



(10) **DE 100 09 416 B9** 2015.01.22

(12) **Berichtigung der Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **100 09 416.3**

(22) Anmeldetag: **28.02.2000**

(43) Offenlegungstag: **07.09.2000**

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **30.10.2014**

(15) Korrekturinformation:
**siehe Berichtigungsmitteilung vom Vertreter vom
011214**

(48) Veröffentlichungstag der Berichtigung: **22.01.2015**

(51) Int Cl.: **C08K 5/00 (2006.01)**

C08K 5/5317 (2006.01)

C08K 5/17 (2006.01)

B29C 41/04 (2006.01)

C08K 5/32 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

259724	01.03.1999	US
455143	06.12.1999	US

(62) Teilung in:
100 66 510.1

(73) Patentinhaber:
Ciba Holding Inc., Basel, CH

(74) Vertreter:
**Maiwald Patentanwalts-gesellschaft mbH, 80335
München, DE**

(72) Erfinder:

Stadler, Urs Leo, Madison, N.J., US

(56) Ermittelter Stand der Technik:

US	4 876 300	A
US	4 668 721	A
US	5 844 029	A
WO	94/ 24 344	A1

(54) Bezeichnung: **Verwendung einer Stabilisatorkombination für das Rotationsformverfahren und Verfahren zur Herstellung von Polyolefinhohlartikeln unter Zugabe der Stabilisatorkombination**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur Herstellung von Polyolefinhohlartikeln, gekennzeichnet durch die Zugabe einer Stabilisatorkombination zu dem Polyolefin, die umfaßt

(a) zumindest eine Verbindung aus der Gruppe der organischen Phosphite und Phosphonite,

(b) eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus

ii) Aminoxidderivaten, und

(c) zumindest eine Verbindung aus der Gruppe der gehin-derten Aminstabilisatoren,

Einfüllen dieses Gemisches in eine Form, Erhitzen dieser Form in einem Ofen über 200°C, so daß das stabilisierte Polyolefin schmilzt, Rotieren der Form um mindestens 2 Achsen, wobei das Kunststoffmaterial sich zu den Wänden hin ausbreitet, Abkühlen der Form unter Rotation, Öffnen der Form und Herausnehmen des entstehenden Hohlartikels.

Die oben angegebenen bibliographischen Daten entsprechen dem aktuellen Stand zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieser Berichtigung.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Polyolefinhohlartikeln durch das Rotationsformverfahren, wobei die hierin im folgenden beschriebene Verarbeitungsstabilisatorkombination verwendet wird.

[0002] Das Rotationsformverfahren oder Rotationsform/gußverfahren wird zur Herstellung von ziemlich großen Kunststoffhohlartikeln verwendet, die durch Glasfasern verstärkt werden können (Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley Interscience, 1988, Band 14, Seiten 659–670). Im Prinzip wird dieses Verfahren folgendermaßen ausgeführt: Das Kunststoffmaterial wird in die eine Hälfte der Form gefüllt, die dann mit der anderen Hälfte verschlossen wird und in einem Ofen so erhitzt wird, daß das geschmolzene Kunststoffmaterial sich an den Wänden der Form verteilt, wenn sie um verschiedene Achsen rotiert. Den Hohlartikel erhält man nach dem Abkühlen. Auf diese Weise ist es möglich beispielsweise Lager- und Lastwagentanks aus HD Polyethylen zu fertigen. Das Verfahren benötigt normalerweise Temperaturen im Bereich von über 300°C, manchmal sogar über 400°C. Die Anforderungen, die an die Stabilisatoren gestellt werden, unterscheiden sich daher beispielsweise von denen des Extrusionsverfahrens und sind stringenter, denn hierbei liegen die Temperaturen normalerweise nicht viel über 280°C.

[0003] Die Verwendung von Stabilisatorkombinationen aus Phosphiten und Phosphoniten mit sterisch gehinderten Phenolen und/oder sterisch gehinderten Aminen (HALS) in Polyolefinen ist bekannt [siehe unter anderem R. Gächter, H. Müller, "Plastics Additives Handbook", Hanser Publishers, Seiten 40–71 (1990)].

[0004] Hydroxylaminderivate, wie N,N-Dialkylhydroxylamine und N,N-Dibenzylhydroxylamin, sind als brauchbare Stabilisatoren für eine Vielzahl an polymeren Substraten gut bekannt, wie dies beispielsweise in den US-Patenten 4 590 231, 4 668 721, 4 782 105 und 4 876 300 beschrieben ist, deren relevante Teile hiermit eingeführt sind.

[0005] Die US-Patente 4 649 221, 4 691 015 und 4 703 073 beschreiben jeweils die Verwendung von Polyhydroxylaminverbindungen, Hydroxylaminen, die von gehinderten Aminen abgeleitet sind, und alkylierten N,N-Dibenzylhydroxylaminderivaten, mit einer oder mehreren Verbindungen, die ausgewählt sind aus der Gruppe der phenolischen Antioxidantien, gehinderten Aminlichtstabilisatoren, alkylierten Hydroxybenzoatlichtstabilisatoren, Absorptionsmittel des ultravioletten Lichts, organischen Phosphorverbindungen, Alkalimetallsalze von Fettsäuren und Thiosynergisten für die Stabilisierung von Polyolefinen.

[0006] Das US-Patent 4 782 105 beschreibt die Verwendung der langkettigen N,N-Dialkylhydroxylamine zur Stabilisierung von Poly(arylsulfiden) und ungesättigten Elastomeren. Es werden Beispiele gezeigt, worin langkettige N,N-Dialkylhydroxylamine zusammen mit Phosphitstabilisatoren in einem Styrol/Butadiencopolymer verwendet werden.

[0007] Das US-Patent 4 876 300 beschreibt die Verwendung der langkettigen N,N-Dialkylhydroxylamine als Prozeßstabilisatoren für Polyolefinzusammensetzungen. Es werden Beispiele gezeigt, worin langkettige N,N-Dialkylhydroxylamine zusammen mit Phosphitstabilisatoren verwendet werden und ebenfalls welche, worin sie zusammen mit gehinderten Aminstabilisatoren verwendet werden.

[0008] Die US-Patente 4 590 231 und 4 668 721 beschreiben die Verwendung von N,N-Dibenzylhydroxylamin oder anderen Hydroxylaminderivaten zusammen mit Metallsalzen von Fettsäuren und phenolischen Antioxidantien zur Stabilisierung von Polyolefinzusammensetzungen. Die Zusammensetzungen können auch organische Phosphorverbindungen oder gehinderte Aminstabilisatoren enthalten.

[0009] Das US-Patent 5 013 510 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von langkettigen N,N-Dialkylhydroxylaminen durch direkte Oxidation. Es wird erwähnt, daß die langkettigen N,N-Dialkylhydroxylamine für die Stabilisierung von Polyolefinzusammensetzungen wirksam sind.

[0010] Das US-Patent 5 596 033 beschreibt die Stabilisierung einer Polypropylenfaser mit einem binären System aus ausgewählten gehinderten Aminen mit dem N,N-Dialkylhydroxylamin, das durch direkte Oxidation von N,N-Di(hydriertem Talg)amin hergestellt wurde. WO 94/24344 A1 offenbart die Stabilisierung von Polypropylenfasern durch ein ternäres Stabilisatorsystem aus gehinderten Aminen, Phosphiten/Phosphoniten und Hydroxylaminderivaten.

[0011] Das US-Patent 5 149 774 beschreibt die Verwendung von Hydroxylaminderivaten zur Verringerung der Farbbildung während des Recyclings von bereits entfärbten Polyolefinharzen.

[0012] Die US-Patente 5 844 029 und 5 880 191 beschreiben die Verwendung von gesättigten Kohlenwasserstoffaminoxiden zur Stabilisierung von thermoplastischen Harzen. Es wird beschrieben, daß die thermoplastischen Zusammensetzungen ferner einen Stabilisator oder ein Stabilisatorgemisch enthalten können, ausgewählt aus phenolischen Antioxidantien, gehinderten Aminlichtstabilisatoren, Absorptionsmitteln für ultraviolettes Licht, organischen Phosphorverbindungen, Alkalimetallsalzen von Fettsäuren und Thiosynergisten. Die gemeinsame Verwendung der Aminoxide mit anderen Stabilisatoren für die Stabilisierung von Polyolefinen ist nicht beispielhaft dargestellt.

[0013] Es wurde festgestellt, daß die Kombination der Aminoxidderivate zusammen mit organischen Phosphiten oder Phosponiten und gehinderten Aminstabilisatoren zu einer ausgezeichneten Stabilisierung im Rotationsformverfahren führt. Die gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellten Hohlartikel zeigen eine ausgezeichnete anfängliche Farbe und Gasschwundresistenz.

[0014] Demnach betrifft die Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von Polyolefinhohlartikeln, gekennzeichnet durch die Zugabe einer Stabilisatorkombination zu dem Polyolefin, die umfaßt

(a) zumindest eine Verbindung aus der Gruppe der organischen Phosphite und Phosponite,

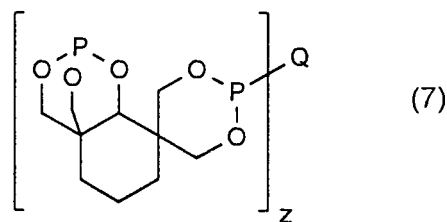
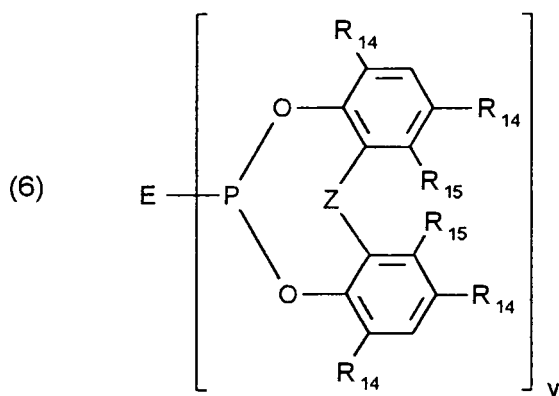
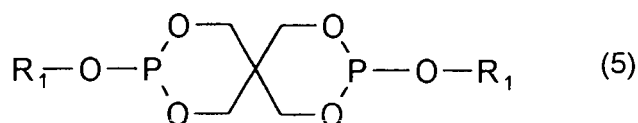
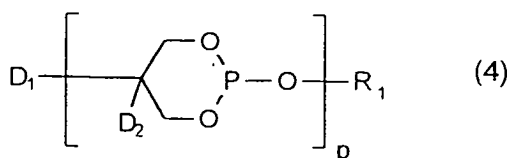
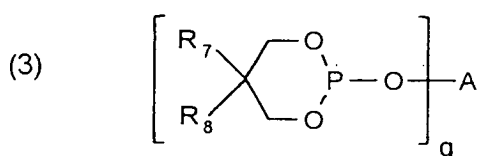
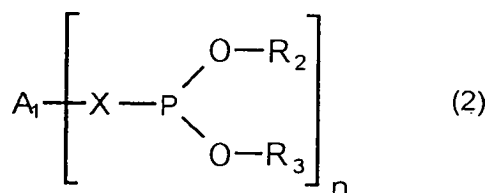
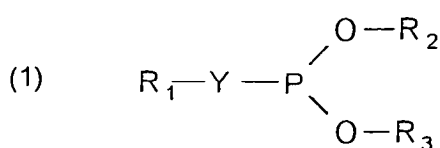
(b) eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus

ii) Aminoxidderivaten, und

(c) zumindest eine Verbindung aus der Gruppe der gehinderten Aminstabilisatoren,

Einfüllen dieses Gemisches in eine Form, Erhitzen dieser Form in einem Ofen über 200°C, so daß das stabilisierte Polyolefin schmilzt, Rotieren der Form um mindestens 2 Achsen, wobei das Kunststoffmaterial sich zu den Wänden hin ausbreitet, Abkühlen der Form unter Rotation, Öffnen der Form und Herausnehmen des entstehenden Hohlartikels.

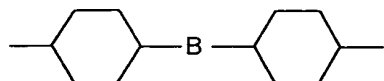
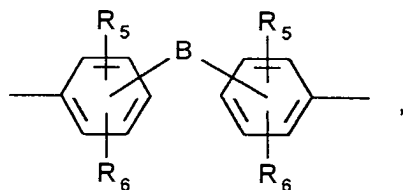
[0015] Von Interesse ist ein neues Verfahren, worin die Komponente (a) zumindest eine Verbindung ist, die ausgewählt ist aus den Formeln (1), (2), (3), (4), (5), (6) und (7)



worin die Indizes für ganze Zahlen stehen und

n für 2, 3 oder 4 steht, p für 1 oder 2 steht, q für 2 oder 3 steht, r für 4 bis 12 steht, y für 1, 2 oder 3 steht, und z für 1 bis 6 steht,

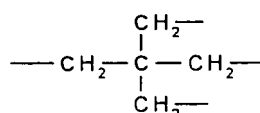
A₁, falls n für 2 steht, für C₂-C₁₈ Alkylen, C₂-C₁₂ Alkylen, das durch Sauerstoff, Schwefel oder -NR₄- unterbrochen ist, einen Rest der folgenden Formeln



oder Phenylen steht,

A₁, falls n für 3 steht, für einen Rest der Formel -C_rH_{2r-1}- steht,

A₁, falls n für 4 steht, für



steht,

A₂ wie für A₁ definiert ist, falls n für 2 steht,

B für eine direkte Bindung, -CH₂-, -CHR₄-, -CR₁R₄-, Schwefel, C₅-C₇ Cycloalkylen, oder Cyclohexylen steht, das mit 1 bis 4 C₁-C₄ Alkylresten in Position 3, 4 und/oder 5 substituiert ist,

D₁, falls p für 1 steht, für C₁-C₄ Alkyl steht und falls p für 2 steht, für -CH₂OCH₂- steht,

D₂, falls p für 1 steht, für C₁-C₄ Alkyl steht,

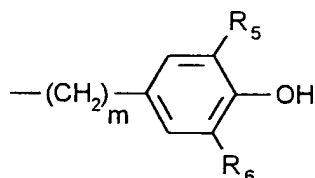
E, falls y für 1 steht, für C₁-C₁₈ Alkyl, -OR₁ oder Halogen steht,

E, falls y für 2 steht, für -O-A₂-O- steht,

E, falls y für 3 steht, für einen Rest der Formel R₄C(CH₂O-)₃ oder N(CH₂CH₂O-)₃ steht,

Q für den Rest eines zumindest z-valenten Alkohols oder Phenol steht, wobei der Rest über das Sauerstoffatom an das Phosphoratom gebunden ist,

R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander stehen für C₁-C₁₈ Alkyl, das unsubstituiert oder substituiert ist mit Halogen, -COOR₄, -CN oder -CONR₄R₄, C₂-C₁₈ Alkyl, das durch Sauerstoff, Schwefel oder -NR₄- unterbrochen ist, C₇-C₉ Phenylalkyl, C₅-C₁₂ Cycloalkyl, Phenyl oder Naphthyl, Naphthyl oder Phenyl, das mit Halogen, 1 bis 3 Alkylresten oder Alkoxyresten mit insgesamt 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder mit C₇-C₉ Phenylalkyl substituiert ist, oder einen Rest der Formel



worin

m für eine ganze Zahl im Bereich von 3 bis 6 steht,

R₄ für Wasserstoff, C₁-C₁₈ Alkyl, C₅-C₁₂ Cycloalkyl oder C₇-C₉ Phenylalkyl steht,

R₅ und R₆ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₈ Alkyl oder C₅-C₆ Cycloalkyl stehen,

R₇ und R₈, falls q für 2 steht, unabhängig voneinander für C₁-C₄ Alkyl stehen oder zusammen für einen 2,3-Dehydropentamethylenrest stehen, und

R₇ und R₈, falls q für 3 steht, für Methyl stehen,

R₁₄ für Wasserstoff, C₁-C₉ Alkyl oder Cyclohexyl steht,

R₁₅ für Wasserstoff oder Methyl steht, falls zwei oder mehr Reste von R₁₄ und R₁₅ vorkommen, diese Reste identisch oder verschieden sind,

X und Y jeweils für eine direkte Bindung oder Sauerstoff stehen,

Z für eine direkte Bindung, Methylen, $-\text{C}(\text{R}_{16})_2-$ oder Schwefel steht, und R_{16} für C_1 - C_8 Alkyl steht.

[0016] C_2 - C_{18} Alkylen steht für einen verzweigten oder unverzweigten Rest, beispielsweise Ethylen, Propylen, Trimethylen, Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Decamethylen, Dodecamethylen oder Octadecamethylen. Bevorzugt wird C_2 - C_{12} Alkylen, speziell C_2 - C_8 Alkylen.

[0017] C_2 - C_{18} Alkylen, das durch Sauerstoff, Schwefel oder $-\text{NR}_4-$ unterbrochen ist, ist beispielsweise $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-S-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2)_2\text{-O-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2)_3\text{-O-CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2)_4\text{-O-CH}_2-$ oder $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-S-CH}_2\text{CH}_2-$.

