
14. CHIMASSORB 2020 (RTM) + TINUVIN 123 (RTM)
- 5 15. CHIMASSORB 2020 (RTM) + TINUVIN 144 (RTM)
16. CHIMASSORB 2020 (RTM) + ADK STAB LA 52 (RTM)
17. CHIMASSORB 2020 (RTM) + ADK STAB LA 57 (RTM)
18. CHIMASSORB 2020 (RTM) + ADK STAB LA 62 (RTM)
19. CHIMASSORB 2020 (RTM) + ADK STAB LA 67 (RTM)
- 10 20. CHIMASSORB 2020 (RTM) + UVINUL 4050 H (RTM)
21. CYASORB UV 3346 (RTM) + DASTIB 845 (RTM)
22. CYASORB UV 3346 (RTM) + TINUVIN 770 (RTM)
23. CYASORB UV 3346 (RTM) + TINUVIN 765 (RTM)
24. CYASORB UV 3346 (RTM) + TINUVIN 123 (RTM)
- 15 25. CYASORB UV 3346 (RTM) + TINUVIN 144 (RTM)
26. CYASORB UV 3346 (RTM) + ADK STAB LA 52 (RTM)
27. CYASORB UV 3346 (RTM) + ADK STAB LA 57 (RTM)
28. CYASORB UV 3346 (RTM) + ADK STAB LA 62 (RTM)
29. CYASORB UV 3346 (RTM) + ADK STAB LA 67 (RTM)
- 20 30. CYASORB UV 3346 (RTM) + UVINUL 4050 H (RTM)
31. CYASORB UV 3529 (RTM) + DASTIB 845 (RTM)
32. CYASORB UV 3529 (RTM) + TINUVIN 770 (RTM)
33. CYASORB UV 3529 (RTM) + TINUVIN 765 (RTM)
34. CYASORB UV 3529 (RTM) + TINUVIN 123 (RTM)
- 25 35. CYASORB UV 3529 (RTM) + TINUVIN 144 (RTM)
36. CYASORB UV 3529 (RTM) + ADK STAB LA 52 (RTM)
37. CYASORB UV 3529 (RTM) + ADK STAB LA 57 (RTM)
38. CYASORB UV 3529 (RTM) + ADK STAB LA 62 (RTM)
39. CYASORB UV 3529 (RTM) + ADK STAB LA 67 (RTM)
- 30 40. CYASORB UV 3529 (RTM) + UVINUL 4050 H (RTM)
41. DASTIB 1082 (RTM) + DASTIB 845 (RTM)
42. DASTIB 1082 (RTM) + TINUVIN 770 (RTM)
43. DASTIB 1082 (RTM) + TINUVIN 765 (RTM)

44. DASTIB 1082 (RTM) + TINUVIN 123 (RTM)
45. DASTIB 1082 (RTM) + TINUVIN 144 (RTM)
46. DASTIB 1082 (RTM) + ADK STAB LA 52 (RTM)
47. DASTIB 1082 (RTM) + ADK STAB LA 57 (RTM)
- 5 48. DASTIB 1082 (RTM) + ADK STAB LA 62 (RTM)
49. DASTIB 1082 (RTM) + ADK STAB LA 67 (RTM)
50. DASTIB 1082 (RTM) + UVINUL 4050 H (RTM)
51. UVASORB HA 88 (RTM) + DASTIB 845 (RTM)
52. UVASORB HA 88 (RTM) + TINUVIN 770 (RTM)
- 10 53. UVASORB HA 88 (RTM) + TINUVIN 765 (RTM)
54. UVASORB HA 88 (RTM) + TINUVIN 123 (RTM)
55. UVASORB HA 88 (RTM) + TINUVIN 144 (RTM)
56. UVASORB HA 88 (RTM) + ADK STAB LA 52 (RTM)
57. UVASORB HA 88 (RTM) + ADK STAB LA 57 (RTM)
- 15 58. UVASORB HA 88 (RTM) + ADK STAB LA 62 (RTM)
59. UVASORB HA 88 (RTM) + ADK STAB LA 67 (RTM)
60. UVASORB HA 88 (RTM) + UVINUL 4050 H (RTM)
61. CHIMASSORB 119 (RTM) + DASTIB 845 (RTM)
62. CHIMASSORB 119 (RTM) + TINUVIN 770 (RTM)
- 20 63. CHIMASSORB 119 (RTM) + TINUVIN 765 (RTM)
64. CHIMASSORB 119 (RTM) + TINUVIN 123 (RTM)
65. CHIMASSORB 119 (RTM) + TINUVIN 144 (RTM)
66. CHIMASSORB 119 (RTM) + ADK STAB LA 52 (RTM)
67. CHIMASSORB 119 (RTM) + ADK STAB LA 57 (RTM)
- 25 68. CHIMASSORB 119 (RTM) + ADK STAB LA 62 (RTM)
69. CHIMASSORB 119 (RTM) + ADK STAB LA 67 (RTM)
70. CHIMASSORB 119 (RTM) + UVINUL 4050 H (RTM)

Het in de handel verkrijgbare product CHIMASSORB 944 (RTM) komt overeen met de verbinding met de formule (A-I-1), waarbij A₆ waterstof is.

- 30 Het in de handel verkrijgbare product CHIMASSORB 2020 (RTM) komt overeen met de verbinding met de formule (A-I-2), waarbij A₆ waterstof is.

Het in de handel verkrijgbare product CYASORB UV 3346 (RTM) komt overeen met de verbinding met de formule (A-I-3), waarbij A₆ waterstof is.

Het in de handel verkrijgbare product CYASORB UV 3529 (RTM) komt overeen met de verbinding met de formule (A-I-3), waarbij A₆ methyl is.

Het in de handel verkrijgbare product DASTIB 1082 (RTM) komt overeen met de verbinding met de formule (A-I-4), waarbij A₆ waterstof is.

- 5 Het in de handel verkrijgbare product UVASORB HA 88 (RTM) komt overeen met het product (A-II-a), waarbij A₈ waterstof is.

Het in de handel verkrijgbare product CHIMASSORB 119 (RTM) komt overeen met de verbinding met de formule (A-III-1).

- 10 Het in de handel verkrijgbare product DASTIB 845 (RTM) komt overeen met de verbinding met de formule (B-I-1), waarbij E₁ waterstof is.

Het in de handel verkrijgbare product TINUVIN 770 (RTM) komt overeen met de verbinding met de formule (B-I-2), waarbij E₁ waterstof is.

Het in de handel verkrijgbare product TINUVIN 765 (RTM) komt overeen met de verbinding met de formule (B-I-2), waarbij E₁ methyl is.

- 15 Het in de handel verkrijgbare product TINUVIN 123 (RTM) komt overeen met de verbinding met de formule (B-I-2), waarbij E₁ octyloxy is.

Het in de handel verkrijgbare product TINUVIN 144 (RTM) komt overeen met de verbinding met de formule (B-I-3), waarbij E₁ methyl is.

- 20 Het in de handel verkrijgbare product ADK STAB LA 57 (RTM) komt overeen met de verbinding met de formule (B-I-4), waarbij E₁ waterstof is.

Het in de handel verkrijgbare product ADK STAB LA 52 (RTM) komt overeen met de verbinding met de formule (B-I-4), waarbij E₁ methyl is.

Het in de handel verkrijgbare product ADK STAB LA 67 (RTM) komt overeen met de verbinding met de formule (B-II-1), waarbij E₈ waterstof is.

- 25 Het in de handel verkrijgbare product ADK STAB LA 62 (RTM) komt overeen met de verbinding met de formule (B-II-1), waarbij E₈ methyl is.

Het in de handel verkrijgbare product UVINUL 4050 H (RTM) komt overeen met de verbinding met de formule (B-III-1), waarbij E₉ waterstof is.

- 30 Een verdere uitvoeringsvorm van deze uitvinding die de voorkeur heeft, heeft betrekking op een samenstelling die bovendien

(X-1) een pigment of

(X-2) een UV-absorptiemiddel of

(X-3) een pigment en een UV-absorptiemiddel

bevat.

Het pigment (component (X-1)) kan een anorganisch of organisch pigment zijn.

Voorbeelden van anorganische pigmenten zijn titaandioxide, zinkoxide, roet, cadmiumsulfide, cadmiumselenide, chroomoxide, ijzeroxide, loodoxide enzovoort.

5 Voorbeelden van organische pigmenten zijn azo-pigmenten, antrachinonen, ftalocyaninen, tetrachloorisoindolinonen, chinacridonen, isoindolinen, perylenen, pyrrolopyrrolen (zoals Pigment Red 254) enzovoort.

Alle pigmenten die zijn beschreven in "Gächter/Müller: Plastics Additives Handbook, derde druk, Hanser Publishers, München Wenen New York", bladzijde 647 tot
10 659, punt 11.2.1.1 tot 11.2.4.2 kunnen worden toegepast als component (X-1).

Een pigment dat bijzondere voorkeur heeft is titaandioxide, eventueel in combinatie met een organisch pigment.

Voorbeelden van dergelijke organische pigmenten zijn:

C.I. (Colour Index) Pigment Yellow 93, C.I. Pigment Yellow 95, C.I. Pigment Yellow
15 138, C.I. Pigment Yellow 139, C.I. Pigment Yellow 155, C.I. Pigment Yellow 162, C.I. Pigment Yellow 168, C.I. Pigment Yellow 180, C.I. Pigment Yellow 183, C.I. Pigment Red 44, C.I. Pigment Red 170, C.I. Pigment Red 202, C.I. Pigment Red 214, C.I. Pigment Red 254, C.I. Pigment Red 264, C.I. Pigment Red 272, C.I. Pigment Red 48:2, C.I. Pigment Red 48:3, C.I. Pigment Red 53:1, C.I. Pigment Red 57:1, C.I. Pigment
20 Green 7, C.I. Pigment Blue 15:1, C.I. Pigment Blue 15:3 en C.I. Pigment Violet 19.

Voorbeelden van het UV-absorptiemiddel (component (X-2)) zijn een 2-(2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, een 2-hydroxybenzofenon, een ester van gesubstitueerd of ongesubstitueerd benzoëzuur, een acrylaat, een oxamide, een 2-(2'-hydroxyfenyl)-1,3,5-triazine, een monobenzoaat van resorcinol of een formamidine.

25 Het 2-(2'-hydroxyfenyl)benzotriazool is b.v. 2-(2'-hydroxy-5'-methylfenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(5'-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylfenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(2'-hydroxy-4'-octyloxyfenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(3',5'-bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, een mengsel van 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonyl)ethyl)fenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyl-

30

oxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyfenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)fenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)fenyl)benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy)carbonylethyl)fenyl)benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, 2-(3'-dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylfenyl)benzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxy)carbonylethyl)fenylbenzotriazool, 2,2'-methyleenbis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazool-2-yl]fenol] of het omesteringsproduct van 2-[3'-tert-butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyfenyl]-2H-benzotriazool met polyethyleenglycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ met
 10 R = 3'-tert-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazool-2-ylfenyl.

2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyfenyl)-5-chloorbenzotriazool, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylfenyl)-5-chloorbenzotriazool en 2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-hydroxyfenyl)benzotriazool hebben de voorkeur.

Het 2-hydroxybenzofenon is bijvoorbeeld het 4-hydroxy-, 4-methoxy-, 4-octyloxy-, 4-decyloxy-, 4-dodecyloxy-, 4-benzyloxy-, 4,2',4'-trihydroxy- of 2'-hydroxy-4,4'-dimethoxy-derivaat.

2-hydroxy-4-octyloxybenzofenon heeft de voorkeur.

De ester van een gesubstitueerd of ongesubstitueerd benzoëzuur is bijvoorbeeld 4-tert-butylfenylsalicylaaat, fenylsalicylaaat, octylfenylsalicylaaat, dibenzoylresorcinol, bis(4-tert-butylbenzoyl)resorcinol, benzoylresorcinol, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-2,4-di-tert-butylfenylester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-hexadecylester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-octadecylester of 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-2-methyl-4,6-di-tert-butylfenylester.

3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-2,4-di-tert-butylfenylester en 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoëzuur-hexadecylester hebben de voorkeur.

Het acrylaat is bijvoorbeeld α -cyaan- β,β -difenylacrylzuur-ethylester resp. -iso-octylester, α -carbomethoxykaneelzuur-methylester, α -cyaan- β -methyl-p-methoxykaneelzuur-methylester resp. -butylester, α -carbomethoxy-p-methoxykaneelzuur-methylester of N-(β -carbomethoxy- β -cyaanvinyl)-2-methylindoline.

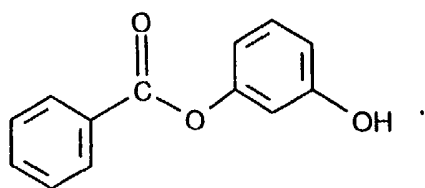
Het oxamide is bijvoorbeeld 4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-diethoxyoxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-tert-butyloxyoxanilide, 2,2'-didodecyloxy-5,5'-di-tert-butoxyoxanilide, 2-ethoxy-2'-ethyloxyoxanilide, N,N'-bis(3-dimethylaminopropyl)oxamide, 2-ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethoxyoxanilide of het mengsel daarvan met 2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butoxy-

anilide of mengsels van o- en p-methoxy- alsmede van o- en p-ethoxy-di-gesubstitueerde oxaniliden.

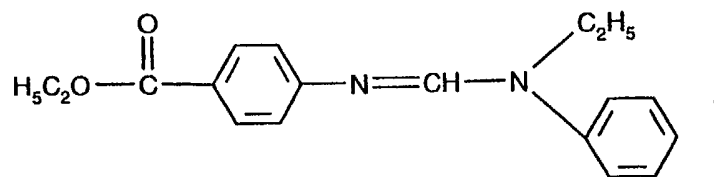
Het 2-(2-hydroxyfenyl)-1,3,5-triazine is bijvoorbeeld 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dihydroxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyfenyl)-6-(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine,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

2-(2-hydroxy-4-octyloxyfenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylfenyl)-1,3,5-triazine en 2-(2-hydroxy-4-hexyloxy)fenyl-4,6-difenyl-1,3,5-triazine hebben de voorkeur.

Het monobenzoaat van resorcinol is bijvoorbeeld de verbinding met de formule



Het formamidine is bijvoorbeeld de verbinding met de formule



Het UV-absorptiemiddel is in het bijzonder een 2-(2'-hydroxyfenyl)benzotriazool, een 2-hydroxybenzofenon of een hydroxyfenyltriazine.

Een verdere voorkeursuitvoeringsvorm van deze uitvinding heeft betrekking op een samenstelling die bovendien als verdere component (XX) een organisch zout van Ca, een anorganisch zout van Ca, Ca-oxide of Ca-hydroxide bevat.

Voorbeelden van een organisch zout van Ca zij Ca-stearaat, Ca-lauraat, Ca-lactaat en Ca-stearoyllactaat.

Voorbeelden van een anorganisch zout van Ca zijn CaCO_3 , CaCl_2 , CaF_2 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CaSO_4 en CaSiO_3 .

Een andere voorkeursuitvoeringsvorm van deze uitvinding heeft betrekking op een samenstelling die bovendien als een verdere component (XXX) ten minste een organisch zout van Zn, een anorganisch zout van Zn, Zn-oxide, Zn-hydroxide, een organisch zout van Mg, een anorganisch zout van Mg, Mg-oxide of Mg-hydroxide bevat.

Het organische zout van zink of magnesium dat is gedefinieerd in component (XXX) is bij voorkeur een verbinding met de formule MeL_2 , waarbij Me zink of magnesium is en L een anion van een organisch zuur of van een enol is. Het organische zuur kan bijvoorbeeld een sulfonzuur, sulfinezuur, fosfonzuur of fosfinezuur zijn, maar is bij voorkeur een carbonzuur. Het zuur kan alifatisch, aromatisch, aralifatisch of cycloalifatisch zijn; het kan lineair of vertakt zijn; het kan zijn gesubstitueerd met hydroxyl- of alkoxygroepen; het kan verzadigd of onverzadigd zijn en het bevat bij voorkeur 1 tot 24 koolstofatomen.

