



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 27 839 T2** 2006.05.11

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 115 766 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 27 839.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP99/06172**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 944 479.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/14135**

(86) PCT-Anmeldetag: **23.08.1999**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **16.03.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **18.07.2001**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **19.10.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **11.05.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08F 291/00** (2006.01)

**C08F 293/00** (2006.01)

**C08F 4/00** (2006.01)

**C08F 2/38** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**98810877**      **03.09.1998**      **EP**

(73) Patentinhaber:

**Ciba Speciality Chemicals Holding Inc., Basel, CH**

(74) Vertreter:

**Zumstein & Klingseisen, 80331 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**ROTH, Michael, D-64686 Lautertal, DE;  
PFAENDNER, Rudolf, D-64668 Rimbach, DE;  
NESVADBA, Peter, CH-1723 Marly, CH**

(54) Bezeichnung: **PROPFUNG VON ÄTHYLENISCH UNGESÄTTIGTEN MONOMEREN AUF POLYMEREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Pffropfpolymeren, wobei in einem ersten Schritt A) ein stabiles Nitroxylradikal auf ein Polymer gepfropft wird, wobei der Schritt das Erhitzen eines Polymers und einer Verbindung, enthaltend einen NO-Ether, über den obigen Schmelzpunkt des Polymers, das Mischen und Umsetzen der Komponenten bei dieser Temperatur umfaßt, und in einem zweiten Schritt B) das Pffropfpolymer von Schritt A) in Gegenwart eines ethylenisch ungesättigten Monomers oder Oligomers auf eine Temperatur erhitzt wird, bei der die Spaltung der Nitroxyl-Polymer-Bindung stattfindet. Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind Pffropfpolymer, die durch das Verfahren hergestellt werden, der intermediäre polymere Radikalinitiator, die Verwendung des polymeren Radikalinitiators und die Verwendung von NO-Ethern für Pffropfpolymer.

**[0002]** Zunehmende Aktivitäten richteten sich auf die chemischen Modifikationen von existierenden Polymeren, um funktionelle und/oder technisch neue Materialien zu erhalten. Chemische Modifikationen von existierenden Polymeren sind aus mindestens zwei Gründen wichtig: 1. Sie können ein preisgünstiger und schneller Weg sein, neue Polymere zu erhalten, ohne nach neuen Monomeren zu suchen; 2. Sie können der einzige Weg sein, Polymere mit den beabsichtigten neuen Eigenschaften zu synthetisieren.

**[0003]** Eine wichtige chemische Modifikation ist das Radikalpfropfen von reaktiven Monomeren, das die Reaktion eines Polymers mit einem Vinylgruppen-enthaltenden Monomer oder Gemischen aus Monomeren, die zur Bildung von Pffropfpolymeren auf die Polymerhauptkette fähig sind, umfaßt. Wenn die Pffropfpolymer lang sind, wird das modifizierte Polymer ein echtes Pffropfcopolymer, von dem die Eigenschaften sehr unterschiedlich von denen des originalen Polymersubstrats sein werden. Wenn die Pffropfpolymer kurz sind mit weniger als beispielsweise fünf Einheiten, werden die meisten der physikalischen und/oder mechanischen Eigenschaften des modifizierten Polymersubstrats erhalten bleiben.

**[0004]** Die Vorteile des Radikalpfropfens werden außerdem mit der Verwendung von Chargenmischern oder Schneckenpressen als chemische Reaktoren erreicht, was ermöglicht, das die Radikalpfropfreaktion ohne Lösungsmittel stattfindet. Dies wird beispielsweise von G. H. Hu et al., in „Reactive Modifiers for Polymers“, erste Auflage, Blackie Academic & Professional an Imprint of Chapman & Hall, London 1997, Kapitel 1, Seiten 1–97 beschrieben.

**[0005]** Diese Radikalpfropfreaktionen werden normalerweise in Gegenwart einer Radikalquelle, wie ein Peroxid, und einem reaktiven Monomer, wie beispielsweise Acrylsäure, durchgeführt. Jedoch kann die Verwendung von Radikalquellen, wie Peroxiden, unerwünschte Eigenschaften verursachen und zu Problemen während des Verarbeitens (Gelbildung, Vernetzung, Molekulargewichtsverringering) oder während der Verwendung führen. Typischerweise wird die Langzeitstabilität verringert und/oder das Polymer kann nicht mehr in Außenanwendungen oder Anwendungen bei erhöhten Temperaturen verwendet werden.

**[0006]** US-A-4 581 429 von Solomon et al., erteilt am 8. Apr. 1986, offenbart ein Radikalkettenpolymerisationsverfahren, welches das Wachstum von Polymerketten kontrolliert, um kurzkettige oder oligomere Homopolymere und -copolymere, einschließlich Block- und Pffropfcopolymere, herzustellen. Das Verfahren setzt einen Initiator mit der Formel (teilweise) R'R"N-O-X ein, wo X eine Radikalspezies ist, die zum Polymerisieren von ungesättigten Monomeren fähig ist.

**[0007]** WO 99/25749 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Pffropfcopolymeren von Styrol und Acrylaten auf einem Dienkautschuk in einer wässrigen Phase, wobei Nitroxylverbindungen verwendet werden, um Ablagerungen auf den Reaktorwänden zu verhindern.

**[0008]** WO 97/36944 beschreibt die Termination von anionisch polymerisiertem Butadien mit einem Glycidyl-funktionellen Alkoxyamin. Der resultierende Nitroxyl-funktionelle Makroinitiator kann für weitere Radikalkettenpolymerisationen verwendet werden.

**[0009]** US 5 723 511 offenbart die Herstellung von verzweigten thermoplastischen Polymeren in Gegenwart von beispielsweise einem Alkoxyamin, wobei das Verzweigungsmittel eine Radikal-reaktive Bindung und ein photochemisch aktives Chromophor enthält. Das verzweigte Polymer wird nach Bestrahlung des unverzweigten Polymers erhalten.

**[0010]** Überraschenderweise ist nun herausgefunden worden, daß es mit speziellen R'R"N-O-X-Verbindungen möglich ist, einen polymeren Radikalinitiator durch Pfropfen der Gruppe R'R"N-O an das Polymer herzu-

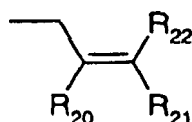
stellen, und diesen Makroinitiator für weitere Pfpoffreaktionen von olefinisch ungesättigten Monomeren zu verwenden.

**[0011]** Die Polymerisationsverfahren und Harzprodukte der vorliegenden Erfindung sind in vielen Anwendungen nützlich, einschließlich einer Vielzahl von Spezialanwendungen, wie zur Herstellung von Pfpoffblockcopolymeren, die als Verträglichkeitsmittel für Polymermischungen oder Dispersionsmittel für Beschichtungssysteme nützlich sind.

**[0012]** Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Pfpoffpolymers, worin in einem ersten Schritt

A) ein stabiles Nitroxylradikal auf ein Polymer gepfpofft wird, wobei der Schritt das Erhitzen eines Polymers und eines Nitroxylethers, der eine Gruppe ( $>\text{NO-X}$ ) enthält, auf eine Temperatur zwischen  $150^{\circ}\text{C}$  und  $300^{\circ}\text{C}$  und dessen Mischen in der Schmelze umfaßt; wobei

X aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus  $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl,  $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ -Alkenyl,  $\text{C}_3\text{-C}_{18}$ -Alkinyll, Phenyl, Phenyl- $(\text{C}_7\text{-C}_{11})$ -alkyl, Phenyl oder Phenyl- $(\text{C}_7\text{-C}_{11})$ -alkyl, substituiert durch  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl,  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkoxy, OH, Amino,  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylamino,  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Dialkylamino,  $\text{NO}_2$  oder Halogen,  $\text{C}_2\text{-C}_7$ -Cycloalkyl, oder einer Gruppe



worin

$\text{R}_{20}$ ,  $\text{R}_{21}$  und  $\text{R}_{22}$  Wasserstoff oder  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl,  $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkenyl, Phenyl oder  $\text{C}_3\text{-C}_7$ -Cycloalkyl sind; so daß die Spaltung der O-X-Bindung stattfindet und ein Rest X bei etwa der Schmelztemperatur des Polymers gebildet wird; und

in einem zweiten Schritt

B) das Pfpoffpolymer von Schritt A) in Gegenwart eines ethylenisch ungesättigten Monomers oder Oligomers auf eine Temperatur erhitzt wird, bei der die Spaltung der Nitroxyl-Polymer-Bindung stattfindet und die Polymerisation des ethylenisch ungesättigten Monomers oder Oligomers an dem Polymerradikal initiiert wird; wobei die Temperatur für die weitere Polymerisation aufrechterhalten wird und anschließend das Gemisch auf eine Temperatur unter  $60^{\circ}\text{C}$  abgekühlt wird.

**[0013]** Das Reaktionsgemisch nach Schritt A) kann ebenso auf eine Temperatur unter  $60^{\circ}\text{C}$  abgekühlt werden, bevor die weitere Reaktion von Schritt B) durchgeführt wird.

**[0014]** Gegebenenfalls wird außerdem eine Radikalquelle vorliegen.

**[0015]** Vorzugsweise ist die Radikalquelle eine Bis-azo-Verbindung, ein Peroxid oder ein Hydroperoxid.

**[0016]** Spezielle bevorzugte Radikalquellen sind 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 1,1'-Azobis(1-cyclohexanecarbonitril), 2,2'-Azobis(isobutyramid)dihydrat, 2-Phenylazo-2,4-dimethyl-4-methoxyvaleronitril, Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrat, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 2,2'-Azobis(2,4,4-trimethylpentan), 2,2'-Azobis(2-methylpropan), 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidin), freie Base oder Hydrochlorid, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan), freie Base oder Hydrochlorid, 2,2'-Azobis{2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)ethyl]propionamid} oder 2,2'-Azobis{2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl]propionamid};

Acetylcyclohexansulfonylperoxid, Diisopropylperoxydicarbonat, t-Amylperneodecanoat, t-Butylperneodecanoat, t-Butylperpivalat, t-Amylperpivalat, Bis(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid, Diisononanoylperoxid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Bis(2-methylbenzoyl)peroxid, Dibernsteinsäureperoxid, Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, t-Butylper-2-ethylhexanoat, Bis-(4-chlorbenzoyl)-peroxid, t-Butylperisobutyrat, t-Butylpermaleinat, 1,1-Bis(t-butylperoxy)-3,5,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(t-butylperoxy)cyclohexan, t-Butylperoxyisopropylcarbonat, t-Butylperisononoat, 2,5-Dimethylhexan 2,5-Dibenzoat, t-Butylperacetat, t-Amylperbenzoat, t-Butylperbenzoat, 2,2-Bis(t-butylperoxy)butan, 2,2-Bis(t-butylperoxy)propan, Dicumylperoxid, 2,5-Dimethylhexan-2,5-di-t-butylperoxid, 3-t-Butylperoxy-3-phenylphthalid, Di-t-amylperoxid,  $\alpha,\alpha'$ -Bis(t-butylperoxyisopropyl)benzol, 3,5-Bis(t-butylperoxy)-3,5-dimethyl-1,2-dioxolan, Di-t-butylperoxid, 2,5-Dimethylhexin-2,5-di-t-butylperoxid, 3,3,6,6,9,9-Hexamethyl-1,2,4,5-tetraoxacyclononan, p-Menthanhydroperoxid, Pinanhydroperoxid, Diisopropylbenzolmono- $\alpha$ -hydroperoxid, Cumenhydroperoxid oder t-Butylhydroperoxid.

**[0017]** Peroxide sind am stärksten bevorzugt.

**[0018]** Beispiele von geeigneten Polymeren werden nachstehend genannt.

1. Polymere von Monoolefinen und Diolefinen, beispielsweise Polypropylen, Polyisobutylene, Polybut-1-en, Poly-4-methylpent-1-en, Polyisopren oder Polybutadien, sowie Polymere von Cycloolefinen, beispielsweise Cyclopenten oder Norbornen, Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), beispielsweise Polyethylen mit hoher Dichte (HDPE), Polyethylen mit hoher Dichte und hohem Molekulargewicht (HDPE-HMW), Polyethylen mit hoher Dichte und ultrahohem Molekulargewicht (HDPE-UHMW), Polyethylen mit mittlerer Dichte (MDPE), Polyethylen mit niedriger Dichte (LDPE), lineares Polyethylen mit niedriger Dichte (LLDPE), (VLDPE) und (ULDPE).

Polyolefine, d. h. die Polymere von Monoolefinen, die in dem vorhergehenden Abschnitt veranschaulicht werden, vorzugsweise Polyethylen und Polypropylen, können durch unterschiedliche und insbesondere durch die folgenden Verfahren hergestellt werden:

a) Radikalkettenpolymerisation (normalerweise unter hohem Druck und bei erhöhten Temperaturen).

b) katalytische Polymerisation unter Verwendung eines Katalysators, der normalerweise ein oder mehr als ein Metall der Gruppen IVb, Vb, VIb oder VIII des Periodensystems enthält. Diese Metalle weisen normalerweise einen oder mehr als einen Liganden, typischerweise Oxide, Halogenide, Alkoholate, Ester, Ether, Amine, Alkyle, Alkenyle und/oder Aryle auf, die entweder p- oder s-koordiniert sein können. Diese Metallkomplexe können in freier Form oder fixiert auf Substraten, typischerweise auf aktiviertem Magnesiumchlorid, Titan(III)-chlorid, Aluminiumoxid oder Siliciumoxid, vorliegen. Diese Katalysatoren können in dem Polymerisationsmedium löslich oder unlöslich sein. Die Katalysatoren können selbst bei der Polymerisation verwendet werden oder weitere Aktivatoren können verwendet werden, typischerweise Metallalkyle, Metallhydride, Metallalkylhalogenide, Metallalkyloxide oder Metallalkyloxane, wobei diese Metalle Elemente der Gruppen Ia, IIa und/oder IIIa des Periodensystems sind. Die Aktivatoren können modifiziert werden, günstigerweise mit weiteren Ester, Ether-, Amin- oder Silylethergruppen. Diese Katalysatorsysteme werden normalerweise Phillips-, Standard Oil Indiana-, Ziegler (-Natta)-, TNZ- (DuPont), Metallocen- oder Single-Site-Katalysatoren (SSC) genannt.

2. Gemische der unter 1) genannten Polymere, beispielsweise Gemische aus Polypropylen mit Polyisobutylene, Polypropylen mit Polyethylen (beispielsweise PP/HDPE, PP/LDPE) und Gemische aus unterschiedlichen Typen von Polyethylen (beispielsweise LDPE/HDPE).

3. Copolymere von Monoolefinen und Diolefinen miteinander oder mit anderen Vinylmonomeren, beispielsweise Ethylen/Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen mit niedriger Dichte (LLDPE) und Gemische davon mit Polyethylen mit niedriger Dichte (LDPE), Propylen/But-1-en-Copolymere, Propylen/Isobutylene-Copolymere, Ethylen/But-1-en-Copolymere, Ethylen/Hexen-Copolymere, Ethylen/Methylpenten-Copolymere, Ethylen/Hepten-Copolymere, Ethylen/Octen-Copolymere, Propylen/Butadien-Copolymere, Isobutylene/Isopren-Copolymere, Ethylen/Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen/Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen/Vinylacetat-Copolymere und ihre Copolymere mit Kohlenmonoxid oder Ethylen/Acrylsäure-Copolymere und ihre Salze (Ionomere) sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und ein Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethylidennorbornen; und Gemische von solchen Copolymeren mit einander und mit den in 1) obengenannten Polymeren, beispielsweise Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA), LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymer (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA und alternierende oder statistische Polyalkylen/Kohlenmonoxid-Copolymere und Gemische davon mit anderen Polymeren, beispielsweise Polyamide.

4. Kohlenwasserstoffharze (beispielsweise C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>), einschließlich hydrierten Modifikationen davon (beispielsweise Klebrigmacher) und Gemische von Polyalkylenen und Stärke.