[0018] Ein mit C_1 - C_4 Alkyl-substituierter C_5 - C_7 Cycloalkylidenring, der vorzugsweise 1 bis 3, speziell 1 oder 2 verzweigte oder unverzweigte Alkylgruppenreste enthält, ist beispielsweise Cyclopentyliden, Methylcyclopentyliden, Dimethylcyclopentyliden, Cyclohexyliden, Methylcyclohexyliden, Dimethylcyclohexyliden, Trimethylcyclohexyliden, tert-Butylcyclohexyliden oder Cycloheptyliden. Bevorzugt sind Cyclohexyliden und tert-Butylcyclohexyliden.

[0019] Alkyl mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen ist ein verzweigter oder unverzweigter Rest, beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek-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 oder Octadecyl.

[0020] Halogen steht beispielsweise für Chlor, Brom oder Iod. Bevorzugt ist Chlor.

[0021] C_2 - C_{18} Alkyl, das durch Sauerstoff, Schwefel oder $-\text{NR}_4-$ unterbrochen ist, ist beispielsweise $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2-$, $\text{CH}_3\text{-S-CH}_2-$, $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_2-$, $\text{CH}_3\text{-N}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2-$, $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$, $\text{CH}_3\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2)_2\text{-O-CH}_2-$, $\text{CH}_3\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2)_3\text{-O-CH}_2-$ oder $\text{CH}_3\text{-(O-CH}_2\text{CH}_2)_4\text{-O-CH}_2-$.

[0022] C_7 - C_9 Phenylalkyl steht beispielsweise für Benzyl, α -Methylbenzyl, α,α -Dimethylbenzyl oder 2-Phenylethyl. Benzyl und α,α -Dimethylbenzyl sind bevorzugt.

[0023] Unsubstituiertes oder mit C_1 - C_4 Alkyl substituiertes C_5 - C_{12} Cycloalkyl ist beispielsweise Cyclopentyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Trimethylcyclohexyl, tert-Butylcyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl oder Cyclododecyl. Bevorzugt werden Cyclohexyl und tert-Butylcyclohexyl.

[0024] Alkoxy mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen ist ein verzweigter oder unverzweigter Rest, beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Hexoxy, Heptoxy, Octoxy, Decyloxy, Tetradecyloxy, Hexadecyloxy oder Octadecyloxy. Bevorzugt ist Alkoxy mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, speziell 1 bis 8, beispielsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

[0025] Von besonderem Interesse ist ein neues Verfahren, worin die Komponente (a) zumindest eine Verbindung ist, die ausgewählt ist aus den Formeln (1), (2), (5) und (6), worin

n für 2 steht und y für 1, 2 oder 3 steht,

A_1 für C_2 - C_{18} Alkylen, p-Phenylen oder p-Biphenylen steht,

E, falls y für 1 steht, für C_1 - C_{18} Alkyl, $-\text{OR}_1$ oder Fluor steht,

E, falls y für 2 steht, für p-Biphenylen steht,

E, falls y für 3 steht, für $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3$ steht,

R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander stehen für C_1 - C_{18} Alkyl, C_7 - C_9 Phenylalkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Phenyl, das mit 1 bis 3 Alkylresten mit insgesamt 1 bis 18 Kohlenstoffatomen substituiert ist,

R_{14} für Wasserstoff oder C_1 - C_9 Alkyl steht,

R_{15} für Wasserstoff oder Methyl steht,

X für eine direkte Bindung steht,

Y für Sauerstoff steht,

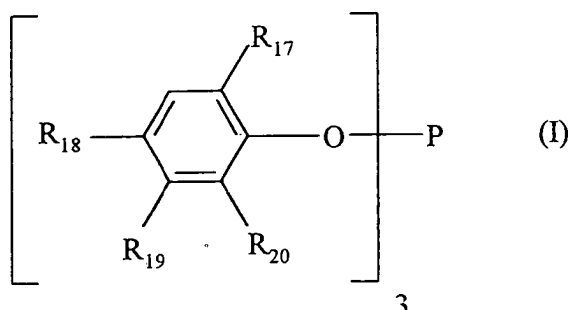
Z für eine direkte Bindung oder $-\text{CH}(\text{R}_{16})-$ steht, und

R_{16} für C_1 - C_4 Alkyl steht.

[0026] Von ähnlichem Interesse ist ein neues Verfahren, worin die Komponente (a) zumindest eine Verbindung ist, die ausgewählt ist aus den Formeln (1), (2), (5) und (6), worin
 n für 2 steht und y für 1 oder 3 steht,
 A_1 für p-Biphenylen steht,
 E, falls y für 1 steht, für C_1 - C_{18} Alkoxy oder Fluor steht,
 E, falls y für 3 steht, für $N(CH_2CH_2O)_3$ steht,
 R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander stehen für C_1 - C_{18} Alkyl oder Phenyl, das mit 2 oder 3 Alkylresten mit insgesamt 2 bis 12 Kohlenstoffatomen substituiert ist,
 R_{14} für Methyl oder tert-Butyl steht,
 R_{15} für Wasserstoff steht,
 X für eine direkte Bindung steht, und
 Y für Sauerstoff steht, und
 Z für eine direkte Bindung, Methylen oder $-CH(CH_3)-$ steht.

[0027] Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, worin die Komponente (a) zumindest eine Verbindung ist, die ausgewählt ist aus den Formeln (1), (2) und (6).

[0028] Besonders bevorzugt ist ein Verfahren, worin die Komponente (a) zumindest eine Verbindung der Formel (I) ist



worin

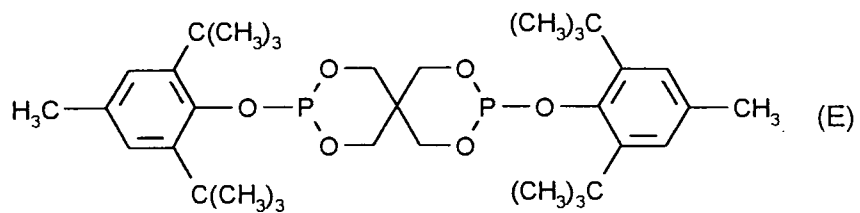
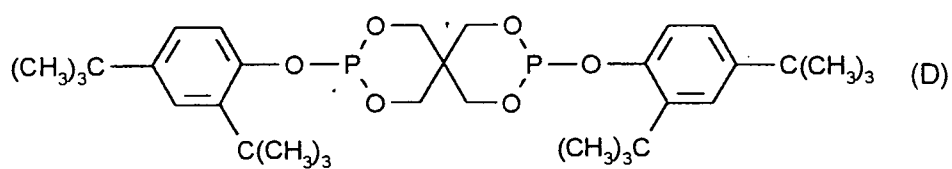
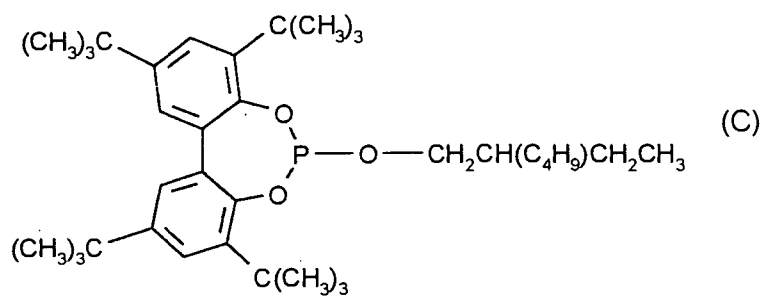
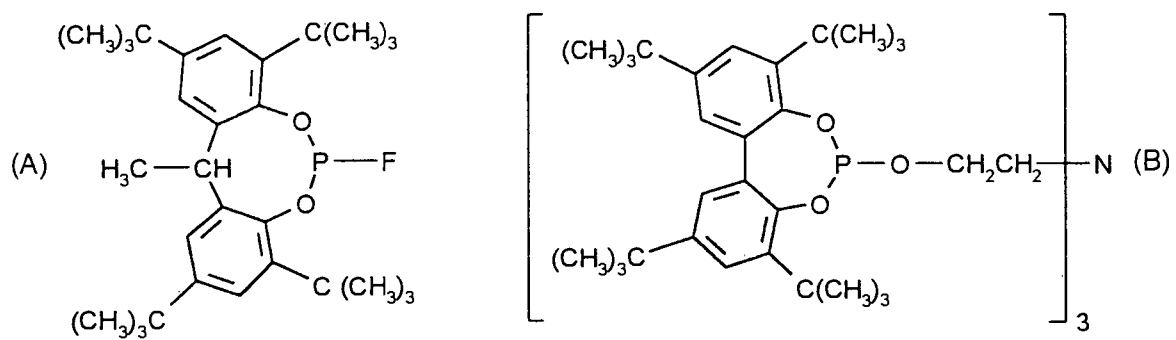
R_{17} und R_{18} unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_8 Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl stehen, und
 R_{19} und R_{20} unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_4 Alkyl stehen.

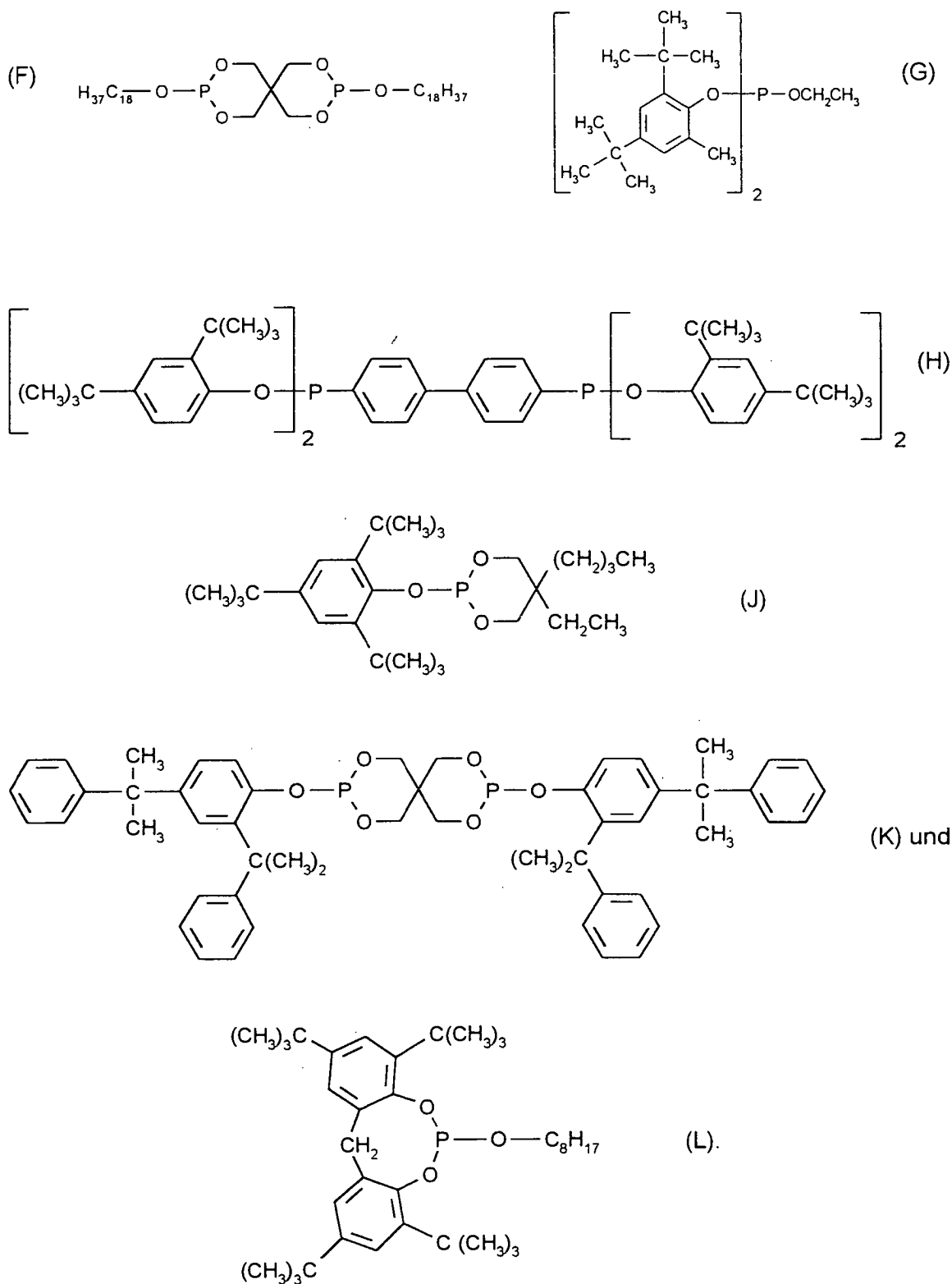
[0029] Die folgenden Verbindungen sind Beispiele für organische Phosphite und Phosphonite, die zur Verwendung in Komponente (a) im neuen Verfahren besonders geeignet sind:

Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris(nonylphenyl)phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearylpentaerythritdiphosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit (Irgafos®168, Ciba Specialty Chemicals Corp.), Diisodecylpentaerythritdiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritdiphosphit (Formel (D)), Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritdiphosphit (Formel (E)), Bisdodecyl-oxypentaerythritdiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)pentaerythritdiphosphit, Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)pentaerythritdiphosphit, Tristearylsorbittriphosphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit (Irgafos®P-EPQ, Ciba Specialty Chemicals Corp., Formel (H)), 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-dibenzo[d,f][1,3,2]dioxaphosphopin (Formel (C)), 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenzo[d,g][1,3,2]dioxaphosphocin (Formel (A)), Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)methylphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit (Formel (G)).

[0030] Besonders bevorzugt werden die folgenden Phosphite und Phosphonite in Komponente (a) im neuen Verfahren verwendet:

Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit (Irgafos® 168, Ciba Specialty Chemicals Corp.), Tris(nonylphenyl)phosphit,





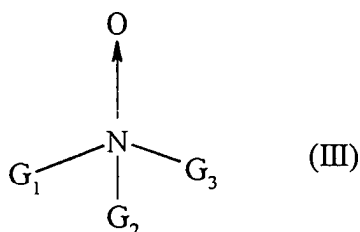
[0031] Äußerst bevorzugt ist die Verwendung der folgenden Verbindungen in Komponente (a) im neuen Verfahren: Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit (Irgafos® 168, Ciba Specialty Chemicals Corp.), Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit (Irgafos® 38, Ciba Specialty Chemicals Corp., Formel (G)), Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritdiphosphit (Ultranox® 626, GE Chemicals, Formel (D)), Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl) 4,4'-biphenylendiphosphonit (Irgafos® P-EPQ, Ciba Specialty Chemicals Corp., Formel (H)), 2,2',2''-nitrilo[triethyltris(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit] (Irgafos® 12, Ciba Specialty Chemicals Corp., Formel (B)). Ultranox® 641 (GE Chemicals, Formel (J)), Doverphos® S9228 (Dover Chemicals, Formel (K)) oder Mark® HP10 (Adeka Argus, Formel (L)).

[0032] Diese organischen Phosphite und Phosphonite sind bekannte Verbindungen und viele von ihnen sind im Handel erhältlich.

[0033] Die organischen Phosphite und Phosphonite der Komponente (a) werden in Mengen von etwa 0,01% bis etwa 10%, insbesondere von etwa 0,05% bis etwa 5%, typischerweise von etwa 0,1% bis etwa 3% bezogen auf das Gewicht auf der Grundlage des Gewichts des zu stabilisierenden Polyolefinhohlartikels verwendet.

[0034] Alkyl mit bis zu 36 Kohlenstoffatomen ist ein verzweigter oder unverzweigter Rest, beispielsweise 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 oder Octadecyl. C5-C12 Cycloalkyl steht beispielsweise für Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl oder Cyclododecyl. Bevorzugt ist Cyclohexyl. C7-C9 Aralkyl steht beispielsweise für Benzyl, α -Methylbenzyl, α,α -Dimethylbenzyl oder 2-Phenylethyl. Benzyl und α,α -Dimethylbenzyl sind bevorzugt. Halogen steht beispielsweise für Chlor, Brom oder Iod. Bevorzugt ist Chlor.