Voorbeelden van carbonzuren van dit type zijn mierenzuur, azijnzuur, propionzuur, boterzuur, isoboterzuur, capronzuur, 2-ethylcapronzuur, caprylzuur, caprienzuur, laurinezuur, palmitinezuur, stearinezuur, beheenzuur, oliezuur, melkzuur, ricinoleenzuur, 2-ethoxypropionzuur, benzoëzuur, salicylzuur, 4-butylbenzoëzuur, toluenezuur, 4-dodecylbenzoëzuur, fenylazijnzuur, naftylazijnzuur, cyclohexaancarbonzuur, 4-butylcyclohexaancarbonzuur of cyclohexylazijnzuur. Het carbonzuur kan ook een technisch mengsel van carbonzuren, bijvoorbeeld technische mengsels van vetzuren of mengsels van gealkyleerde benzoëzuren, zijn.

Voorbeelden van organische zuren die zwavel of fosfor bevatten zijn methaansulfonzuur, ethaansulfonzuur, α,α -dimethylethaansulfonzuur, n-butaansulfonzuur, n-dodecaansulfonzuur, benzeensulfonzuur, tolueensulfonzuur, 4-nonylbenzeensulfonzuur, 4-dodecylbenzeensulfonzuur of cyclohexaansulfonzuur, dodecaansulfinezuur, ben-

zeensulfienzuur of naftaleensulfienzuur, butylfosfonzuur, fenylfosfonzuur, monomethyl- of monoethylfenylfosfonaat, monobutylbenzylfosfonaat, dibutylfosfinezuur of difenylfosfienzuur.

Als L een enolaat-anion is, is het bij voorkeur een anion van een β -dicarbonyl-
 5 verbinding of van een o-acylfenol. Voorbeelden van β -dicarbonylverbindingen zijn acetylaceton, benzoylaceton, dibenzoylmethaan, ethylacetoacetaat, butylacetoacetaat, laurylacetoacetaat of α -acetylcyclohexanon. Voorbeelden van o-acylfenolen zijn 2-acetylfenol, 2-butyroylfenol, 2-acetyl-1-naftol, 2-benzoylfenol of salicylaldehyde. Het enolaat is bij voorkeur het anion van een β -dicarbonylverbinding met 5 tot 20 koolstof-
 10 atomen.

Organische zouten van zink of magnesium zijn bij voorkeur een acetylacetonaat of een alifatisch monocarboxylaat met bijvoorbeeld 1 tot 24 koolstofatomen. Magnesiumacetaat, -lauraat en -stearaat, zinkformiaat, -acetaat, -oenantaat, -lauraat en -stearaat alsook zinkacetylacetonaat en magnesiumacetylacetonaat zijn enkele van de
 15 voorbeelden die bijzondere voorkeur hebben.

Zinkstearaat, magnesiumstearaat, zinkacetylacetonaat, magnesiumacetylacetonaat, zinkacetaat en magnesiumacetaat zijn van bijzonder belang.

Het anorganische zout van zink of magnesium is bijvoorbeeld een carbonaat bevattende verbinding zoals

- 20 • Zn-hydroxide-carbonaat, Mg-hydroxide-carbonaat, dolomiet, b.v. een Ca/Mg-carbonaat zoals Microdol Super (RTM) van Micro Minerals (RTM); of
- een natuurlijke of synthetische hydrotalciet.

De natuurlijke hydrotalciet moet de structuur $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ hebben.

Een gebruikelijke empirische formule van een synthetische hydrotalciet is

25 $\text{Al}_2\text{Mg}_{4,35}\text{OH}_{11,36}\text{CO}_{3(1,67)} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Voorbeelden van het synthetische product omvatten:

$\text{Mg}_{0,7}\text{Al}_{0,3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0,15} \cdot 0,54\text{H}_2\text{O}$,

$\text{Mg}_{4,5}\text{Al}_2(\text{OH})_{13}\text{CO}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ of

$\text{Mg}_{4,2}\text{Al}(\text{OH})_{12,4}\text{CO}_3$.

30 Synthetische hydrotalcieten die de voorkeur hebben zijn L-55R II (RTM) van REHEIS (RTM) alsook ZHT-4A (RTM) en DHT-4A (RTM) van Kyowa Chemical Industry Co (RTM).

Component (XXX) kan ook een mengsel van twee verschillende Mg- en/of Zn-verbindingen zijn, zoals bijvoorbeeld

- Mg-stearaat en hydrotalciet (DHT-4A (RTM)),
- Zn-stearaat en hydrotalciet (DHT-4A (RTM)),
- 5 • Mg-acetylacetaat en hydrotalciet (DHT-4A (RTM)),
- Mg-oxide en hydrotalciet (DHT-4A (RTM)),
- Mg-hydroxide en hydrotalciet (DHT-4A (RTM)),
- Zn-hydroxide-carbonaat en Mg-stearaat,
- Zn-hydroxide-carbonaat en Zn-stearaat,
- 10 • Zn-hydroxide-carbonaat en Mg-acetylacetaat,
- Zn-hydroxide-carbonaat en Mg-oxide,
- Zn-hydroxide-carbonaat en Zn-oxide,
- Zn-hydroxide-carbonaat en Mg-hydroxide,
- hydrotalciet (REHEIS (RTM)) en Mg-stearaat,
- 15 • hydrotalciet (REHEIS (RTM)) en Zn-stearaat,
- hydrotalciet (REHEIS (RTM)) en Mg-oxide,
- dolomiet (Microdol Super (RTM)) en Zn-stearaat,
- dolomiet (Microdol Super (RTM)) en Mg-stearaat,
- dolomiet (Microdol Super (RTM)) en Zn-oxide,
- 20 • dolomiet (Microdol Super (RTM)) en Mg-hydroxide,
- Mg-stearaat en Zn-stearaat,
- Mg-stearaat en Zn-acetylacetaat,
- Mg-stearaat en Mg-oxide,
- Mg-stearaat en Zn-oxide,
- 25 • Mg-stearaat en Mg-hydroxide,
- Zn-stearaat en Mg-acetaat,
- Zn-stearaat en Mg-oxide,
- Zn-stearaat en Mg-hydroxide,
- Mg-acetylacetaat en Zn-acetylacetaat,
- 30 • Mg-acetylacetaat en Mg-oxide,
- Mg-acetylacetaat en Zn-oxide,

- Mg-acetylacetonaat en Mg-hydroxide,
- Zn-acetylacetonaat en Mg-oxide,
- Zn-acetylacetonaat en Zn-oxide of
- Mg-oxide en Zn-oxide.

5 In dit geval kunnen de twee verschillende verbindingen van component (XXX) in een gewichtsverhouding van 1:10 tot 10:1 aanwezig zijn.

Een voorkeursuitvoeringsvorm van deze uitvinding heeft betrekking op een stabilisatormengsel waarbij de extra component (XXX) overeenkomt met een of twee verschillende verbindingen die worden gekozen uit de groep die bestaat uit Mg-carboxylaten, Zn-carboxylaten, Mg-oxiden, Zn-oxiden, Mg-hydroxiden, Zn-hydroxiden, 10 Mg-carbonaten en Zn-carbonaten.

Een uitvoeringsvorm van deze uitvinding die bijzondere voorkeur heeft, heeft betrekking op een stabilisatormengsel waarbij de extra component (XXX) overeenkomt met een of twee verschillende verbindingen die worden gekozen uit de groep die bestaat uit Mg-stearaat, Zn-stearaat, een hydrotalciet, in het bijzonder DHT-4A (RTM), of 15 een mengsel van Mg-stearaat en een hydrotalciet.

Polypropreen of polypropreen-copolymeren, die zijn bereid door polymerisatie over een metallocleenkatalysator, meer in het bijzonder een overgangsmetallocleenkatalysator, zijn in de handel verkrijgbaar. Ze zijn tevens bekend onder de naam "metallocleen-polypropreen" of "metallocleen-polypropreen-copolymeren". Voorbeelden van in de 20 handel verkrijgbaar metallocleen-polypropreen zijn METOCENE X 5049 (RTM) en METOCENE X 50212 (RTM).

Katalysatorsystemen die zijn gebaseerd op een overgangsmetallocleencomplex hebben het mogelijk gemaakt dat beide polymeren met een bijzonder nauwe molecuulgewichtsverdeling or (co)polymeren met een bepaalde structuur worden bereid. Deze 25 systemen kunnen ofwel homogene katalysatorsystemen ofwel katalysatoren op dragers zijn. Meer details met betrekking tot de mogelijke katalysatorsystemen kan bijvoorbeeld worden gevonden in EP-A-563917, EP-A-578838, US-A-4659685, US-A-5240894 en WO-A-92/333.

30 Enkele representatieve toelichtingen met betrekking tot de metallocleenkatalysatoren en polypropreen of polypropreen-copolymeren die zijn bereid door polymerisatie over die katalysatoren worden hierna gegeven.

De alkenen die gepolymeriseerd kunnen worden over een metallocceenkatalysator zijn bijvoorbeeld propene of tevens mengsels van alkenen, zoals bijvoorbeeld etheen-propene of propene gemengd met kleinere hoeveelheden hogere α -alkenen. In dit geval hebben C_2 - en C_3 -alkenen-copolymeren de voorkeur.

- 5 De overgangsmetallocceenkatalysatoren zijn bijvoorbeeld verbindingen met de formule (A*)



- 10 waarbij a 1 of 2 is en n en q onafhankelijk van elkaar ieder een geheel getal van 1 tot 4 zijn, M het kation is van een eenwaardig tot vierwaardig metaal uit groep IVb tot VIb, VIII of Ib van het Periodiek Systeem der Elementen, m een geheel getal is dat overeenkomt met de valentie van L + q, Q een halogeenatoom is, L een tweewaardig tot zevenwaardig metaal of niet-metaal is, R_1 een π -areen is en R_2 een π -areen of het anion van een π -areen is. Bijzonder geschikte π -arenen R_1 en R_2 zijn aromatische groepen met 6 tot 24 koolstofatomen of heteroaromatische groepen met 3 tot 30 koolstofatomen, waarbij deze groepen een keer of vaker gesubstitueerd kunnen zijn met dezelfde of verschillende eenwaardige resten, zoals halogeenatomen, bij voorkeur chloor- of broom-
15 atomen, of C_1 - C_8 alkyl-, C_1 - C_8 alkoxy-, cyaan-, C_1 - C_8 alkylthio-, C_2 - C_6 monocarbonzuuralkylester-, fenyl-, C_2 - C_5 alkanoyl- of benzoylgroepen. Deze π -areengroepen kunnen monocyclische, geanelleerde polycyclische of niet geanelleerde polycyclische systemen zijn, waarbij in de laatste systemen de ringen direct gekoppeld kunnen zijn of gekoppeld kunnen zijn via brug-elementen zoals -S- of -O-. R_2 als het anion van een π -areen kan een anion zijn van een π -areen van het hierboven genoemde type, bijvoorbeeld het indenyl-anion en in het bijzonder het cyclopentadienyl-anion, waarbij deze
20 anionen ook een keer of vaker gesubstitueerd kunnen zijn met dezelfde of verschillende eenwaardige resten zoals C_1 - C_8 alkyl-, C_2 - C_6 monocarbonzuuralkylester-, cyaan-, C_2 - C_5 alkanoyl- of benzoylgroepen.

- De alkyl-, alkoxy-, alkylthio-, monocarbonzuur-alkylester- en alkanoyl-substituenten kunnen recht of vertakt zijn. Gewoonlijk zijn de alkyl-, alkoxy-, alkylthio-,
30 monocarbonzuur-alkylester- en alkanoyl-substituenten methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl, n-pentyl, n-hexyl en n-octyl, methoxy, ethoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, n-hexyloxy en n-octyloxy, methylthio, ethylthio, n-pro-

pylthio, isopropylthio, n-butylthio, n-pentylthio en n-hexylthio, carbonzuur-methyl-, -ethyl-, -n-propyl-, -isopropyl-, -n-butyl- en -n-pentylester en acetyl, propionyl, butyryl en valeroyl. Van deze hebben alkyl-, alkoxy-, alkylthio- en monocarbonzuur-alkyl-
 5 alkylresten en alkanoylgroepen met 2 of 3 koolstofatomen de voorkeur. Gesubstitueerde π -arenen of anionen van gesubstitueerde π -arenen die de voorkeur hebben zij die, welke een of twee van de hierboven genoemde substituenten, in het bijzonder chloor- of broomatomen, methyl-, ethyl-, methoxy-, ethoxy-, cyaan-, carbonzuur-methyl- of -ethylestergroepen en acetylgroepen, bevatten.

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

Voorbeelden van geschikte π -arenen zijn benzeen, toluen, xylene, ethylbenzeen, methoxybenzeen, ethoxybenzeen, dimethoxybenzeen, p-chloortoluen, chloor-
 15 benzeen, broombenzeen, dichloorbenzeen, acetylbenzeen, trimethylbenzeen, trimethoxybenzeen, naftaleen, 1,2-dihydronaftaleen, 1,2,3,4-tetrahydronaftaleen, methyl-naftalenen, methoxynaftalenen, ethoxynaftalenen, chloornaftalenen, broomnaftalenen, bifeny, indeen, bifenyleen, fluoreen, fenantreen, antraceen, 9,10-dihydroantraceen, trifenyleen, pyreen, naftaceen, coroneen, thiofeen, chromeen, xantheen, thioxantheen,
 20 benzothiofeen, naftothiofeen, thiantreen, difenyleenoxide, difenyleensulfide, acridine en carbazool.

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

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

30 Bij voorkeur is a 1, is R_2 benzeen, toluen, xyleen, methoxybenzeen, chloorbenzeen, p-chloortoluen, naftaleen, methyl-naftaleen, chloornaftaleen, methoxynaftaleen, bifeny, indeen, pyreen of difenyleensulfide en is R_2 het anion van cyclopentadien,

acetylcyclopentadien of indeen of is R_2 benzeen, toluen, xyleen, trimethylbenzeen, naftaleen of methylnaftaleen.

Complexen met de formule (A*) die bijzondere voorkeur hebben zijn die waarbij a 1 is, R_1 η^6 -pyreen of η^6 -naftaleen is en R_2 het anion van η^5 -cyclopentadien is, n bij voorkeur 1 of 2, in het bijzonder 1, is en q bij voorkeur 1 is. M is bijvoorbeeld Ti^{2+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Zr^+ , Zr^{2+} , Zr^{3+} , Zr^{4+} , Hf^+ , Hf^{2+} , Hf^{3+} , Hf^{4+} , Nb^+ , Nb^{2+} , Nb^{3+} , Cr^+ , Mo^+ , Mo^{2+} , W^+ , W^{2+} , Mn^+ , Mn^{2+} , Re^+ , Fe^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Ni^{2+} of Cu^{2+} . M is bij voorkeur een titanium-, zirkonium- of hafnium-kation, in het bijzonder een titanium- of zirkonium-kation en met bijzondere voorkeur Ti^{4+} of Zr^{4+} .

Voorbeelden van geschikte metalen of niet-metalen L zijn Sb, Fe, Sn, Bi, Al, Ga, In, Ti, Zr, Sc, V, Cr, Mn en Cu; lanthaniden zoals Ce, Pr en Nd of actiniden zoals Th, Pa, U of Np.

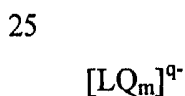
Bijzonder geschikte niet-metalen zijn B, P en As. L is bij voorkeur P, As, B of Sb, waarbij P bijzondere voorkeur heeft.

Complex-anionen $[Lq_m]^{q-}$ zijn bijvoorbeeld BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , $FeCl_4^-$, $SnCl_6^-$, $SbCl_6^-$ en $BiCl_6^-$. De complex-anionen die bijzondere voorkeur hebben zijn SbF_6^- , BF_4^- , AsF_6^- en PF_6^- .

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



met een zout van een anion



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

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



waarbij a en M zijn zoals hierboven gedefinieerd en R'_1 een π -areen of het anion van een π -areen is en R_2 een anion van een π -areen is, kunnen worden bereid door het laten reageren van dezelfde of verschillende π -arenen, bij aanwezigheid van een Lewis-zuur, met een zout van een metaal uit groep IVb tot VIIb, VII of Ib van het Periodiek Systeem. De verbindingen met de formule (A*), (B*) en (C*) zijn ook geschikt voor het uitvoeren van een ligande-uitwisseling, door deze verbindingen bij aanwezigheid van een Lewis-zuur te laten reageren met een π -areen dat verschilt van R_1 en/of R_2 , of R'_1 . In dergelijke gevallen is n bij voorkeur 2 en met bijzondere voorkeur 1.