5. Polystyrol, Poly(p-methylstyrol), Poly(a-methylstyrol).

6. Copolymere von Styrol oder a-Methylstyrol mit Dienen oder Acrylderivaten, beispielsweise Styrol/Butadien, Styrol/Acrylnitril, Styrol/Alkylmethacrylat, Styrol/Butadien/Alkylacrylat, Styrol/Butadien/Alkylmethacrylat, Styrol/Maleinsäureanhydrid, Styrol/Acrylnitril/Methylacrylat; Gemische mit hoher Stoßfestigkeit von Styrolcopolymeren und einem anderen Polymer, beispielsweise ein Polyacrylat, ein Dienpolymer oder ein Ethylen/Propylen/Dien-Terpolymer; und Blockcopolymere von Styrol, wie Styrol/Butadien/Styrol, Styrol/Isopren/Styrol, Styrol/Ethylen/Butylen/Styrol oder Styrol/Ethylen/Propylen/Styrol.

7. Pfropfcopolymere von Styrol oder a-Methylstyrol, beispielsweise Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymeren; Styrol und Acrylnitril (oder Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybutadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleimid auf Polybutadien; Styrol und Maleimid auf Polybutadien; Styrol und Alkylacrylate oder -methacrylate auf Polybutadien; Styrol und Acrylnitril auf Ethylen/Propylen/Dien-Terpolymeren; Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat/Butadien-Copolymeren sowie Gemische davon mit den Copolymeren, die unter 6) aufgelistet sind, beispielsweise die Copolymergemische, bekannt als ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere.

8. Halogen-enthaltende Polymere, wie Polychloropren, chlorierte Kautschuke, chloriertes und bromiertes

Copolymer von Isobutylen-isopren (Halogenbutylkautschuk), chloriertes oder sulfo-chloriertes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und chloriertes Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, speziell Polymere von Halogen-enthaltenden Vinylverbindungen, beispielsweise Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid, sowie Copolymeren davon, wie Vinylchlorid/Vinylidenchlorid-, Vinylchlorid/Vinylacetat- oder Vinylidenchlorid/Vinylacetat-Copolymere.

9. Polymere, abgeleitet von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Säuren und Derivaten davon, wie Polyacrylate und Polymethacrylate; Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile, schlagzäh modifiziert mit Butylacrylat.

10. Copolymere der unter 9) genannten Monomere miteinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, beispielsweise Acrylnitril/Butadien-Copolymere, Acrylnitril/Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril/Alkoxyalkylacrylat- oder Acrylnitril/Vinylhalogenid-Copolymere oder Acrylnitril/Alkylmethacrylat/Butadien-Terpolymere.

11. Polymere, abgeleitet von ungesättigten Alkoholen und Aminen oder den Acylderivaten oder Acetalen davon, beispielsweise Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyvinylstearat, Polyvinylbenzoat, Polyvinylmaleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat oder Polyallylmelamin; sowie ihre Copolymere mit Olefinen, die oben unter 1) genannt werden.

12. Homopolymere und Copolymere von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglykole, Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder Copolymere davon mit Bisglycidylethern.

13. Polyacetale, wie Polyoxymethylen und die Polyoxymethylene, die Ethylenoxid als Comonomer enthalten; Polyacetale, modifiziert mit thermoplastischen Polyurethanen, Acrylaten oder MBS.

14. Polyphenylenoxide und -sulfide und Gemische von Polyphenylenoxiden mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.

15. Polyurethane, abgeleitet von Hydroxyl-terminierten Polyethern, Polyestern oder Polybutadienen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits, sowie Präkursor davon.

16. Polyamide und Copolyamide, abgeleitet von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Laktamen, beispielsweise Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamide 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide, ausgehend von m-Xyldiamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethyldiamin und Isophthal- und/oder Terephthalsäure und mit oder ohne ein Elastomer als Modifikator, beispielsweise Poly-2,4,4-trimethylhexamethylen-terephthalamid oder Poly-m-phenylenisophthalamid; und ebenso Blockcopolymere der zuvor genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefincopolymere, Ionomere oder chemisch gebunden oder gepfropfte Elastomere; oder mit Polyethern, beispielsweise mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol; sowie Polyamiden oder Copolyamiden, modifiziert mit EPDM oder ABS; und Polyamiden, kondensiert während des Verarbeitens (RIM-Polyamidsysteme).

17. Polyharnstoffe, Polyimide, Polyamid-imide, Polyetherimide, Polyesterimide, Polyhydantoine und Polybenzimidazole.

18. Polyester, abgeleitet von Dicarbonsäuren und Diolen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Laktonen, beispielsweise Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat und Polyhydroxybenzoate, sowie Blockcopolyletherester, abgeleitet von Hydroxyl-terminierten Polyethern; und ebenso Polyester, modifiziert mit Polycarbonaten oder MBS.

19. Polycarbonate und Polyestercarbonate.

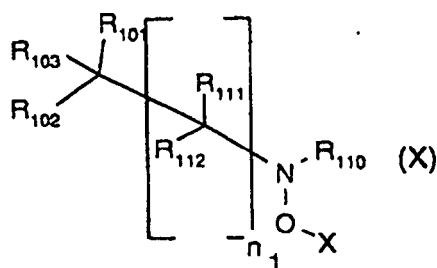
20. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

21. Mischungen der zuvor genannten Polymere (Polyblends), beispielsweise PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/Acrylate, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 und Copolymere, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS oder PBT/PET/PC.

**[0019]** Bevorzugte Polymere sind Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Styrolblock-copolymere, Polybutadien oder Polyisopren, EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Monomer) oder EPR (Ethylen-Propylen-Kautschuk).

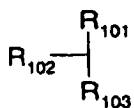
**[0020]** Stärker bevorzugt sind Polyethylen, Polypropylen, Polybutadien, SBS und EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Monomer).

**[0021]** Ein bevorzugter Nitroxylether weist die Formel (X):

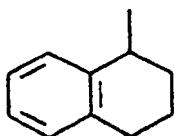


auf, worin  $n_1$  0 oder 1 ist,

$R_{101}$ ,  $R_{102}$ ,  $R_{103}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,  $\text{NO}_2$ , Cyano,  $-\text{CONR}_{105}\text{R}_{106}$ ,  $-(\text{R}_{109})\text{COOR}_{104}$ ,  $-\text{C}(\text{O})-\text{R}_{107}$ ,  $-\text{OR}_{108}$ ,  $-\text{SR}_{108}$ ,  $-\text{NHR}_{108}$ ,  $-\text{N}(\text{R}_{108})_2$ , Carbamoyl, Di( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -alkyl)carbamoyl,  $-\text{C}(=\text{NR}_{105})(\text{NHR}_{106})$ ; unsubstituiertes  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{18}$ -Alkenyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{18}$ -Alkinyl,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_9$ -Phenylalkyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl oder  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl, enthaltend mindestens ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom; oder  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{18}$ -Alkenyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{18}$ -Alkinyl,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_9$ -Phenylalkyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl oder  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl, enthaltend mindestens ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom, die durch  $\text{NO}_2$ , Halogen, Amino, Hydroxy, Cyano, Carboxy,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylthio,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylamino oder Di( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alkyl)amino substituiert sind; oder Phenyl, das unsubstituiert oder durch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylthio, Halogen, Cyano, Hydroxy, Carboxy,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylamino oder Di( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alkyl)amino substituiert ist, sind; oder  $R_{102}$  und  $R_{103}$  zusammen mit dem Bindungskohlenstoffatom einen  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkylrest, einen ( $\text{C}_4$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkanon)-yl-Rest oder einen  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkylrest bilden, enthaltend mindestens ein O-Atom und/oder eine  $\text{NR}_{108}$ -Gruppe; oder wenn  $n_1$  1 ist



eine Gruppe



sind;

$R_{104}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl, Phenyl, ein Alkalimetallkation oder ein Tetraalkylammoniumkation ist;  $R_{105}$  und  $R_{106}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl sind, das durch mindestens eine Hydroxygruppe substituiert ist, oder zusammen eine  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$ -Alkylenbrücke oder eine  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$ -Alkylenbrücke, die durch mindestens ein O- und/oder ein  $\text{NR}_{108}$ -Atom unterbrochen ist, bilden;

$R_{107}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl oder Phenyl ist;

$R_{108}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl oder  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl ist, das durch mindestens eine Hydroxygruppe substituiert ist;

$R_{109}$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkylen oder eine direkte Bindung ist;

$R_{110}$   $\text{C}_4$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl, das über ein tertiäres C-Atom an das Stickstoffatom gebunden ist,  $\text{C}_9$ - $\text{C}_{11}$ -Phenylalkyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl oder  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl, enthaltend mindestens ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom; oder  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl, das über ein tertiäres C-Atom an das Stickstoffatom gebunden ist,  $\text{C}_9$ - $\text{C}_{11}$ -Phenylalkyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl oder  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl, enthaltend mindestens ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom, die durch  $\text{NO}_2$ , Halogen, Amino, Hydroxy, Cyano, Carboxy,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylthio,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylamino oder Di( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alkyl)amino substituiert sind; oder

Phenyl, Naphthyl ist, die unsubstituiert oder durch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylthio, Halogen, Cyano, Hydroxy, Carboxy,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylamino oder Di( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alkyl)amino substituiert sind;

wenn  $n_1$  1 ist,

$R_{111}$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_9$ -Phenylalkyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl oder  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl, enthaltend mindestens ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom; oder

$\text{C}_1$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl,  $\text{C}_7$ - $\text{C}_9$ -Phenylalkyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl oder  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl, enthaltend mindestens ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom, die durch  $\text{NO}_2$ , Halogen, Amino, Hydroxy, Cyano, Carboxy,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylthio,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylamino oder Di( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alkyl)amino substituiert sind; oder

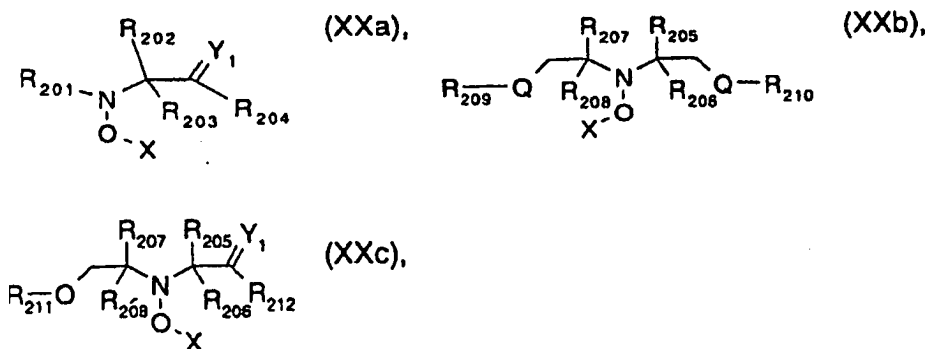
Phenyl, Naphthyl, die unsubstituiert oder durch  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkoxy,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylthio, Halogen, Cyano, Hydroxy, Carboxy,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkylamino oder Di( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alkyl)amino substituiert sind; oder

ein polycyclisches cycloaliphatisches Ringsystem oder ein polycyclisches cycloaliphatisches Ringsystem mit mindestens einem zwei- oder dreiwertigen Stickstoffatom ist; oder

$R_{110}$  und  $R_{111}$  zusammen eine  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$ -Alkylenbrücke, eine  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{12}$ -Alkylen-on-brücke oder eine  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$ -Alkylen-

brücke, die durch mindestens ein O- oder N-Atom unterbrochen ist, bilden, wobei die Brücken unsubstituiert oder mit C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, Hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-)alkyl, Phenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl, NO<sub>2</sub>, Halogen, Amino, Hydroxy, Cyano, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino oder Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino substituiert sind, R<sub>112</sub> Wasserstoff, -(R<sub>109</sub>)COOR<sub>104</sub>, Cyano, -OR<sub>108</sub>, -SR<sub>108</sub>, -NHR<sub>108</sub>, -N(R<sub>108</sub>)<sub>2</sub>, -NH-C(O)-R<sub>108</sub>, unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, enthaltend mindestens ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom; oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, enthaltend mindestens ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom, die durch NO<sub>2</sub>, Halogen, Amino, Hydroxy, Cyano, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino oder Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino substituiert sind; oder Phenyl, Naphthyl ist, die unsubstituiert oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, Halogen, Cyano, Hydroxy, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino substituiert sind; oder R<sub>111</sub> und R<sub>112</sub> zusammen mit dem Bindungskohlenstoffatom einen C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylrest bilden.

[0022] Ein anderer bevorzugter Nitroxylether weist die Formel XXa, XXb oder XXc auf:



worin

Y<sub>1</sub> O oder CH<sub>2</sub> ist;

Q O oder NR<sub>220</sub> ist, wobei R<sub>220</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl ist;

R<sub>201</sub> tertiäres C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder Phenyl ist, die unsubstituiert oder durch Halogen, OH, COOR<sub>221</sub> oder C(O)-R<sub>222</sub> substituiert sind, wobei R<sub>221</sub> Wasserstoff, ein Alkalimetallatom oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl ist und R<sub>222</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl ist; oder

R<sub>201</sub> C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, das durch mindestens ein O- oder N-Atom unterbrochen ist, ein polycyclischer Alkylrest oder ein polycyclischer Alkylrest, der durch mindestens ein O- oder N-Atom unterbrochen ist, ist;

R<sub>202</sub> und R<sub>203</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, Benzyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder Phenyl sind, die unsubstituiert oder durch Halogen, OH, COOR<sub>221</sub> oder C(O)-R<sub>222</sub> substituiert sind, oder zusammen mit dem Kohlenstoffatom einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylring bilden;

wenn Y<sub>1</sub> O ist,

R<sub>204</sub> und R<sub>212</sub> OH, O(Alkalimetall)-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkoxy, Benzoyloxy, NR<sub>223</sub>R<sub>224</sub> sind, wobei R<sub>223</sub> und R<sub>224</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder Phenyl sind, die unsubstituiert oder durch Halogen, OH, COOR<sub>221</sub> oder C(O)-R<sub>222</sub> substituiert sind;

wenn Y<sub>1</sub> CH<sub>2</sub> ist,

R<sub>204</sub> OH, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, Benzoyloxy, O-C(O)-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-)alkyl oder NR<sub>223</sub>R<sub>224</sub> ist;

R<sub>212</sub> eine Gruppe C(O)R<sub>225</sub> ist, wobei R<sub>225</sub> OH, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, Benzoyloxy, NR<sub>223</sub>R<sub>224</sub> ist, wobei R<sub>223</sub> und R<sub>224</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder Phenyl sind, die unsubstituiert oder durch Halogen, OH, COOR<sub>221</sub> oder C(O)-R<sub>222</sub> substituiert sind;

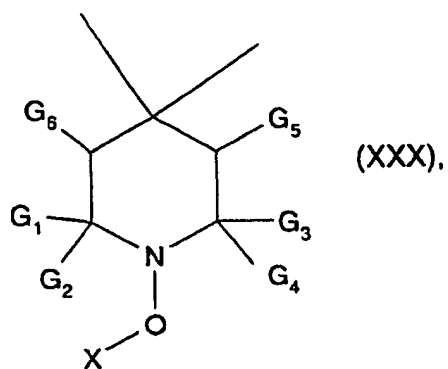
R<sub>205</sub>, R<sub>206</sub>, R<sub>207</sub> und R<sub>208</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder Phenyl sind; oder

R<sub>205</sub> und R<sub>206</sub> und/oder R<sub>207</sub> und R<sub>208</sub> zusammen mit dem Kohlenstoffatom einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylring bilden;

R<sub>209</sub> und R<sub>210</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, Formyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylcarbonyl, Benzoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, das durch mindestens ein O- oder N-Atom unterbrochen ist, Benzyl oder Phenyl sind, die unsubstituiert oder durch Halogen, OH, COOR<sub>221</sub> oder C(O)-R<sub>222</sub> substituiert sind;

R<sub>211</sub> Formyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylcarbonyl, Benzoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, das durch mindestens ein O- oder N-Atom unterbrochen ist, Benzyl oder Phenyl ist, die unsubstituiert oder durch Halogen, OH, COOR<sub>221</sub> oder C(O)-R<sub>222</sub> substituiert sind.