[0035] Die Aminoxiderivate der Komponente ii) sind gesättigte tertiäre Aminoxide, die durch die allgemeine Formel (III) dargestellt werden:



worin

G_1 und G_2 unabhängig für gerad- oder verzweigt-kettiges Alkyl mit 6 bis 36 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, Aralkyl mit 7 bis 36 Kohlenstoffatomen, Alkylaryl mit 7 bis 36 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 36 Kohlenstoffatomen, Alkylcycloalkyl mit 6 bis 36 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkylalkyl mit 6 bis 36 Kohlenstoffatomen stehen,

G_3 für ein gerad- oder verzweigt-kettiges Alkyl mit 1 bis 36 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, Aralkyl mit 7 bis 36 Kohlenstoffatomen, Alkylaryl mit 7 bis 36 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 36 Kohlenstoffatomen, Alkylcycloalkyl mit 6 bis 36 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkylalkyl mit 6 bis 36 Kohlenstoffatomen steht, mit der Maßgabe, daß zumindest eines von G_1 , G_2 und G_3 eine β -Kohlenstoff-Wasserstoffbindung enthält, und

worin diese Alkyl-, Aralkyl-, Alkylaryl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl- und Cycloalkylalkylgruppen durch ein bis sechzehn -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -COO-, -OCO-, -CO-, -NG₄-, -CONG₄- und -NG₄CO-Gruppen unterbrochen sein können, oder worin diese Alkyl-, Aralkyl-, Alkylaryl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl- und Cycloalkylalkylgruppen durch ein bis sechzehn Gruppen substituiert sein können, ausgewählt aus -OG₄-, -SG₄-, -COOG₄-, -OCOG₄-, -COG₄-, -N(G₄)₂-, -CON(G₄)₂-, -NG₄COG₄ und fünf- und sechsgliedrigen Ringen, die die -C(CH₃)(CH₂R_x)NL (CH₂R_x)(CH₃)C-Gruppe enthalten oder worin diese Alkyl-, Aralkyl-, Alkylaryl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl- und Cycloalkylalkylgruppen durch die oben erwähnten Gruppen sowohl unterbrochen als auch substituiert sind, und

worin

G_4 unabhängig für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht,

R_x für Wasserstoff oder Methyl, vorzugsweise für Wasserstoff steht,

L für einen gerad- oder verzweigt-kettigen C₁-C₃₀ Alkylrest, einen -C(O)R Rest, worin R für eine gerad- oder verzweigt-kettige C₁-C₃₀ Alkylgruppe steht, oder einen -OR Rest steht, worin R für eine gerad- oder verzweigt-kettige C₁-C₃₀ Alkylgruppe steht, und

worin diese Arylgruppen mit ein bis drei Halogenen, Alkylen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Kombinationen hiervon substituiert sein können.

[0036] Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen steht beispielsweise für Phenyl, Naphthyl, Thienyl oder Pyridyl.

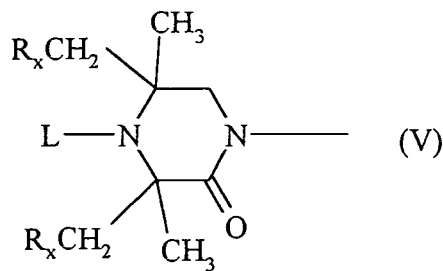
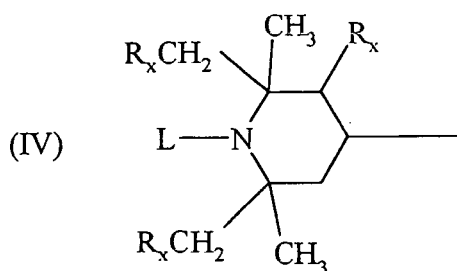
[0037] Eine bevorzugte Struktur der Formel (III) ist die, worin G_1 und G_2 unabhängig für Benzyl oder substituiertes Benzyl stehen. Es ist möglich, daß jedes von G_1 , G_2 , und G_3 für denselben Rest steht. G_1 und G_2 stehen auch vorzugsweise für Alkylgruppen mit 8 bis 26 Kohlenstoffatomen und am bevorzugtesten für Alkylgruppen mit 10 bis 26 Kohlenstoffatomen und G_3 steht vorzugsweise für eine Alkylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffato-

men und am bevorzugtesten für Methyl oder substituiertes Methyl. Ebenfalls umfassen bevorzugte Aminoxide die, worin G_1 , G_2 , und G_3 für dieselben Alkylgruppen mit 6 bis 36 Kohlenstoffatomen stehen. Vorzugsweise sind alle vorher erwähnten Reste für G_1 , G_2 , und G_3 gesättigte Kohlenwasserstoffreste oder gesättigte Kohlenwasserstoffreste, die zumindest einen der vorher erwähnten -O-, -S-, -SO-, -CO₂-, -CO- oder -CON-Reste enthalten. Der Fachmann ist fähig, jeweils andere brauchbare Reste für G_1 , G_2 , und G_3 herauszusuchen, ohne von der vorliegenden Erfindung abzuweichen.

[0038] Die gesättigten Aminoxide der Komponente ii) können auch Poly(aminoxide) umfassen. Mit Poly(aminoxiden) sind tertiäre Aminoxide gemeint, die zumindest zwei tertiäre Aminoxide pro Molekül enthalten. Beispielsgemäße Poly(aminoxide), die auch "Poly(tertiäraminoxide)" genannt werden, umfassen die tertiären Aminoxidanaloga der aliphatischen und alicyclischen Diamine, wie beispielsweise 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,10-Diaminodecan, und 1,4-Diaminocyclohexan, und Diamine auf aromatischer Grundlage, wie beispielsweise Diaminoanthraquinone und Diaminoanisole.

[0039] Ebenfalls eingeschlossen als Komponente ii) sind tertiäre Aminoxide, die von Oligomeren und Polymeren der vorher erwähnten Diamine abgeleitet sind. Brauchbare Aminoxide sind unter anderem auch Aminoxide, die an Polymere gebunden sind, beispielsweise Polyolefine, Polyacrylate, Polyester, Polyamide, Polystyrole und dergleichen. Wenn das Aminoxid an ein Polymer gebunden ist, kann die mittlere Anzahl an Aminoxiden pro Polymer breit variieren, da nicht alle Polymerketten ein Aminoxid enthalten müssen. Alle vorher erwähnten Aminoxide können wahlweise zumindest einen der Reste -O-, -S-, -SO-, -CO₂-, -CO- oder -CONG₄- enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält jedes tertiäre Aminoxid des polymeren tertiären Aminoxids einen C₁-Rest.

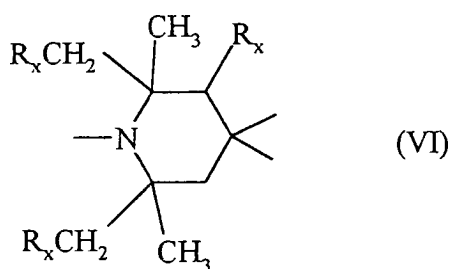
[0040] Die Gruppen G_1 , G_2 und G_3 der Formel (III) können an ein Molekül gebunden sein, das ein gehindertes Amin enthält. Gehinderte Amine sind in der Technik bekannt und das Aminoxid der vorliegenden Erfindung kann an das gehinderte Amin und an jede Strukturposition des gehindertenamins auf jede Weise gebunden sein. Brauchbare gehinderte Amine, umfassen, wenn sie Teil einer Verbindung der Komponente ii) sind, die der allgemeinen Formeln (IV) und (V):



worin L und R_x wie oben beschrieben sind. Ebenfalls umfaßt werden Aminoxide, die mehr als ein gehindertes Amin und mehr als ein gesättigtes Aminoxid pro Molekül enthalten. Das gehinderte Amin kann an das Poly(tertiäraminoxid) oder an ein polymeres Substrat gebunden sein, wie dies oben diskutiert ist.

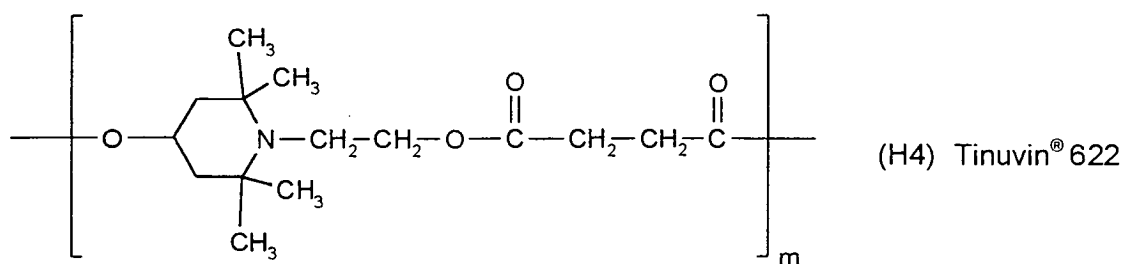
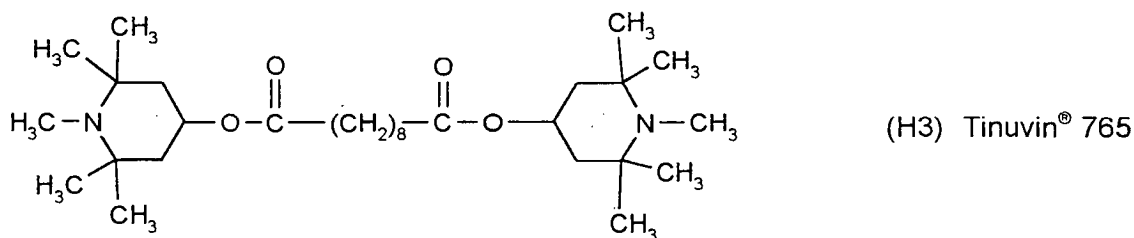
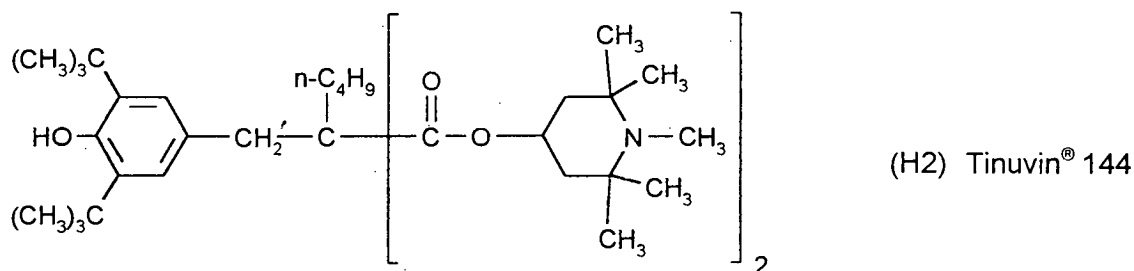
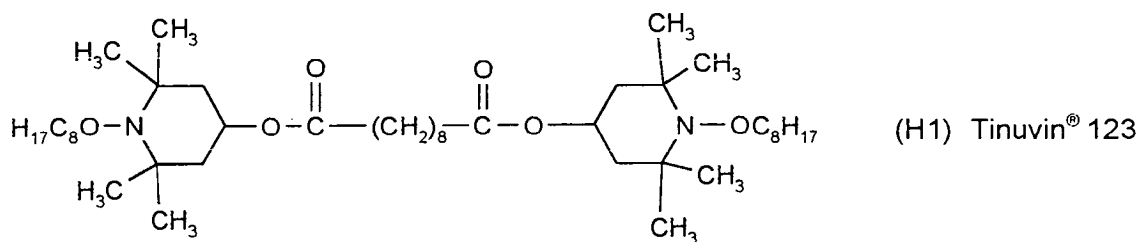
[0041] Die Verbindungen der Komponente (b) werden vorzugsweise in Mengen von insgesamt etwa 0,0005% bis etwa 5%, insbesondere von 0,001% bis etwa 2%, typischerweise von etwa 0,01% bis etwa 2% bezogen auf das Gewicht auf der Grundlage des Gewichts des zu stabilisierenden Polyolefinhohlartikels verwendet.

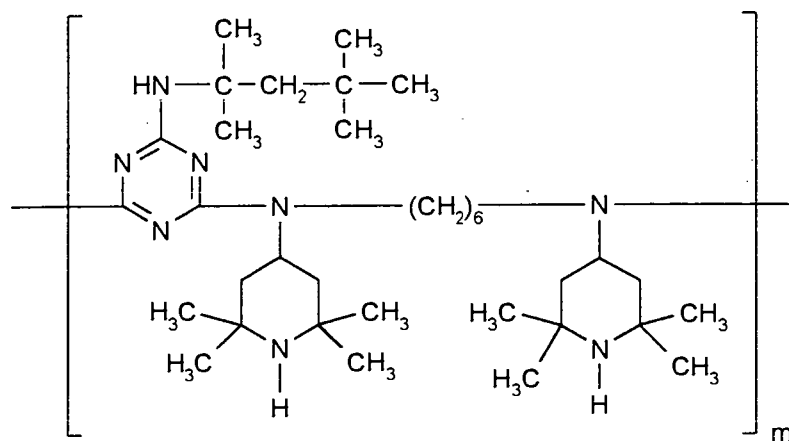
[0042] Die im neuen Verfahren verwendete Komponente (c) ist zumindest eine Verbindung, die zumindest eine Gruppe der Formel (VI) enthält



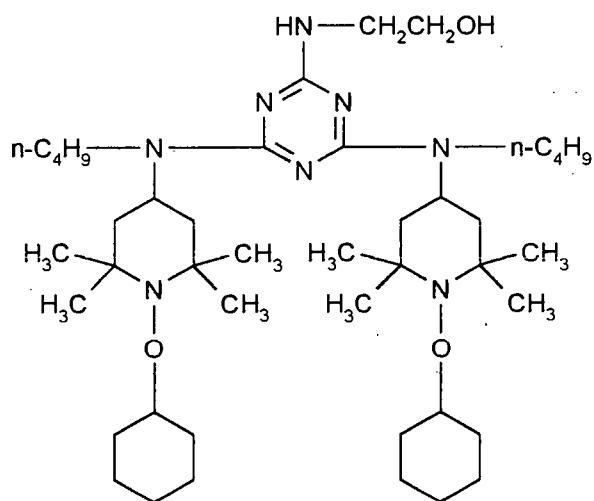
worin R_x für Wasserstoff oder Methyl steht. Vorzugsweise steht R_x für Wasserstoff. Vorzugsweise haben die Verbindungen der Komponente (c) ein hohes Molekulargewicht und können bestimmte Verbindungen oder oligomere Gemische sein.

[0043] Besonders bevorzugte gehinderte Amine der Komponente (c) sind:

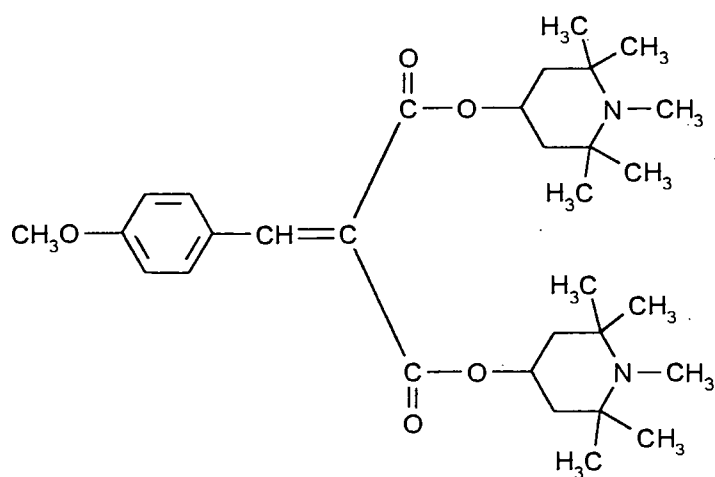




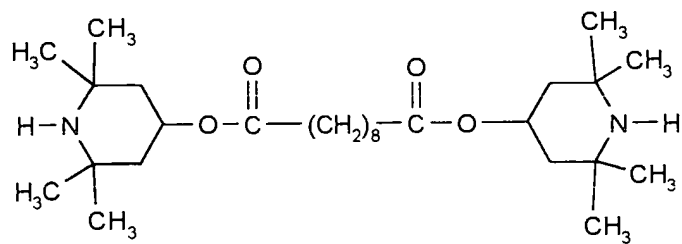
(H5) Chimassorb® 944



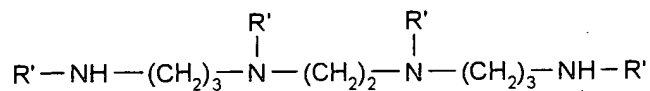
(H6)