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

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

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

Voorbeelden van geschikte Lewis-zuren voor de hierboven beschreven reacties zijn $AlCl_3$, $AlBr_3$, BF_3 , $SnCl_4$ en $TiCl_4$, bij voorkeur $AlCl_3$. Het kan voordelig zijn om de ligande-uitwisselingsreactie onder toevoeging van een reductiemiddel, zoals bijvoorbeeld aluminium of magnesium, aan het reactiemengsel uit te voeren, of om vervolgens een reductiemiddel, zoals bijvoorbeeld Na_2SO_3 of ascorbinezuur, aan het reactiemengsel toe te voegen. Aluminium is het reductiemiddel dat de voorkeur heeft. De ligande-uitwisselingsreacties worden gewoonlijk uitgevoerd in een inert organisch oplosmiddel. Voorbeelden van geschikte oplosmiddelen zijn alifatische of cycloalifatische

koolwaterstoffen zoals octaan, nonaan, decaan en cyclohexaan. Desgewenst kan ook een overmaat π -areen als oplosmiddel worden toegepast.

De reactie van de verbindingen met de formule (B*) met ene zout van een anion $[LQ_m]^{q-}$ en de anion-uitwisselingsomzetting van verbindingen met de formule (A*)
 5 worden gewoonlijk uitgevoerd in een waterig of waterig-alcoholisch medium, zoals bijvoorbeeld in mengsels van water en methanol of ethanol. De zouten van de anionen $[LQ_m]^{q-}$ worden ten minste in stoichiometrische hoeveelheden, maar bij voorkeur in een overmaat toegepast.

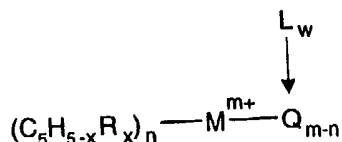
Voor de polymerisatie kan bovendien een metallocceenkatalysator worden toege-
 10 past, die bestaat uit twee hoofdcomponenten (A*-1 en A*-2).

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

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

Metallocenen die het waard zijn benadrukt te worden zijn die met de algemene structuur

25



30 waarbij

M^{m+} een m-waardig kation is van een metaal uit de groepen IVb, V of VIb van het Periodiek Systeem, bijvoorbeeld titanium, zirkonium, hafnium, vanadium, niobium, tan-

taal, chroom, molybdeen of wolfram, bij voorkeur zirkonium, hafnium of titanium, in het bijzonder zirkonium;

(C₅H_{5-x}R_x) een cyclopentadienylring is die gesubstitueerd is met nul tot vijf substituenten R;

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

n een of twee is;

iedere R, onafhankelijk van de anderen, een C₁-C₂₀ koolwaterstofrest, een C₁-C₂₀ koolwaterstofrest die is gesubstitueerd met een of meer halogeenatomen, een met een metalloïde gesubstitueerde C₁-C₂₀ koolwaterstofrest of halogeen is; of twee naast elkaar

10 gelegen resten R een C₄-C₂₀ ring zijn;

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

J een element uit groep Va van het Periodiek Systeem met een coördinatiegetal van 3 of een element uit groep VIa van het Periodiek Systeem met een coördinatiegetal van 2, bij voorkeur N, P, O of S, is;

15 iedere R', onafhankelijk van de anderen, een C₁-C₂₀ koolwaterstofrest of een C₁-C₂₀ koolwaterstofrest die is gesubstitueerd met een of meer halogeenatomen is;

z het coördinatiegetal van het element J is;

y nul of een is;

B, als y een is, een brug-element is dat een element omvat uit groep IVa of VA van het

20 Periodiek Systeem, bijvoorbeeld C₁-C₂₀ alkyleen, een di-C₁-C₂₀ alkyl-, C₇-C₂₀ alkyl-aryl- of di-C₆-C₂₀ arylsilicium- of -germaniumrest of een alkyl- of arylfosfine of -amine-rest;

of R, als n twee is, een groep is die wordt gekozen uit -M₂(R₁₀)(R₁₁)-, -M₂(R₁₀)(R₁₁)-M₂(R₁₀)(R₁₁)-, -C(R₁₀)(R₁₁)-C(R₁₀)(R₁₁)-, -O-M₂(R₁₀)(R₁₁)-O-,

25 -C(R₁₀)(R₁₁)-, -O-M₂(R₁₀)(R₁₁)-, -C(R₁₀)(R₁₁)-M₂(R₁₀)(R₁₁)-, -B(R₁₀)-, -Al(R₁₀)-, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)₂-, -N(R₁₀)-, -C(O)-, -P(R₁₀)- of -P(O)(R₁₀)-;

waarbij;

R₁₀ en R₁₁ hetzelfde of verschillend zijn en een waterstofatoom, een halogeenatoom, een C₁-C₁₀ alkyl-, een C₁-C₁₀ fluoralkyl-, een C₆-C₁₀ aryl-, een C₆-C₁₀ fluoraryl-, een

30 C₁-C₁₀ alkoxy-, een C₂-C₁₀ alkenyl-, een C₇-C₄₀ arylalkyl-, een C₈-C₄₀ arylalkenyl- of een C₇-C₄₀ alkylarylgroep zijn of R₁₀ en R₁₁, in ieder geval met de atomen die ze verbinden, een ring vormen en

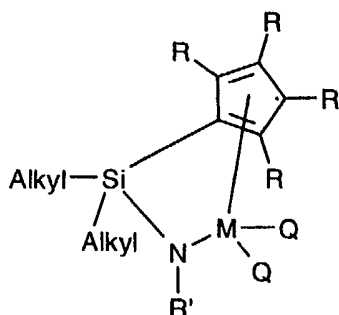
M₂ silicium, germanium of tin is,

iedere Q, onafhankelijk van de anderen, waterstof, een C₁-C₅₀ koolwaterstofrest, een C₁-C₅₀ koolwaterstofrest die is gesubstitueerd met een of meer elektronenzuigende groepen, bijvoorbeeld halogeen of alkoxy, of een met een metalloïde gesubstitueerde C₁-C₅₀ koolwaterstofrest is, waarbij het metalloïde een element is uit groep IVA van het Periodiek Systeem, met uitzondering van koolwaterstofresten met de formule (C₅H_{5-x}R_x); of twee resten Q alkylideen, alkeen, acetyleen of een gecyclometallegeerde koolwaterstofrest zijn;

L een neutrale Lewis-base is, zoals bijvoorbeeld diethylether, tetrahydrofuran, dimethylaniline, aniline, trimethylfosfine of n-butylamine; en w 0 tot 3 is.

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

In deze context komt een type metallocen dat de voorkeur heeft overeen met de volgende structuur:



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

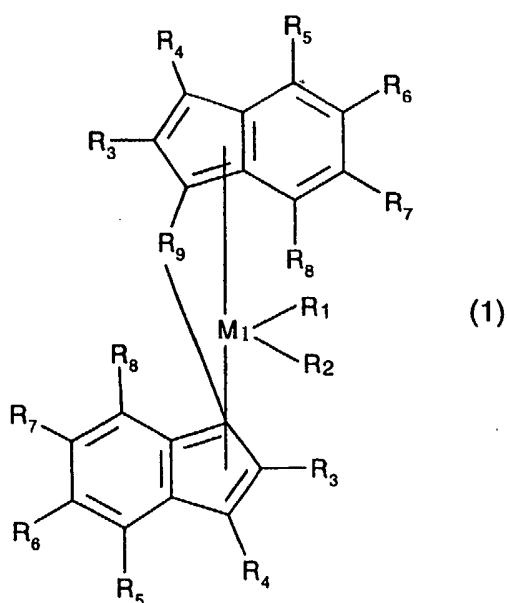
Meer details met betrekking tot metallocenen van het bovenstaande type kunnen tevens worden gevonden in WO-A-92/333.

Voor de isospecifieke polymerisatie van gesubstitueerde alkenen, bijvoorbeeld propen, buten en styreen, en de copolymerisatie daarvan, waaronder die met andere alkenen, zijn de metallocenen die van belang zijn, in het bijzonder zirconocenen, die welke indenyl-derivaten als liganden bevatten. Dit zijn bij voorkeur de verbindingen met de volgende formule (1)

5

10

15



waarbij

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

- 20 R_1 en R_2 hetzelfde of verschillend zijn en een waterstofatoom, een C_1 - C_{10} alkyl-, C_1 - C_{10} alkoxy-, C_6 - C_{10} aryl-, C_6 - C_{10} aryloxy-, C_2 - C_{10} alkenyl-, C_7 - C_{40} arylalkyl-, C_7 - C_{40} alkyl- aryl-, C_8 - C_{40} arylalkenyl- of OH-groep of een halogeenatoom zijn en de resten R_3 hetzelfde of verschillend zijn en een waterstofatoom, een halogeenatoom, een C_1 - C_{10} alkylgroep, die gehalogeneerd kan zijn, een C_6 - C_{10} arylgroep of een rest $-NR_2$, $-SR$,
 25 $-OSiR_3$, $-SiR_3$ of PR_2 zijn, waarbij R een halogeenatoom, een C_1 - C_{10} alkylgroep of een C_6 - C_{10} arylgroep is;

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

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

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

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

Bij voorkeur, in de formule (1),
 10 is M_1 zirkonium,
 zijn R_1 en R_2 hetzelfde en zijn ze methyl of chloor, in het bijzonder chloor,
 zijn R_3 tot en met R_8 waterstof of C_1 - C_4 alkyl,
 is R_9 -Si(R_{10})(R_{11})-, -C(R_{10})(R_{11})- of -C(R_{10})(R_{11})-C(R_{10})(R_{11})- en
 zijn R_{10} en R_{11} hetzelfde of verschillend en zijn ze C_1 - C_4 alkyl of C_6 - C_{10} aryl. In het
 15 bijzonder zijn R_{10} en R_{11} hetzelfde of verschillend en zijn ze methyl of fenyl.

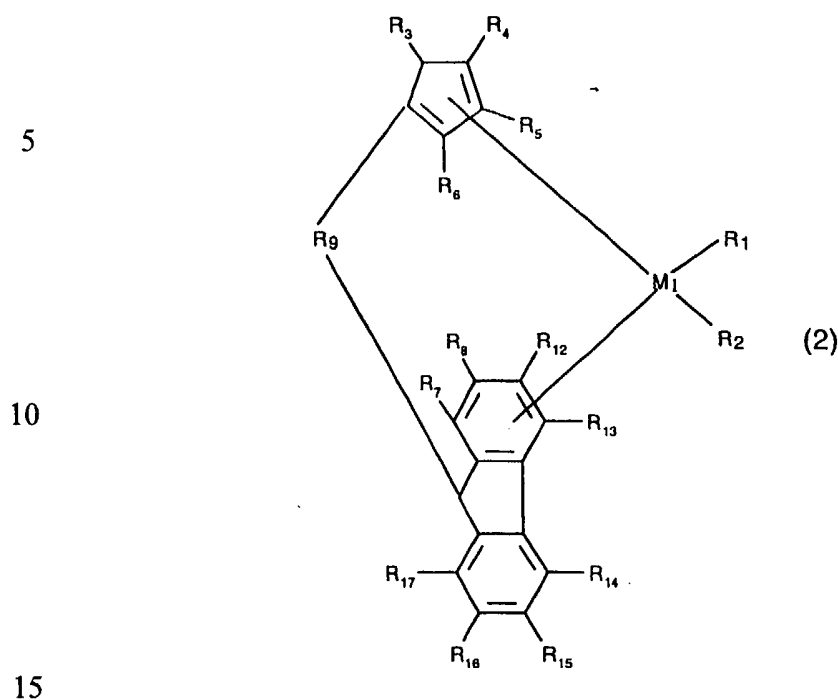
De indenyl- en/of tetrahydroindenyl-liganden in de formule (1) zijn bij voorkeur gesubstitueerd op de plaatsen 2, 2,4, 4,7, 2,6, 2,4,6, 2,5,6, 2,4,5,6 of 2,4,5,6,7, in het bijzonder de plaatsen 2,4,6. De substituenten zijn bij voorkeur een C_1 - C_4 alkylgroep zoals methyl, ethyl of isopropyl. De 2-plaats is bij voorkeur gesubstitueerd met methyl.

20 Ook van bijzonder belang zijn die verbindingen met de formule (1), waarbij de substituenten op de plaatsen 4 en 5 van de indenylresten (R_5 en R_6), samen met de atomen die ze verbinden, een benzeenring vormen. Dit geannelleerde ringsysteem kan eveneens zijn gesubstitueerd met resten met de definities van R_3 - R_8 . Een voorbeeld van dergelijke verbindingen I is dimethylsilaandiylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zir-
 25 koniumdichloride.

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

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

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



waarbij

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

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

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

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

- R₁₀ en R₁₁ hetzelfde of verschillend zijn en een waterstofatoom, een halogeenatoom, een C₁-C₁₀ alkyl-, een C₁-C₁₀ fluoralkyl-, een C₆-C₁₀ aryl-, een C₆-C₁₀ fluoraryl-, een C₁-C₁₀ alkoxy-, een C₂-C₁₀ alkenyl-, een C₇-C₄₀ arylalkyl-, een C₈-C₄₀ arylalkenyl- of een C₇-C₄₀ alkylarylgroep zijn of R₁₀ en R₁₁, in ieder geval met de atomen die ze ver-
 5 binden, een ring vormen en
 M₂ silicium, germanium of tin is; en
 R₁₂ tot en met R₁₇ zijn zoals gedefinieerd voor R₃.

Voorbeelden van metallocenen die toegepast kunnen worden bij de polymerisatie zijn de volgende verbindingen:

- 10 biscyclopentadienylzirkoniumdichloride, biscyclopentadienylzirkoniumdimethyl, biscyclopentadienylzirkoniumdifenyl, biscyclopentadienylzirkoniumdibenzyl, biscyclopentadienylzirkoniumbistrimethylsilyl, bis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, bis(1,2-dimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, bis(1,3-dimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, bis(1,2,4-trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, bis(1,2,3-trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, bisindenylzirkoniumdichloride, bis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichloride, dimethylsilylbis-1-tetrahydroindenylzirkoniumdichloride, dimethylsilylbis-1-(2-methyltetrahydroindenyl)zirkoniumdichloride, dimethylsilylbis-1-(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, dimethylsilylbis-1-(2,4-dimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, dimethylsilylbis-1-indenylzirkoniumdichloride, dimethylsilylbis-1-indenylzirkoniumdimethyl, dimethylgermylbis-1-indenylzirkoniumdichloride, dimethylsilylbis-1-(2-methylindenyl)zirkoniumdichloride, dimethylsilylbis-1-(2-methyl-4-isopropylindenyl)zirkoniumdichloride, fenylmethylsilylbis-1-(2-methylindenyl)zirkoniumdichloride, dimethylsilylbis-1-(2-methyl-4-ethyindenyl)zirkoniumdichloride, ethyleenbis-1-(4,7-dimethylindenyl)zirkoniumdichloride, fenyl(methyl)silylbis-1-indenylzirkoniumdichloride, fenyl(vinyl)silylbis-1-indenylzirkoniumdichloride, difenylsilylbis-1-indenylzirkoniumdichloride, dimethylsilylbis(1-(2-methyl-4-tert-butylindenyl))zirkoniumdichloride, methylfenylsilylbis(1-(2-methyl-4-isopropylindenyl))zirkoniumdichloride, dimethylsilylbis(1-(2-methylindenyl))zirkoniumdichloride, dimethylsilylbis(1-(2,4-dimethylindenyl))zirkoniumdichloride, dimethylsilylbis(1-(2-methyl-4-ethyindenyl))zirkoniumdichloride, dimethylsilylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichloride, dimethylsilylbis(2,4,6-trimethylindenyl)zirkoniumdichloride, methylfenylsilylbis(2-methyl-4,6-
- 25
- 30

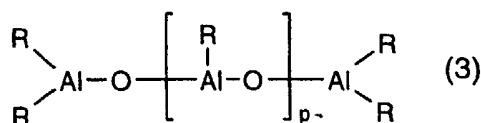
diisopropylindenyl)zirkoniumdichloride, 1,2-ethaandiylbis(2-methyl-4,6-di-
 isopropylindenyl)zirkoniumdichloride, dimethylsilyl(9-fluorenyl)(cyclopenta-
 dienyl)zirkoniumdichloride, difenylsilyl(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkonium-
 dichloride, difenylmethyleen(9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkoniumdichloride,
 5 isopropylideen(9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkoniumdichloride, fenylmethyl-
 methyleen(9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkoniumdichloride, isopropylideen(9-
 fluorenyl)(1-(3-isopropyl)cyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, isopropylideen(9-
 fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, difenylmethyleen(9-
 fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, methylfenylmethyleen-
 10 (9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, dimethylsilyl(9-
 fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, difenylsilyl(9-fluo-
 renyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)zirkoniumdichloride, difenylmethyleen(9-
 fluorenyl)(1-(3-tert-butyl)cyclopentadienyl)zirkoniumdichloride en isopropylideen(9-
 fluorenyl)(1-(3-tert-butyl)cyclopentadienyl)zirkoniumdichloride.