[0023] Noch ein anderer bevorzugter Nitroxylether enthält ein Strukturelement der Formel (XXX):

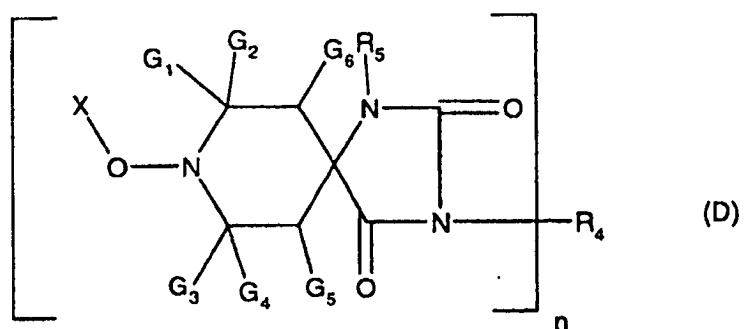
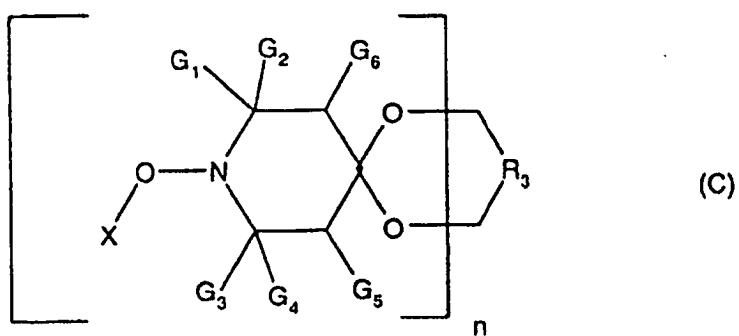
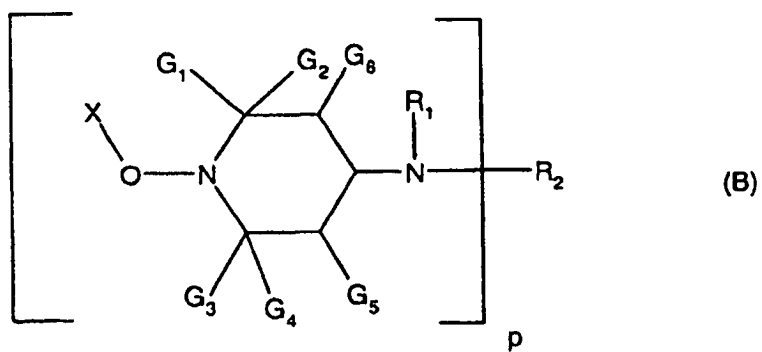
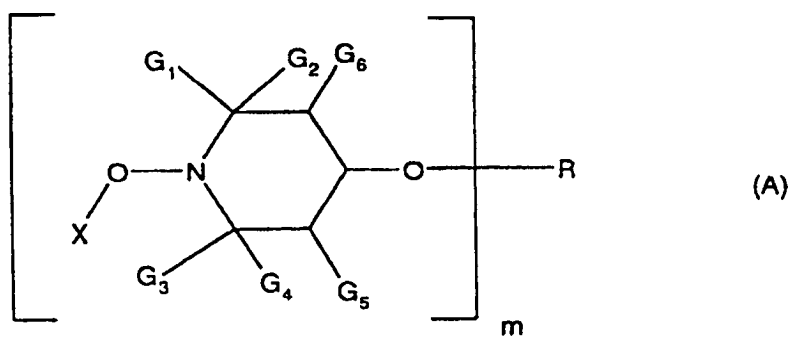


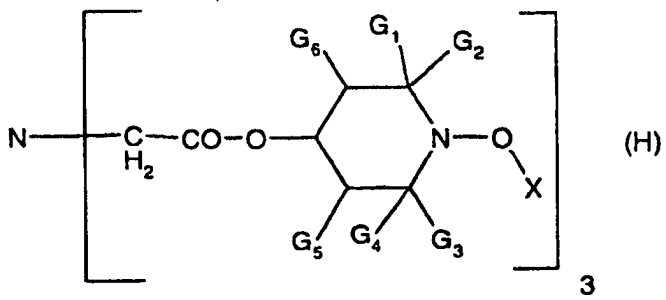
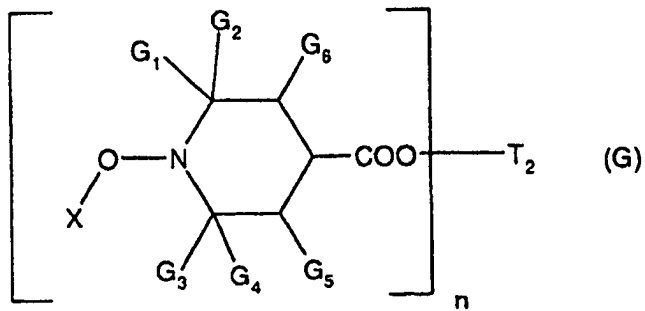
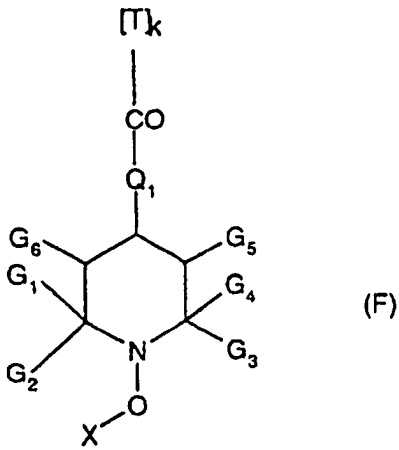
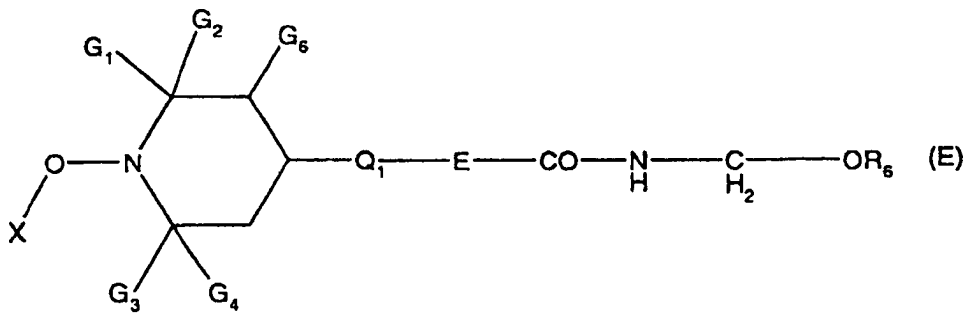
worin

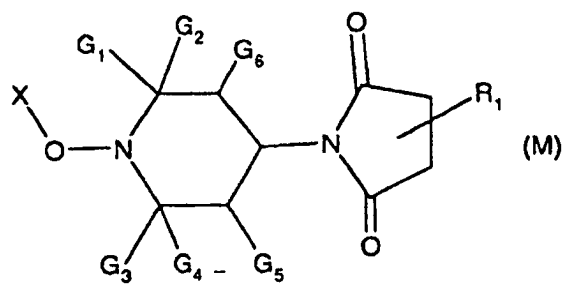
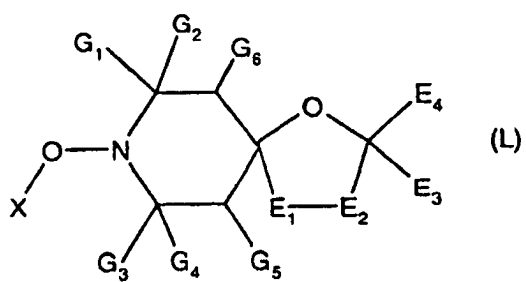
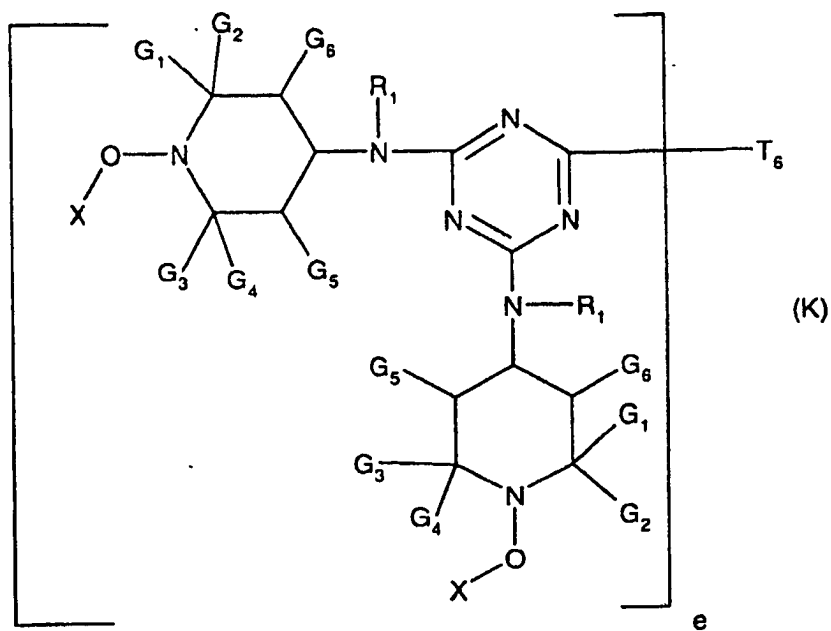
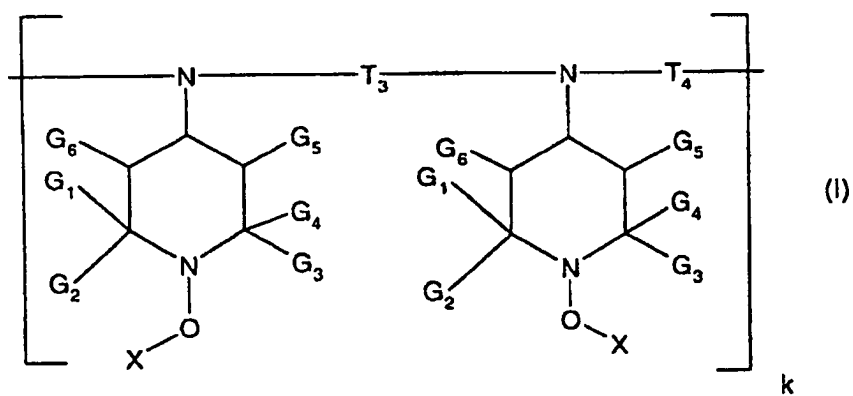
$G_1, G_2, G_3, G_4$  unabhängig voneinander  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl sind oder  $G_1$  und  $G_2$  oder  $G_3$  und  $G_4$  oder  $G_1$  und  $G_2$  und  $G_3$  und  $G_4$  zusammen eine  $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkylgruppe bilden;

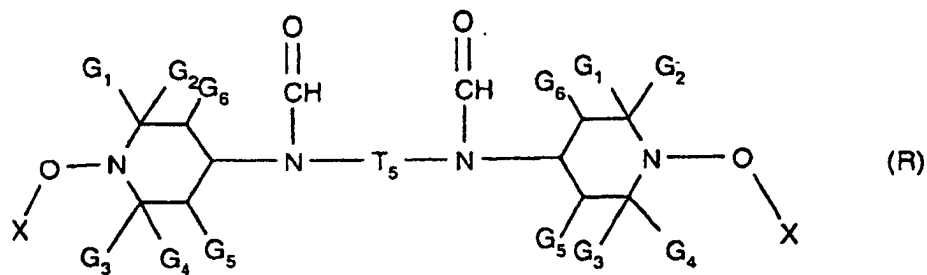
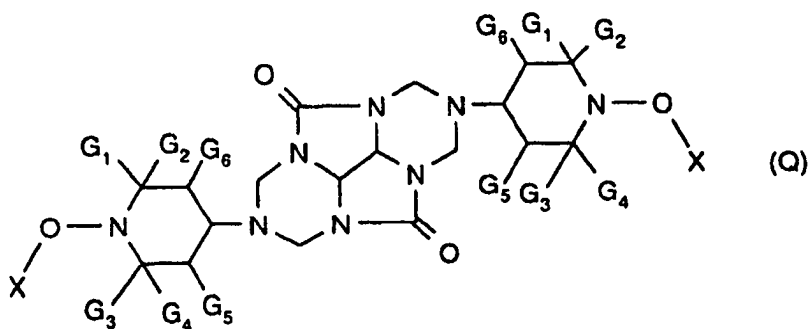
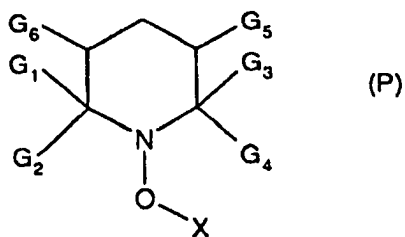
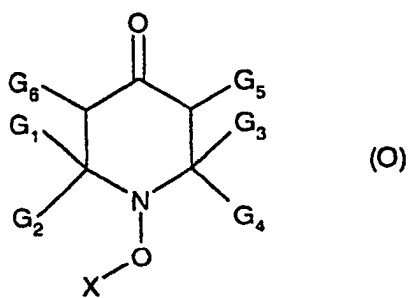
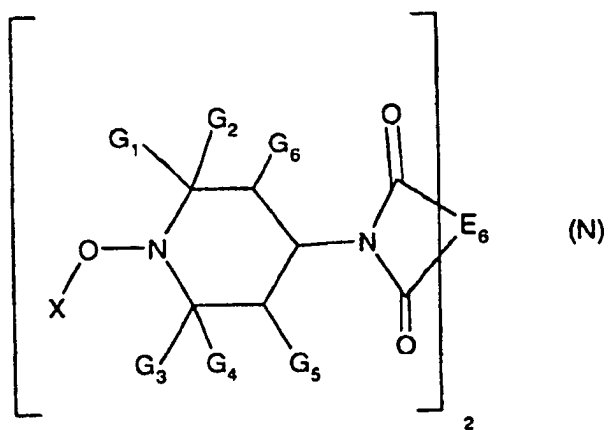
$G_5, G_6$  unabhängig voneinander H,  $C_1$ - $C_{16}$ -Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder eine Gruppe  $COOC_1$ - $C_{16}$ -Alkyl sind.