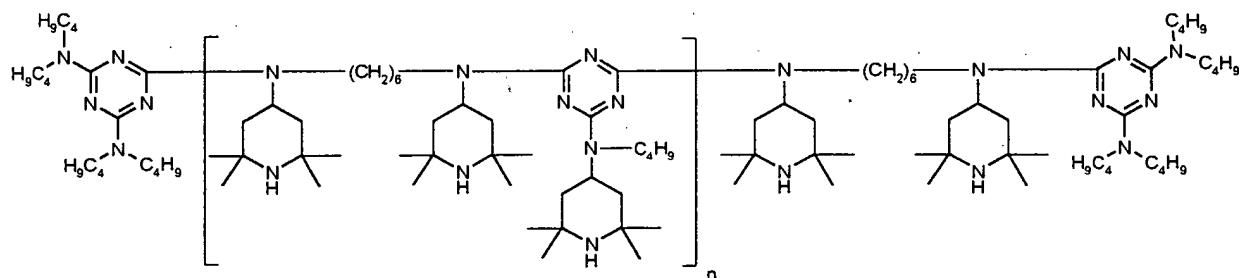
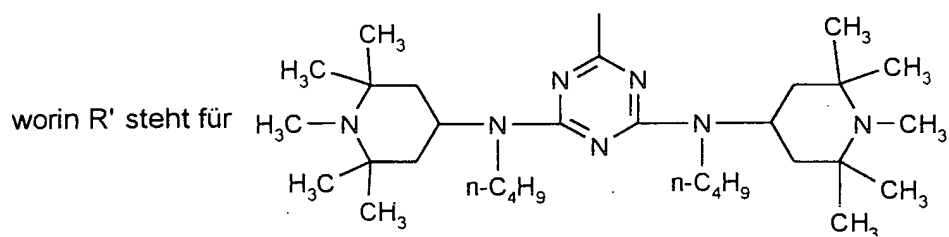
(H7) Sanduvor® PR-31



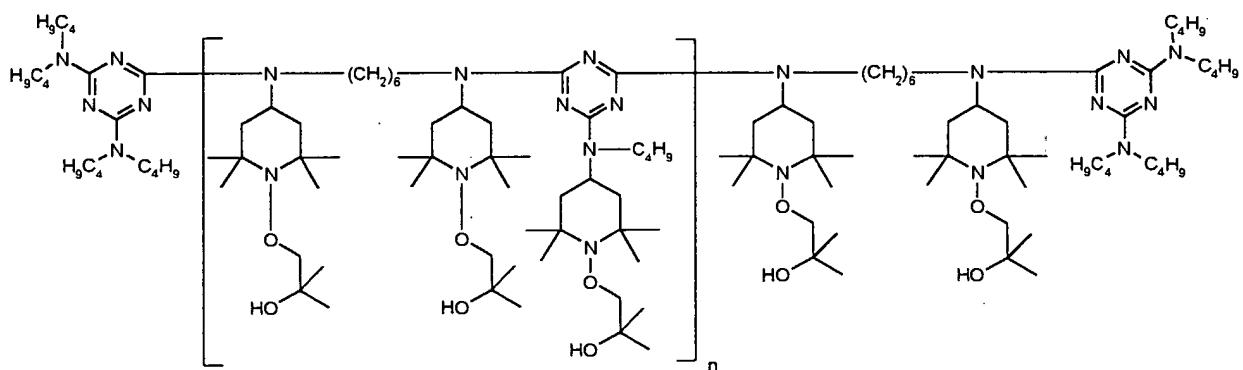
(H8) Tinuvin® 770



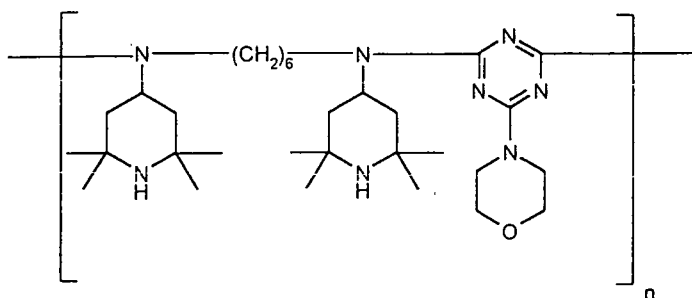
(H9) Chimassorb® 119



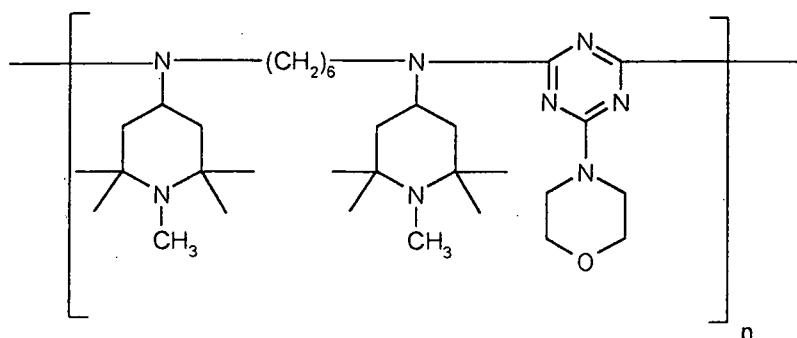
Chimassorb® 2020 (H10)



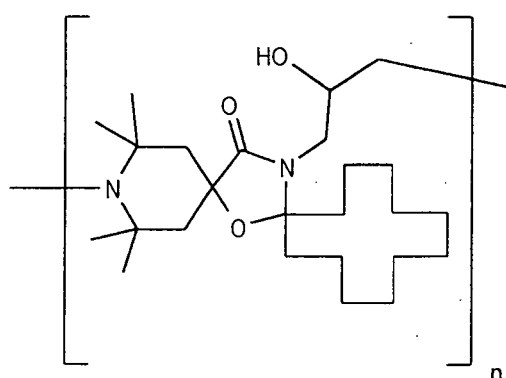
(H11)



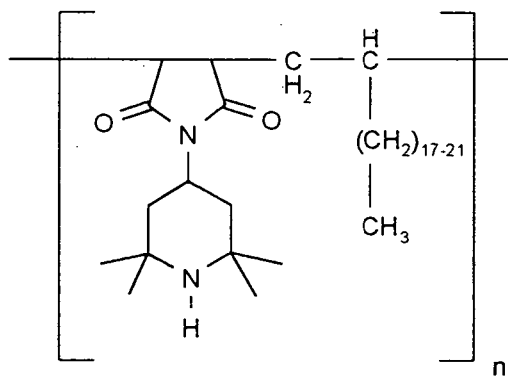
(H12) Cyasorb® UV-3346



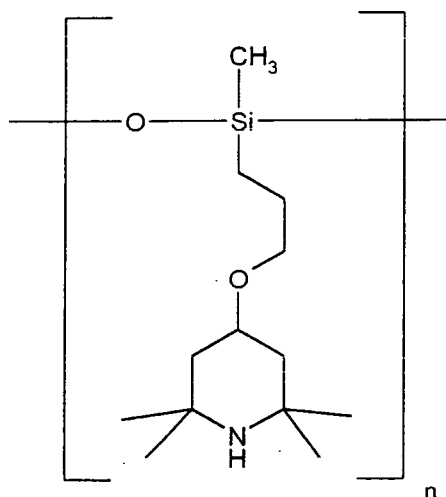
(H13) Cyasorb® UV-3529



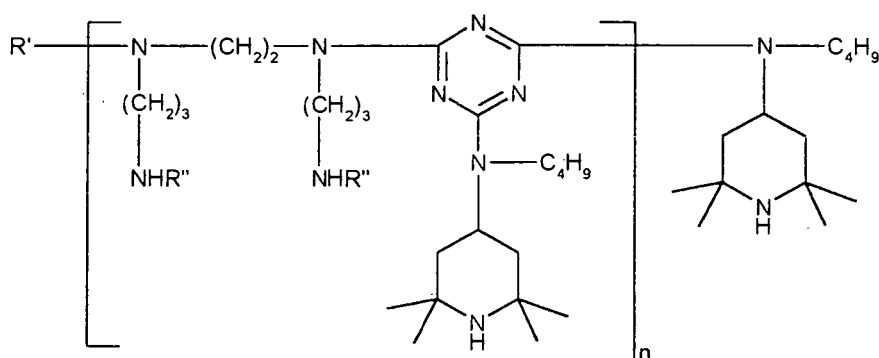
(H14) Hostavin® N30



(H15) Uvinul® 5050H

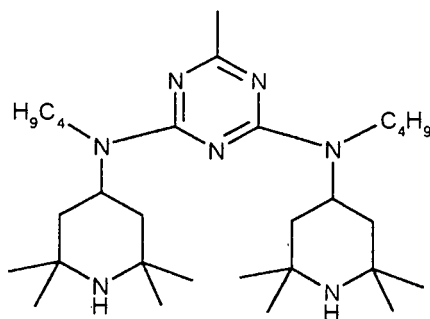


(H16) Uvasil® 299 und



worin $R' = R''$ oder H

und worin $R'' =$



(H17) Uvasorb® HA88

worin

m und n für eine Zahl im Bereich von 2 bis 200 stehen.

[0044] Die Verbindungen vom sterisch gehinderten Amintyp sind bekannt und einige sind im Handel erhältlich.

[0045] Tinuvin® und Chimassorb® sind geschützte Warenzeichen von Ciba Specialty Chemicals Corp. Sanduvor® und Hostavin® sind geschützte Warenzeichen von Clariant. Cyasorb® ist ein geschütztes Warenzeichen der Cytec Corporation. Uvinul® ist ein geschütztes Warenzeichen von BASF. Uvasil® ist ein geschütztes Warenzeichen von Enichem. Uvasorb® ist ein geschütztes Warenzeichen von 3V Sigma.

[0046] Die gehinderten Amine der Komponente (c) werden vorzugsweise in Mengen von etwa 0,01% bis etwa 10%, insbesondere von etwa 0,05% bis etwa 5%, typischerweise von etwa 0,1% bis etwa 3% bezogen auf das Gewicht auf der Grundlage des zu stabilisierenden Polyolefinhohlartikels verwendet.

[0047] Die Stabilisatorkombination, die die Komponenten (a), (b) und (c) enthält, ist zur Stabilisierung der Polyolefinhohlartikel geeignet, die durch das Rotationsformverfahren hergestellt werden.

[0048] Beispiele für Polyolefine sind:

1. Polymere aus Monoolefinen und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylen, Polybut-1-en, Poly-4-methylpent-1-en, Polyisopren oder Polybutadien, wie auch Polymere aus Cycloolefinen, beispielsweise aus Cyclopenten oder Norbonen, Polyethylen (das wahlweise quervernetzt sein kann), beispielsweise Polyethylen hoher Dichte (HDPE), hochmolekulares Polyethylen mit hoher Dichte (HDPE-HMW), ultrahochmolekulares Polyethylen hoher Dichte (HDPE-UHMW), Polyethylen mittlerer Dichte (MDPE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE), (VLDPE) und (ULDPE).

[0049] Polyolefine, das heißt Polymere aus Monoolefinen, die im vorangehenden Absatz beispielhaft dargestellt sind, vorzugsweise Polyethylen und Polypropylen, können durch unterschiedliche und insbesondere durch folgende Verfahren hergestellt werden:

- i) Radikalische Polymerisation (normalerweise unter hohem Druck und bei erhöhter Temperatur).
 - ii) Katalytische Polymerisation mittels eines Katalysators, der normalerweise ein oder mehrere Metalle der Gruppen IVb, Vb, VIb oder VIII des Periodensystems enthält. Diese Metalle haben gewöhnlich einen oder mehr als einen Liganden, typischerweise Oxide, Halogenide, Alkoholate, Ester, Ether, Amine, Alkyle, Alkynyle und/oder Aryle, die entweder π - oder σ -koordiniert sind. Diese Metallkomplexe können in freier Form oder fixiert auf Substraten typischerweise auf aktiviertem Magnesiumchlorid, Titan(III)chlorid, Aluminiumoxid oder Siliciumoxid fixiert sein. Diese Katalysatoren können im Polymerisationsmedium löslich oder unlöslich sein. Die Katalysatoren können für sich in der Polymerisation verwendet werden oder es können weitere Aktivatoren verwendet werden, typischerweise Metallalkyle, Metallhydride, Metallalkylhalogenide, Metallalkyloxide oder Metallalkyloxane, wobei diese Metalle Elemente der Gruppen Ia, IIa und/oder IIIa des Periodensystems sind. Diese Aktivatoren können bequem mit weiteren Ester-, Ether-, Amin- oder Silylthergruppen modifiziert sein. Diese Katalysatorsysteme werden gewöhnlich Philips-, Standard Oil Indiana-, Ziegler-(-Natta), TNZ-(DuPont), Metallocen- oder Single-Site-Katalysatoren (SSC) genannt.
2. Gemische der unter 1) erwähnten Polymere, beispielsweise Gemische aus Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (beispielsweise PP/HDPE, PP/LDPE) und Gemische von verschiedenen Polyethylentypen (beispielsweise LDPE/HDPE).
3. Copolymere aus Monoolefinen und Diolefinen miteinander oder mit anderen Vinylmonomeren, beispielsweise Ethylen/Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) und Gemische hiervon mit Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), Propylen/But-1-en-Copolymere, Propylen/Isobutylen-Copolymere, Ethylen/But-1-en-Copolymere, Ethylen/Hexen-Copolymere, Ethylen/Methylpenten-Copolymere, Ethylen/Hepten-Copolymere, Ethylen/Octen-Copolymere, Propylen/Butadien-Copolymere, Isobutylen/Isopren-Copolymere, Ethylen/Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen/Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen/Vinylacetat-Copolymere und ihre Copolymere mit Kohlenmonoxid oder Ethylen/Acrylsäure-Copolymeren und ihre Salze (ionomere) wie auch Terpolymere aus Ethylen mit Propylen und einem Dien wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethyliden-Norbonen und Gemische solcher Copolymere miteinander und mit den oben unter 1) erwähnten Polymeren, beispielsweise Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA), LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA und alternierende oder zufällige Polyalkylen/Kohlenmonoxid-Copolymere und Gemische hiervon mit anderen Polymeren, beispielsweise Polyamiden.

[0050] Bevorzugte Polyolefine sind Polyethylen oder Polypropylen und ihre Copolymere mit Mono- und Diolefinen.

[0051] Zusätzlich zu den Komponenten (a), (b) und (c) kann das neue Verfahren weitere Costabilisatoren (Zusätze) umfassen, wie beispielsweise die folgenden:

1. Antioxidantien

1.1. Alkylierte Monophenole, beispielsweise 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-tert-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-isobutylphenol, 2,6-Dicyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Dioctadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tricyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, Nonylphenole, die in den Seitenketten gerade oder verzweigt sind, beispielsweise 2,6-Dinonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methylundec-1'-yl)phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methylheptadec-1'-yl)phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyltridec-1'-yl)phenol und Gemische hiervon.

- 1.2. Alkylthiomethylphenole, beispielsweise 2,4-Dioctylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Didodecylthiomethyl-4-nonylphenol.
- 1.3. Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, beispielsweise 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butyl-hydrochinon, 2,5-Di-tert-amyl-hydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 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-hydroxyphenylstearat, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.
- 1.4. Tocopherole, beispielsweise α -Tocopherol, β -Tocopherol, γ -Tocopherol, δ -Tocopherol und Gemische hiervon (Vitamin E).
- 1.5. Hydroxylierte Thiodiphenylether, beispielsweise 2,2'-Thio-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thio-bis-(4-octylphenol), 4,4'-Thio-bis-(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thio-bis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thio-bis-(3,6-di-sek-amylphenol), 4,4'-Bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)disulfid.
- 1.6. Alkylidenbisphenole, beispielsweise, 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)phenol], 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylen-bis-(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethyliden-bis-(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylen-bis-[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylen-bis-[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylen-bis-(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylen-bis-(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 2,6-Bis(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycol-bis-[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)butyrat], Bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)dicyclopentadien, Bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methylphenyl]terephthalat, 1,1-Bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)butan, 2,2-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercaptobutan, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)pentan.
- 1.7. O-, N- und S-Benzylverbindungen, beispielsweise 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylmercaptoacetat, Tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylmercaptoacetat, Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)amin, Bis(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithioterephthalat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)sulfid, Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetat.
- 1.8. Hydroxybenzylierte Malonate, beispielsweise Dioctadecyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)malonat, Dioctadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)-malonat, Didodecylmercaptoethyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonat, Bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonat.
- 1.9. Aromatische Hydroxybenzylverbindungen, beispielsweise 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)phenol.
- 1.10. Triazinverbindungen, beispielsweise 2,4-Bis(octylmercapto)-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanurat, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat.
- 1.11. Benzylphosphonate, beispielsweise Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, das Calciumsalz des Monoethylesters von 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonsäure.
- 1.12. Acylaminophenole, beispielsweise 4-Hydroxylaurinsäureanilid, 4-Hydroxystearinsäureanilid, Octyl-N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)carbammat.
- 1.13. Ester der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure mit Mono- oder Polyalkoholen, beispielsweise mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan.
- 1.14. Ester der β -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionsäure mit Mono- oder Polyalkoholen, beispielsweise mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan.

1.15. Ester der β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure mit Mono- oder Polyalkoholen, beispielsweise mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan.

1.16. Ester der 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyllessigsäure mit Mono- oder Polyalkoholen, beispielsweise mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan.