15 Bij de bereiding van de katalysator worden chirale metallocenen bij voorkeur als
 racemisch mengsel toegepast. Het is echter ook mogelijke de zuivere R- of S-vorm te
 gebruiken. Als deze zuivere stereoisomere vormen worden toegepast kan een optisch
 actief polymeer worden bereid. De meso-vorm van de metallocenen dient echter te
 worden afgescheiden, daar het polymerisatie-actieve centrum (het metaalatom) in
 20 deze verbindingen niet langer chiraal is, als gevolg van spiegelsymmetrie bij het cen-
 trale metaal, en derhalve niet in staat is een polymeer met een hoge mate van tacticiteit
 te produceren. Als de meso-vorm niet wordt afgescheiden, wordt naast isotactische en
 syndiotactische polymeren een atactisch polymeer geproduceerd. Voor bepaalde toe-
 passingen, bijvoorbeeld flexibele vormproducten, of voor de bereiding van polyetheen
 25 van verschillende kwaliteit, kan dit echter worden gewenst. De stereoisomeren worden
 gescheiden volgens werkwijzen die bekend zijn uit de literatuur.

Voorbeelden van verbindingen die geschikt zijn als component A*-2 zijn de vol-
 gende.

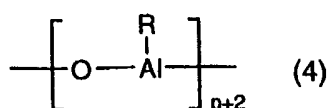
30 a) Aluminoxanen

De aluminoxaan die wordt toegepast is bij voorkeur een verbinding met de for-
 mule (3)



5

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



10

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

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

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

- 20 De aluminoxaan kan op verschillende manieren volgens bekende werkwijzen worden bereid. Een van de werkwijzen is bijvoorbeeld de reactie van een aluminium-koolwaterstofverbinding en/of een hydridoaluminium-koolwaterstofverbinding met water (in gasvormige, vaste of vloeibare vorm of anders in gebonden vorm, bijvoorbeeld als kristalwater) in een inert oplosmiddel (bijvoorbeeld toluen). Voor het berei-
- 25 den van een aluminoxaan met verschillende alkylgroepen R laat men twee verschillende aluminiumtrialkylen (AlR₃ + AlR'₃), volgens de gewenste samenstelling en reactiviteit, reageren met water (zie S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 en EP-A-302424).

- 30 De precieze structuur van de aluminoxanen met de formules (3) en (4) is onbekend.

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

b) Ionenuitwisselingsverbindingen

Ionenuitwisselingsverbindingen zijn verbindingen die een kation, dat irreversibel
 5 reageert met een ligande van component A*-1, en een niet coördinerend anion, dat volumineus, labiel en chemisch inert is, omvat. Het samenvoegen van de componenten A*-1 en A*-2 geeft een ionenpaar dat wordt door het kation van A*-2 en een ligande van A*-1. Voorbeelden van kationen van component A*-2 zijn Brønsted-zuren, zoals ammonium-ionen, of reduceerbare Lewis-zuren, zoals Ag^+ - of ferrocen-ionen,

10 De aluminoxaan die toegepast kan worden als component A*-2 kan ook worden geproduceerd in de loop van de bereiding van katalysator op drager uit trimethylaluminium.

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

Voorbeelden van organische dragermaterialen zijn microporeuze polymere dragers die in de handel verkrijgbaar zijn (b.v. [®]Accurel-kwaliteiten van AKZO, zoals [®]Accurel-PE, [®]Accurel-PP, [®]Accurel-PA-6 of [®]Accurel-PA-12 met een gehalte aan
 20 holtes van ongeveer 75 vol.%). De poriegrootte van de [®]Accurel-materialen bedraagt 0,5-5 μm (PP), 1,0-5 μm (HDPE) of 0,5-3 μm (PA-6 en PA-12).

De microporeuze polymere drager wordt met voordeel vantevoren gedroogd, bijvoorbeeld door behandeling met aluminiumalkyl-oplossingen, vervolgens gewassen en
 25 inert gemaakt onder een beschermend gas.

De voorkeurswerkwijze hiervoor is eerst het onder intensief mengen, bijvoorbeeld door roeren, in een geschikt oplosmiddel, bijvoorbeeld pentaan, hexaan, heptaan, toluen of dichloormethaan, laten reageren van de aluminoxaan met ten minste een
 30 metallocen. De reactietemperatuur bedraagt bij voorkeur -20 tot +120°C, in het bijzonder 15-40°C. De molverhouding van aluminium tot overgangsmetaal M van de metallocen bedraagt bij voorkeur 10:1 tot 10.000:1, in het bijzonder 100:1 tot 2000:1. De reactietijd ligt in het algemeen tussen 5 en 120 minuten, bij voorkeur 10-30 minu-

ten. De reactie wordt bij voorkeur uitgevoerd met een aluminiumconcentratie van meer dan 0,01 mol/liter, in het bijzonder meer dan 0,5 mol/liter. De reactie wordt uitgevoerd onder inerte omstandigheden.

In plaats van de aluminoxaan is het ook mogelijk een mengsel van een alumin-
 5 oxaan met een verdere aluminiumalkyl-verbinding, bijvoorbeeld trimethyl-, triethyl- of triisobutylaluminium, voor de beschreven reactie met de metallocen te gebruiken.

Nadat de reactie heeft plaatsgevonden is het bijvoorbeeld mogelijk een gedeelte van het oplosmiddel onder vacuüm te verwijderen of, na concentreren, het oplosmiddel door een ander oplosmiddel te vervangen. De aldus bereide oplossing laat men op ge-
 10 schikte wijze reageren met de microporeuze polymere drager. In deze context wordt de drager ten minste in een zodanige hoeveelheid toegevoegd, dat het totale porievolume daarvan de oplossing van de voorgaande reactie op kan nemen. De reactie waarnaar wordt verwezen in de tweede zin van deze paragraaf wordt bij voorkeur uitgevoerd bij temperaturen van -20 tot +120°C, in het bijzonder 15-40°C, onder intens mengen, bij-
 15 voorbeeld door roeren of behandeling met ultrageluid. Er dient grondig te worden gehomogeniseerd. In deze context kan de uitwisseling van het inerte gas van het porievolume worden versneld door bijvoorbeeld een korte evacuatie.

In principe kan de katalysator op drager ook worden bereid door een reactie in een vat, d.w.z. dat men alle drie de uitgangskomponenten gelijktijdig met elkaar in een
 20 geschikt oplosmiddel/suspendeermiddel laat reageren. In deze context dient de hoeveelheid van de polymere drager bij voorkeur zodanig te worden berekend, dat deze het gehele volume van de vloeistof op kan nemen.

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

De katalysator kan met voordeel worden voorgepolymeriseerd in de gasvormige fase, in het vloeibare monomeer of in suspensie, in welk geval het mogelijk is de toe-
 30 voeging van een verdere organoaluminiumverbinding weg te laten.

Polymerisatie met deze katalysatoren kan worden uitgevoerd volgens bekende werkwijzen in vloeibare of gasvormige fase. De vloeibare fase kan bijvoorbeeld een alifatische koolwaterstof of het vloeibare monomeer zelf zijn. De metallocenkataly-

sator kan ook worden toegepast als een mengsel met andere soorten katalysatoren, zoals bijvoorbeeld Ziegler- of Phillips-katalysatoren. Aan het einde van de polymerisatie wordt de katalysator vernietigd, bijvoorbeeld door het toevoegen van water (damp), vochtige stikstof, kooldioxide of alcohol.

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

10 Een verdere voorkeursuitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding heeft betrekking op een samenstelling die bovendien een polyalkeen bevat welke niet is bereid door polymerisatie over een metalloceenkatalysator.

Dergelijke polyalkenen worden bijvoorbeeld bereid

a) door radikaalpolymerisatie (gewoonlijk onder hoge druk en bij verhoogde temperatuur); of

15 b) door katalytische polymerisatie over een Phillips- of Ziegler(-Natta)-katalysator.

Polyetheen met lage dichtheid (LDPE; bereid door radikaalpolymerisatie), lineair polyetheen met lage dichtheid (LLDPE; bereid door katalytische polymerisatie over een Ziegler(-Natta)-katalysator), polypropeen (PP; bereid door katalytische polymerisatie over een Ziegler(-Natta)-katalysator) en polyetheen met hoge dichtheid (HDPE; bereid door katalytische polymerisatie over een Phillips-katalysator) hebben bijzondere voorkeur.

20 De gewichtsverhouding tussen polypropeen of het polypropeen-copolymeer dat is bereid door polymerisatie over een metalloceenkatalysator tot het polyalkeen dat niet is bereid door polymerisatie over een metalloceenkatalysator bedraagt bijvoorbeeld 1:10 tot 10:1.

Een verdere uitvoeringsvorm van deze uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het stabiliseren van polypropeen dat is bereid door polymerisatie over een metalloceenkatalysator of een polypropeen-copolymeer dat is bereid door polymerisatie over een metalloceenkatalysator, die het opnemen van een stabilisatormengsel zoals

30 hierboven gedefinieerd in het polypropeen of polypropeen-copolymeer omvat.

De componenten (A), (B) en eventueel (X-1) en/of (X-2), alsook eventueel component (XX) en/of (XXX), kunnen ofwel afzonderlijk ofwel gemengd met elkaar aan het te stabiliseren materiaal worden toegevoegd.

De totale hoeveelheid van de componenten (A) en (B) in het te stabiliseren materiaal bedraagt bij voorkeur 0,005 tot 5%, in het bijzonder 0,01 tot 1% of 0,05 tot 1%, ten opzichte van het gewicht van het materiaal.

De pigment (component (X-1)) is eventueel in een hoeveelheid van bij voorkeur 0,01 tot 20%, in het bijzonder 0,05 tot 1%, ten opzichte van het gewicht van het materiaal, in het te stabiliseren materiaal aanwezig.

Het UV-absorptiemiddel (component (X-2)) is eventueel in een hoeveelheid van bij voorkeur 0,01 tot 1%, in het bijzonder 0,05 tot 0,5%, ten opzichte van het gewicht van het materiaal, in het te stabiliseren materiaal aanwezig.

De totale hoeveelheid van component (X-3) (de pigment in combinatie met het UV-absorptiemiddel) bedraagt bij voorkeur 0,01 tot 20%, ten opzichte van het gewicht van het te stabiliseren materiaal. De gewichtsverhouding van het UV-absorptiemiddel tot de pigment bedraagt bijvoorbeeld 2:1 tot 1:10.

Als de pigment die wordt toegepast titaandioxide in combinatie met een organische pigment, zoals hierboven beschreven, is, is titaandioxide bij voorkeur in een hoeveelheid van 0,01 tot 20% of 0,01 tot 10%, ten opzichte van het gewicht van het materiaal, in het te stabiliseren materiaal aanwezig en kan de organische pigment in een hoeveelheid van bijvoorbeeld 0,01 tot 2%, ten opzichte van het gewicht van het materiaal, aanwezig zijn.

De Ca-verbinding (component (XX)) is eventueel in een hoeveelheid van b.v. 0,005 tot 1%, bij voorkeur 0,05 tot 0,2% in het te stabiliseren materiaal aanwezig.

Component (XXX) is eventueel in een hoeveelheid van b.v. 0,005 tot 1%, in het bijzonder 0,05 tot 0,2%, ten opzichte van het materiaal, in het te stabiliseren materiaal aanwezig.

De gewichtsverhouding van de twee componenten (A) en (B) bedraagt bijvoorbeeld 1:10 tot 20:1, bij voorkeur 1:5 tot 5:1, in het bijzonder 1:2 tot 2:1.

De gewichtsverhouding van de componenten (A):(X-1) bedraagt bijvoorbeeld 1:100 tot 10:1, bij voorkeur 1:5 tot 5:1, in het bijzonder 1:2 tot 2:1.

De gewichtsverhouding van de componenten (A):(X-2) bedraagt bijvoorbeeld 1:5 tot 5:1, bij voorkeur 1:2 tot 2:1.

De gewichtsverhouding van de componenten (A):(X-3) bedraagt bijvoorbeeld 1:100 tot 10:1, bij voorkeur 1:5 tot 5:1, in het bijzonder 1:2 tot 2:1.

De gewichtsverhouding van de componenten (A):(XX) bedraagt bijvoorbeeld 1:10 tot 100:1, bij voorkeur 1:5 tot 5:1, in het bijzonder 1:2 tot 2:1.

5 De gewichtsverhouding van de componenten (A):(XXX) bedraagt bijvoorbeeld 1:10 tot 20:1, bij voorkeur 1:5 tot 5:1, in het bijzonder 1:2 tot 2:1.

De bovenstaande componenten kunnen volgens bekende werkwijzen, bijvoorbeeld vóór of tijdens het vormgeven of door het aanbrengen van de opgeloste of gedispergeerde verbindingen op het materiaal, indien noodzakelijk met het vervolgens verdampen van het oplosmiddel, in het te stabiliseren materiaal worden opgenomen. De componenten kunnen in de vorm van een poeder, granules of een stamsamenstelling, die deze componenten in een concentratie van bijvoorbeeld 2,5 tot 25 gew.% bevat, aan het te stabiliseren materiaal worden toegevoegd.

15 Desgewenst kunnen de componenten (A), (B) en eventueel (X-1) en/of (X-2), alsook eventueel component (XX) en/of (XXX), in de smelt met elkaar worden gemengd voordat ze worden opgenomen in het te stabiliseren materiaal. Ze kunnen vóór of tijdens de polymerisatie of vóór het verknopen aan het polymeer worden toegevoegd.

De volgens deze uitvinding gestabiliseerde materialen kunnen in een grote verscheidenheid van vormen, bijvoorbeeld als films, vezels, banden, vormgevingssamenstellingen, profielen of als bindmiddelen voor verf, hechtmiddelen of kits, worden toegepast.

Voorbeelden van de verwerking of transformatie van de kunststoffen volgens de onderhavige uitvinding zijn:

25 Injectie-blaasgieten, extrusie, blaasgieten, rotomolding, decoratie in de vorm (teruginjectie), uitstortgieten, spuitgieten, co-spuitsgieten, vormen, compressiegieten, persen, filmextrusie (gegoten film; geblazen film), vezelspinnen (geweven, niet geweven), strekken (uniaxiaal, biaxiaal), annealen, dieptrekken, calanderen, mechanische transformatie, sinteren, co-extrusie, bekleden, lamineren, verknopen (straling, peroxide, silaan), dampdepositie, sa,emlassen, lijmen, vulcanisatie, thermisch vormen, pijpextrusie, profielextrusie, velextrusie; gieten van een vel, spinbekleden, omsnoeren, schuimen, recylen/herbewerken, extrusiebekleden, visbreken (peroxide, thermisch), in de smelt geblazen vezel, door spinnen gebonden, oppervlaktebehandeling (corona-ontlading,

vlam, plasma), sterilisatie (door gammastralen, elektronenstralen), gietpolymerisatie (R&M-proces, RAM-extrusie), gel-bekleden, bandextrusie, GMT-proces, SMC-proces, pastisol en onderdompelen (PVC, latex).

De kunststoffen volgens de onderhavige uitvinding kunnen worden gebruikt voor
5 de bereiding van:

I-1) Drijvende inrichtingen, marine-toepassingen, pontons, boeien, kunststof hout voor dekken, pieren, boten, kayaks, riemen, en strandversterkingen.