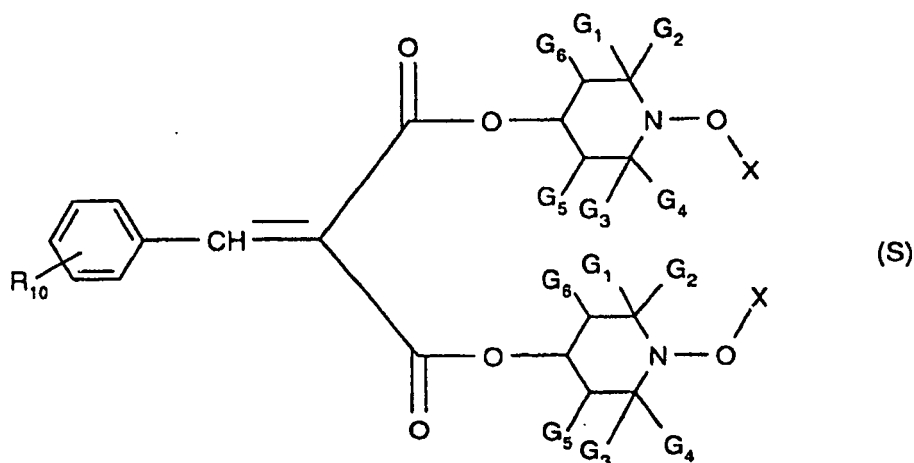
**[0024]** Stärker bevorzugt ist ein Nitroxylether, wobei das Strukturelement der Formel (XXX) irgendeines der Formeln A bis S ist











worin

$G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$  und  $G_4$  unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind, oder  $G_1$  und  $G_2$  zusammen und  $G_3$  und  $G_4$  zusammen oder  $G_1$  und  $G_2$  zusammen oder  $G_3$  und  $G_4$  zusammen Pentamethylen sind;  $G_5$  und  $G_6$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl sind;

$R$ , wenn  $m$  1 ist, Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl, das nicht unterbrochen oder durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist, Cyanoethyl, Benzoyl, Glycidyl, ein einwertiger Rest einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einer aromatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen ist, wobei jede Carbonsäure in der aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Einheit durch 1 bis 3  $-COOZ_{12}$ -Gruppen substituiert sein kann, wobei  $Z_{12}$  H,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Alkenyl,  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl ist; oder

$R$  ein einwertiger Rest einer Carbaminsäure oder Phosphor-enthaltenden Säure oder ein einwertiger Silylrest ist;

$R$ , wenn  $m$  2 ist,  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkylen,  $C_4$ - $C_{12}$ -Alkenylen, Xylylen, ein zweiwertiger Rest einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 2 bis 36 Kohlenstoffatomen oder einer cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen oder einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbaminsäure mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen ist, wobei jede Dicarbonsäure in der aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Einheit durch eine oder zwei  $-COOZ_{12}$ -Gruppen substituiert sein kann; oder

$R$  ein zweiwertiger Rest einer Phosphor-enthaltenden Säure oder ein zweiwertiger Silylrest ist;

$R$ , wenn  $m$  3 ist, ein dreiwertiger Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tricarbonsäure, die in der aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Einheit durch  $-COOZ_{12}$  substituiert sein kann, einer aromatischen Tricarbaminsäure oder einer Phosphor-enthaltenden Säure oder ein dreiwertiger Silylrest ist;

$R$ , wenn  $m$  4 ist, ein vierwertiger Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tetracarbonsäure ist;

$p$  1, 2 oder 3 ist,

$R_1$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl,  $C_7$ - $C_8$ -Aralkyl,  $C_2$ - $C_{18}$ -Alkanoyl,  $C_3$ - $C_5$ -Alkenoyl oder Benzoyl ist;

wenn  $p$  1 ist,

$R_2$   $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_8$ -Alkenyl ist, unsubstituiert oder substituiert durch eine Cyano-, Carbonyl- oder Carbamidgruppe, oder Glycidyl, eine Gruppe der Formel  $-CH_2CH(OH)-Z$  oder der Formel  $-CO-Z-$  oder  $-CONH-Z$  ist, worin  $Z$  Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist; oder

wenn  $p$  2 ist,

$R_2$   $C_2$ - $C_{12}$ -Alkylen,  $C_6$ - $C_{12}$ -Arylen, Xylylen, eine  $-CH_2CH(OH)CH_2-O-B-O-CH_2CH(OH)CH_2-$ Gruppe ist, worin  $B$   $C_2$ - $C_{10}$ -Alkylylen,  $C_6$ - $C_{15}$ -Arylen oder  $C_6$ - $C_{12}$ -Cycloalkylen ist; oder vorausgesetzt, daß  $R_1$  nicht Alkanoyl, Alkenoyl oder Benzoyl ist, kann  $R_2$  ebenso ein zweiwertiger Acylrest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder Dicarbaminsäure sein, oder kann die Gruppe  $-CO-$  sein; oder können  $R_1$  und  $R_2$  zusammen, wenn  $p$  1 ist, der cyclische Acylrest einer aliphatischen oder aromatischen 1,2- oder 1,3-Dicarbonsäure sein; oder

$R_2$  ist eine Gruppe

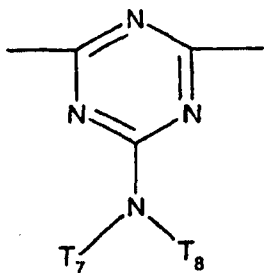


k 2 bis 100 ist;

und R<sub>10</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy ist;

T<sub>2</sub> dieselbe Bedeutung wie R<sub>4</sub> aufweist;

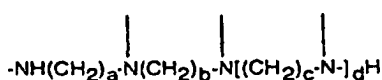
T<sub>3</sub> und T<sub>4</sub> unabhängig voneinander Alkylen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen sind, oder T<sub>4</sub> eine Gruppe



ist

T<sub>5</sub> C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylen, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylendi(C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-cycloalkylen), Phenylen oder Phenylendi(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen) ist;

T<sub>6</sub>



ist

wo a, b und c unabhängig voneinander 2 oder 3 sind, und d 0 oder 1 ist;

e 3 oder 4 ist;

E<sub>1</sub> und E<sub>2</sub>, die unterschiedlich sind, jeweils Oxo oder Imino sind;

E<sub>3</sub> Wasserstoff, Alkyl aus 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Naphthyl, das Phenyl oder das Naphthyl ist, das durch Chlor oder durch Alkyl aus 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist, oder Phenylalkyl aus 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder das Phenylalkyl, das durch Alkyl aus 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist;

E<sub>4</sub> Wasserstoff, Alkyl aus 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Naphthyl oder Phenylalkyl aus 7 bis 12 Kohlenstoffatomen ist; oder

E<sub>3</sub> und E<sub>4</sub> zusammen Polymethylen aus 4 bis 17 Kohlenstoffatomen oder das Polymethylen, das durch bis zu vier Alkylgruppen aus 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist; und

E<sub>6</sub> ein aliphatischer oder aromatischer oder aromatischer vierwertiger Rest ist.

**[0025]** Weitere geeignete heterocyclische Nitroxylether werden beispielsweise in WO 98/30601 oder in WO 98/44008 erwähnt.

**[0026]** Alkyl mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen ist beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl. Die Alkylgruppen können linear oder verzweigt sein.

**[0027]** C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, das durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist, wird vorzugsweise von Ethylenoxid oder Propylenoxid abgeleitet.

**[0028]** C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, das durch mindestens ein O-Atom unterbrochen ist, ist beispielsweise -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub> oder -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>. Es wird vorzugsweise von Polyethylenglykol abgeleitet. Eine allgemeine Beschreibung ist -((CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>-O)<sub>b</sub>-H/CH<sub>3</sub>, worin a eine Zahl von 1 bis 6 ist und b eine Zahl von 2 bis 10 ist.

**[0029]** C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl ist linear oder verzweigt und beispielsweise Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, Dodecenylyl, einschließlich ihrer Isomere.

**[0030]** C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkynyl ist vorzugsweise Propargyl.

**[0031]** C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl ist typischerweise Cyclopentyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Cyclohexyl, Methylcyclohexyl.

**[0032]** Cycloalkyl, das durch mindestens ein O- oder N-Atom unterbrochen ist, ist beispielsweise 2-Tetrahydropyran-yl, Tetrahydrofuran-yl, 1,4-Dioxan-yl, Pyrrolidin-yl, Tetrahydrothiophenyl, Pyrazolidin-yl, Imidazolidin-yl, Butyrolacton-yl, Caprolaktam-yl.

- [0033]** Beispiele für Alkalimetall sind Lithium, Natrium oder Kalium.
- [0034]** Alkyl, substituiert durch -OH, ist typischerweise 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl oder 2-Hydroxybutyl.
- [0035]** C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy ist beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Hexoxy, Heptoxy, Octoxy, Decyloxy, Dodecyloxy, Tetradecyloxy, Hexadecyloxy und Octadecyloxy.
- [0036]** C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, substituiert durch C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoxy, vorzugsweise durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, insbesondere durch Methoxy oder Ethoxy, ist typischerweise 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 3-Methoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 3-Butoxypropyl, 3-Octoxypropyl und 4-Methoxybutyl.
- [0037]** C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, substituiert durch Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, ist vorzugsweise beispielsweise Dimethylamino, Diethylamino, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Diethylaminoethyl, 3-Dimethylaminopropyl, 3-Diethylaminopropyl, 3-Dibutylaminopropyl und 4-Diethylaminobutyl.
- [0038]** C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, substituiert durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, ist vorzugsweise beispielsweise Methylamino, Ethylamino, 2-Methylaminoethyl, 2-Ethylaminoethyl, 3-Methylaminopropyl, 3-Ethylaminopropyl, 3-Butylaminopropyl und 4-Ethylaminobutyl.
- [0039]** C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio ist typischerweise Thiomethyl, Thioethyl, Thiopropyl, Thioisopropyl, Thiobutyl und Thioisobutyl.
- [0040]** C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylcarbonyl ist beispielsweise Acetyl, Propionyl, Butyryl, Pentylcarbonyl, Hexylcarbonyl oder Dodecylcarbonyl.
- [0041]** C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl oder C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Aralkyl ist beispielsweise Benzyl, Phenylethyl, Phenylpropyl, α,α-Dimethylbenzyl oder α-Methylbenzyl.
- [0042]** Beispiele von C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylenbrücken, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenbrücken, sind Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Hexylen.
- [0043]** C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylenbrücken, die durch mindestens ein N- oder O-Atom unterbrochen sind, sind beispielsweise -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>- oder -CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-.
- [0044]** Beispiele für C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkanon-yl sind Cyclopentanon-yl, Cyclohexanon-yl oder Cycloheptanon-yl.
- [0045]** Phenyl, substituiert durch 1, 2 oder 3 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, ist typischerweise Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, t-Butylphenyl, Di-t-butylphenyl, 3,5-Di-t-butyl-4-methylphenyl, Methoxyphenyl, Ethoxyphenyl und Butoxyphenyl.
- [0046]** Beispiele von polycyclischen cycloaliphatischen Ringsystemen sind Adamantan, Cuban, Twistan, Norbornan, Bicyclo[2.2.2]octan oder Bicyclo[3.2.1]octan.
- [0047]** Ein Beispiel eines polycyclischen heterocycloaliphatischen Ringsystems ist Hexamethylentetramin (Urotropin).
- [0048]** Beispiele von Monocarbonsäuren mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen sind Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Phenylessigsäure, Cyclohexankohlensäure, Mono-, Di- und Trichloressigsäure oder Mono-, Di- und Trifluoressigsäure. Andere geeignete Säuren sind Benzoesäure, Chlor-benzoesäure, Methansulfonsäure, Ethansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Chlorbenzolsulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Methylphosphonsäure oder Phenylphosphonsäure.
- [0049]** Beispiele eines einwertigen Rests einer Carbonsäure sind ein Acetyl-, Caproyl-, Stearoyl-, Acryloyl-, Methacryloyl-, Cyclohexylcarbonsäure-, Benzoyl- oder β-(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionylrest.
- [0050]** Weitere Beispiele stammen aus Propionsäure, Laurinsäure oder Methylthylelessigsäure oder den anderen Isomeren von Valeriansäure.

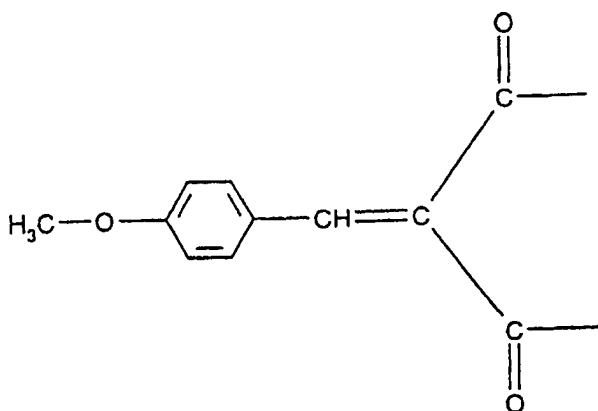
**[0051]** Beispiele einer cycloaliphatischen Carbonsäure sind beispielsweise Cyclohexancarbonsäure oder Cyclopentancarbonsäure.

**[0052]** Ein Beispiel einer aromatischen Carbonsäure ist Benzoesäure.

**[0053]** Typische ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure oder Crotonsäure.

**[0054]** Beispiele eines einwertigen Silylrests weisen die Formel  $-(C_iH_{2i})-Si(Z')_2Z''$  auf, worin j eine ganze Zahl von 2 bis 5 ist, und Z' und Z'' unabhängig voneinander  $C_1-C_4$ -Alkyl oder  $C_1-C_4$ -Alkoxy sind.

**[0055]** Beispiel von zwei-, drei- und vierwertigen Säuren sind beispielsweise ein Malonyl-, Succinyl-, Glutaryl-, Adipoyl-, Suberoyl-, Sebacoyl-, Maleoyl-, Itaconyl-, Phthaloyl-, Dibutylmalonyl-, Dibenzylmalonyl-, Butyl(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonyl- oder Bicycloheptenedicarbonylrest oder eine Gruppe der Formel:



Trimellitoyl, Citryl oder Nitrilotriacetyl, Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure oder Pyromellithsäure.

**[0056]** Beispiele einer Dicarbaminsäure sind die Hexamethyldicarbamoyl- oder 2,4-Toluyldicarbamoylreste.

**[0057]**  $C_2-C_{12}$ -Alkanoyl ist beispielsweise Propionyl, Butyryl, Octanoyl, Dodecanoyl, aber vorzugsweise Acetyl.

**[0058]** Hydroxyl-, Cyano-, Alkoxy-carbonyl- oder Carbamid-substituiertes Alkyl kann beispielsweise 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Cyanoethyl, Methoxycarbonylmethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2-Aminocarbonylpropyl oder 2-(Dimethylaminocarbonyl)ethyl sein.

**[0059]** Irgendwelche  $C_2-C_{12}$ -Alkylenreste sind beispielsweise Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen oder Dodecamethylen.

**[0060]**  $C_4-C_{12}$ -Alkenylen ist beispielsweise Butenylen, Pentenylen, Hexenylen, Heptenylen oder Nonenylen, einschließlich ihrer Isomere.

**[0061]**  $C_6-C_{12}$ -Arylen ist beispielsweise o-, m- oder p-Phenylen, 1,4-Naphthylen oder 4,4'-Diphenylen.

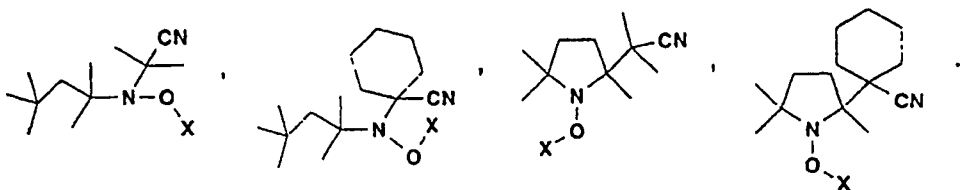
**[0062]**  $C_4-C_{22}$ -Acyloxyalkylen ist beispielsweise 2-Ethyl-2-acetoxymethylpropylen.

**[0063]** Irgendwelche  $C_2-C_6$ -Alkoxyalkylsubstituenten sind beispielsweise Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Propoxymethyl, tert-Butoxymethyl, Ethoxyethyl, Ethoxypropyl, n-Butoxyethyl, tert-Butoxyethyl, Isopropoxyethyl oder Propoxypropyl.

**[0064]**  $C_1-C_{18}$ -Alkanoyloxy ist beispielsweise Formyloxy, Acetyloxy, Propionyloxy, Butyryloxy, Valeryloxy, Lauröyloxy, Palmitoyloxy und Stearoyloxy.