1.17. Amide der β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure, beispielsweise N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexamethylendiamid, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)trimethylendiamid, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazid, N,N'-Bis[2-(3-[3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl]propionyloxy)ethyl]oxamid (Naugard®XL-1, hergestellt von Uniroyal)

1.18. Ascorbinsäure (Vitamin C)

1.19. Aminische Antioxidantien, beispielsweise N,N'-Diisopropyl-p-phenylendiamin, N,N'-Di-sek-butyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1,4-dimethylpentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-ethyl-3-methylpentyl)-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(1-methylheptyl)-p-phenylendiamin, N,N-Dicyclohexyl-p-phenylendiamin, N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin, N,N'-Bis(2-naphthyl)-p-phenylendiamin, N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-(1-Methylheptyl)-N'-phenyl-p-phenylendiamin, N-Cyclohexyl-N'-phenyl-p-phenylendiamin, 4-(p-Toluolsulfamoyl)diphenylamin, N,N'-Dimethyl-N,N'-di-sek-butyl-p-phenylendiamin, Diphenylamin, N-Allyldiphenylamin, 4-Isopropoxydiphenylamin, N-Phenyl-1-naphthylamin, N-(4-tert-octylphenyl)-1-naphthylamin, N-Phenyl-2-naphthylamin, octyliertes Diphenylamin, beispielsweise p,p'-Di-tert-octyldiphenylamin, 4-n-Butylaminophenol, 4-Butyrylaminophenol, 4-Nonanoylaminophenol, 4-Dodecanoylaminophenol, 4-Octadecanoylaminophenol, Bis(4-methoxyphenyl)amin, 2,6-Di-tert-butyl-4-dimethylaminomethylphenol, 2,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, N,N,N',N'-Tetramethyl-4,4'-diaminodiphenylmethan, 1,2-Bis[(2-methylphenyl)amino]ethan, 1,2-Bis(phenylamino)propan, (o-Tolyl)biguanid, Bis[4-(1',3'-dimethylbutyl)phenyl]amin, tertiär octyliertes N-Phenyl-1-naphthylamin, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octyldiphenylaminen, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten Nonyldiphenylaminen, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten Dodecyldiphenylaminen, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten Isopropyl/Isohexyldiphenylaminen, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyldiphenylaminen, 2,3-Dihydro-3,3-dimethyl-4H-1,4-benzothiazin, Phenothiazin, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Butyl/tert-Octylphenothiazinen, ein Gemisch aus mono- und dialkylierten tert-Octylphenothiazinen, N-Allylphenothiazin, N,N,N',N'-Tetraphenyl-1,4,-diaminobut-2-en, N,N-Bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperid-4-yl)-hexamethylendiamin, Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperid-4-yl)sebacat, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-on, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol.

2. UV-Absorptionsmittel und Lichtstabilisatoren

2.1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazole, beispielsweise 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sek-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octyloxyphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonylethyl)phenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorbenzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonylethyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxy-carbonylethyl)phenyl)benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol], das Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]-2H-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300, $[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2]_2$ worin R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-ylphenyl, 2-[2'-Hydroxy-3'-(α,α -dimethylbenzyl)-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]benzotriazol, 2-[2'-Hydroxy-3'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-5'- α,α -dimethylbenzyl)phenyl]benzotriazol.

2.2. 2-Hydroxybenzophenone, beispielsweise die 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octyloxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy- und 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxyderivate.

2.3 Ester von substituierten und unsubstituierten Benzoessäuren, beispielsweise 4-tert-Butylphenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoylresorcinol, Bis-(4-tert-butylbenzoyl)resorcinol, Benzoylres-

orcinol, 2,4-Di-tert-butylphenyl-3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Hexadecyl, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Octadecyl, 3,5-Di-tert-Butyl-4-hydroxybenzoat, 2-Methyl-4,6-di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat.

2.4. Acrylate, beispielsweise Ethyl- α -cyano- β,β -diphenylacrylat, Isooctyl- α -cyano- β,β -diphenylacrylat, Methyl- α -carbomethoxycinnamat, Methyl- α -cyano- β -methyl-p-methoxycinnamat, Butyl- α -cyano- β -methyl-p-methoxycinnamat, Methyl- α -carbomethoxy-p-methoxycinnamat und N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methylindolin.

2.5. Nickelverbindungen, beispielsweise Nickelkomplexe von 2,2'-Thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol], wie der 1:1 oder 1:2 Komplex, mit oder ohne zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyldiethanolamin, Nickeldibutylthiocarbamat, Nickelsalze von Monoalkylestern, beispielsweise dem Methyl- oder Ethylester von 4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylphosphonsäure, Nickelkomplexe von Ketoximen, beispielsweise von 2-Hydroxy-4-methylphenylundecylketoxim, Nickelkomplexe von 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazol, mit oder ohne zusätzlichen Liganden.

2.6. Oxamide, beispielsweise 4,4'-Dioctyloxyoxanilid, 2,2'-Diethoxyoxanilid, 2,2'-Dioctyloxy-5,5'-di-tert-butylloxanilid, 2,2'-Didodecyloxy-5,5'-di-tert-butylloxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis-(3-Dimethylaminopropyl)oxamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethoxanilid und das Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butloxanilid und Gemische aus o- und p-Methoxy-disubstituierten Oxaniliden wie auch Gemische aus o- und p-Ethoxy-disubstituierten Oxaniliden.

2.7. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, beispielsweise 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-Hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-tridecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-(Dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxy-phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4(2-hydroxy-3-dodecyloxypropoxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-hexyloxy)phenyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxyphenyl)-4(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-[3-(2-ethylhexyl-1-oxy)-2-hydroxypropyloxy]phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

3. Metalldesaktivatoren, beispielsweise N,N'-Diphenyloxamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bisbenzylidenoxalyldihydrazid, Oxanilid, Isophthaloyldihydrazid, Sebacylbisphenylhydrazid, N,N'-Diacetyladiopoyldihydrazid, N,N'-Bis(salicyloyl)oxalyldihydrazid, N,N'-Bis(salicyloyl)thiopropionylhydrazid.

4. Nitrone, beispielsweise N-Benzyl- α -phenylnitron, N-Ethyl- α -methylnitron, N-Octyl- α -heptylnitron, N-Lauryl- α -undecylnitron, N-Tetradecyl- α -tridecylnitron, N-Hexadecyl- α -pentadecylnitron, N-Octadecyl- α -heptadecylnitron, N-Hexadecyl- α -heptadecylnitron, N-Octadecyl- α -pentadecylnitron, N-Heptadecyl- α -heptadecylnitron, N-Octadecyl- α -hexadecylnitron, Nitron, das von N,N-Di(hydriertem Talg)hydroxylamin stammt.

5. Thiosynergisten, beispielsweise Dilaurylthiodipropionat oder Distearylthiodipropionat.

6. Peroxidfänger, beispielsweise Ester der β -Thiodipropionsäure, beispielsweise die Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol oder das Zinksalz von 2-Mercaptobenzimidazol, Zinkdibutylthiocarbamat, Dioctadecyldisulfid und Pentaerythrit-tetrakis-(β -dodecylmercapto)propionat.

7. Basische Costabilisatoren, beispielsweise Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoffderivate, Hydrazinderivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkalimetallsalze und Erdalkalimetallsalze höherer Fettsäuren, beispielsweise Calciumstearat, Zinkstearat, Magnesiumbehenat, Magnesiumstearat, Natriumricinoleat und Kaliumpalmitat, Antimonpyrocatechol oder Zinkpyrocatechol.

8. Keimbildner, beispielsweise anorganische Substanzen, wie Talcum, Metalloxide, wie Titandioxid oder Magnesiumoxid, Phosphate, Carbonate oder Sulfate vorzugsweise von Erdalkalimetallen, organische Verbindungen, wie Mono- oder Polycarbonsäuren und die Salze hiervon, beispielsweise 4-tert-Butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenylessigsäure, Natriumsuccinat oder Natriumbenzoat und polymere Verbindungen, wie ionische Copolymere (Ionomere).

9. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, beispielsweise Calciumcarbonat, Silicate, Glasfasern, Glaskugeln, Asbest, Talkum, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Ruß, Graphit, Holzmehl und Mehle oder Fasern von anderen Naturprodukten und synthetische Fasern.

10. Benzofuranone und Indolinone, beispielsweise die, die beschrieben sind in US 4 325 863, US 4 338 244, US 5 175 312, US 5 216 052, US 5 252 643, DE-A-4 316 611, DE-A-4 316 622, DE-A-4 316 876, EP-A-0 589 839 oder EP-A-0 591 102 oder 3-[4-(2-Acetoxyethoxy)phenyl]-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 5,7-Di-tert-butyl-3-[4-(2-stearoyloxyethoxy)phenyl]benzofuran-2-on, 3,3'-Bis[5,7-di-tert-butyl-3-(4-[2-hydroxyethoxy]phenyl)benzofuran,2-on], 5,7-Di-tert-butyl-3-(4-ethoxyphenyl)benzofuran-2-on, 3-(4-Acet-

oxy-3,5-dimethylphenyl-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 3-(3,5-Dimethyl-4-pivaloyloxyphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 3-(3,4-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on, 3-(2,3-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butyl-benzofuran-2-on.

11. Andere Zusätze, beispielsweise Weichmacher, Gleitmittel, Emulgatoren, Pigmente, Rheologiezusätze, Katalysatoren, Fließkontrollmittel, optische Aufheller, Flammenschutzmittel, antistatische Mittel, Klärmittel und Treibmittel.

[0052] Die Costabilisatoren werden beispielsweise in Konzentrationen von etwa 0,01% bis etwa 10% bezogen auf das Gewicht auf der Grundlage des Gesamtgewichts des zu stabilisierenden Polyolefins zugegeben.

[0053] Die Füllstoffe und Verstärkungsmittel (Punkt 9 der Liste), beispielsweise Talcum, Calciumcarbonat, Glimmer oder Kaolin, werden zu den Polyolefinen in Konzentrationen von etwa 0,01% bis etwa 40% bezogen auf das Gewicht auf der Grundlage des Gesamtgewichts der zu stabilisierenden Polyolefine zugegeben.

[0054] Die Füllstoffe und Verstärkungsmittel (Punkt 9 der Liste) beispielsweise Metallhydroxide, speziell Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid, werden zu den Polyolefinen in Konzentrationen von etwa 0,01% bis etwa 60% bezogen auf das Gewicht auf der Grundlage des Gesamtgewichts der zu stabilisierenden Polyolefine zugegeben.

[0055] Ruß wird als Füllstoffe zu den Polyolefinen fachmännischerweise in Konzentrationen von etwa 0,01% bis etwa 5% bezogen auf das Gewicht auf der Grundlage des Gesamtgewichts der zu stabilisierenden Polyolefine gegeben.

[0056] Glasfasern werden als Verstärkungsmittel zu den Polyolefinen fachmännischerweise in Konzentrationen von etwa 0,01% bis etwa 20% bezogen auf das Gewicht auf der Grundlage des Gesamtgewichts der zu stabilisierenden Polyolefine gegeben.

[0057] Bevorzugt ist ein Verfahren, das zusätzlich zu den Komponenten (a), (b) und (c) auch weitere Zusätze umfaßt, speziell phenolische Antioxidantien, Lichtstabilisatoren oder Prozeßstabilisatoren.

[0058] Besonders bevorzugte zusätzliche Zusätze sind phenolische Antioxidantien (Punkte 1.1 bis 1.17 der Liste) und Peroxidfänger (Punkt 6 der Liste).

[0059] Die Einarbeitung der Komponenten (a), (b) und (c) und wahlweise weiterer Zusätze in das Polyolefin wird durch bekannte Verfahren ausgeführt, beispielsweise vor oder nach dem Formen oder auch durch Anwendung des gelösten oder dispergierten Stabilisatorgemisches auf das Polyolefin mit oder ohne einer anschließenden Verdampfung des Lösemittels. Das Stabilisatorgemisch der Komponenten (a), (b) und (c) und wahlweise weiterer Zusätze kann auch zu den zu stabilisierenden Polyolefinen in Form einer Vormischung gegeben werden, die diese Komponenten in einer Konzentration von etwa 2,5% bis etwa 25% bezogen auf das Gewicht enthält.

[0060] Die Komponenten (a), (b) und (c) und wahlweise weitere Zusätze können auch vor oder nach der Polymerisation oder vor dem Quervernetzen zugegeben werden.

[0061] Die Komponenten (a), (b) und (c) und wahlweise weitere Zusätze können in das zu stabilisierende Polyolefin in reiner Form oder verkapselt in Wachsen, Ölen oder Polymeren eingearbeitet werden.

[0062] Die Komponenten (a), (b) und (c) und wahlweise weitere Zusätze können auch auf das zu stabilisierende Polyolefin gesprüht werden. Sie sind zur Verdünnung von anderen Zusätzen (beispielsweise der herkömmlichen oben erwähnten Zusätze) oder ihrer Schmelzen fähig, so daß sie auch zusammen mit diesen Zusätzen auf das zu stabilisierende Polyolefin gesprüht werden können. Die Zugabe durch Sprühen während der Inaktivierung der Polymerisationskatalysatoren ist besonders vorteilhaft, wobei es möglich ist, das Sprühen beispielsweise unter Verwendung des zur Inaktivierung verwendeten Dampfs auszuführen.

[0063] Im Fall von sphärisch polymerisierten Polyolefinen kann es beispielsweise vorteilhaft sein, die Komponenten (a), (b) und (c), wahlweise zusammen mit anderen Zusätzen durch Sprühen aufzutragen.

[0064] Während des Rotationsformverfahrens erreicht die Temperatur zweckmäßigerweise den Bereich von etwa 200°C bis 400°C, vorzugsweise von etwa 280°C bis 400°C, beispielsweise von etwa 310°C bis 400°C.

[0065] Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung betrifft die Verwendung der Stabilisatorkombination, die die Komponenten (a), (b) und (c) umfaßt, für Polyolefine, die durch das Rotationsformverfahren verarbeitet werden.

[0066] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung detaillierter. Sie sollen die vorliegende Erfindung in keiner Weise beschränken. Die Erfindung soll alle Veränderungen und Modifikationen der spezifischen Beispiele umfassen, die keine Abweichung vom Geist und Umfang der Erfindung darstellen. Teile und Prozentsätze beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1 (nicht erfindungsgemäß): Herstellung von
Polyolefinhohlantikeln durch das Rotationsformverfahren.

[0067] 100 Teile Polyethylen mittlerer Dichte, das mit Hexen copolymerisiert ist (Novapol® TR-0735, nominaler Schmelzindex 6,8 g/10 min., Dichte 0,935 g/cm³) werden mit 0,050 Teilen Calciumstearat und einer Kombination aus zusätzlichen Stabilisatoren (siehe unten) gemischt. Die Gemische werden in Pellets bei 232°C in einem Superior/MPM Extruder mittels einer 24:1 L/D Schnecke mit einem Maddock-Mischkopf bei 100 Upm schmelzcompoundiert. Die compoundierten Pellets werden vor dem Rotationsformverfahren zu einer gleichmäßigen Partikelgröße (150–500 µm) gemahlen. Dieser Mahlschritt erhöht die Oberfläche der Partikel, was zu einer schnelleren Hitzeabsorption und daher zu einer Verringerung des gesamten Energieverbrauchs führt. Das Rotationsformverfahren wird in einer FSP M20 "Clamshell" Ausrüstung im Labormaßstab durchgeführt. Das gemahlene Harz wird in eine Aluminiumgußform gegeben, die biaxial in einem gasgefeuerten Ofen rotiert. Es wird heiße Luft durch Gebläse in der Kammer zirkuliert, wobei sich die Temperatur innerhalb von 4 Minuten auf 288°C erhöht. Diese Temperatur wird für eine bestimmte Zeit gehalten (siehe spätere Tabellen). Anschließend wird der Ofen geöffnet und während dem Rotieren wird die Form unter verstärkter Luftzirkulation für 7 Minuten abgekühlt, wobei ein Wassersprühnebel für 7 Minuten erfolgt und ein weiterer Luftkühlschritt für 2 Minuten. Während den ganzen Heiz- und Kühlzyklen wird die Geschwindigkeit der Hauptachse bei 6 Upm mit einem Rotationsverhältnis von 4,5:1 gehalten. Nach den Abkühlzyklen wird die Form geöffnet und das Hohlobjekt wird entfernt.

[0068] Formulierung A (Vergleichsbeispiel) wird zusätzlich mit einer Kombination aus 0,10 Teilen des Phosphitprozeßstabilisators Irgafos® 168, 0,05 Teilen des primären Antioxidationsmittels Irganox® 1076 und 0,200 Teilen des Licht- und Hitzestabilisators Tinuvin® 783 gemischt.

[0069] Formulierung B wird zusätzlich mit einer Kombination aus 0,10 Teilen des Phosphitprozeßstabilisators Irgafos® 168, 0,050 Teilen des Hydroxylaminprozeßstabilisators Irgastab® 042 und 0,200 Teilen des Licht- und Hitzestabilisators Tinuvin® 783 gemischt.