I-2) Toepassingen op automobielgebied, in het bijzonder bumpers, dashboard, accu, bekledingen aan de voor- en achterkant, vormgevingsdelen onder de motorkap, hoe-
10 denplank, kofferbakbekledingen, binnenbekledingen, airbagbedekkingen, elektronische vormproducten voor fittingen (lichten), panelen voor dashboards, koplampglas, instrumentenpaneel, buitenbekledingen, stofferings, autolampen, koplampen, parkeerlampen, achterlichten, stoplichten, sierstrippen aan de binnen- en buitenkant; deurpanelen; gastank; glas aan de voorkant; achterrauten; rugleuning van een stoel, buitenpanelen,
15 draadisolatie, profielextrusie voor afsluiten, beplating, bedekkingen van stijlen, chassisdelen, uitlaatsystemen, brandstoffilter / vulinrichting, brandstofpompen, benzinetank, vormproducten aan de zijkant van het chassis, daken van cabriolets, buitenspiegels, sierstrip aan de buitenkant, bevestigingsmiddelen / bevestigingen, module voor de voorkant, glas, scharnieren, afsluitsystemen, baggage / dakrekken, geperste/gestante
20 delen, afsluitingen, bescherming tegen zijdelingse botsing, geluidsdemping / isolatie en zonnedak.

I-3) Verkeersinrichtingen, in het bijzonder wegwijzers, palen voor wegmarkering, auto-accessoires, gevarendriehoeken, verbandsdozen, helmen, banden.

I-4) Inrichtingen voor vliegtuigen, spoorwegen, motorvoertuigen (auto, motor), waar-
25 onder stofferings.

I-5) Inrichtingen voor ruimtevaart-toepassingen, in het bijzonder raketten en satellieten, b.v. schilden voor terugkeer in de dampkring.

I-6) Inrichtingen voor architectuur en ontwerp, mijnbouwtoepassingen, acoustische dempingssystemen, vluchtheuvels en schuilgelegenheden.

30 II-1) Apparaten, omhulsels en bedekkingen in het algemeen en elektrische/elektronische inrichtingen (personal computer, telefoon, mobiele telefoon, printer, televisies, audio- en video-apparaten), bloempotten, satellietschotel en paneel-inrichtingen.

II-2) Ommanteling voor andere materialen zoals staal of textiel.

- II-3) Inrichtingen voor de elektronische industrie, in het bijzonder isolatie voor stekkers, in het bijzonder computerstekkers, omhulsels voor elektrische en elektronische onderdelen, schakelplaten en materialen voor de elektronische opslag van gegevens, zoals chips, betaalpasjes of credit cards.
- 5 II-4) Elektrische apparaten, in het bijzonder wasmachines, drogers, ovens (magnetron), vaatwassers, mixers en strijkijzers.
- II-5) Bedekkingen voor lampen (b.v. straatlampen, lampenkappen).
- II-6) Toepassingen bij draad en kabel (halfgeleider, isolatie en kabelmantel).
- II-7) Foliën voor condensatoren, koelkasten, verwarmingsinrichtingen, airconditioners,
- 10 inkapselen van elektronica, halfgeleiders, koffiemachines en stofzuigers.
- III-1) Technische voorwerpen zoals een tandrad (versnelling), geleidefittingen, ruimtestukken, schroeven, bouten, handvaten en knoppen.
- III-2) Rotorbladen, ventilatoren en wieken van windmolens, zonne-inrichtingen, zwembaden, zwembadbedekkingen, voeringen voor baden, voeringen voor vijvers,
- 15 toiletten, garderobes, scheidingswanden, lattenwanden, vouwwanden, daken, raamluiken (b.v. rolluiken), fittingen, verbindingen tussen pijpen, moffen, en transportbanden.
- III-3) Sanitaire voorwerpen, in het bijzonder douchecabines, w.c.-deksels, bedekkingen en gootstenen.
- III-4) Hygiëne-voorwerpen, in het bijzonder luiers (babies, incontinentie bij volwassenen), voorwerpen voor de hygiëne van de vrouw, douchegordijnen, borstels, matten,
- 20 kuipen, mobiele toiletten, tandenborstels en ondersteken.
- III-5) Leidingen (al dan niet verknoopt) voor water, afvalwater en chemicaliën, leidingen voor de bescherming van draden en kabels, leidingen voor gas, olie en rioolwater, goten, regenpijpen en drainagesystemen.
- 25 III-6) Profielen met een willekeurige geometrie (vensters) en afbouw materiaal.
- III-7) Vervangingsmateriaal voor glas, in het bijzonder geëxtrudeerde platen, beglazing voor gebouwen (monolithisch, dubbel- of meerwandig), vliegtuig, scholen, geëxtrudeerde vellen, vensterfoelie voor architectuurbeglazing, trein, transport, sanitaire voorwerpen en kas.
- 30 III-8) Platen (wanden, snijplank), extrusie-bekleding (fotografisch papier, tetrapack en bekleding van een leiding), silo'shoutvervanging, kunststof hout, houtcomposieten, wanden, oppervlakken, meubels, decoratieve foelie, vloerbedekkingen (interne en externe toepassingen), vloermateriaal, loopplanken en tegels.

- III-9) Toevoer- en afvoerverdeelstukken.
- III-10) Cement-, beton-, composiet-toepassingen en bedekkingen, afbouw materiaal en bekleding, handrails, leuning, werkbladen voor keukens, dakbedekking, vellen voor dakbedekkingen, tegels en tarpulinen.
- 5 IV-1) Platen (wanden en snijplank), schotels, kunstgras, astroturf, kunstmatige bedekking voor stadionringen (atletiek), kunstvloer voor stadionringen (atletiek) en banden.
- IV-2) Geweven weefsels, continu en stapel, vezels (tapijten / hygiëne-voorwerpen / geotextiel / monofilamenten; filters; poetslappen / gordijnen (schermen) / medische toepassingen), bulkvezels (toepassingen zoals jaon / beschermende kleding), netten,
- 10 touwen, kabels, snoeren, koorden, draden, veiligheidsgordels, kleding, ondergoed, handschoenen; laarzen; rubberlaarzen, onderkleding, gewaden, zwemkleding, sportkleding, paraplu's (parasol, zonnenscherm), parachutes, paraglides, zeilen, "ballonzijde", kampeervoorwerpen, tenten, luchtbedden, zonnebedden, bulkzakken en zakken.
- IV-3) Membranen, isolatie, bedekkingen en afsluitingen voor daken, tunnels, stortplaatsen, vijvers, stortplaatsen, wanden, dakbedekkingsmembranen, geomembranen, zwembaden, gordijnen (schermen) / zonnenschermen, dekzeilen, canopies, behang, voedselverpakking en verpakkingsmateriaal (flexibel en vast), medische verpakking (flexibel en vast), airbags/veiligheidsriemen, arm- en hoofdsteunen, tapijten, middenconsole, dashboard, cockpits, deur, bovenhoofdse console-module, deurbekleding, hoofdgeleidingen,
- 20 binnenvverlichting, binnenspiegels, plank voor pakketten, achterste baggagebedekking, stoelen, stuurkolom, stuurwiel, textiel en kooferbakbekleding.
- V) Films (verpakking, afval, lamineren, landbouw en tuinbouw, kas, mulch, tunnel, kuilvoeder), verpakking van balen, zwembaden, afvalzakken, behang, gesterkte film, raffia, ontziltingsfilm, batterijen en connectoren.
- 25 VI-1) Voedselverpakking en verpakkingsmateriaal (flexibel en vast), BOPP, BOPET, flessen.
- VI-2) Opslagsystemen zoals dozen (kratten), baggage, kist, huishouddozen, pallets, planken, sporen, schroefdozen, pakken en blikjes.
- VI-3) Patronen, spuiten, medische toepassingen, houders voor elk type transport, prul-
- 30 lemanden en afvallemmers, afvalzakken, emmers, vuilnisbakken, voeringen voor vuilnisbakken, rolbakken, container in het algemeen, tanks voor water / gebruikt water / chemicaliën / gas / olie / benzine / diesel; tankvoeringen, dozen, kratten, batterijom-

hulsels, troggen, medische inrichtingen zoals zuiger, oogheelkundige toepassingen, diagnostische inrichtingen en verpakking voor farmaceutische pleisters.

VII-1) Extrusiebekleding (fotopapier, tetrapack, bekleding van een leiding), allerlei soorten huishoudelijke voorwerpen (b.v. apparaten, thermosfles / klerenhanger), bevestigingssystemen zoals pluggen, draad- en kabelklemmen, ristsluitingen, sluitingen, sloten en knipsluitingen.

VII-2) Dragerinrichtingen, voorwerpen voor de vrije tijd, zoals sport- en fitness-voorwerpen, gymnastiekmaten, skilaarzen, inline-skates, ski's, big foot, atletiekoppervlakken (b.v. tennisbanen); schroefdoppen, doppen en afsluitingen voor flessen, en blikjes.

10 VII-3) Meubels in het algemeen, geschuimde voorwerpen (kussens, middelen die een botsing absorberen), schuimen, sponzen, theedoeken, maten, tuinstoelen, stadionstoelen, tafels, banken, speelgoed, bouwdozen (ondergronden / figuren / ballen), poppenhuizen, glijbanen en speelvoertuigen.

VII-4) Materialen voor de optische en magnetische opslag van gegevens.

15 VII-5) Keukengerei (eten, drinken, koken, bewaren).

VII-6) Dozen voor CD's, cassettes en videobanden; DVD-elektronische voorwerpen, allerlei soorten kantoormateriaal (balpennen, postzegels en inktkussens, muis, planken, sporen), flessen met elk volume en elke inhoud (drank, detergentia, cosmetica inclusief parfum) en hechtbanden.

20 VII-7) Voetbekleding (schoenen / schoenzolen), inlegzolen, slobkousen, hechtmiddelen, structurele hechtmiddelen, voedingsmiddeldozen (fruit, groente, vlees, vis), synthetisch papier, etiketten voor flessen, banken, kunstgewrichten (mensen), drukplaten (flexografie), gedrukte schakelplaten en display-technologie.

VII-8) Inrichtingen van gevulde polymeren (talk, krijt, porselein (kaolien), wollastoniet, pigmenten, roet, TiO_2 , mica, nanocomposieten, dolomiet, silikaten, glas, asbest).

25 Het gestabiliseerde materiaal kan bovendien ook verschillende gebruikelijke toevoegsels bevatten, zoals bijvoorbeeld:

1. Antioxidantia

30 1.1 Gealkyleerde monofenolen, bijvoorbeeld 2,6-di-tert-butyl-4-methylfenol, 2-tert-butyl-4,6-dimethylfenol, 2,6-di-tert-butyl-4-ethylfenol, 2,6-di-tert-butyl-4-n-butylfenol, 2,6-di-tert-butyl-4-isobutylfenol, 2,6-dicyclopentyl-4-methylfenol, 2-(α -methylcyclohexyl)-4,6-dimethylfenol, 2,6-dioctadecyl-4-methylfenol, 2,4,6-tricyclohexylfenol, 2,6-di-tert-butyl-4-methoxymethylfenol, lineaire of in de zijketen vertakte nonyl-

fenolen, zoals b.v. 2,6-dinonyl-4-methylfenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methylundec-1'-yl)-fenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methylheptadec-1'-yl)fenol, 2,4-dimethyl-6-(1'-methyltridec-1'-yl)fenol en mengsels daarvan.

5 1.2 Alkylthiomethylfenolen, bijvoorbeeld 2,4-dioctylthiomethyl-6-tert-butylfenol, 2,4-dioctylthiomethyl-6-methylfenol, 2,4-dioctylthiomethyl-6-ethylfenol, 2,6-didodecylthiomethyl-4-nonylfenol.

10 1.3 Hydrochinonen en gealkyleerde hydrochinonen, bijvoorbeeld 2,6-di-tert-butyl-4-methoxyfenol, 2,5-di-tert-butylhydrochinon, 2,5-di-tert-amylhydrochinon, 2,6-difenyl-4-octadecyloxyfenol, 2,6-di-tert-butylhydrochinon, 2,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylsteeraat, bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)adipaat.

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

15 1.5 Gehydroxyleerde thiodifenylethers, bijvoorbeeld 2,2'-thiobis(6-tert-butyl-4-methylfenol), 2,2'-thiobis(4-octylfenol), 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-3-methylfenol), 4,4'-thiobis(6-tert-butyl-2-methylfenol), 4,4'-thiobis(3,6-di-sec-amylfenol), 4,4'-bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyfenyl)disulfide.

20 1.6 Alkylideenbisfenolen, bijvoorbeeld 2,2'-methyleenbis(6-tert-butyl-4-methylfenol), 2,2'-methyleenbis(6-tert-butyl-4-ethylfenol), 2,2'-methyleenbis[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)fenol], 2,2'-methyleenbis(4-methyl-6-cyclohexylfenol), 2,2'-methyleenbis(6-nonyl-4-methylfenol), 2,2'-methyleenbis(4,6-di-tert-butylfenol), 2,2'-ethylideenbis(4,6-di-tert-butylfenol), 2,2'-ethylideenbis(6-tert-butyl-4-isobutylfenol), 2,2'-methyleenbis[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylfenol], 2,2'-methyleenbis[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylfenol], 4,4'-methyleenbis(2,6-di-tert-butylfenol), 4,4'-methyleenbis(6-tert-butyl-2-methylfenol), 1,1-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)butaan, 2,6-bis(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylfenol, 1,1,3-tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)butaan, 1,1-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-3-n-dodecylmercaptobutaan, ethyleenglycol-bis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyfenyl)butyraat], bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylfenyl)dicyclopentadien, bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methylfenyl]tereftalaat, 1,1-bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyfenyl)butaan, 2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propaan, 2,2-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)-4-n-dodecylmercaptobutaan, 1,1,5,5-tetra(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylfenyl)pentaan.

30

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

1.8 Gehydroxybenzyleerde malonaten, bijvoorbeeld dioctadecyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)malonaat, dioctadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)malonaat, didodecylmercaptoethyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-malonaat, 10 di[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonaat.

1.9 Aromatische hydroxybenzyl-verbindingen, bijvoorbeeld 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzeen, 1,4-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzeen, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)fenol. 15

1.10 Triazine-verbindingen, bijvoorbeeld 2,4-bis(octylmercapto)-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazine, 2-octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenoxy)-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenoxy)-1,2,3-triazine, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanuraat, 1,3,5-tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanuraat, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylethyl)-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hexahydro-1,3,5-triazine, 1,3,5-tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)isocyanuraat. 20

1.11 Benzylfosfonaten, bijvoorbeeld dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonaat, diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonaat, dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonaat, dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylfosfonaat, het Ca-zout van de monoethylester van 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylfosfonzuur. 25

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

1.13 Esters van β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propionzuur met een- of 30 meerwaardige alcoholen, zoals b.v. met methanol, ethanol, n-octanol, iso-octanol, octadecanol, 1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 1,2-propaandiol, neopentylglycol, thiodiethyleenglycol, diethyleenglycol, triethyleenglycol, pentaerythritol, tris-

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

5 1.14 Esters van β -(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylfenyl)propionzuur met een- of
meerwaardige alcoholen, zoals b.v. met methanol, ethanol, n-octanol, iso-octanol, octadecanol, 1,6-hexaandiol, 1,9-nonaandiol, ethyleenglycol, 1,2-propaandiol, neopentylglycol, thiodiethyleenglycol, diethyleenglycol, triethyleenglycol, pentaerythritol, tris(hydroxyethyl)isocyanuraat, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxaalzuurdiamide, 3-thiaundecanol, 3-thiapentadecanol, trimethylhexaandiol, trimethylolpropan, 4-hydroxymethyl-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octaan.
10

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

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

25 1.17 Amiden van β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propionzuur, zoals b.v. N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hexamethyleendiamine, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)trimethyleendiamine, N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyfenylpropionyl)hydrazine.