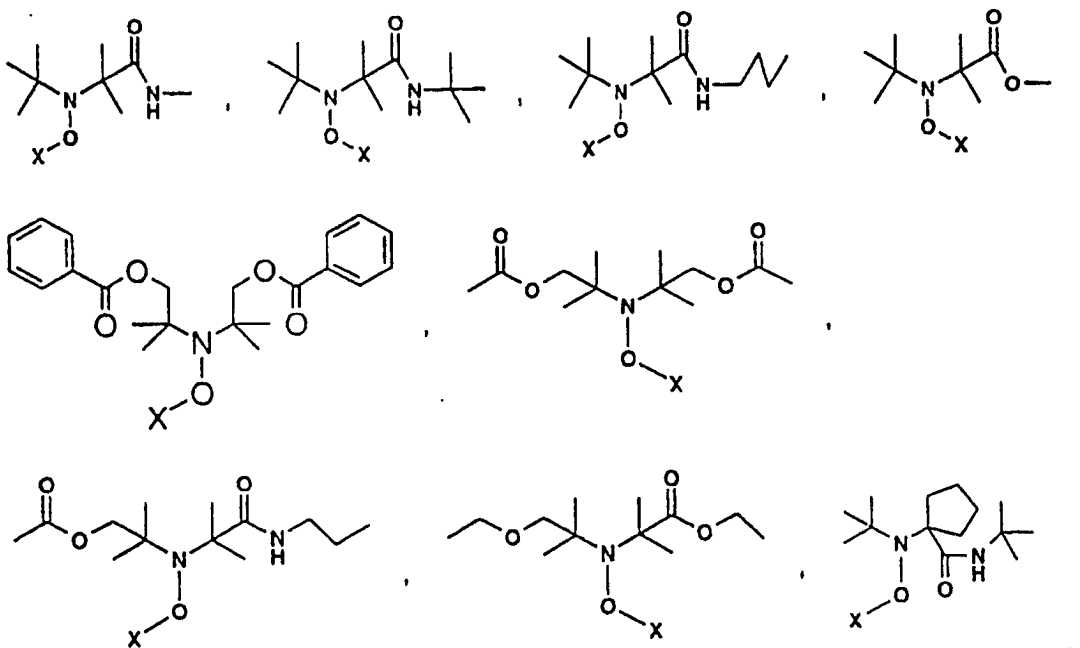
**[0065]** Die Nitroxylether der Formel (X) sind bekannt und können gemäß WO 99/03984, EP-A-O 891 986 oder WO 98/13392 hergestellt werden.

[0066] Einige typische Beispiele werden nachstehend angegeben.



[0067] Die Nitroxylether der Formel XXa, b und c sind ebenso bekannt und können gemäß der europäischen Patentanmeldung Nr. 98810741.3 hergestellt werden.

[0068] Typische Beispiele werden nachstehend angegeben:



[0069] Die Nitroxylether der Formel XXX sind ebenso bekannt und können, wie in der europäischen Patentanmeldung Nr. 98810531.8 beschrieben, hergestellt werden.

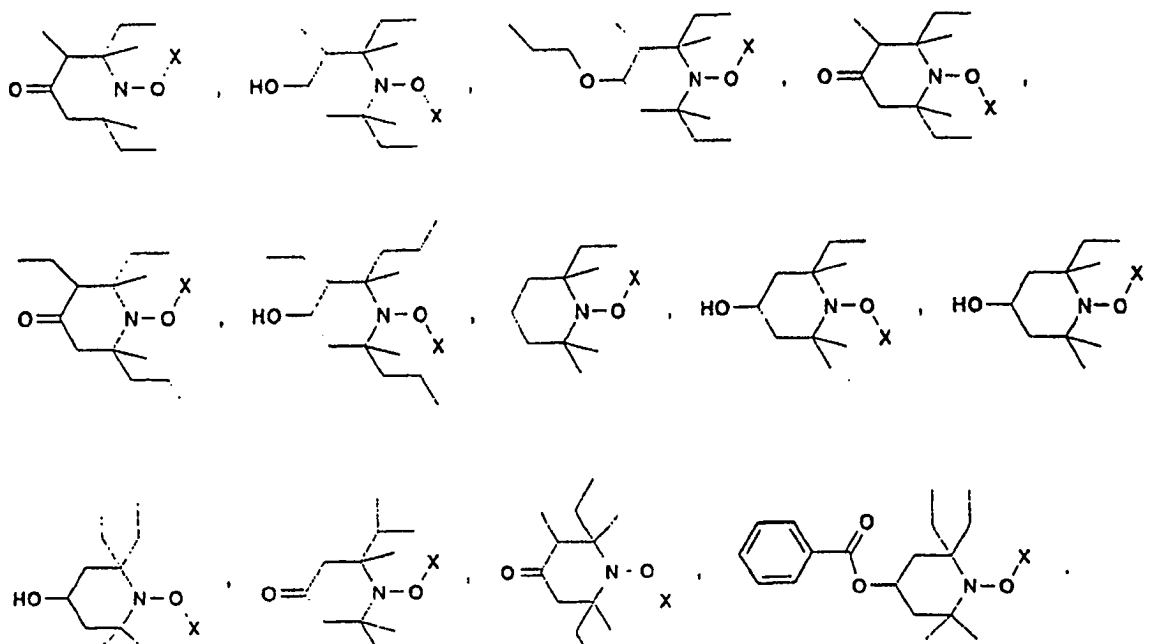
[0070] Außerdem beschreiben DE 26 21 841, US-Pat. Nr. 4,131,599 und DE 26 30 798 beispielsweise die Herstellung von 2,6-Diethyl-2,3,6-trimethyl-4-oxopiperidin und 2,6-Dipropyl-3-ethyl-2,6-dimethyl-4-oxo-piperidin, die Zwischenprodukte für die entsprechenden 1-Oxo- und Nitroxylether-Verbindungen sind.

[0071] Ein anderes Verfahren zur Herstellung von 2,2-Dimethyl-6,6-dialkyl-4-oxopiperidin wird von F. Asinger, M. Thiel, H. Baltz, Monatshefte für Chemie 88, 464 (1957) oder von J. Bobbitt et al. in J. Org. Chem. 58, 4837 (1993) beschrieben.

[0072] Die Oxidation der Piperidinverbindung zu 1-Oxo-piperidin-Derivaten ist in der Technik allgemein bekannt und wird beispielsweise von L. B. Volodarsky, V. A. Reznikov, V. I. Ovcharenko in Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides, CRC Press, Boca Raton 1994 beschrieben.

[0073] Die Tetramethylpiperidinpräkursoren sind teilweise kommerziell erhältlich oder können gemäß bekannten Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise beschreiben US 5 096 950 und die darin zitierten Dokumente die Herstellung der Präkursoren. Die Oxidation und das Etherbildende Verfahren können, wie oben beschrieben, durchgeführt werden.

[0074] Beispiele werden nachstehend angegeben:

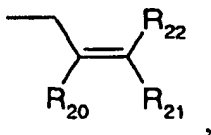


**[0075]** Vorzugsweise sind  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$  und  $G_4$  Methyl oder Ethyl und sind  $G_5$  und  $G_6$  Wasserstoff oder Methyl.

**[0076]** Stärker bevorzugt sind  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$  und  $G_4$  Methyl und sind  $G_5$  und  $G_6$  Wasserstoff.

**[0077]** Eine andere bevorzugte Gruppe von Verbindungen sind die, worin  $G_1$  und  $G_3$  Ethyl sind und  $G_2$  und  $G_4$  Methyl sind, oder  $G_1$  und  $G_4$  Ethyl sind und  $G_2$  und  $G_3$  Methyl sind, und eines von  $G_5$  oder  $G_6$  Wasserstoff und das andere Methyl ist oder beide Wasserstoff sind.

**[0078]** Vorzugsweise wird X aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{18}$ -Alkenyl,  $C_3$ - $C_{18}$ -Alkynyl, Phenyl, Phenyl-( $C_7$ - $C_{11}$ )-alkyl, Phenyl oder Phenyl-( $C_7$ - $C_{11}$ )-alkyl, substituiert durch  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkoxy, OH, Amino,  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylamino,  $C_1$ - $C_{12}$ -Dialkylamino,  $NO_2$  oder Halogen,  $C_2$ - $C_7$ -Cycloalkyl, oder einer Gruppe



worin

$R_{20}$ ,  $R_{21}$  und  $R_{22}$  Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkenyl, Phenyl oder  $C_3$ - $C_7$ -Cycloalkyl sind.

**[0079]** Stärker bevorzugt wird X aus der Gruppe ausgewählt, bestehend aus  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl, Benzyl, Allyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

**[0080]** Am stärksten bevorzugt sind Alkyl und Cyclohexyl.

**[0081]** Eine bevorzugte Subgruppe sind Verbindungen der Strukturformeln A, B, O oder P, worin m 1 ist, R Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl, das nicht unterbrochen oder durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist, Cyanoethyl, Benzoyl, Glycidyl, ein einwertiger Rest einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einer aromatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen ist;

p 1 ist;

$R_1$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl,  $C_7$ - $C_8$ -Aralkyl,  $C_2$ - $C_{18}$ -Alkanoyl,  $C_3$ - $C_5$ -Alkenoyl oder Benzoyl ist;

$R_2$   $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_8$ -Alkenyl ist, unsubstituiert oder substituiert durch eine Cyano-, Carbonyl- oder Carbamidgruppe, oder Glycidyl, eine Gruppe der Formel  $-CH_2CH(OH)-Z$  oder der Formel  $-CO-Z$  oder  $-CONH-Z$  ist, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist.

**[0082]** Bevorzugter sind die der Struktur A oder B, worin R Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl, Cyanoethyl, Benzoyl, Glycidyl, ein einwertiger Rest einer aliphatischen Carbon-

säure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen ist;

$R_1$  C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>-Aralkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkanoyl, C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkenoyl oder Benzoyl ist;

$R_2$  C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, Glycidyl, eine Gruppe der Formel -CH<sub>2</sub>CH(OH)-Z oder der Formel -CO-Z ist, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist.

**[0083]** Eine andere bevorzugte Subgruppe ist, worin der Nitroxylether eine Verbindung der Formel (X) ist, worin

$n_1$  1 ist,

$R_{101}$  Cyano ist;

$R_{102}$  und  $R_{103}$  Jeweils unabhängig voneinander unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder Phenyl ist;

oder  $R_{102}$  und  $R_{103}$  zusammen mit dem Bindungskohlenstoffatom einen C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylrest bilden;

$R_{110}$  C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, das über ein tertiäres C-Atom an das Stickstoffatom gebunden ist, C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Phenylalkyl oder Phenyl ist; oder

$R_{110}$  und  $R_{111}$  zusammen eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylbrücke bilden, die unsubstituiert oder mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert ist; und

$R_{112}$  C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl ist.

**[0084]** Eine weitere bevorzugte Subgruppe ist, worin der Nitroxylether eine Verbindung der Formel (XXa), worin

Y O ist;

$R_{201}$  tertiäres C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl ist;

$R_{202}$  und  $R_{203}$  Methyl, Ethyl sind oder zusammen mit dem Kohlenstoffatom einen C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylring bilden;

$R_{204}$  C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, Benzyloxy oder NR<sub>223</sub>R<sub>224</sub> ist, worin  $R_{223}$  und  $R_{224}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl sind;

oder der Formel (XXb), worin Q<sub>1</sub> O ist;

$R_{205}$ ,  $R_{206}$ ,  $R_{207}$  und  $R_{208}$  unabhängig voneinander Methyl oder Ethyl sind; oder

$R_{205}$  und  $R_{206}$  und/oder  $R_{207}$  und  $R_{208}$  zusammen mit dem Kohlenstoffatom einen C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylring bilden;

$R_{209}$  und  $R_{210}$  unabhängig voneinander Formyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylcarbonyl, Benzoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Benzyl oder Phenyl sind;

oder der Formel (XXc) ist, worin Y<sub>1</sub> O ist;

$R_{205}$ ,  $R_{206}$ ,  $R_{207}$  und  $R_{208}$  unabhängig voneinander Methyl oder Ethyl sind; oder

$R_{205}$  und  $R_{206}$  und/oder  $R_{207}$  und  $R_{208}$  zusammen mit dem Kohlenstoffatom einen C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylring bilden;

$R_{211}$  Formyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylcarbonyl, Benzoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, Benzyl oder Phenyl ist, und

$R_{212}$  OH, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, Benzyloxy, NR<sub>223</sub>R<sub>224</sub> ist, worin  $R_{223}$  und  $R_{224}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl sind.

**[0085]** Vorzugsweise enthält das Polymer, das gepropft werden soll, ungesättigte Einheiten, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polydienen, Co-, Block-, statistischen und Gradienten-Polymeren von Styrol, Terpolymeren mit Diolefinen und Copolymeren mit Diolefinen.

**[0086]** Bevorzugte ungesättigte Polymere sind Polybutadien, Polyisopren, Styrol-Isopren-Blockcopolymer (SI, SIS), Styrol-Butadien-Blockcopolymer (SB, SBS, SEBS), ABS, EPDM, Butylkautschuk, Chloroprenkautschuk und Nitrilkautschuk mit einem Gehalt an ungesättigten Wiederholungseinheiten von 0,1 bis 85%. Am stärksten bevorzugt sind SB, SBS, EPDM mit einem Gehalt an ungesättigten Wiederholungseinheiten von 1 bis 70%.

**[0087]** Vorzugsweise ist das ethylenisch ungesättigte Monomer oder Oligomer aus der Gruppe, bestehend aus Styrol, substituiertem Styrol, konjugierten Dienen, Acrolein, Vinylacetat, (Alkyl)acrylsäureanhydriden, (Alkyl)acrylsäuresalzen, (Alkyl)acrylestern oder (Alkyl)acrylamiden, ausgewählt.

**[0088]** Bevorzugter ist das ethylenisch ungesättigte Monomer Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol oder eine Verbindung der Formel -CH<sub>2</sub>-C(R<sub>a</sub>)-(C=Z)-R<sub>b</sub> ist, worin R<sub>a</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl ist, R<sub>b</sub> NH<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>, Glycidyl, unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy oder Hydroxysubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylamino, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl)amino, Hydroxy-substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylamino oder Hydroxy-substituiertes Di(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl)amino ist; und Z Sauerstoff oder Schwefel ist.

**[0089]** Am stärksten bevorzugt ist R<sub>a</sub> Wasserstoff oder Methyl, ist R<sub>b</sub> NH<sub>2</sub>, Glycidyl, unsubstituiertes oder mit Hydroxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino, Hydroxy-substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino oder Hydroxy-substituiertes Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino; und Z ist Sauerstoff.

**[0090]** Speziell bevorzugte ethylenisch ungesättigte Monomere sind Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Isobutylacrylat, tert-Butylacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Dimethylaminoethylacrylat, Glycidylacrylate, Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylate, Acrylnitril, Acrylamid oder Methacrylamid.

**[0091]** Die Temperatur, die in dem ersten Reaktionsschritt angewendet wird, hängt von dem Polymer ab und beträgt beispielsweise 50° bis 150°C über der Glasübergangstemperatur (T<sub>g</sub>) für amorphe Polymere und 20° bis 180°C über der Schmelztemperatur (T<sub>m</sub>) für halbkristalline Polymere. Typisch sind folgende Temperaturen:

Polyethylen mit niedriger Dichte	LDPE	170 - 260 °C
Polyethylen mit hoher Dichte	HDPE	180 - 270 °C
Polypropylen	PP	180 - 280 °C
Polystyrol	PS	190 - 280 °C
Styrolblockcopolymer	SB(S)	180 - 260 °C
Ethylen-Propylen-Dien, modifiziert	EPDM	180 - 260 °C
Ethylen-Propylen-Kautschuk	EPR	180 - 260 °C

**[0092]** In einem bevorzugten Verfahren beträgt die Temperatur in dem ersten Schritt A) 150°C bis 300°C, stärker bevorzugt 170°C bis 280°C.

**[0093]** Vorzugsweise beträgt die Temperatur in dem zweiten Schritt B) 70 bis 280°C, stärker bevorzugt 70 bis 210°C.

**[0094]** Wenn eine Temperatur von 120 bis 180°C angewendet wird, ist die Gruppe X vorzugsweise Allyl oder Benzyl.

**[0095]** Wenn eine Temperatur von 180 bis 240°C angewendet wird, ist die Gruppe X vorzugsweise Benzyl oder Cyclohexyl.

**[0096]** Wenn eine Temperatur von 240 bis 300°C angewendet wird, ist die Gruppe X vorzugsweise Cyclohexyl oder Alkyl.

**[0097]** Vorzugsweise liegt die Verbindung, die ein Strukturelement >NO-X enthält, in einer Menge von 0,1% bis 30%, stärker bevorzugt in einer Menge von 1% bis 20% und stärker bevorzugt in einer Menge von 1% bis 10%, basierend auf dem Gewicht des Polymers, vor.