[0070] Formulierung C wird zusätzlich mit einer Kombination aus 0,100 Teilen des Phosphonitprozeßstabilisators Irgafos® P-EPQ, 0,050 Teilen des Hydroxylaminprozeßstabilisators Irgastab® 042 und 0,200 Teilen des Licht- und Hitzestabilisators Tinuvin® 783 gemischt.

[0071] Formulierung D wird zusätzlich mit einer Kombination aus 0,100 Teilen des Phosphitprozeßstabilisators Ultrinox® 626, 0,050 Teilen des Hydroxylaminprozeßstabilisators Irgastab® 042 und 0,200 Teilen des Licht- und Hitzestabilisators Tinuvin® 783 gemischt.

[0072] Irgafos® 168 ist Tris-(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit. Ultrinox® 626 ist Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentamerythridiphosphit. Irgafos® P-EPQ ist Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)4,4'-biphenylendiphosphonit. Irgastab® 042 ist das N,N-Di(alkyl)hydroxylamin, das durch die direkte Oxidation des N,N-Di(hydrierten Talg)amins hergestellt wird. Tinuvin® 783 ist eine Kombination der gehinderten Amine der Formeln (H4) und (H5). Irganox® 1076 ist Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat. Tinuvin®, Irgafos®, Irgastab® und Irganox® sind eingetragene Warenzeichen von Ciba Specialty Chemicals Corporation. Ultrinox® ist ein eingetragenes Warenzeichen von GE Chemicals.

[0073] Die Formulierungen A–D werden gemäß dem allgemeinen Verfahren mit Haltezeiten von 6 bis 14 Minuten zu Hohlobjekten rotationsgeformt. Die Formulierungen A bis D sind nicht erfindungsgemäß.

[0074] Der Vergilbungsindex der äußeren Oberfläche wird auf einem DCI SF600 Spektrophotometer gemäß ASTM D 1925 bestimmt. Eine Zunahme in der Gelbfärbung entspricht einer positiven Zunahme im Vergilbungsindex. Die Formulierungen B–D sind der Vergleichsstandardformulierung bei diesen Prozeßbedingungen in Bezug auf die Farbstabilität weit überlegen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1:

Haltezeit bei 288°C (min.)	Vergilbungsindex der Formulierung			
	A	B	C	D
6	-2,13	-3,80	-3,49	-3,00
8	-1,72	-4,08	-3,86	-3,30
10	-0,10	-1,86	-2,63	-2,70
12	9,58	0,96	-0,15	-0,46
14	8,00	3,14	5,28	1,40

[0075] Es wird ein Schlagfestigkeitstest bei niedriger Temperatur mit einem instrumentierten Schlagapparat Dynatup® 8250 mit einem Fallgewicht (11,34 kg/50,8 cm) ausgeführt. Die Testproben werden vor dem Test für nicht weniger als 12 Stunden bei -40°C in einem Gefrierschrank konditioniert.

[0076] Die Schlagfestigkeitsergebnisse, angegeben in % Brüchigkeit, findet man in Tabelle 2. Die Formulierung B zeigt sich gegenüber dem Vergleichsstandard der Formulierung A in Bezug auf die Fehlerart auf der Grundlage der Schlagfestigkeitstests bei niedrigen Temperaturen bei diesen Prozeßbedingungen überlegen.

Tabelle 2:

Haltezeit bei 288°C (min.)	Schlagfestigkeit (% Brüchigkeit)	
	Formulierung A	Formulierung B
6	0	0
8	20	0
10	20	0
12	100	100

[0077] Die nicht erfindungsgemäßen Stabilisatorgemische der Formulierungen B–D sind im Vergleich zum Gemisch des Stands der Technik (Formulierung A) bei der Verhinderung der Farbbildung und bei der Bereitstellung der Stabilität der Polyolefinhohlartikel überlegen, die durch das Rotationsformverfahren hergestellt wurden.

Beispiel 2 (nicht erfindungsgemäß): Herstellung von Polyolefinhohlartikeln durch das Rotationsformverfahren.

[0078] Es werden Hohlartikel wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei Tinuvin® 783 der Formulierung B jeweils durch einen der folgenden gehinderten Aminstabilisatoren ersetzt wird:

Formulierung E: Irgafos® 168, Irgastab® 042 und Tinuvin® 622 (Verbindung der Formel (H4)).

Formulierung F: Irgafos®168, Irgastab®042 und Chimassorb®944 (Verbindung der Formel (H5)).

Formulierung G: Irgafos®168, Irgastab®042 und Chimassorb®119 (Verbindung der Formel (H9)).

Formulierung H: Irgafos®168, Irgastab®042 und Tinuvin®111 (ein Gemisch der Verbindungen der Formeln (H4) und (H9)).

Formulierung I: Irgafos®168, Irgastab®042 und Chimassorb®2020 (Verbindung der Formel (H10)).

Formulierung J: Irgafos®168, Irgastab®042 und Cyasorb® UV-3346 (Verbindung der Formel (H12)).

Formulierung K: Irgafos®168, Irgastab®042 und Cyasorb®UV-3529 (Verbindung der Formel (H13)).

Formulierung L: Irgafos®168, Irgastab®042 und Uvasorb®HA88 (Verbindung der Formel (H17)).

Formulierung M: Irgafos®168, Irgastab®042 und Tinuvin®123 (Verbindung der Formel (H1)).

Formulierung N: Irgafos®168, Irgastab®042 und eine gehinderte Aminverbindung der Formel (H11).

Formulierung O: Irgafos®168, Irgastab®042 und Hostavin®N30 (Verbindung der Formel (H14)).

Formulierung P: Irgafos®168, Irgastab®042 und Uvinul®5050H (Verbindung der Formel (H15)).

Formulierung Q: Irgafos®168, Irgastab®042 und Uvasil®299 (Verbindung der Formel (H16)).

Formulierung R: Irgafos®168, Irgastab®042 und Uvasorb®HA88 (Verbindung der Formel (H17)).

[0079] Irgafos®168 ist Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit. Irgastab®042 ist ein Di(alkyl)hydroxylamin, das durch die direkte Oxidation von N,N-Di(hydriertem Talg)amin hergestellt wird. Irgafos®, Irgastab®, Tinuvin®

und Chimassorb® sind geschützte Warenzeichen von Ciba Specialty Chemicals Corporation. Cyasorb® ist ein geschützter Handelsname von Cytec Corporation. Hostavin® ist ein geschützter Handelsname von Clariant. Uvinul® ist ein geschützter Handelsname von BASF. Uvasil® ist ein geschützter Handelsname von Enichem. Uvasorb® ist ein geschützter Handelsname von 3V Sigma.

[0080] Die nicht erfindungsgemäßen Stabilisatorgemische der Formulierungen E–R sind im Vergleich zum Stabilisatorgemisch des Stands der Technik (Formulierung A) bei der Verhinderung der Farbbildung und bei der Bereitstellung der Stabilität der Polyolefinhohlartikel überlegen, die durch das Rotationsformverfahren hergestellt wurden.

Beispiel 3 (nicht erfindungsgemäß): Herstellung von Polyolefinhohlartikeln durch das Rotationsformverfahren.

[0081] Es werden Hohlartikel wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei Irgastab® 042 durch N,N-Dibenzylhydroxylamin in den Formulierungen B–D ersetzt wird. Die nicht erfindungsgemäßen Stabilisatorgemische, die ein organisches Phosphit oder Phosphonit, N,N-Dibenzylhydroxylamin und Tinuvin® 783 enthalten, sind im Vergleich zum Stabilisatorgemisch des Stands der Technik (Formulierung A) bei der Verhinderung der Farbbildung und bei der Bereitstellung der Stabilität der Polyolefinhohlartikel überlegen, die durch das Rotationsformverfahren hergestellt wurden.

Beispiel 4 (nicht erfindungsgemäß): Herstellung von Polyolefinhohlartikeln durch das Rotationsformverfahren.

[0082] Es werden Hohlartikel wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei Irgafos® 168 der Formulierung B durch den Phosphitprozeßstabilisator Irgafos® 38 ersetzt wird.

[0083] Irgafos® 38, erhältlich von Ciba Specialty Chemicals Corporation, ist Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit.

[0084] Die nicht erfindungsgemäße Formulierung, die Irgafos® 38 enthält, ist im Vergleich zum Stabilisatorgemisch des Stands der Technik (Formulierung A) bei der Verhinderung der Farbbildung und bei der Bereitstellung der Stabilität der Polyolefinhohlartikel überlegen, die durch das Rotationsformverfahren hergestellt wurden.

Beispiel 5: Herstellung von Polyolefinhohlartikeln durch das Rotationsformverfahren.

[0085] Es werden Hohlartikel wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei Irgastab® 042 der Formulierungen B–D durch das Aminoxid Genox® EP ersetzt wird. Die erfindungsgemäßen Stabilisatorgemische, die ein organisches Phosphit oder Phosphonit, Genox® EP und Tinuvin® 783 enthalten, sind im Vergleich zum Stabilisatorgemisch des Stands der Technik (Formulierung A) bei der Verhinderung der Farbbildung und bei der Bereitstellung der Stabilität der Polyolefinhohlartikel überlegen, die durch das Rotationsformverfahren hergestellt wurden.

[0086] Genox® EP ist ein Di(C₁₆–C₁₈)alkylmethylaminoxid, CAS Nr. 204933-93-7, das von GE Specialty Chemicals erhalten werden kann.

Beispiel 6: Herstellung von Polyolefinhohlartikeln durch das Rotationsformverfahren.

[0087] Es werden Hohlartikel wie in Beispiel 1 hergestellt, wobei Irgafos® 168 und Irgastab® 042 der Formulierung B jeweils durch den Phosphitprozeßstabilisator Irgafos® 38 und das Aminoxid Genox® EP ersetzt werden.

[0088] Irgafos® 38, das bei Ciba Specialty Chemicals Corporation erhältlich ist, ist Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit. Genox® EP ist ein Di(C₁₆–C₁₈)alkylmethylaminoxid, CAS Nr. 204933-93-7, erhältlich von GE Specialty Chemicals.

[0089] Die erfindungsgemäße Formulierung, die Irgafos® 38, Genox® EP und Tinuvin® 783 enthält, ist im Vergleich zum Stabilisatorgemisch des Stands der Technik (Formulierung A) bei der Verhinderung der Farbbildung und bei der Bereitstellung der Stabilität der Polyolefinhohlartikel überlegen, die durch das Rotationsformverfahren hergestellt wurden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinhohlartikeln, gekennzeichnet durch die Zugabe einer Stabilisatorkombination zu dem Polyolefin, die umfaßt

(a) zumindest eine Verbindung aus der Gruppe der organischen Phosphite und Phosphonite,

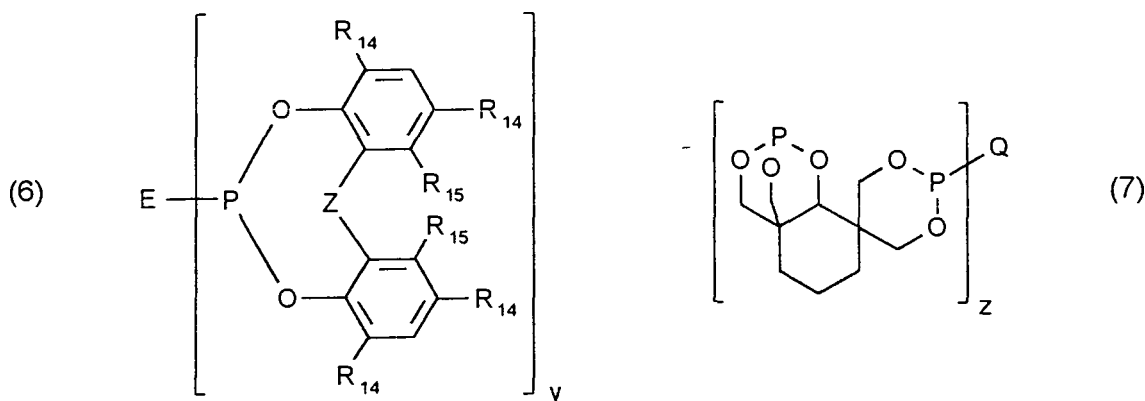
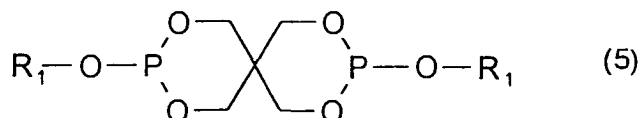
(b) eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus

ii) Aminoxidderivaten, und

(c) zumindest eine Verbindung aus der Gruppe der gehinderten Aminstabilisatoren,

Einfüllen dieses Gemisches in eine Form, Erhitzen dieser Form in einem Ofen über 200°C, so daß das stabilisierte Polyolefin schmilzt, Rotieren der Form um mindestens 2 Achsen, wobei das Kunststoffmaterial sich zu den Wänden hin ausbreitet, Abkühlen der Form unter Rotation, Öffnen der Form und Herausnehmen des entstehenden Hohlartikels.

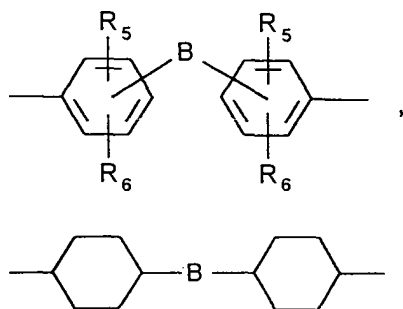
2. Verfahren nach Anspruch 1, worin die organischen Phosphite und Phosphonite der Komponente (a) aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus den Formeln (1), (2), (3), (4), (5), (6) und (7) besteht



worin die Indizes für ganze Zahlen stehen und

n für 2, 3 oder 4 steht, p für 1 oder 2 steht, q für 2 oder 3 steht, r für 4 bis 12 steht, y für 1, 2 oder 3 steht, und z für 1 bis 6 steht,

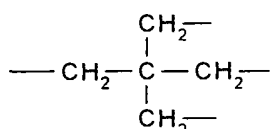
A₁, falls n für 2 steht, für C₂-C₁₈ Alkylen, C₂-C₁₂ Alkylen, das durch Sauerstoff, Schwefel oder -NR₄- unterbrochen ist, einen Rest der folgenden Formeln



oder Phenylen steht,

A₁, falls n für 3 steht, für einen Rest der Formel -C_rH_{2r-1}- steht,

A₁, falls n für 4 steht, für



steht,

A₂ wie für A₁ definiert ist falls n für 2 steht,

B für eine direkte Bindung, -CH₂-, -CHR₄-, -CR₁R₄-, Schwefel, C₅-C₇ Cycloalkylen, oder Cyclohexylen steht, das mit 1 bis 4 C₁-C₄ Alkylresten in Position 3, 4 und/oder 5 substituiert ist,

D₁, falls p für 1 steht, für C₁-C₄ Alkyl steht und falls p für 2 steht, für -CH₂OCH₂- steht,

D₂, falls p für 1 steht, für C₁-C₄ Alkyl steht,

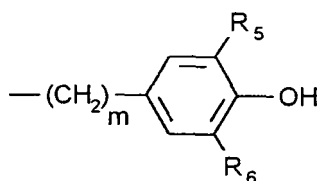
E, falls y für 1 steht, für C₁-C₁₈ Alkyl, -OR₁ oder Halogen steht,

E, falls y für 2 steht, für -O-A₂-O- steht,

E, falls y für 3 steht, für einen Rest der Formel R₄C(CH₂O-)₃ oder N(CH₂CH₂O-)₃ steht,

Q für den Rest eines zumindest z-valenten Alkohols oder Phenol steht, wobei der Rest über das Sauerstoffatom an das Phosphoratom gebunden ist,

R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander stehen für C₁-C₁₈ Alkyl, das unsubstituiert oder substituiert ist mit Halogen, -COOR₄, -CN oder -CONR₄R₄, C₂-C₁₈ Alkyl, das durch Sauerstoff, Schwefel oder -NR₄- unterbrochen ist, C₇-C₉ Phenylalkyl, C₅-C₁₂ Cycloalkyl, Phenyl oder Naphthyl, Naphthyl oder Phenyl, das mit Halogen, 1 bis 3 Alkylresten oder Alkoxyresten mit insgesamt 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder mit C₇-C₉ Phenylalkyl substituiert ist, oder ein Rest der Formel



worin

m für eine ganze Zahl im Bereich von 3 bis 6 steht,

R₄ für Wasserstoff, C₁-C₁₈ Alkyl, C₅-C₁₂ Cycloalkyl oder C₇-C₉ Phenylalkyl steht,

R₅ und R₆ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₈ Alkyl oder C₅-C₆ Cycloalkyl stehen,

R₇ und R₈, falls q für 2 steht, unabhängig voneinander für C₁-C₄ Alkyl stehen oder zusammen für einen 2,3-Dehydropentamethylenrest stehen, und