1.18 Ascorbinezuur (vitamine C).

30 1.19 Amine-antioxidantia, zoals b.v. N,N'-diisopropyl-p-fenyleendiamine, N,N'-di-sec-butyl-p-fenyleendiamine, N,N'-bis(1,4-dimethylpentyl)-p-fenyleendiamine, N,N'-bis(1-ethyl-3-methylpentyl)-p-fenyleendiamine, N,N'-bis(1-methylheptyl)-p-fenyleendiamine, N,N'-dicyclohexyl-p-fenyleendiamine, N,N'-difenyl-p-fenyleendiami-

ne, N,N'-di(nafty1-2)-p-fenyleendiamine, N-isopropyl-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, N-(1-methylheptyl)-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, N-cyclohexyl-N'-fenyl-p-fenyleendiamine, 4-(p-tolueensulfamoyl)difenylamine, N,N'-dimethyl-N,N'-di-sec-butyl-p-fenyleendiamine, difenylamine, N-allyldifenylamine, 4-isopropoxydifenylamine, N-fenyl-1-nafty1amine, N-(4-tert-octylfenyl)-1-nafty1amine, N-fenyl-2-nafty1amine, geoctyleerd difenylamine, b.v. p,p'-di-tert-octyldifenylamine, 4-n-butylaminofenol, 4-butyrylaminofenol, 4-nonanoylaminofenol, 4-dodecanoylaminofenol, 4-octadecanoylaminofenol, di(4-methoxyfenyl)amine, 2,6-di-tert-butyl-4-dimethylaminomethylfenol, 2,4'-diaminodifenylmethaan, 4,4'-diaminodifenylmethaan, N,N,N',N'-tetramethyl-4,4'-diaminodifenylmethaan, 1,2-di[(2-methylfenyl)amino]ethaan, 1,2-di(fenylamino)propaan, (o-tolyl)biguanide, di[4-(1',3'-dimethylbutyl)fenyl]amine, tert-geoctyleerd N-fenyl-1-nafty1amine, mengsel van mono- en di-gealkyleerde tert-butyl/tert-octyldifenylaminen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde nonyldifenylaminen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde dodecyldifenylaminen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde isopropyl/isohexyldifenylaminen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde tert-butyldifenylaminen, 2,3-dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazine, fenothiazine, mengsel van mono- en di-gealkyleerde tert-butyl/tert-octylfenothiazinen, mengsel van mono- en di-gealkyleerde tert-octylfenothiazinen, N-allylfenothiazine, N,N,N',N'-tetrafenyl-1,4-diaminobut-2-een, N,N-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)hexamethyleendiamine, bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl)sebacaat, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-on, 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-ol.

2. UV-absorptiemiddelen en beschermingsmiddelen tegen licht

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

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

oxalyldihydrazide, oxanilide, isoftaloyldihydrazide, sebacoylbisfenylhydrazide, N,N'-diacetyladiopoyldihydrazide, N,N'-bis(salicyloyl)oxalyldihydrazide, N,N'-bis(salicyloyl)thiopropionylhydrazide.

4. Fosfieten en fosfonieten, zoals bijvoorbeeld trifenylfosfiet, difenylalkylfosfieten, fenyldialkylfosfieten, tris(nonylfenyl)fosfiet, trilaurylfosfiet, trioctadecylfosfiet, distearyl-pentaerythritoldifosfiet, tris(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet, diisodecylpentaerythritoldifosfiet, bis(2,4-di-tert-butylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, diisodecylloxypentaerythritoldifosfiet, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, bis(2,4,6-tris(tert-butylfenyl)pentaerythritoldifosfiet, tristearylsorbitoltrifosfiet, tetrakis(2,4-di-tert-butylfenyl)-4,4'-bifenyleendifosfoniet, 6-isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocine, 6-fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocine, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)methylfosfiet, bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylfenyl)ethylfosfiet.

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

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

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

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

9. Basische co-stabilisatoren, zoals bijvoorbeeld melamine, polyvinylpyrrolidon,

dicyaandiamide, triallylcyanuraat, ureum-derivaten, hydrazine-derivaten, aminen, polyamiden, polyurethanen, alkalimetaal- en aardalkalimetaalzouten van hogere vetzuren, bijvoorbeeld Ca-stearaat, Zn-stearaat, Mg-behenaat, Mg-stearaat, Na-ricinoleaat en K-palmitaat, antimoonpyrocatecholaat of tinpyrocatecholaat.

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

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

15 12. Overige toevoegsels, zoals bijvoorbeeld weekmakers, glijmiddelen, emulgatoren, pigmenten, rheologie-toevoegsels, katalysatoren, verloop-hulpmiddelen, optische bleekmiddelen, vlamwerende middelen, antistatische middelen, blaasmiddelen en klaarmiddelen.

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

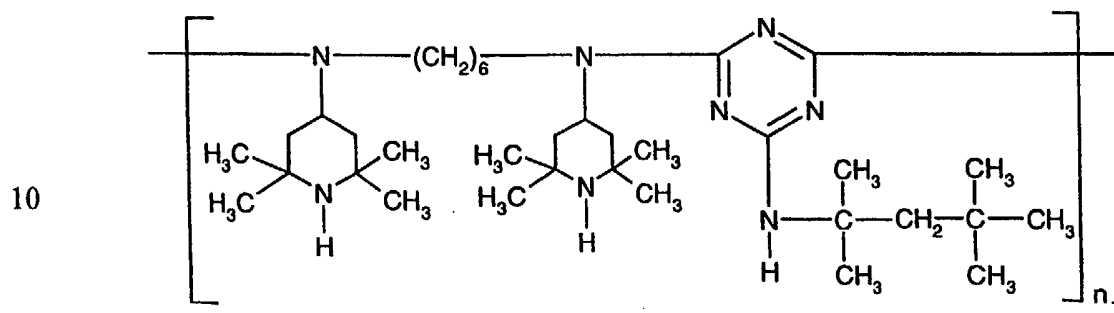
 De gewichtsverhouding van de totale hoeveelheid van de componenten (A), (B) en eventueel (X-1) en/of (X-2), alsook eventueel component (XX0 en/of (XXX), tot de totale hoeveelheid van de gebruikelijke toevoegsels kan bijvoorbeeld 100:1 tot 1:100
30 bedragen.

 De uitvinding wordt meer gedetailleerd geïllustreerd in het onderstaande voorbeeld. Alle percentages en delen hebben, tenzij anders vermeld, betrekking op het gewicht.

Stabilisatoren die worden toegepast in het volgende voorbeeld I:

Verbinding (A-I-1-a):

5 (CHIMASSORB 944 (RYM))

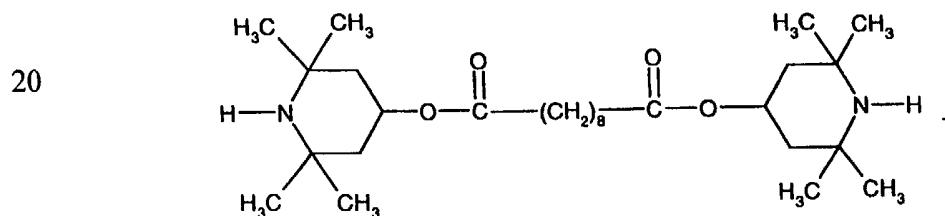


met n_1 is 4,5 (gemiddelde polymerisatiegraad).

15

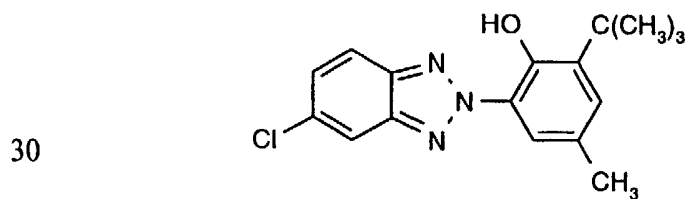
Verbinding (B-I-2-a):

(TINUVIN 770 (RTM))



25 Verbinding (X-2-a):

(TINUVIN 326 (RTM))



Voorbeeld I: Stabilisatie tegen licht van metalloceen-polypropreenfilms.

100 Delen ongestabiliseerd metalloceen-polypropreenpoeder wordt 10 minuten bij 200°C in een Brabender plastograaf met 0,05 delen pentaerythryltetrakis{3-(3,5-di-
 5 tert-butyl-4-hydroxyfenyl)propionaat}, 0,10 delen tris(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet, 0,10 delen Ca-stearaat en de in tabel A weergegeven hoeveelheid van het stabilisator-systeem gehomogeniseerd. Het aldus verkregen materiaal wordt 6 minuten bij 260°C in een laboratoriumpers tussen twee aluminiumplaten tot een 0,5 mm dikke film geperst, die onmiddellijk tot kamertemperatuur wordt afgekoeld in een met water gekoelde pers.
 10 Uit deze films van 0,5 mm worden monsters van 60 mm x 25 mm gesneden en deze worden in een [®]WEATHER-OMETER Ci 65 (temperatuur van de zwarte achtergrond 63 ± 2°C, zonder sproeien met water) blootgesteld.

Periodiek worden deze monsters uit het blootstellingsapparaat verwijderd en wordt het carbonylgehalte daarvan gemeten met een infrarood-spectrofotometer. De
 15 blootstellingstijd ($T_{0,1}$) die overeenkomt met de vorming van een carbonylabsorptie van 0,1 is een maat voor de efficiëntie van het stabilisatorsysteem. De verkregen waarden worden weergegeven in de volgende tabel A.

Tabel A:

Stabilisatormengsel	$T_{0,1}$ in uur
-	250
0,05% verbinding (A-I-1-a) en 0,05% verbinding (B-I-2-a) en 0,1% verbinding (X-2-a)	2600

20

Voorbeeld II: Stabilisatie tegen licht van metalloceen-polypropreen-homopolymeer-films.

100 Delen ongestabiliseerd metalloceen-polypropreenpoeder (smeltvloeï-index:
 25 19-20 g / 10 min. bij 230°C en 2160 g) wordt 10 minuten bij 200°C in een Brabender plastograaf met 0,05 delen pentaerythryltetrakis{3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-fenyl)propionaat}, 0,05 delen tris(2,4-di-tert-butylfenyl)fosfiet, 0,1 deel Ca-stearaat en het in tabel B weergegeven stabilisatorsysteem gehomogeniseerd. Het aldus verkregen

- materiaal wordt 6 minuten bij 260°C in een laboratoriumpers tussen twee aluminium-platen tot een 0,45 mm dikke film geperst, die onmiddellijk tot kamertemperatuur wordt afgekoeld in een met water gekoelde pers. Uit deze films van 0,45 mm worden monsters van 60 mm x 25 mm gesneden en deze worden in een WEATHER-OMETER
- 5 Ci 65 (temperatuur van de zwarte achtergrond $63 \pm 2^\circ\text{C}$, zonder sproeien met water) blootgesteld.

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

- De blootstellingstijd die overeenkomt met de vorming van een carbonylabsorptie
- 10 van 0,1 ($T_{0,1}$) is een maat voor de efficiëntie van het stabilisatormengsel. De verkregen waarden worden weergegeven in de volgende tabel.

Tabel B:

Stabilisatormengsel	$T_{0,1}$ in uur
0,025% verbinding (A-I-1-a) en 0,025% verbinding (B-I-2-a)	1650
0,05% verbinding (A-I-1-a) en 0,05% verbinding (B-I-2-a)	2990
0,10% verbinding (A-I-1-a) en 0,10% verbinding (B-I-2-a)	>9500

Conclusies

1. Samenstelling, bevattende

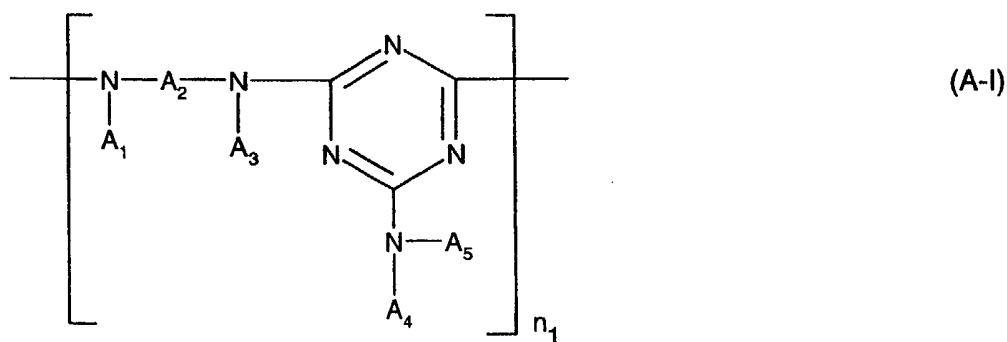
polypropeen, dat is bereid door polymerisatie over een metallocceenkatalysator, of een

5 polypropeen-copolymeer, dat is bereid door polymerisatie over een metallocceenkatalysator, en

een stabilisatormengsel, omvattende

(A) een verbinding met de formule (A-I) of een product (A-II) of een verbinding met de formule (A-III);

10



15

waarbij

20 A₁, A₃, A₄ en A₅ onafhankelijk van elkaar waterstof, C₁-C₁₂ alkyl, C₅-C₁₂ cycloalkyl, met C₁-C₄ alkyl gesubstitueerd C₅-C₁₂ cycloalkyl, fenyl, met -OH en/of C₁-C₁₀ alkyl gesubstitueerd fenyl, C₇-C₉ fenylalkyl, C₇-C₉ fenylalkyl dat aan de fenylrest is gesubstitueerd met -OH en/of C₁-C₁₀ alkyl; of een groep met de formule (a-1) zijn,

25



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

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

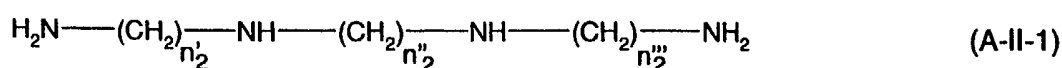
de resten A_1 , A_2 en A_3 , samen met de stikstofatomen waaraan ze gebonden zijn, een 5 tot 10 leden tellende heterocyclische ring vormen, of

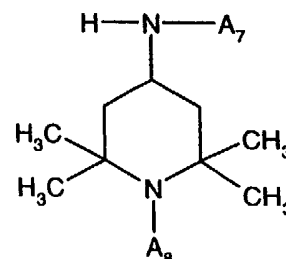
- 5 A_4 en A_5 , samen met het stikstofatoom waaraan ze gebonden zijn, een 5 tot 10 leden tellende heterocyclische ring vormen,

n_1 een getal van 2 tot 50 is en

ten minste een van de resten A_1 , A_3 , A_4 en A_5 een groep met de formule (a-1) is;

- 10 een product (A-II) dat verkrijgbaar is door het laten reageren van een product, verkregen door reactie van een polyamine met de formule (A-II-1) met cyanuurchloride, met een verbinding met de formule (A-II-2)



- 15  (A-II-2)

20

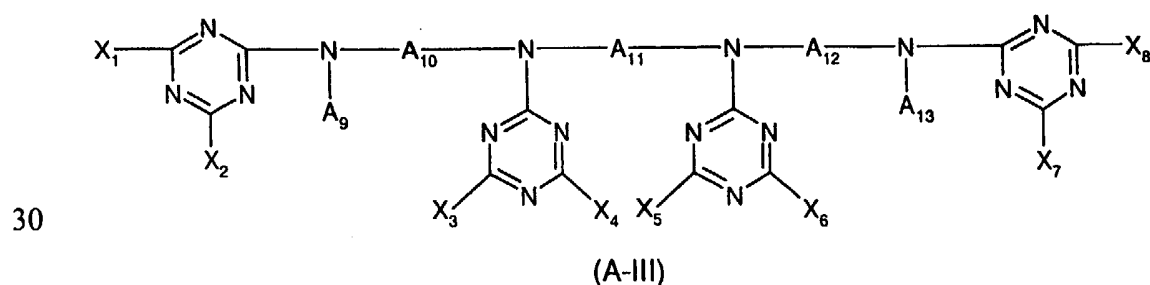
waarbij

n'_2 , n''_2 en n'''_2 onafhankelijk van elkaar een getal van 2 tot 12 zijn,

A_7 waterstof, C_1 - C_{12} alkyl, C_5 - C_{12} cycloalkyl, fenyl of C_7 - C_9 fenylalkyl is en

A_8 een van de betekenissen van A_6 heeft;

25



waarbij

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

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

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

5



10

waarbij A_{14} waterstof, C_1 - C_{12} alkyl, C_5 - C_{12} cycloalkyl, met C_1 - C_4 alkyl gesubstitueerd C_5 - C_{12} cycloalkyl, fenyl, met -OH en/of C_1 - C_{10} alkyl gesubstitueerd fenyl, C_7 - C_9 fenylalkyl, C_7 - C_9 fenylalkyl dat aan de fenylrest is gesubstitueerd met -OH en/of C_1 - C_{10} alkyl; of een groep met de formule (a-1) zoals hierboven gedefinieerd is, en

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

en

(B) een verbinding met de formule (B-I), (B-II) of (B-III);