**[0098]** Vorzugsweise beträgt das Verhältnis des Reaktionsproduktes von Schritt A) zu dem ethylenisch ungesättigten Monomer oder Oligomer, das in Schritt B) zugegeben wurde, 1:10000 bis 10:1, stärker bevorzugt 1:1000 bis 1:1 und am stärksten bevorzugt 1:500 bis 1:1.

**[0099]** Schritt A) des Verfahrens kann in irgendeinem Reaktor durchgeführt werden, der zum Mischen einer Polymerschmelze geeignet ist. Vorzugsweise ist der Reaktor ein Extruder oder eine Knetvorrichtung, wie beispielsweise in „Handbuch der Kunststoffextrusion“ Bd. I, Herausgeber F. Hensen, W. Knappe und H. Potente, 1989, Seiten 3–7 beschrieben. Wenn ein Extruder verwendet wird, kann das Verfahren als reaktives Extrusionsverfahren beschrieben werden. Beispiele von reaktiver Extrusionsvorrichtung und Verfahren werden von G. H. Hu et al., in „Reactive Modifiers for Polymers“, erste Auflage, Blackie Academic & Professional an Imprint of Chapman & Hall, London 1997, Kapitel 1, Seiten 1–97 angegeben.

**[0100]** Wenn vorzugsweise ein Extruder verwendet wird, wird ein reduzierter Druck von weniger als 200 mbar während der Extrusion ausgeübt. Flüchtige Nebenprodukte werden dadurch entfernt.

**[0101]** Die Reaktionszeit für Schritt A) hängt von der gewünschten Menge der gepfropften ONR'R"-Initiator-einheiten ab. Typische Reaktionszeiten sind wenige Minuten bis eine Stunde. Vorzugsweise beträgt die Reaktionszeit 1 min bis 1 h, am stärksten bevorzugt 2 min bis 20 min.

**[0102]** Der Reaktionsschritt B) kann direkt nach Schritt A) durchgeführt werden, jedoch ist es ebenso möglich, den intermediären polymeren Radikalinitiator bei Raumtemperatur einige Zeit zu lagern. Der intermediäre polymere Radikalinitiator ist bei Raumtemperatur stabil und es tritt kein Verlust der Aktivität bis zu mehreren Monaten auf.

**[0103]** Die Reaktion für Schritt B) kann in irgendeinem Reaktor durchgeführt werden, der zum Mischen einer Polymerschmelze mit einem Monomer geeignet ist. Der Pfropfgrad hängt von der Reaktionszeit, der verwendeten Temperatur und der Aktivität des polymeren Initiators ab. Vorzugsweise beträgt die Reaktionszeit für Schritt B) 1 min bis 20 Stunden, stärker bevorzugt 30 min bis 5 Stunden.

**[0104]** Wenn der Reaktionsschritt B) in einem Extruder durchgeführt wird, ist eine Reaktionszeit von 2 bis 20 Minuten bevorzugt.

**[0105]** Die Pfropfpolymere sind in vielen Anwendungen nützlich, wie Verträglichkeitsvermittler in Polymermischungen oder Legierungen, Adhäsionsbeschleuniger zwischen zwei unterschiedlichen Substraten, Oberflächenmodifikatoren, Keimbildner, Haftvermittler zwischen Füllstoff und Polymermatrix oder Dispersionsmittel.

**[0106]** Das Verfahren ist zur Herstellung von Pfropfblockcopolymeren besonders nützlich.

**[0107]** Pfropfblockcopolymere sind beispielsweise Pfropfblockcopolymere von Polystyrol und Polyacrylat (beispielsweise Poly(styrol-co-acrylat) oder Poly(styrol-co-acrylat-co-styrol). Sie sind als Haftmittel oder als Verträglichkeitsvermittler für Polymermischungen oder als Polymerzähmachmittel nützlich. Poly(methylmethacrylat-co-acrylat)diblockpfropfcopolymere oder Poly(methylacrylat-co-acrylat-co-methacrylat)triblockpfropfcopolymere sind als Dispersionsmittel für ein Beschichtungssystem, als Beschichtungshilfsmittel (beispielsweise Rheologiemittel, Verträglichkeitsvermittler, reaktive Verdünnungsmittel) oder als Harzkomponente in Beschichtungen (beispielsweise Anstrichfarben mit hohem Feststoffgehalt) nützlich. Pfropfblockcopolymere von Styrol, (Meth)acrylate und/oder Acrylnitril sind für Kunststoffe, Elastomere und Haftmittel nützlich.

**[0108]** Außerdem sind Pfropfblockcopolymere dieser Erfindung, worin die Pfropfblöcke polare Monomere auf einem nicht-polaren Polymer aufweisen, in vielen Anwendungen als amphiphile oberflächenaktive Mittel oder Dispersionsmittel zur Herstellung von sehr einheitlichen Polymermischungen nützlich.

**[0109]** Daher umfaßt die vorliegende Erfindung ebenso die Synthese neuer Pfropfblock-, Multiblock-, Stern-, Gradient-, statistische-, hochverzweigte und dendritische Copolymere.

**[0110]** Die Polymere, die durch die vorliegende Erfindung hergestellt wurden, sind für folgende Anwendungen besonders nützlich:

Haftmittel, Reinigungsmittel, Dispersionsmittel, Emulgatoren, oberflächenaktive Mittel, Antischaummittel, Adhäsionsbeschleuniger, Korrosionshemmer, Viskositätsverbesserer, Schmiermittel, Rheologiemodifikatoren, Verdickungsmittel, Vernetzungsmittel, Papierbehandlung, Wasserbehandlung, elektronische Materialien, Anstriche, Beschichtungen, Photographie, Tintenmaterialien, Abbildungsmaterialien, Superabsorber, Kosmetika, Haarprodukte, Konservierungsmittel, Biozidmaterialien oder Modifikatoren für Asphalt, Leder, Textilien, Keramiken und Holz.

**[0111]** Da die vorliegende Pfropfpolymerisation eine Living-Polymerisation ist, kann sie praktisch nach Belieben gestartet und gestoppt werden. Außerdem behält das Polymerprodukt die funktionale Alkoxyamino-Gruppe, was die Fortsetzung der Polymerisation in lebender Weise ermöglicht. Daher kann in einer Ausführungsform dieser Erfindung, wenn das erste Monomer in dem anfänglichen Polymerisationsschritt verbraucht ist, dann ein zweites Monomer zugegeben werden, um einen zweiten Block auf der wachsenden Pfropfpolymerkette in einem zweiten Polymerisationsschritt zu bilden. Deshalb ist es möglich, zusätzliche Pfropfpolymerisationen mit demselben oder unterschiedlichen Monomer(en) durchzuführen, um Multiblockpfropfcopolymere herzustellen. Außerdem können, da dies eine Radikalkettenpolymerisation ist, Pfropfblöcke in im wesentlichen jeder Reihenfolge hergestellt werden.

**[0112]** Die folgenden Beispiele stellen die Erfindung dar.

A) Pfropfen von N-OR-Verbindungen an das Polymer (Herstellung eines Polymerinitiators)

**[0113]** Polypropylen ( $MFR_{230/2,16} = 1,43$  gemäß ISO 1133) wird zusammen mit den in Tabelle 2 angegebenen Verbindungen in einem Doppelschneckenextruder (TW 100 von Haake, Deutschland) bei 180 bis 210°C (Heiz-

zonen 1 bis 5) und 40 U/min extrudiert. Die Schmelzviskosität (MFR) wird gemäß ISO 1133 (Tabelle 1) bestimmt. Das granuliertes Polymer wird gelöst, ausgefällt und Hochtemperatur-NMR-Spektren aufgenommen, um zu bestimmen, ob Polymer-gebundene NO-Einheiten vorliegen.

Tabelle 1 Pfpfen von N-OR an Polypropylen

Beispiel	Hilfsmittel	Polymer-gebundenes NO [%]	MFR <sub>(230/2,16)</sub>
A1	1,0 % Verbindung 1	0,26	2,03
A2	1,5 % Verbindung 1	0,37	2,14
A3	1,0 % Verbindung 1 + 0,2 % Peroxid 1	0,37	2,89

Verbindung 1: 1-Allyloxy-4-propoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin  
 Peroxid 1: 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan auf Kreide (45%)

\*MFR gemäß ISO 1133

#### B) Pfpfen von N-OR an das Polymer und anschließende Polymeranalogreaktion

**[0114]** Kommerziell erhältliches SBS (Styrol/Butadien/Styrol-Copolymer, Kraton D 1102 CU, Lieferant: Shell) wird zusammen mit der in Tabelle 2 angegebenen Verbindung in einem Doppelschneckenextruder (TW 100 von Haake, Deutschland) bei 180–210°C (Heizzonen 1–5) und 40 U/min extrudiert.

**[0115]** In einem evakuierten Schlenk-Reaktor, gespült mit Argon, wurden 5 g des granulierten Polymers in 50–100 ml Monomer unter Argonatmosphäre gelöst. Der gelöste Sauerstoff wurde in Gefrier-Tau-Kreisläufen (flüssiger Stickstoff) entfernt. Das Reaktionsgemisch wurde gerührt und unter Argonatmosphäre erhitzt. Das übrige Monomer wurde unter Vakuum entfernt und der Rest wurde unter Vakuum getrocknet, bis ein konstantes Gewicht erreicht wurde. Die Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen werden durch Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 2 Pfpfen von N-OR an das Polymer

Beispiel	Polymertyp	Hilfsmittel	Molekulargewicht (Mp*, GPC)
Vergleich 1	SBS	nicht verarbeitet	105.500
Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Beispiel 1 + 2	SBS	0,25 % Verbindung 2	106.700

Verbindung 2: Benzoesäure-1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-ylester

\*bimodale Verteilung; Peakmolekulargewicht (Mp) von hohem MW-Peak

Tabelle 3 Polymeranalogreaktionen

Beispiel	Polymertyp	Monomer	Reaktionsbedingungen	Molekulargewicht (Mp*, GPC)
Vergleich	SBS	Styrol	1 h, 130 °C	102.700
Erfindungsgemäßes Beispiel 1	SBS	Styrol	1 h, 130 °C	112.200**
Erfindungsgemäßes Beispiel 2	SBS	Styrol	4 h, 130 °C	267.400**

\*bimodale Verteilung; Peakmolekulargewicht (Mp) aus hohem MW-Peak

\*\*Schweifbildung in hohen MW-Bereichen

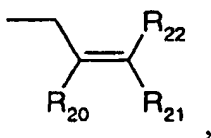
### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Pfropfpolymeres, wo in einem ersten Schritt

A) ein stabiles Nitroxylradikal auf ein Polymer gepfropft wird, wobei der Schritt das Erhitzen eines Polymeres und eines Nitroxylethers, der eine Gruppe (>NO-X) enthält, auf eine Temperatur zwischen 150°C und 300°C und dessen Mischen in der Schmelze umfaßt;

wobei

X aus der Gruppe ausgewählt ist, bestehend aus C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>3</sub>-C<sub>18</sub>-Alkynyl, Phenyl, Phenyl-(C<sub>7</sub>-C<sub>11</sub>)-alkyl, Phenyl oder Phenyl-(C<sub>7</sub>-C<sub>11</sub>)-alkyl, substituiert durch C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy, OH, Amino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Dialkylamino, NO<sub>2</sub> oder Halogen, C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, oder einer Gruppe



worin

R<sub>20</sub>, R<sub>21</sub> und R<sub>22</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkenyl, Phenyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl sind; so daß die Spaltung der O-X-Bindung stattfindet und ein Rest X bei etwa der Schmelztemperatur des Polymeres gebildet wird; und

in einem zweiten Schritt

B) das Pfropfpolymer von Schritt A) in Gegenwart eines ethylenisch ungesättigten Monomers oder Oligomers auf eine Temperatur erhitzt wird, bei der die Spaltung der Nitroxyl-Polymer-Bindung stattfindet und die Polymerisation des ethylenisch ungesättigten Monomers oder Oligomers an dem Polymerradikal initiiert wird; wobei die Temperatur für die weitere Polymerisation aufrechterhalten wird und anschließend das Gemisch auf eine Temperatur unter 60°C abgekühlt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei außerdem eine Radikalquelle vorliegt.

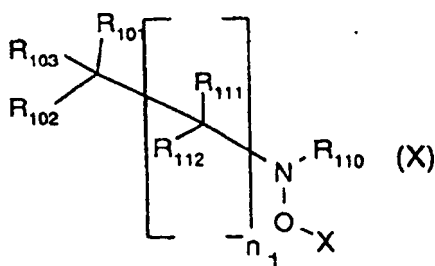
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Radikalquelle eine Bis-azo-Verbindung, ein Peroxid oder ein Hydroperoxid ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Radikalquelle 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 1,1'-Azobis(1-cyclohexancarboxitril), 2,2'-Azobis(isobutyramid)dihydrat, 2-Phenylazo-2,4-dimethyl-4-methoxyvaleronitril, Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrat, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 2,2'-Azobis(2,4,4-trimethylpentan), 2,2'-Azobis(2-methylpropan), 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidin), freie Base oder Hydrochlorid, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan), freie Base oder Hydrochlorid, 2,2'-Azobis{2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)ethyl]propionamid} oder 2,2'-Azobis{2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl]propionamid}; Acetylcyclohexansulfonylperoxid, Diisopropylperoxydicarbonat, t-Amylperneodecanoat, t-Butylperneodecanoat, t-Butylperpivalat, t-Amylperpivalat, Bis(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid, Diisonanoylperoxid, Didecanoylperoxid

xid, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Bis(2-methylbenzoyl)peroxid, Dibernsteinsäureperoxid, Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, t-Butylper-2-ethylhexanoat, Bis-(4-chlorbenzoyl)-peroxid, t-Butylperisobutyrat, t-Butylpermaleinat, 1,1-Bis(t-butylperoxy)-3,5,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(t-butylperoxy)cyclohexan, t-Butylperoxyisopropylcarbonat, t-Butylperisononaoat, 2,5-Dimethylhexan 2,5-Dibenzoat, t-Butylperacetat, t-Amylperbenzoat, t-Butylperbenzoat, 2,2-Bis(t-butylperoxy)butan, 2,2-Bis(t-butylperoxy)propan, Dicumylperoxid, 2,5-Dimethylhexan-2,5-di-t-butylperoxid, 3-t-Butylperoxy-3-phenylphthalid, Di-t-amylperoxid,  $\alpha,\alpha'$ -Bis(t-butylperoxyisopropyl)benzol, 3,5-Bis(t-butylperoxy)-3,5-dimethyl-1,2-dioxolan, Di-t-butylperoxid, 2,5-Dimethylhexin-2,5-di-t-butylperoxid, 3,3,6,6,9,9-Hexamethyl-1,2,4,5-tetraoxacyclononan, p-Menthanhydroperoxid, Pinanhydroperoxid, Diisopropylbenzolmono- $\alpha$ -hydroperoxid, Cumenhydroperoxid oder t-Butylhydroperoxid ist.