R₇ und R₈, falls q für 3 steht, für Methyl stehen,

R₁₄ für Wasserstoff, C₁-C₉ Alkyl oder Cyclohexyl steht,

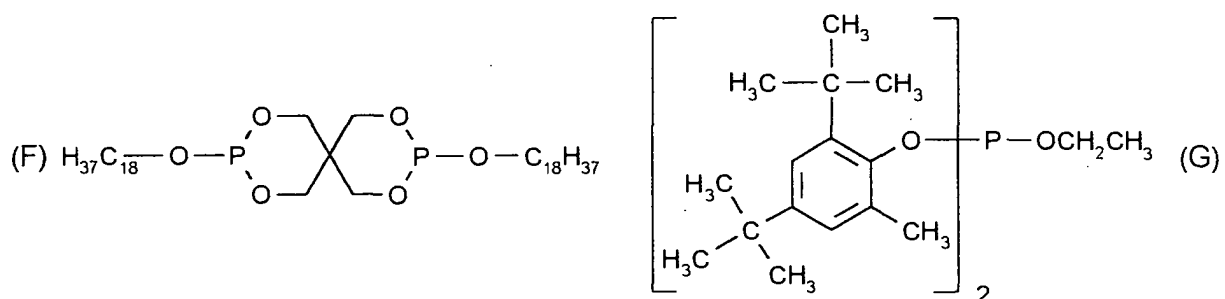
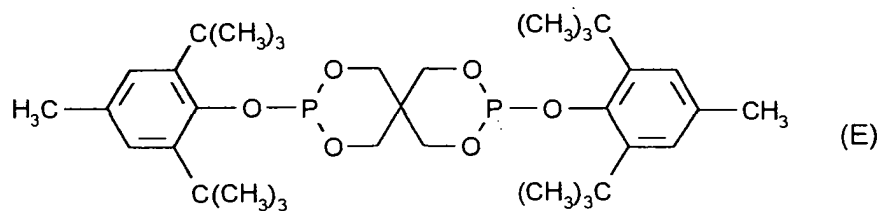
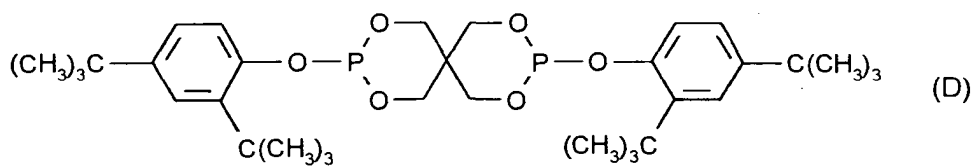
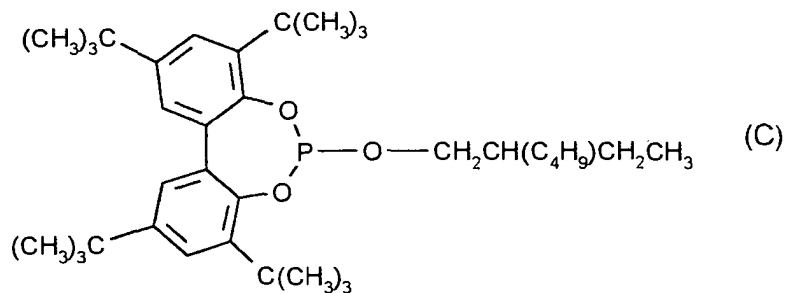
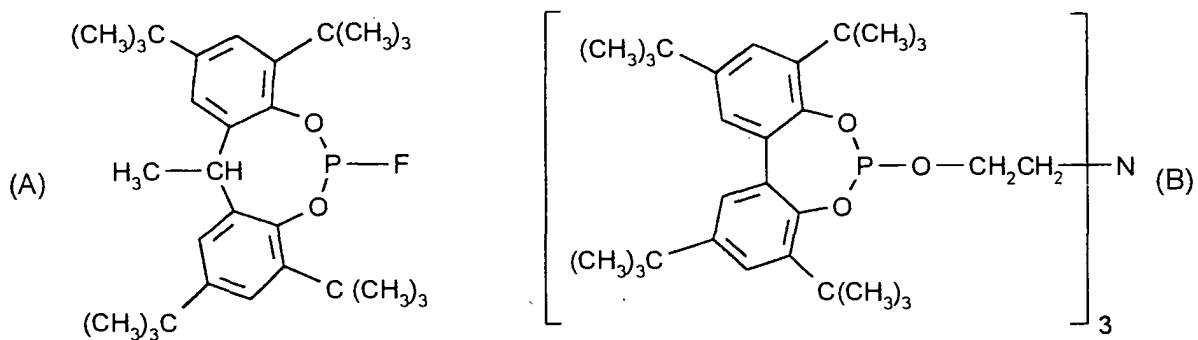
R₁₅ für Wasserstoff oder Methyl steht, falls zwei oder mehr Reste von R₁₄ und R₁₅ vorkommen, diese Reste identisch oder verschieden sind,

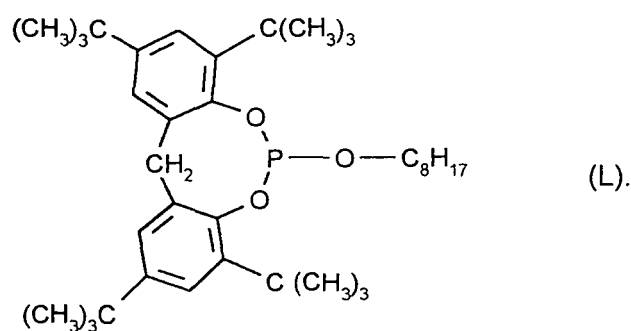
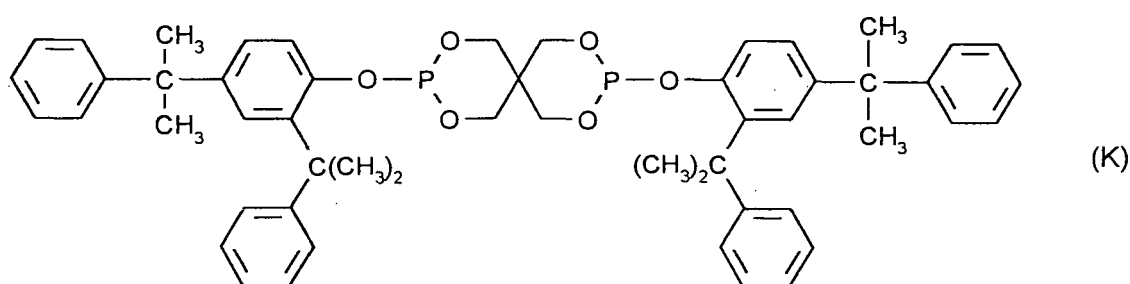
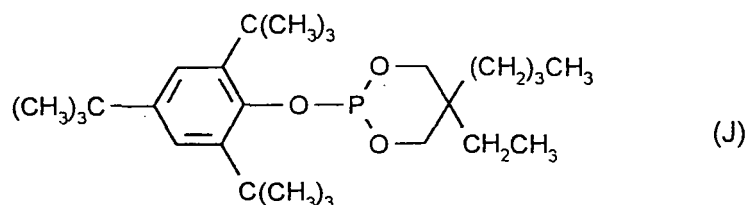
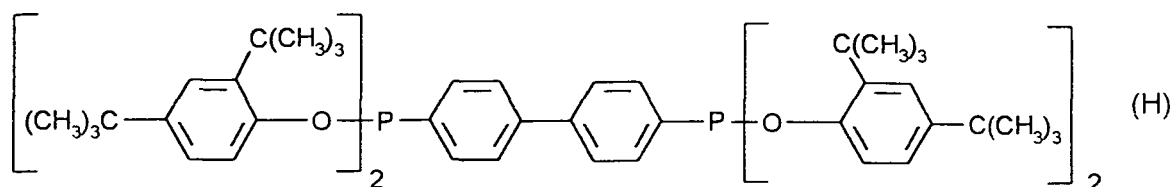
X und Y jeweils für eine direkte Bindung oder Sauerstoff stehen,

Z für eine direkte Bindung, Methylen, -C(R₁₆)₂- oder Schwefel steht, und

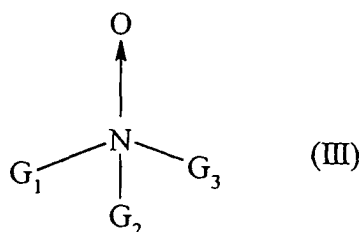
R₁₆ für C₁-C₈ Alkyl steht.

3. Verfahren nach Anspruch 1, worin die organischen Phosphite und Phosphonite der Komponente (a) aus der Gruppe ausgewählt werden, die besteht aus Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, Tris(nonylphenyl)phosphit und den Formeln (A), (B), (C), (D), (E), (F), (G), (H), (J), (K) und (L)





4. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Aminoxiderivate der Komponente (ii) die Formel (III) aufweisen



worin

G_1 und G_2 unabhängig für gerad- oder verzweigt-kettiges Alkyl mit 6 bis 36 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, Aralkyl mit 7 bis 36 Kohlenstoffatomen, Alkylaryl mit 7 bis 36 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 36 Kohlenstoffatomen, Alkylcycloalkyl mit 6 bis 36 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkylalkyl mit 6 bis 36 Kohlenstoffatomen stehen,

G_3 für ein gerad- oder verzweigt-kettiges Alkyl mit 1 bis 36 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, Aralkyl mit 7 bis 36 Kohlenstoffatomen, Alkylaryl mit 7 bis 36 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 5 bis 36 Kohlenstoffatomen, Alkylcycloalkyl mit 6 bis 36 Kohlenstoffatomen oder Cycloalkylalkyl mit 6 bis 36 Koh-

lenstoffatomen steht, mit der Maßgabe, daß zumindest eines von G_1 , G_2 und G_3 eine β -Kohlenstoff-Wasserstoffbindung enthält, und

worin diese Alkyl-, Aralkyl-, Alkylaryl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl- und Cycloalkylalkylgruppen durch ein bis sechzehn -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -COO-, -OCO-, -CO-, -NG₄-, -CONG₄- und -NG₄CO-Gruppen unterbrochen sein können, oder worin diese Alkyl-, Aralkyl-, Alkylaryl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl- und Cycloalkylalkylgruppen durch ein bis sechzehn Gruppen substituiert sein können, ausgewählt aus -OG₄-, -SG₄-, -COOG₄-, -OCOG₄-, -COG₄-, -N(G₄)₂-, -CON(G₄)₂-, -NG₄COG₄ und fünf- und sechsgliedrigen Ringen, die die -C(CH₃)(CH₂R_x)NL (CH₂R_x)(CH₃)C-Gruppe enthalten oder worin diese Alkyl-, Aralkyl-, Alkylaryl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl- und Cycloalkylalkylgruppen durch die oben erwähnten Gruppen sowohl unterbrochen als auch substituiert sind, und

worin G_4 unabhängig für Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht,

R_x für Wasserstoff oder Methyl steht,

L für einen gerad- oder verzweigt-kettigen C₁-C₃₀ Alkylrest, einen -C(O)R Rest, worin R für eine gerad- oder verzweigt-kettige C₁-C₃₀ Alkylgruppe steht, oder einen -OR Rest steht, worin R für eine gerad- oder verzweigt-kettige C₁-C₃₀ Alkylgruppe steht, und

worin diese Arylgruppen mit ein bis drei Halogenen, Alkylen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkoxy mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Kombinationen hiervon substituiert sein können.

5. Verfahren nach Anspruch 4, worin G_1 und G_2 unabhängig für gerad- oder verzweigt-kettige Alkylgruppen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen und G_3 für ein gerad- oder verzweigt-kettiges Alkyl mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

6. Verfahren nach Anspruch 4, worin G_3 für Methyl steht.

7. Verfahren nach Anspruch 4, worin G_1 und G_2 jeweils unabhängig für ein gerad- oder verzweigt-kettiges Alkyl mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen und worin G_3 für Methyl steht.

8. Verfahren nach Anspruch 4, worin G_1 , G_2 und G_3 jeweils unabhängig für ein gerad- oder verzweigt-kettiges Alkyl mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen stehen.

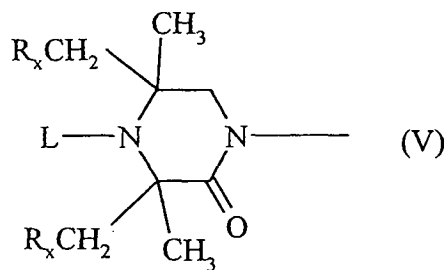
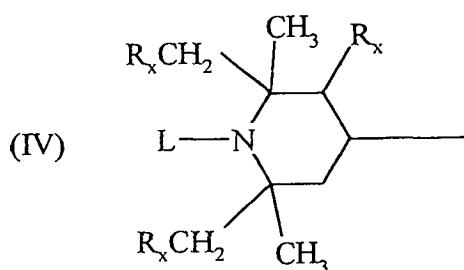
9. Verfahren nach Anspruch 4, worin die Aminoxidderivate der Komponente (ii) aus der Gruppe ausgewählt werden, die besteht aus Didecylmethyaminoxid, Tridecylaminoxid, Tridodecylaminoxid und Trihexadecylaminoxid.

10. Verfahren nach Anspruch 4, worin zumindest eines von G_1 , G_2 und G_3 zumindest einen Rest der Gruppe umfaßt, die besteht aus -O-, -S-, -SO-, -COO-, -CO- und -CONG₄-.

11. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Aminoxidderivate Poly(aminoxide) sind.

12. Verfahren nach Anspruch 11, worin die Poly(aminoxide) zumindest einen Rest der Gruppe umfassen, die besteht aus -O-, -S-, -SO-, -COO-, -CO- und -CONG₄-.

13. Verfahren nach Anspruch 4, worin eines oder mehrere von G_1 , G_2 und G_3 mit einer bis sechzehn Gruppen der Formeln (IV) und (V) substituiert sind,

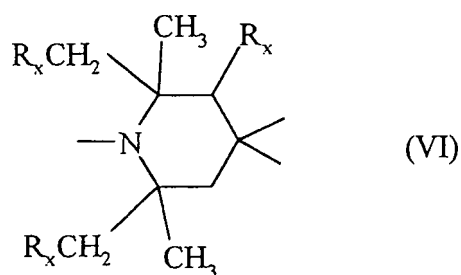


worin

R_x für Wasserstoff oder Methyl steht,

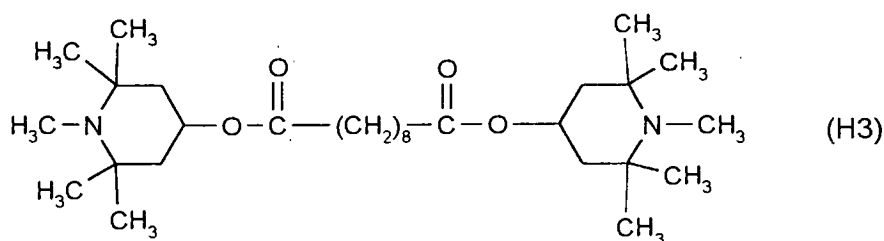
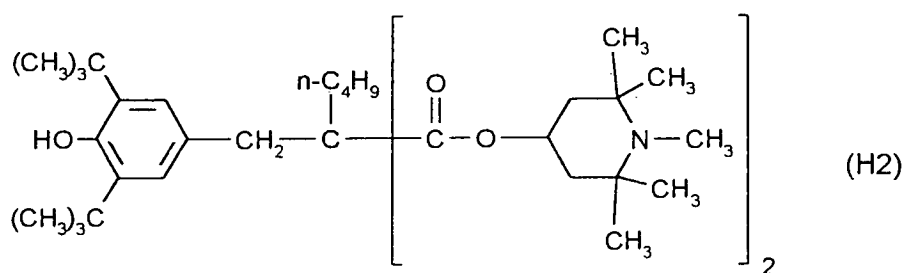
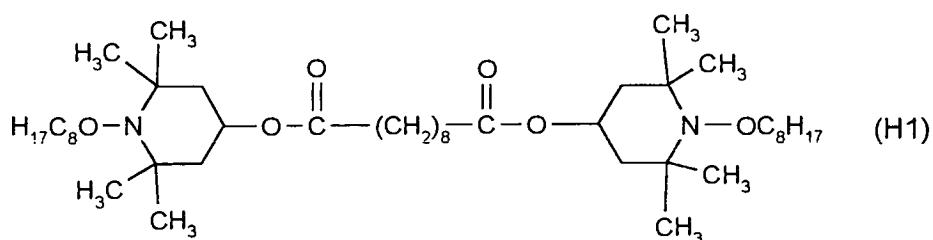
L für einen gerad- oder verzweigt-kettigen C₁-C₃₀ Alkylrest, einen -C(O)R Rest, worin R für eine gerad- oder verzweigt-kettige C₁-C₃₀ Alkylgruppe steht, oder einen -OR Rest steht, worin R für eine gerad- oder verzweigt-kettige C₁-C₃₀ Alkylgruppe steht.