20



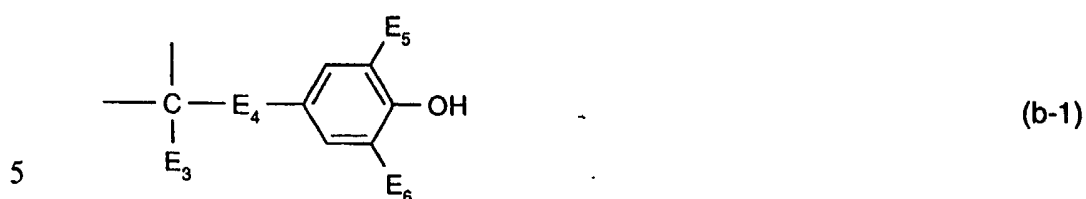
25 waarbij

E_1 waterstof, C_1 - C_8 alkyl, -O-, -OH, -CH₂CN, C_1 - C_{18} alkoxy, C_1 - C_{18} alkoxy dat is gesubstitueerd met -OH; C_5 - C_{12} cycloalkoxy, C_3 - C_6 alkenyl, C_7 - C_9 fenylalkyl, dat ongesubstitueerd is of aan de fenylrest gesubstitueerd is met 1, 2 of 3 C_1 - C_4 alkyl; of C_1 - C_8 acyl is,

30 m_1 1, 2 of 4 is,

als m_1 1 is, E_2 C_1 - C_{25} alkyl is,

als m_1 2 is, E_2 C_1 - C_{14} alkyleen of een groep met de formule (b-1) is



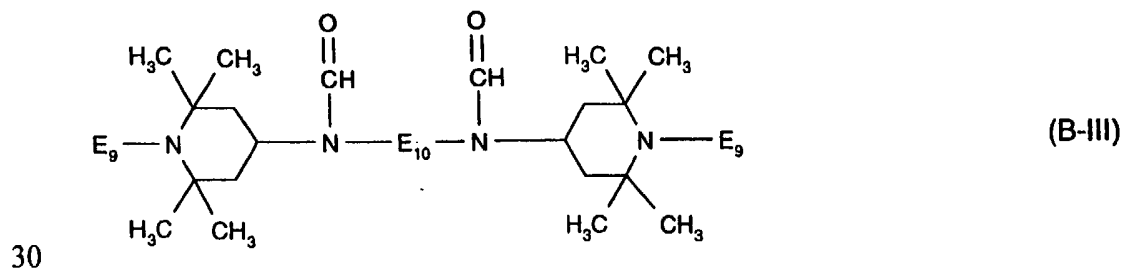
- waarbij E₃ C₁-C₁₀ alkyl of C₂-C₁₀ alkenyl is, E₄ C₁-C₁₀ alkyleen is en
 E₅ en E₆ onafhankelijk van elkaar C₁-C₄ alkyl, cyclohexyl of methylcyclohexyl zijn en
 10 als m₁ 4 is, E₂ C₄-C₁₀ alkaantetrayl is;



- 15 waarbij
 twee van de resten E₇ -COO-(C₁-C₂₀ alkyl) zijn en
 twee van de resten E₇ een groep zijn met de formule (b-2)



- waarbij E₈ een van de betekenissen van E₁ heeft;
 25



- waarbij
 de resten E₉ onafhankelijk van elkaar een van de betekenissen van E₁ hebben en

E_{10} C_2-C_{22} alkyleen, C_5-C_7 cycloalkyleen, C_1-C_4 alkyleendi(C_5-C_7 cycloalkyleen), fenyleen of fenyleendi(C_1-C_4 alkyleen) is.

2. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij

- 5 A_1, A_3, A_4 en A_5 onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1-C_8 alkyl, C_5-C_8 cycloalkyl, met methyl gesubstitueerd C_5-C_8 cycloalkyl, fenyl, C_7-C_9 fenylalkyl of een groep met de formule (II) zijn of de resten A_4 en A_5 , samen met het stikstofatoom waaraan ze gebonden zijn, een 6 leden tellende heterocyclische ring vormen,
 A_2 C_2-C_{10} alkyleen is en
- 10 n_1 een getal van 2 tot 25 is;
 n'_2, n''_2 en n'''_2 onafhankelijk van elkaar een getal van 2 tot 4 zijn en
 A_7 waterstof, C_1-C_4 alkyl, C_5-C_8 cycloalkyl, fenyl of benzyl is;
 m_1 1, 2 of 4 is,
als m_1 1 is, E_2 $C_{12}-C_{20}$ alkyl is,
- 15 als m_1 2 is, E_2 C_2-C_{10} alkyleen of een groep met de formule (b-1) is,
 E_3 C_1-C_4 alkyl is,
 E_4 C_1-C_6 alkyleen is en
 E_5 en E_6 onafhankelijk van elkaar C_1-C_4 alkyl zijn en
als m_1 4 is, E_2 C_4-C_8 alkaantetrayl is;
- 20 twee van de resten E_7 -COO-($C_{10}-C_{15}$ alkyl) zijn en
twee van de resten E_7 een groep met de formule (b-2) zijn; en
 E_{10} C_2-C_8 alkyleen is.

3. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij A_6, A_8, E_1, E_8 en E_9 waterstof,

- 25 C_1-C_4 alkyl of C_1-C_8 alkoxy zijn.

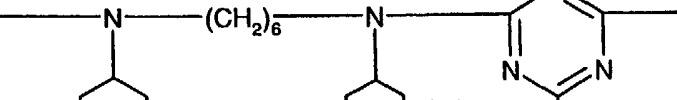
4. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij

component (A) een verbinding met de formule (A-I-1), (A-I-2), (A-I-3) of (A-I-4), of een product (A-II-a) of een verbinding met de formule (A-III-1) is;

5

(A-I-1)

Chemical structure of a polymeric compound (A-I-1). The structure is enclosed in large square brackets with a subscript n at the bottom right. The repeating unit consists of three parts connected in series. The first part is a 1,4-dimethyl-2,5-dimethyl-4,5-dimethyl-1,4-diazepane ring, where the nitrogen atom is bonded to a hydrogen atom (labeled A_6) and the ring is substituted with four methyl groups (H_3C). This is connected via a hexamethylene chain $-(CH_2)_6-$ to the second part, which is another identical 1,4-dimethyl-2,5-dimethyl-4,5-dimethyl-1,4-diazepane ring. The second ring is connected to the third part, which is a 1,3,5-triazine ring. The triazine ring is substituted at the 4-position with a 1,3-dimethyl-2-methyl-2-methyl-1,3-dimethyl-1,3-diazepane ring, where the nitrogen atom is bonded to a hydrogen atom (labeled H) and the ring is substituted with four methyl groups (CH_3). The entire structure is enclosed in large square brackets with a subscript n at the bottom right.

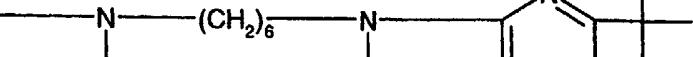
10  (A-1-2)

20

(A-I-3)

Chemical structure (A-I-3) is a repeating unit of a polymer, enclosed in brackets with a subscript n_1 . The structure consists of three main components connected by bonds:

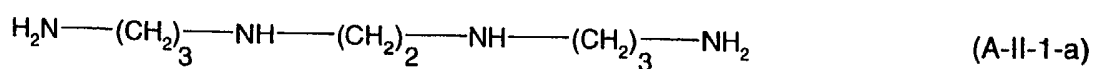
- A 4,4-dimethyl-1,2,3,6-tetrahydropyrimidin-2-yl group (labeled A_6).
- A hexamethylene chain $-(CH_2)_6-$.
- Another 4,4-dimethyl-1,2,3,6-tetrahydropyrimidin-2-yl group (labeled A_6).
- A 4-(2-morpholino)pyrimidin-2-yl group.

25  (A-I-4)

30

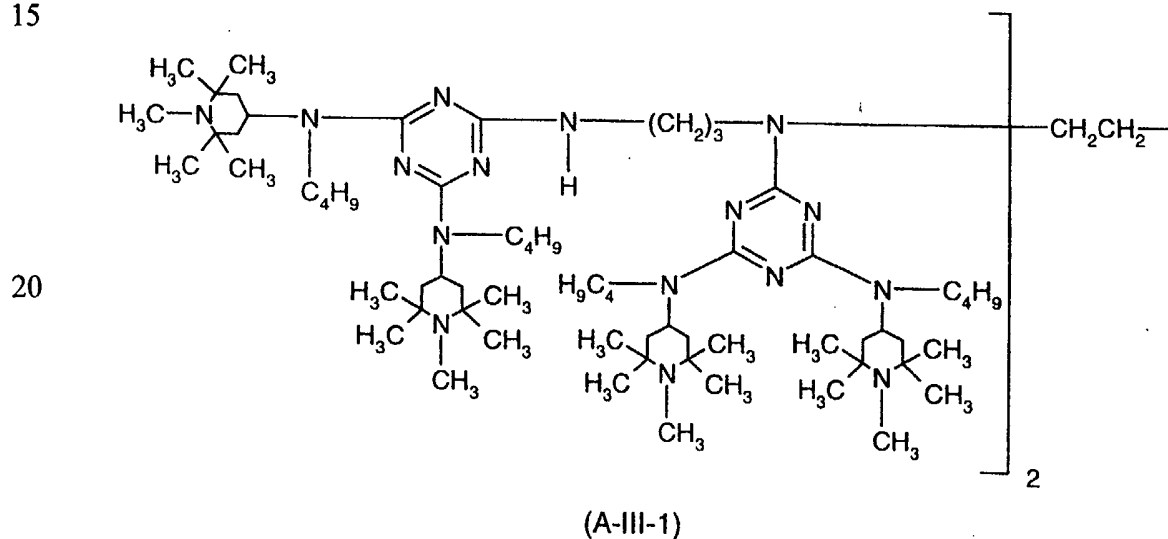
waarbij A_6 waterstof, C_1 - C_4 alkyl of C_1 - C_8 alkoxy is en n_1 een getal van 2 tot 25 is;
 een product (A-II-a) dat verkrijgbaar is door het laten reageren van een product, ver-
 kregen door reactie van een polyamine met de formule (A-II-1-a) met cyanuurchloride,
 met een verbinding met de formule (A-II-2-a)

5



waarbij A_8 waterstof, C_1 - C_4 alkyl of C_1 - C_8 alkoxy is;

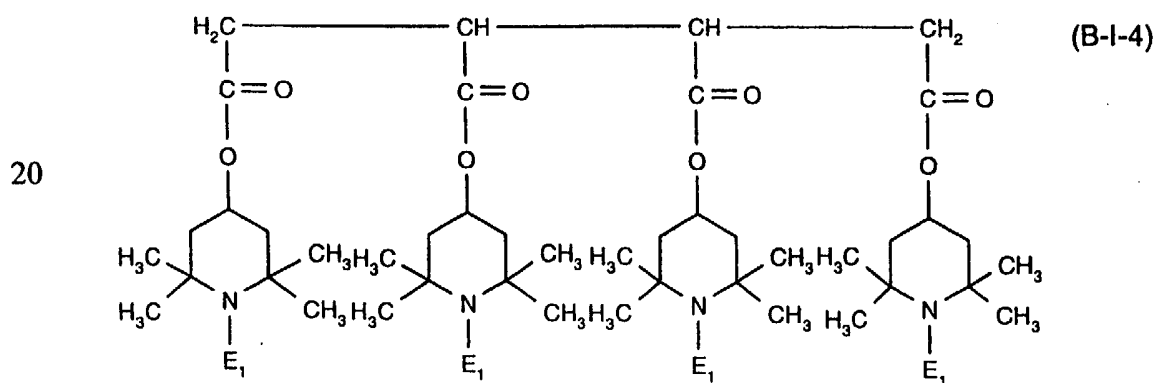
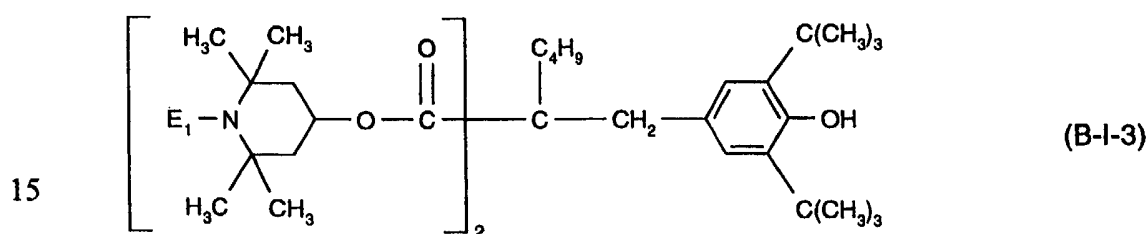
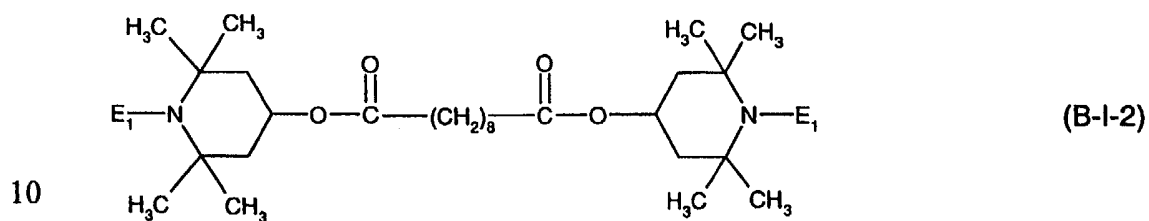
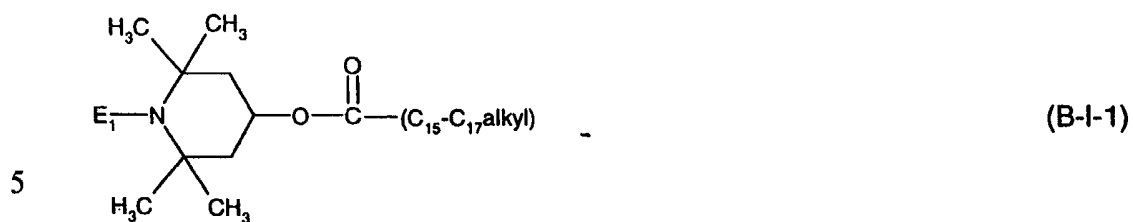
15



25 en

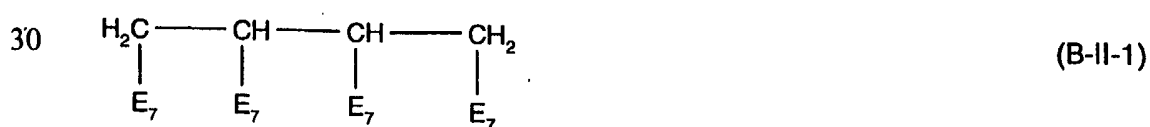
component B) een verbinding met de formule (B-I-1), (B-I-2), (B-I-3), (B-I-4), (B-II-1)
 of (B-III-1) is;

30



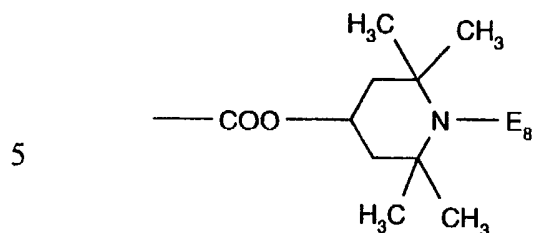
25

waarbij E₁ waterstof, C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ alkoxy of C₁-C₄ alkoxy dat is gesubstitueerd met -OH is;

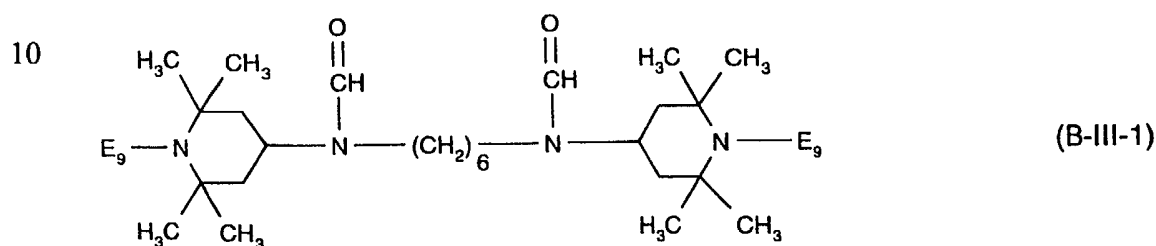


waarbij twee van de resten E₇ -COO-C₁₃H₂₇ zijn en

twee van de resten E_7



zijn en E_8 een van de betekenissen van E_1 heeft;



15 waarbij E_9 een van de betekenissen van E_1 heeft.