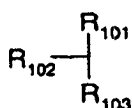
5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Polymer Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Styrolblock-copolymere, Polybutadien oder Polyisopren, EPDM (Ethylen-Propylendien-Monomer) oder EPR (Ethylen-Propylen-Kautschuk) ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Nitroxylether die Formel (X)

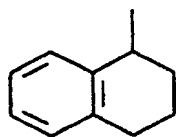


aufweist, worin  $n_1$  0 oder 1 ist,

$R_{101}$ ,  $R_{102}$ ,  $R_{103}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen,  $\text{NO}_2$ , Cyano,  $-\text{CONR}_{105}\text{R}_{106}$ ,  $-(\text{R}_{109})\text{COOR}_{104}$ ,  $-\text{C}(\text{O})-\text{R}_{107}$ ,  $-\text{OR}_{108}$ ,  $-\text{SR}_{108}$ ,  $-\text{NHR}_{108}$ ,  $-\text{N}(\text{R}_{108})_2$ , Carbamoyl, Di( $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ -alkyl)carbamoyl,  $-\text{C}(=\text{NR}_{105})(\text{NHR}_{106})$ ; unsubstituiertes  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ -Alkyl,  $\text{C}_2-\text{C}_{18}$ -Alkenyl,  $\text{C}_2-\text{C}_{18}$ -Alkynyl,  $\text{C}_7-\text{C}_9$ -Phenylalkyl,  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl oder  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl, enthaltend mindestens ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom; oder  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ -Alkyl,  $\text{C}_2-\text{C}_{18}$ -Alkenyl,  $\text{C}_2-\text{C}_{18}$ -Alkynyl,  $\text{C}_7-\text{C}_9$ -Phenylalkyl,  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl oder  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl, enthaltend mindestens ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom, die durch  $\text{NO}_2$ , Halogen, Amino, Hydroxy, Cyano, Carboxy,  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkoxy,  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkylthio,  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkylamino oder Di( $\text{C}_1-\text{C}_4$ -alkyl)amino substituiert sind; oder Phenyl, das unsubstituiert oder durch  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkoxy,  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkylthio, Halogen, Cyano, Hydroxy, Carboxy,  $\text{C}_1-\text{C}_4$ -Alkylamino oder Di( $\text{C}_1-\text{C}_4$ -alkyl)amino substituiert ist, sind; oder  $R_{102}$  und  $R_{103}$  zusammen mit dem Bindungskohlenstoffatom einen  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$ -Cycloalkylrest, einen ( $\text{C}_4-\text{C}_{12}$ -Cycloalkanon)-yl-Rest oder einen  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$ -Cycloalkylrest bilden, enthaltend mindestens ein O-Atom und/oder eine  $\text{NR}_{108}$ -Gruppe; oder wenn  $n_1$  1 ist



eine Gruppe



sind;

$R_{104}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ -Alkyl, Phenyl, ein Alkalimetallkation oder ein Tetraalkylammoniumkation ist;  
 $R_{105}$  und  $R_{106}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ -Alkyl,  $\text{C}_2-\text{C}_{18}$ -Alkyl sind, das durch mindestens eine Hydroxygruppe substituiert ist, oder zusammen eine  $\text{C}_2-\text{C}_{12}$ -Alkylenbrücke oder eine  $\text{C}_2-\text{C}_{12}$ -Alkylenbrücke, die durch mindestens ein O- und/oder ein  $\text{NR}_{108}$ -Atom unterbrochen ist, bilden;  
 $R_{107}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ -Alkyl oder Phenyl ist;  
 $R_{108}$  Wasserstoff,  $\text{C}_1-\text{C}_{18}$ -Alkyl oder  $\text{C}_2-\text{C}_{18}$ -Alkyl ist, das durch mindestens eine Hydroxygruppe substituiert ist;  
 $R_{109}$   $\text{C}_1-\text{C}_{12}$ -Alkylen oder eine direkte Bindung ist;  
 $R_{110}$   $\text{C}_4-\text{C}_{18}$ -Alkyl, das über ein tertiäres C-Atom an das Stickstoffatom gebunden ist,  $\text{C}_9-\text{C}_{11}$ -Phenylalkyl,  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl oder  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$ -Cycloalkyl, enthaltend mindestens ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom; oder  $\text{C}_4-\text{C}_{18}$ -Alkyl, das über ein tertiäres C-Atom an das Stickstoffatom gebunden ist,  $\text{C}_9-\text{C}_{11}$ -Phenylalkyl,  $\text{C}_3-\text{C}_{12}$ -Cy-

cloalkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, enthaltend mindestens ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom, die durch NO<sub>2</sub>, Halogen, Amino, Hydroxy, Cyano, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino oder Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino substituiert sind; oder

Phenyl, Naphthyl ist, die unsubstituiert oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, Halogen, Cyano, Hydroxy, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino oder Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino substituiert sind;

wenn n<sub>1</sub> 1 ist,

R<sub>111</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, enthaltend mindestens ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom; oder

C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, enthaltend mindestens ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom, die durch NO<sub>2</sub>, Halogen, Amino, Hydroxy, Cyano, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino oder Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino substituiert sind; oder

Phenyl, Naphthyl, die unsubstituiert oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, Halogen, Cyano, Hydroxy, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino oder Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino substituiert sind; oder

ein polycyclisches cycloaliphatisches Ringsystem oder ein polycyclisches cycloaliphatisches Ringsystem mit mindestens einem zwei- oder dreiwertigen Stickstoffatom ist; oder

R<sub>110</sub> und R<sub>111</sub> zusammen eine C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylenbrücke, eine C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylen-on-brücke oder eine C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylenbrücke, die durch mindestens ein O- oder N-Atom unterbrochen ist, bilden, wobei die Brücken unsubstituiert oder mit C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, Hydroxy(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)alkyl, Phenyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl, NO<sub>2</sub>, Halogen, Amino, Hydroxy, Cyano, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino oder Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino substituiert sind,

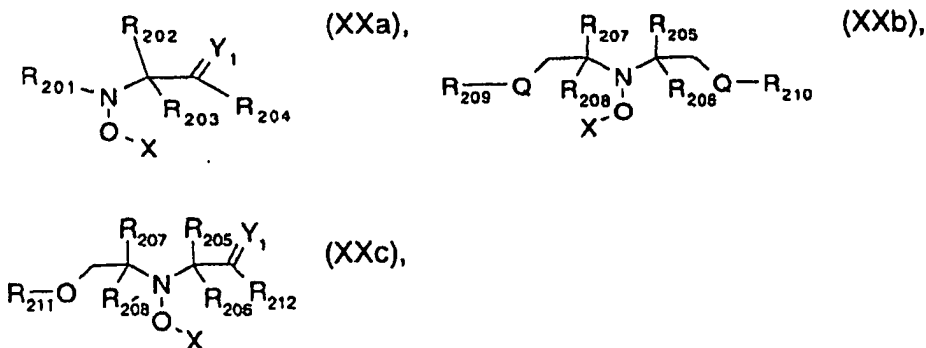
R<sub>112</sub> Wasserstoff, -(R<sub>109</sub>)COOR<sub>104</sub>, Cyano, -OR<sub>108</sub>, -SR<sub>108</sub>, -NHR<sub>108</sub>, -N(R<sub>108</sub>)<sub>2</sub>, -NH-C(O)-R<sub>108</sub>, unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, enthaltend mindestens ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom; oder

C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>-Phenylalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, enthaltend mindestens ein Stickstoff- oder Sauerstoffatom, die durch NO<sub>2</sub>, Halogen, Amino, Hydroxy, Cyano, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-amino oder Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino substituiert sind; oder

Phenyl, Naphthyl ist, die unsubstituiert oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio, Halogen, Cyano, Hydroxy, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)amino substituiert sind; oder

R<sub>111</sub> und R<sub>112</sub> zusammen mit dem Bindungskohlenstoffatom einen C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylrest bilden.

#### 7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Nitroxylether die Formel XXa, XXb oder XXc



aufweist, worin

Y<sub>1</sub> O oder CH<sub>2</sub> ist;

Q O oder NR<sub>220</sub> ist, wobei R<sub>220</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl ist;

R<sub>201</sub> tertiäres C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder Phenyl ist, die unsubstituiert oder durch Halogen, OH, COOR<sub>221</sub> oder C(O)-R<sub>222</sub> substituiert sind, wobei R<sub>221</sub> Wasserstoff, ein Alkalimetallatom oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl ist und R<sub>222</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl ist; oder

R<sub>201</sub> C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl, das durch mindestens ein O- oder N-Atom unterbrochen ist, ein polycyclischer Alkylrest oder ein polycyclischer Alkylrest, der durch mindestens ein O- oder N-Atom unterbrochen ist, ist;

R<sub>202</sub> und R<sub>203</sub> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, Benzyl, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkyl oder Phenyl sind, die unsubstituiert oder durch Halogen, OH, COOR<sub>221</sub> oder C(O)-R<sub>222</sub> substituiert sind, oder zusammen mit dem Kohlenstoffatom einen C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-Cycloalkylring bilden;

wenn Y<sub>1</sub> O ist,

R<sub>204</sub> und R<sub>212</sub> OH, O(Alkalimetall)-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkoxy, Benzyloxy, NR<sub>223</sub>R<sub>224</sub> sind, wobei R<sub>223</sub> und R<sub>224</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl oder Phenyl sind, die unsubstituiert oder durch Halogen, OH, COOR<sub>221</sub> oder C(O)-R<sub>222</sub> substituiert sind;

wenn Y<sub>1</sub> CH<sub>2</sub> ist,

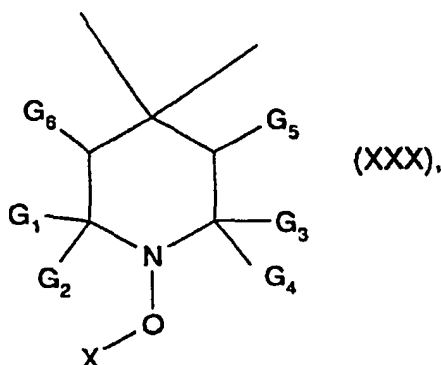
R<sub>204</sub> OH, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, Benzyloxy, O-C(O)-(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alkyl oder NR<sub>223</sub>R<sub>224</sub> ist;

$R_{212}$  eine Gruppe  $C(O)R_{225}$  ist, wobei  $R_{225}$  OH,  $C_1-C_{18}$ -Alkoxy, Benzyloxy,  $NR_{223}R_{224}$  ist, wobei  $R_{223}$  und  $R_{224}$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1-C_{18}$ -Alkyl oder Phenyl sind, die unsubstituiert oder durch Halogen, OH,  $COOR_{221}$  oder  $C(O)-R_{222}$  substituiert sind;

$R_{205}$ ,  $R_{206}$ ,  $R_{207}$  und  $R_{208}$  unabhängig voneinander  $C_1-C_{18}$ -Alkyl,  $C_5-C_{12}$ -Cycloalkyl oder Phenyl sind; oder  $R_{205}$  und  $R_{206}$  und/oder  $R_{207}$  und  $R_{208}$  zusammen mit dem Kohlenstoffatom einen  $C_5-C_{12}$ -Cycloalkylring bilden;  $R_{209}$  und  $R_{210}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Formyl,  $C_2-C_{18}$ -Alkylcarbonyl, Benzoyl,  $C_1-C_{18}$ -Alkyl,  $C_5-C_{12}$ -Cycloalkyl,  $C_5-C_{12}$ -Cycloalkyl, das durch mindestens ein O- oder N-Atom unterbrochen ist, Benzyl oder Phenyl sind, die unsubstituiert oder durch Halogen, OH,  $COOR_{221}$  oder  $C(O)-R_{222}$  substituiert sind;

$R_{211}$  Formyl,  $C_2-C_{18}$ -Alkylcarbonyl, Benzoyl,  $C_1-C_{18}$ -Alkyl,  $C_5-C_{18}$ -Cycloalkyl,  $C_5-C_{12}$ -Cycloalkyl, das durch mindestens ein O- oder N-Atom unterbrochen ist, Benzyl oder Phenyl ist, die unsubstituiert oder durch Halogen, OH,  $COOR_{221}$  oder  $C(O)-R_{222}$  substituiert sind.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Nitroxylether ein Strukturelement der Formel (XXX)

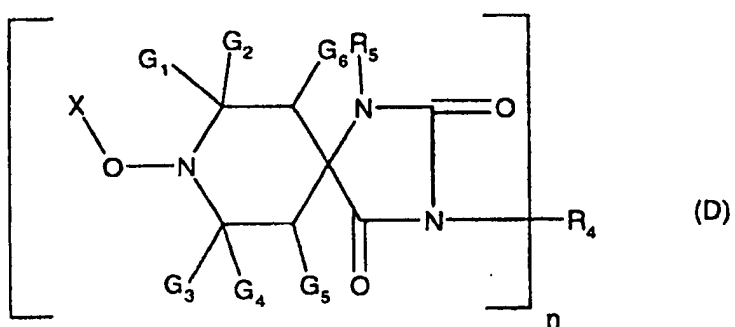
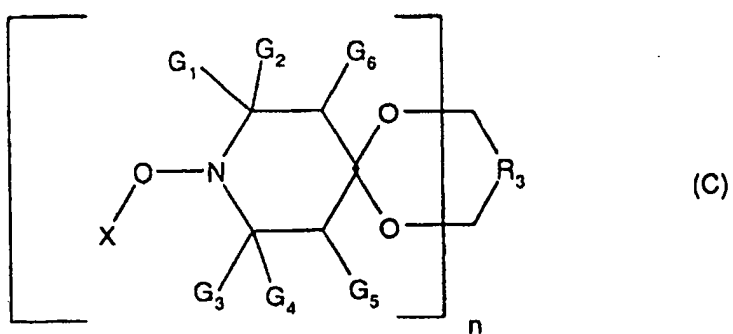
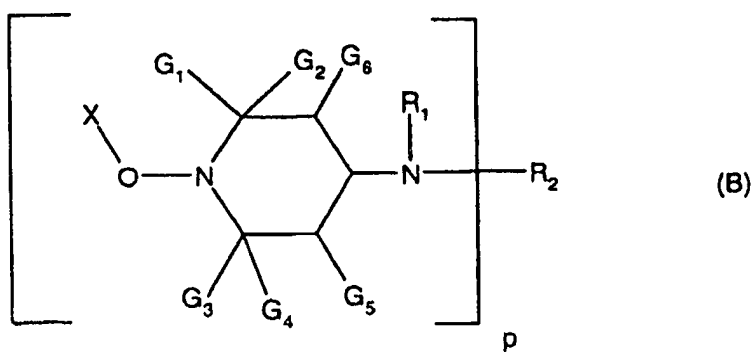
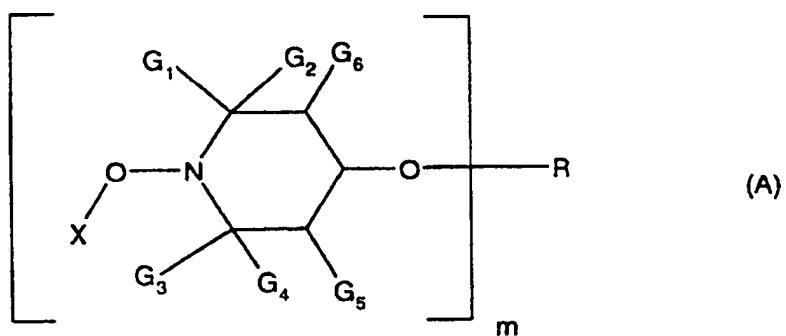


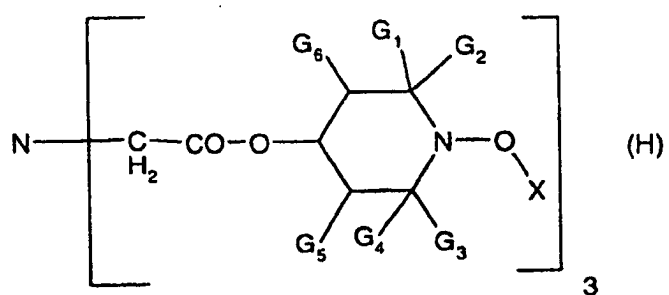
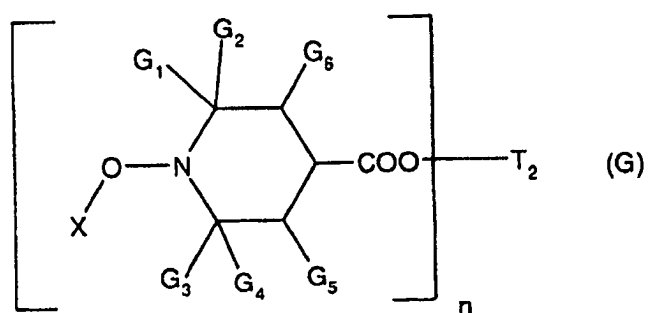
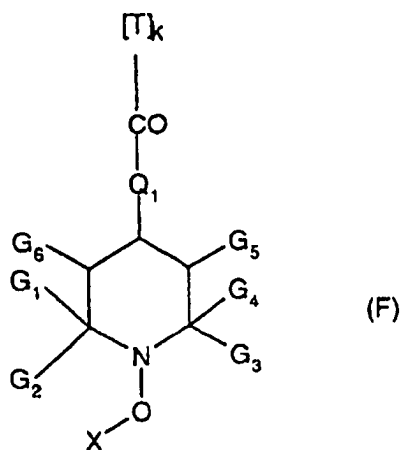
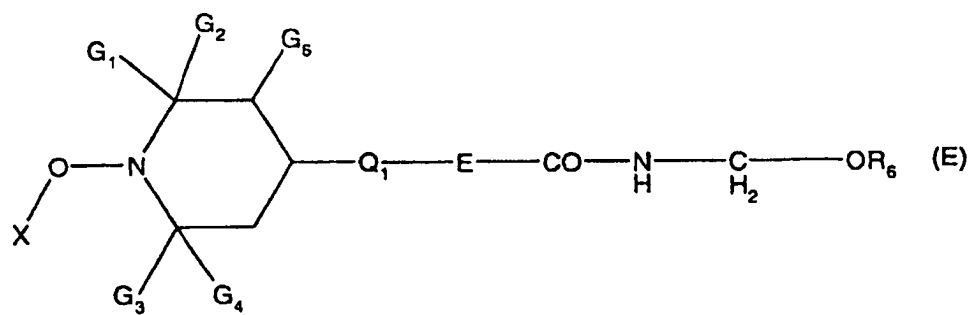
enthält, worin