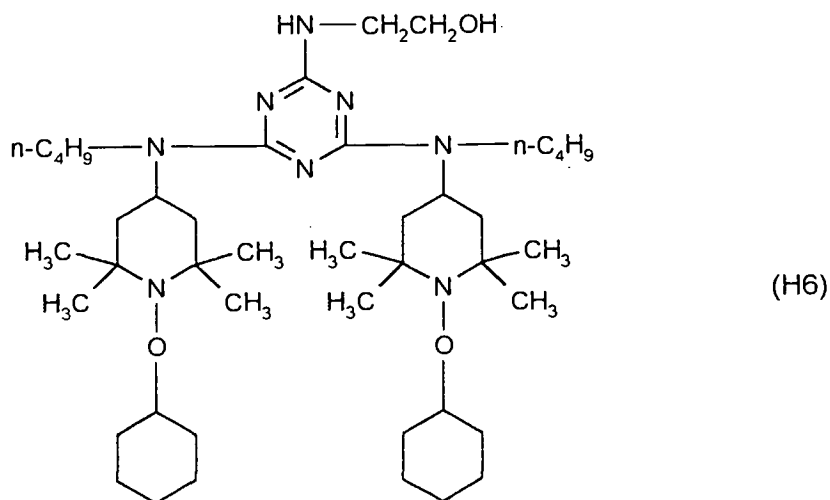
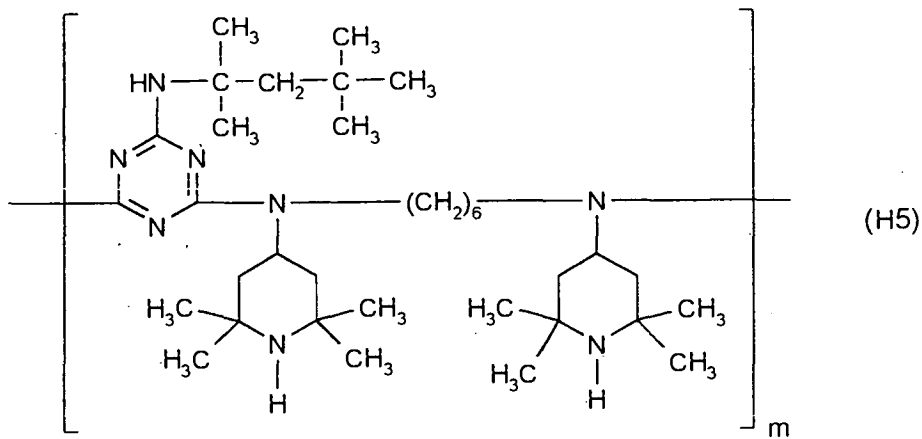
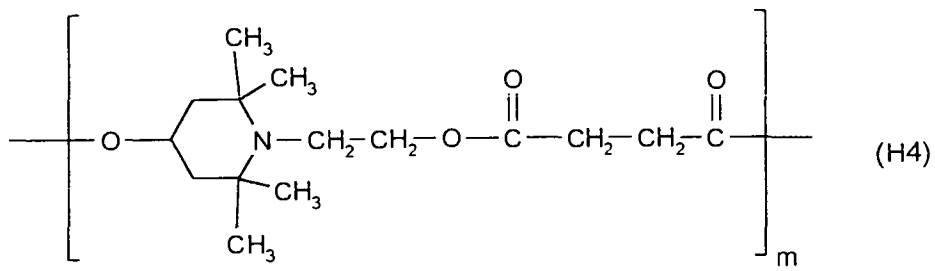
14. Verfahren nach Anspruch 1, worin die gehinderten Aminstabilisatoren der Komponente (c) zumindest eine Gruppe der Formel (VI) enthalten

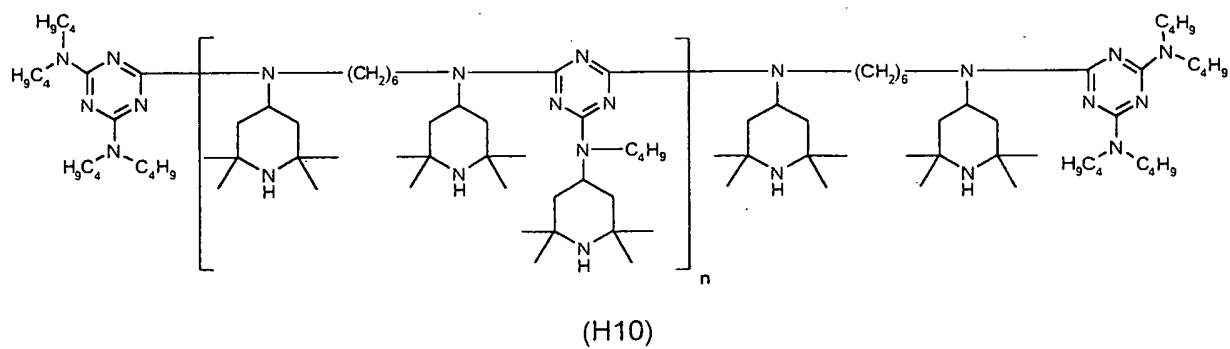
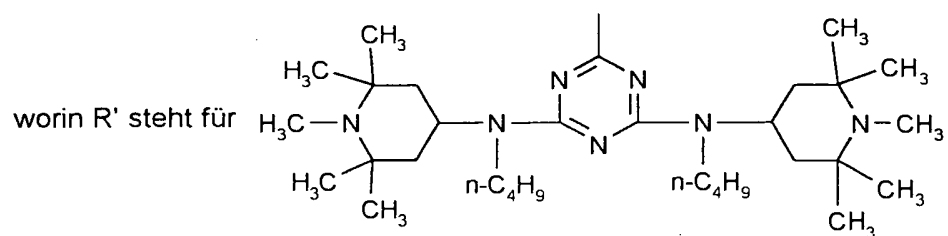
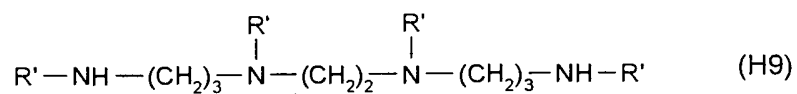
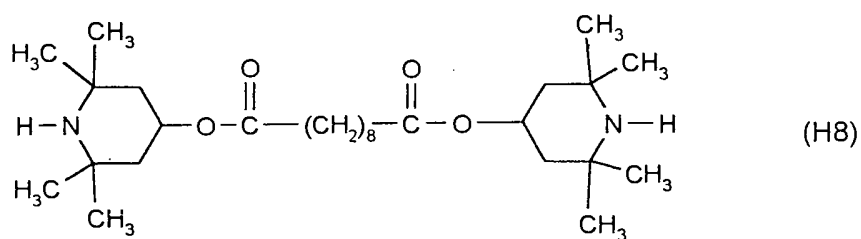
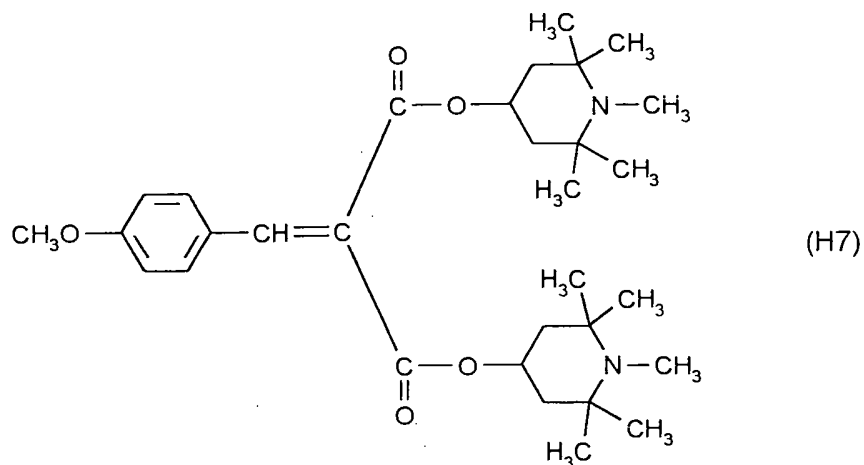


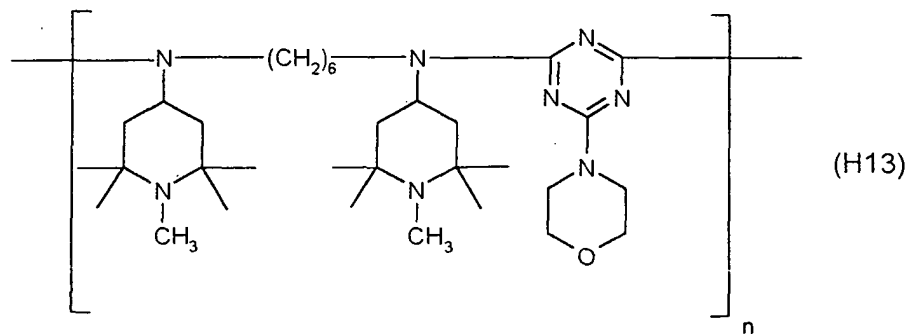
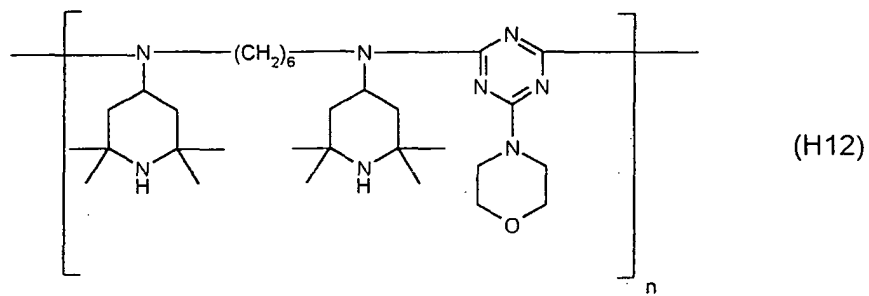
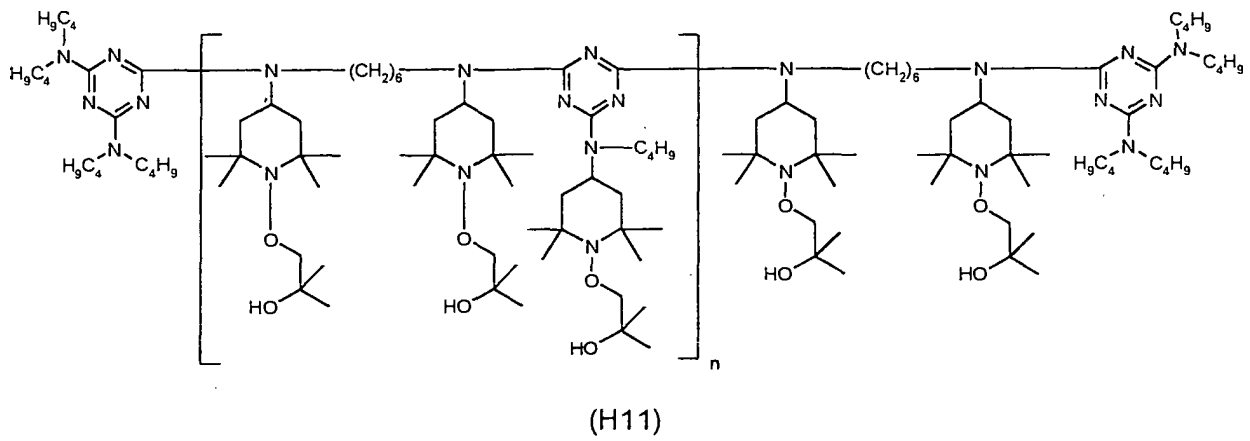
worin R_x für Wasserstoff oder Methyl steht.

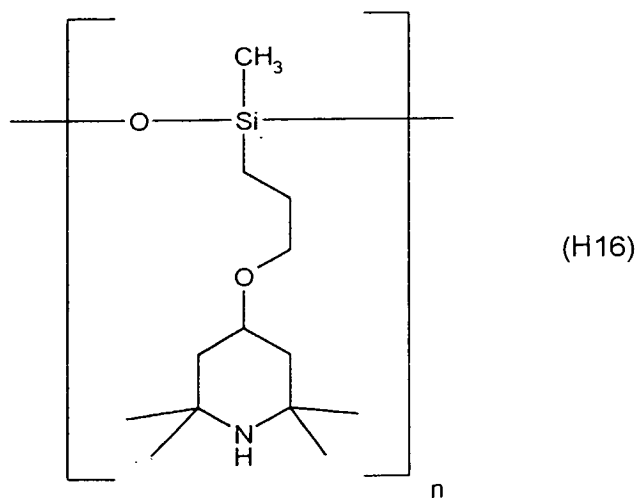
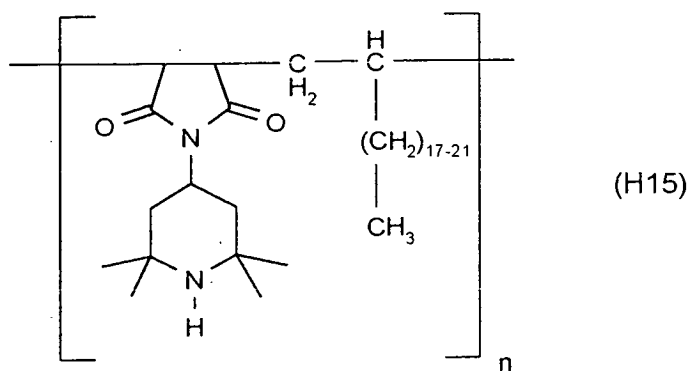
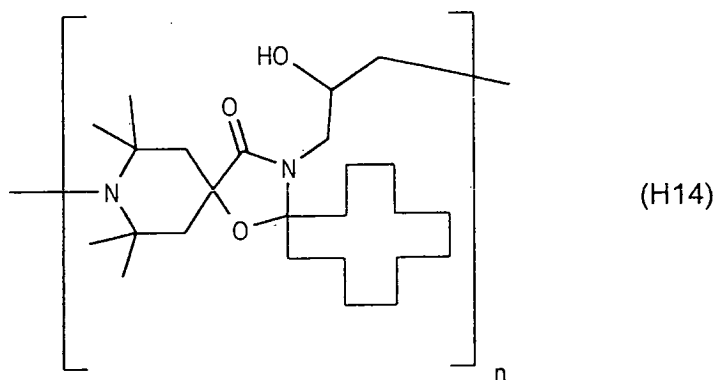
15. Verfahren nach Anspruch 14, worin die gehinderten Aminstabilisatoren aus der Gruppe ausgewählt werden, die besteht aus den Formeln (H1), (H2), (H3), (H4), (H5), (H6), (H7), (H8), (H9), (H10), (H11), (H12), (H13), (H14), (H15), (H16) und (H17).

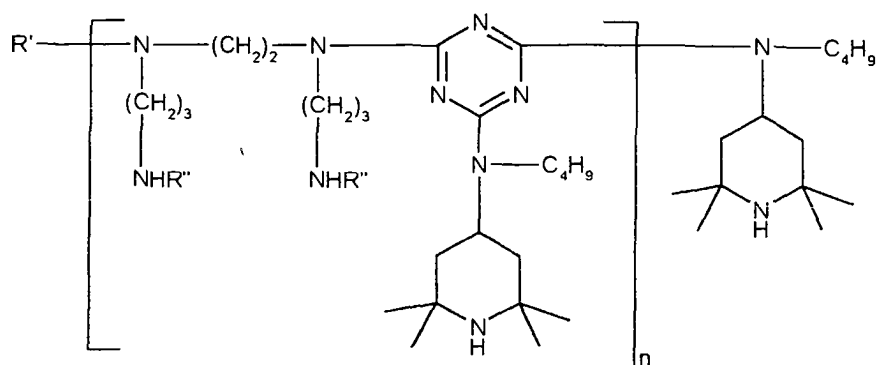






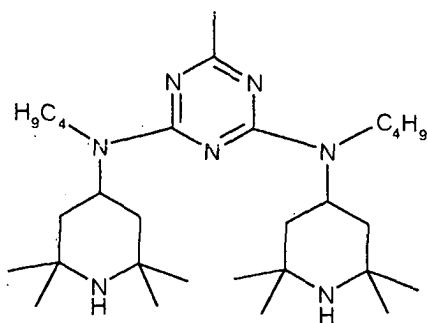






worin $R' = R''$ oder H

und worin $R'' =$



(H17)

worin

m und n für eine Zahl im Bereich von 2 bis 200 stehen.

16. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Temperatur den Bereich von etwa 200°C bis 400°C erreicht.

17. Verwendung eines Gemisches der Komponenten (a), (b) und (c) nach Anspruch 1 als Stabilisatoren für Polyolefine, die durch das Rotationsformverfahren verarbeitet werden.

Es folgen keine Zeichnungen