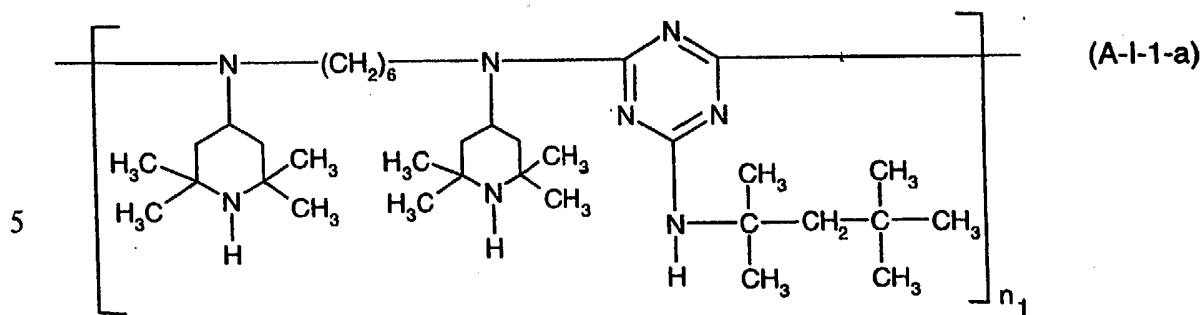
5. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij

- component (A) een verbinding is met de formule (A-I-1) en component (B) een verbinding is met de formule (B-I-1), (B-I-2), (B-I-3), (B-I-4), (B-II-1) of (B-III-1); of
- 20 component (A) een verbinding is met de formule (A-I-2) en component (B) een verbinding is met de formule (B-I-1), (B-I-2), (B-I-3), (B-I-4), (B-II-1) of (B-III-1); of
- component (A) een verbinding is met de formule (A-I-3) en component (B) een verbinding is met de formule (B-I-1), (B-I-2), (B-I-3), (B-I-4), (B-II-1) of (B-III-1); of
- component (A) een verbinding is met de formule (A-I-4) en component (B) een verbinding is met de formule (B-I-1), (B-I-2), (B-I-3), (B-I-4), (B-II-1) of (B-III-1); of
- 25 component (A) een product (A-II-a) is en component (B) een verbinding is met de formule (B-I-1), (B-I-2), (B-I-3), (B-I-4), (B-II-1) of (B-III-1); of
- component (A) een verbinding is met de formule (A-III-1) en component (B) een verbinding is met de formule (B-I-1), (B-I-2), (B-I-3), (B-I-4), (B-II-1) of (B-III-1).

30

6. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij

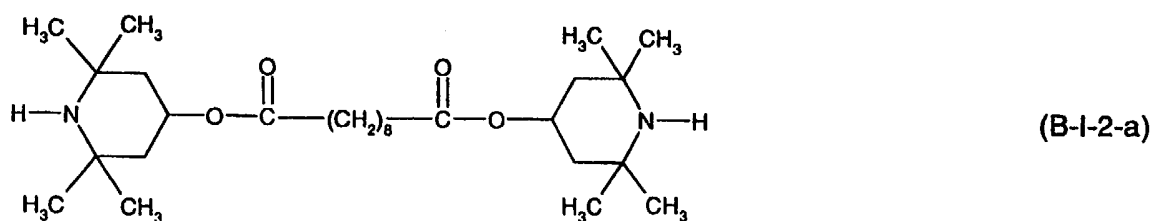
component (A) overeenkomt met de verbinding met de formule (A-I-1-a)



waarbij n_1 een getal van 2 tot 20 is; en

component (B) overeenkomt met de verbinding met de formule (B-I-2-a)

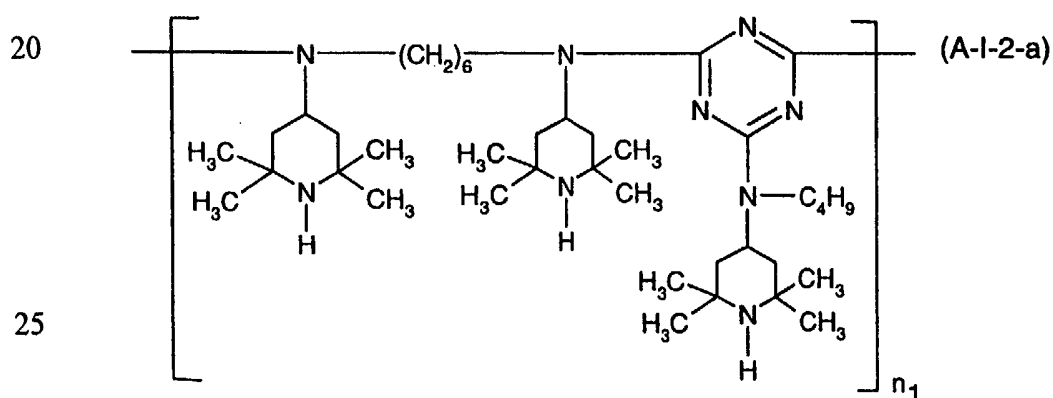
10



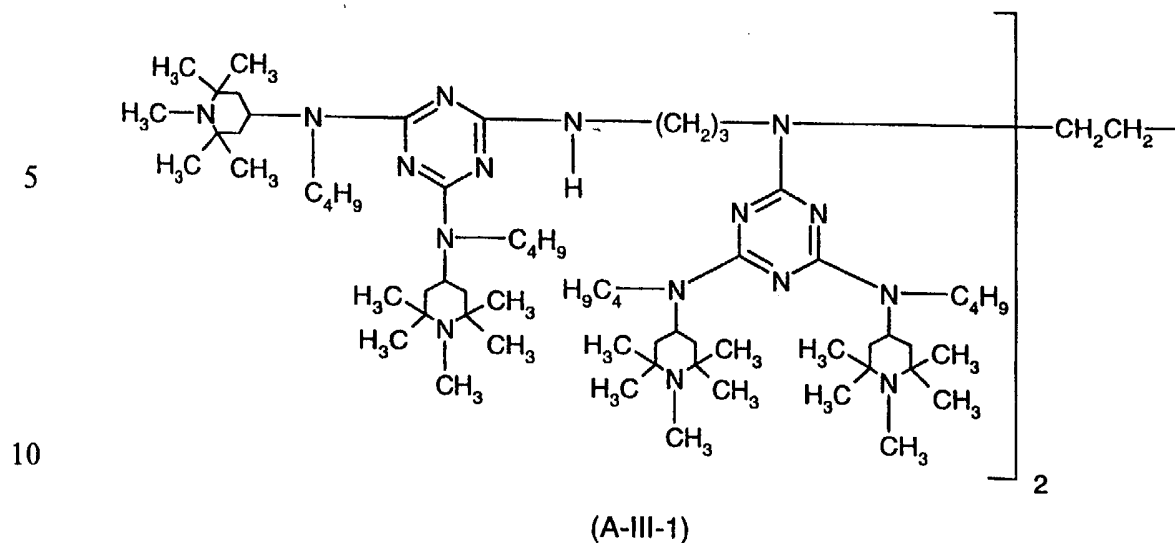
15

7. Samenstelling volgens conclusie 1, waarbij

component (A) overeenkomt met de verbinding met de formule (A-I-2-a) of (A-III-1)



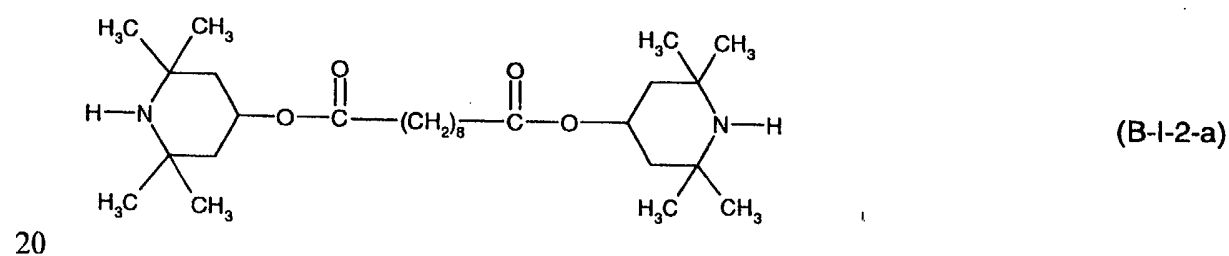
waarbij n_1 een getal van 2 tot 20 is;



en

component (B) overeenkomt met de verbinding met de formule (B-I-2-a)

15



8. Stabilisatormengsel volgens conclusie 1, dat bovendien als een verdere component

(X-1) een pigment of

25 (X-2) een UV-absorptiemiddel of

(X-3) een pigment en een UV-absorptiemiddel
bevat.

9. Stabilisatormengsel volgens conclusie 1, dat bovendien als een verdere component

(XX) een organisch zout van Ca, een anorganisch zout van Ca, Ca-oxide of Ca-hydroxide bevat.

10. Stabilisatormengsel volgens conclusie 1, dat bovendien als een verdere component

(XXX) ten minste een organisch zout van Zn, een anorganisch zout van Zn, Zn-oxide, Zn-hydroxide, een organisch zout van Mg, een anorganisch zout van Mg, Mg-oxide of
5 Mg-hydroxide bevat.

11. Werkwijze voor het stabiliseren van polypropreen, dat is bereid door polymerisatie over een metallocceenkatalysator, of een polypropreen-copolymeer, dat is bereid door polymerisatie over een metallocceenkatalysator, die het opnemen van een stabilisatormengsel volgens een of meer der conclusie 1-5 in het polypropreen of polypropreen-copolymeer omvat.
10

12. Werkwijze voor het stabiliseren van polypropreen, dat is bereid door polymerisatie over een metallocceenkatalysator, of een polypropreen-copolymeer, dat is bereid door polymerisatie over een metallocceenkatalysator, die het opnemen van een stabilisatormengsel volgens een of meer der conclusie 6-10 in het polypropreen of polypropreen-copolymeer omvat.
15

RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Van belang zijnde literatuur

Categorie ¹	Vermelding van literatuur met aanduiding, voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of figuren.	Van belang voor conclusie(s) Nr.:	International Patent Classification (IPC)
E, X	NL 1018546-C (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.)	1-12	C08K5/3435 C08K5/3477
E, X	NL 1018187-C (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.)	1-12	C08K5/3492 C08K5/357
X	US 5919399 (Ciba Specialty Chemicals Corp.) * gelet op kol. 31, punt 1 *	1-12	C07D251/65
X	US 5980783 (Ciba Specialty Chemicals Corp.) * gelet op kol. 43, punt 1 *	1-12	Onderzochte gebieden van de techniek, gedefinieerd volgens IPC 7 C08K5
D, X	US 5679733 (Clariant Finance (BVI) Ltd.) * gelet op kol. 13, r. 18 en 25 en kol. 14, r. 6-11*	1-12	
X	EP 0476612-A2 (Enichem Synthesis Spa) * gelet op pag. 12, r. 43 *	1-12	
A	US 6013703 (Witco Vinyl Additives GmbH)	1-12	Computerbestanden
A	US 6020406 (Ciba Specialty Chemicals Corp.)		Epodoc WPI

Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op:

Omvang van het onderzoek:

Volledig

Onderzochte conclusies: Alle

Niet (volledig) onderzochte conclusies met redenen: ²

Datum waarop het onderzoek werd voltooid:

29-05-2002

Vooronderzoeker: Drs. R.B. Boers

¹ Verklaring van de categorie-aanduiding: zie apart blad.

² Op grond van artikel 3:45 j° de artikelen 6:4 en 6:7 van de Algemene wet bestuursrecht, kan aanvrager tegen de niet-eenheidsbeslissing bezwaar maken bij het Bureau voor de Industriële Eigendom, binnen 6 weken na de bekendmaking van deze beslissing.

Categorie van de vermelde literatuur:

- X: op zichzelf van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- Y: in samenhang met andere geciteerde literatuur van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- A: niet tot de categorie X of Y behorende van belang zijnde stand van de techniek
- O: verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek
- P: literatuur gepubliceerd tussen voorrrangs- en indieningsdatum
- T: niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding
- E: colliderende octrooiaanvraag
- D: in de aanvraag genoemd
- L: om andere redenen vermelde literatuur
- &: lid van dezelfde octrooifamilie; corresponderende literatuur

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE
STAND VAN DE TECHNIEK, UITGEVOERD IN OCTROOIAANVRAGE NR.1019181**

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

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau 6 juni 2002

De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door het Bureau voor de Industriële Eigendom gegarandeerd; de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

In het rapport genoemd octrooi- geschrift	datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
NL1018546 A	002-01-15	20MI011489 A	2002-01-14
		FR2811672 A	2002-01-18
		BR0102893 A	2002-02-26
		JP2002097467A	2002-04-02
		GB2367298 A	2002-04-03
		DE10133535 A	2002-05-02
NL1018187C C	2001-12-28	NL1018188 A	2001-12-03
		NL1018187 A	2001-12-03
		NL1018186 A	2001-12-03
		WO0192398 A	2001-12-06
		WO0192393 A	2001-12-06
		WO0192392 A	2001-12-06
		FR2809740 A	2001-12-07
		FR2809739 A	2001-12-07
		FR2809738 A	2001-12-07
		AU7634101 A	2001-12-11
		AU6601001 A	2001-12-11
		AU6231101 A	2001-12-11

In het rapport genoemd octrooi- geschrift		datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
US5919399	A	1999-07-06		
			ZA9606150 A	1997-01-21
			EP0754723 AB	1997-01-22
			CA2181665 A	1997-01-22
			NO963012 A	1997-01-22
			NO312369B B	2002-04-29
			JP9031456 A	1997-02-04
			BR9603128 A	1998-04-22
			AT179442T T	1999-05-15
			DE59601754D D	1999-06-02
			ES2132866T T	1999-08-16
			US5977221 A	1999-11-02
			DK754723T T	1999-11-08
			TW390897 B	2000-05-21
US5980783	A	1999-11-09		
			ZA9602840 A	1996-10-11
			CA2173703 A	1996-10-12
			NL1002835 A	1996-10-14
			DE19613982 A	1996-10-17
			FR2733244 AB	1996-10-25
			JP8283586 A	1996-10-29
			GB2301106 AB	1996-11-27
			CN1139683 A	1997-01-08
			CN1080283B B	2002-03-06
			SK46196 A	1997-03-05
			ITMI960693 A	1997-10-13
			BR9601324 A	1998-01-13
			NL1002835C C	1998-03-17
			IT1283588 B	1998-04-22
			ES2114487 AB	1998-05-16
			BE1010549 A	1998-10-06
			GB2329635 A	1999-03-31
			US6368520 B	2002-04-09

In het rapport genoemd octrooi- geschrift		datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
US5679733	A	1997-10-21	FR2691711 AB	1993-12-03
			GB2267499 AB	1993-12-08
			DE4317672 A	1993-12-09
			JP6128409 A	1994-05-10
			CH685161 A	1995-04-13
			IT1261691 B	1996-05-29
			HK1006972 A	1999-03-26
EP0476612	AB	1992-03-25	US5242624 A	1993-09-07
			JP5239452 A	1993-09-17
			JP3061308B2 B	2000-07-10
			IT1243719 B	1994-06-21
			AT160887T T	1997-12-15
			DE69128324D D	1998-01-15
			ES2110970T T	1998-03-01
			GR3025771T T	1998-03-31
			DE69128324T T	1998-07-16
			DK476612T T	1998-08-10
US6013703	A	2000-01-11	ZA9702429 A	1997-09-22
			CA2200527 A	1997-09-22
			NO971337 A	1997-09-23
			NO311674B B	2002-01-02
			EP0796888 A	1997-09-24
			JP10053668 A	1998-02-24
			BR9701417 A	1998-11-03
US6020406	A	2000-02-01	CA2169124 A	1996-08-11
			ZA9601053 A	1996-08-12
			EP0728806 AB	1996-08-28
			JP8245834 A	1996-09-24
			CN1136048 A	1996-11-20
			CN1079809B B	2002-02-27
			BR9600376 A	1998-03-03
			DE59600119D D	1998-04-30

In het rapport genoemd octrooi- geschrift	datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
		ES2115421T T	1998-06-16
		TW401437 B	2000-08-11
		SK17796 A	2001-05-10
		SK281600B B	2001-05-10
		US6365651 B	2002-04-02