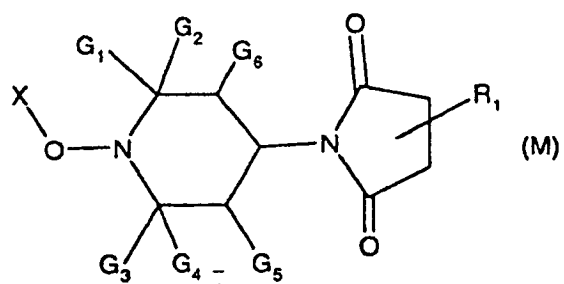
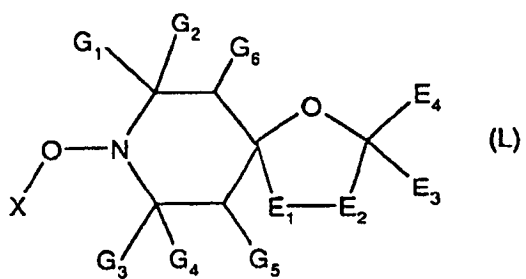
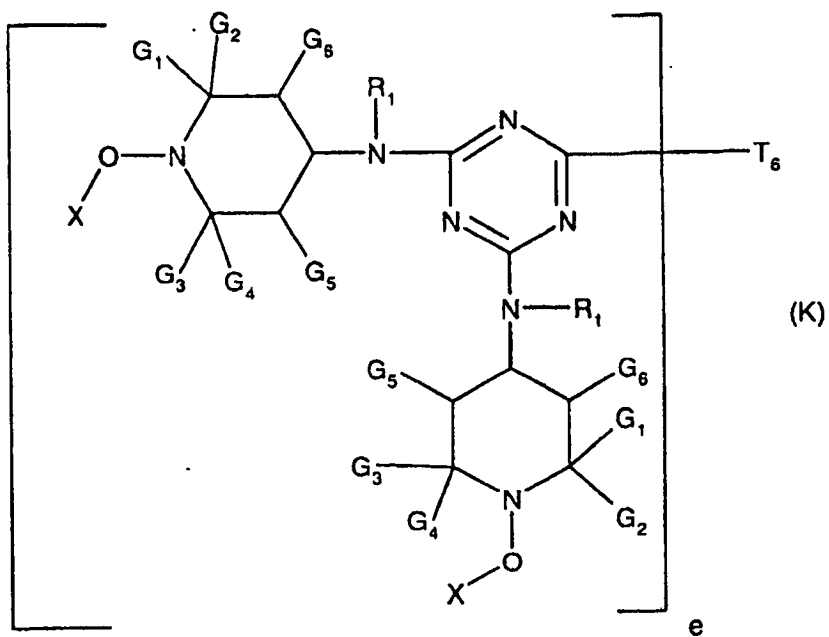
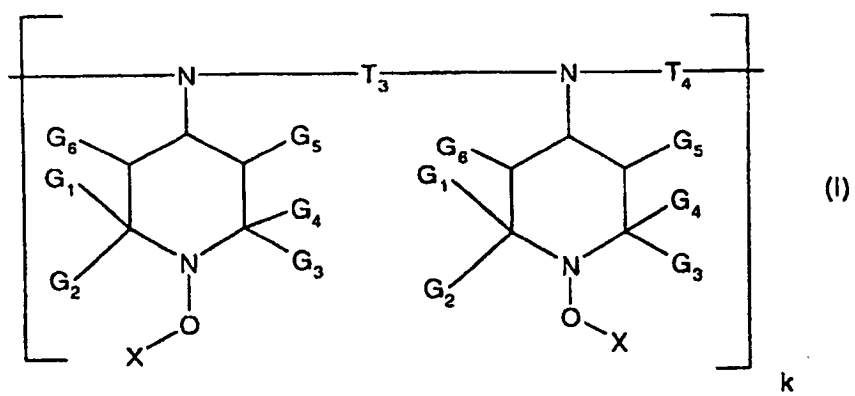
$G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$ ,  $G_4$  unabhängig voneinander  $C_1-C_6$ -Alkyl sind oder  $G_1$  und  $G_2$  oder  $G_3$  und  $G_4$  oder  $G_1$  und  $G_2$  und  $G_3$  und  $G_4$  zusammen eine  $C_5-C_{12}$ -Cycloalkylgruppe bilden;

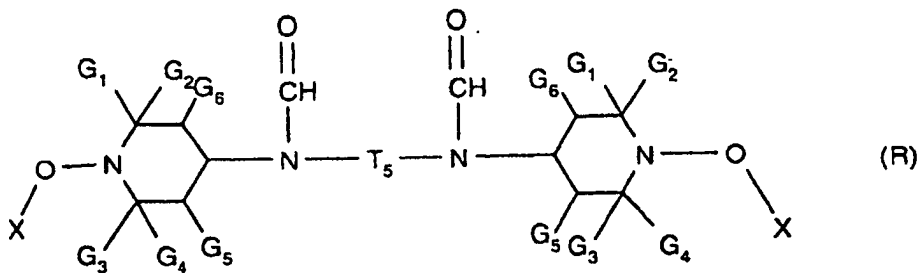
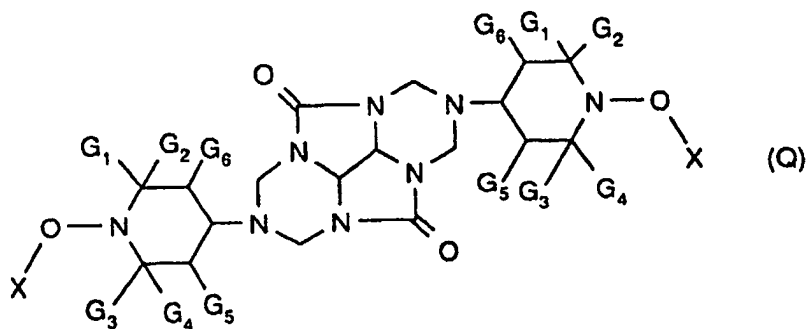
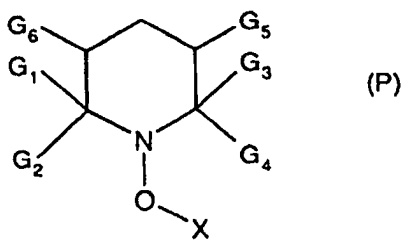
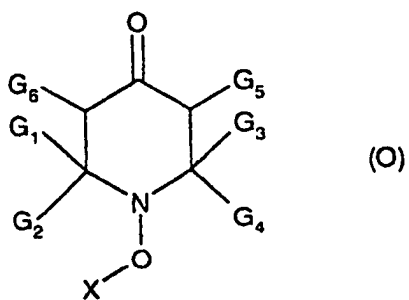
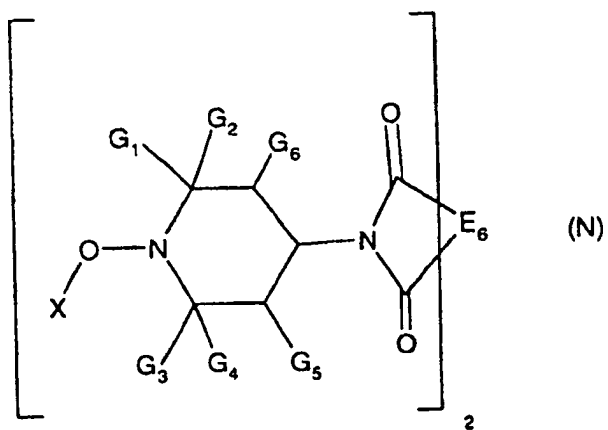
$G_5$ ,  $G_6$  unabhängig voneinander H,  $C_1-C_{18}$ -Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder eine Gruppe  $COOC_1-C_{18}$ -Alkyl sind.

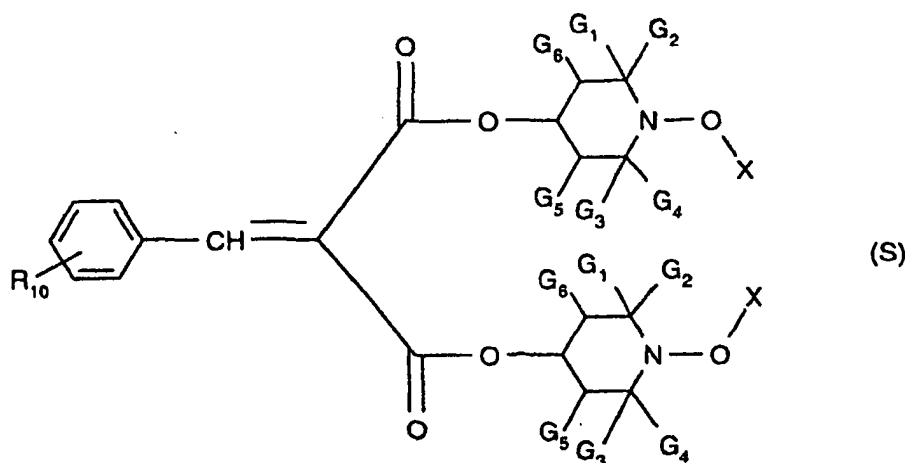
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Strukturelement von Formel (XXX) irgendeine der Formeln A bis S ist











worin

$G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$  und  $G_4$  unabhängig voneinander Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind, oder  $G_1$  und  $G_2$  zusammen und  $G_3$  und  $G_4$  zusammen oder  $G_1$  und  $G_2$  zusammen oder  $G_3$  und  $G_4$  zusammen Pentamethylen sind;  $G_5$  und  $G_6$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl sind;

$R$ , wenn  $m$  1 ist, Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl, das nicht unterbrochen oder durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist, Cyanoethyl, Benzoyl, Glycidyl, ein einwertiger Rest einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einer aromatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen ist, wobei jede Carbonsäure in der aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Einheit durch 1 bis 3  $-COOZ_{12}$ -Gruppen substituiert sein kann, wobei  $Z_{12}$  H,  $C_1$ - $C_{20}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{12}$ -Alkenyl,  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl ist; oder

$R$  ein einwertiger Rest einer Carbaminsäure oder Phosphor-enthaltenden Säure oder ein einwertiger Silylrest ist;

$R$ , wenn  $m$  2 ist,  $C_2$ - $C_{12}$ -Alkylen,  $C_4$ - $C_{12}$ -Alkenylen, Xylylen, ein zweiwertiger Rest einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 2 bis 36 Kohlenstoffatomen oder einer cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen oder einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbaminsäure mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen ist, wobei jede Dicarbonsäure in der aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Einheit durch eine oder zwei  $-COOZ_{12}$ -Gruppen substituiert sein kann; oder

$R$  ein zweiwertiger Rest einer Phosphor-enthaltenden Säure oder ein zweiwertiger Silylrest ist;

$R$ , wenn  $m$  3 ist, ein dreiwertiger Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tricarbonsäure, die in der aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Einheit durch  $-COOZ_{12}$  substituiert sein kann, einer aromatischen Tricarbaminsäure oder einer Phosphorenhaltenden Säure oder ein dreiwertiger Silylrest ist;

$R$ , wenn  $m$  4 ist, ein vierwertiger Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tetracarbonsäure ist;

$p$  1, 2 oder 3 ist,

$R_1$   $C_1$ - $C_{12}$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl,  $C_7$ - $C_8$ -Aralkyl,  $C_2$ - $C_{18}$ -Alkanoyl,  $C_3$ - $C_5$ -Alkenoyl oder Benzoyl ist;

wenn  $p$  1 ist,

$R_2$   $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_5$ - $C_7$ -Cycloalkyl,  $C_2$ - $C_8$ -Alkenyl ist, unsubstituiert oder substituiert durch eine Cyano-, Carbonyl- oder Carbamidgruppe, oder Glycidyl, eine Gruppe der Formel  $-CH_2CH(OH)-Z$  oder der Formel  $-CO-Z-$  oder  $-CONH-Z$  ist, worin  $Z$  Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist; oder

wenn  $p$  2 ist,

$R_2$   $C_2$ - $C_{12}$ -Alkylen,  $C_6$ - $C_{12}$ -Arylen, Xylylen, eine  $-CH_2CH(OH)CH_2-O-B-O-CH_2CH(OH)CH_2-$ Gruppe ist, worin  $B$   $C_2$ - $C_{10}$ -Alkylen,  $C_6$ - $C_{15}$ -Arylen oder  $C_6$ - $C_{12}$ -Cycloalkylen ist; oder vorausgesetzt, daß  $R_1$  nicht Alkanoyl, Alkenoyl oder Benzoyl ist, kann  $R_2$  ebenso ein zweiwertiger Acylrest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder Dicarbaminsäure sein, oder kann die Gruppe  $-CO-$  sein; oder können  $R_1$  und  $R_2$  zusammen, wenn  $p$  1 ist, der cyclische Acylrest einer aliphatischen oder aromatischen 1,2- oder 1,3-Dicarbonsäure sein; oder

$R_2$  ist eine Gruppe

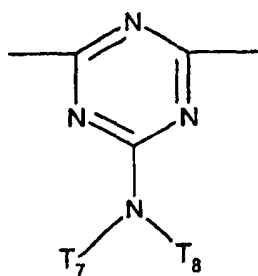


k 2 bis 100 ist;

und R<sub>10</sub> Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkoxy ist;

T<sub>2</sub> dieselbe Bedeutung wie R<sub>4</sub> aufweist;

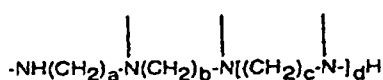
T<sub>3</sub> und T<sub>4</sub> unabhängig voneinander Alkylen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen sind, oder T<sub>4</sub> eine Gruppe



ist;

T<sub>5</sub> C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylen, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylendi(C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-cycloalkylen), Phenylen oder Phenylen-di(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylen) ist;

T<sub>6</sub>



ist,

wo a, b und c unabhängig voneinander 2 oder 3 sind, und d 0 oder 1 ist;

e 3 oder 4 ist;

E<sub>1</sub> und E<sub>2</sub>, die unterschiedlich sind, jeweils Oxo oder Imino sind;

E<sub>3</sub> Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Naphthyl, das Phenyl oder das Naphthyl ist, das durch Chlor oder durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist, oder Phenylalkyl mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, oder das Phenylalkyl, das durch Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist;

E<sub>4</sub> Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, Phenyl, Naphthyl oder Phenylalkyl mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen ist; oder

E<sub>3</sub> und E<sub>4</sub> zusammen Polymethylen mit 4 bis 17 Kohlenstoffatomen oder das Polymethylen, das durch bis zu vier Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiert ist; und

E<sub>6</sub> ein aliphatischer oder aromatischer oder aromatischer vierwertiger Rest ist.

10. Verfahren nach Anspruch 8, wobei G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, G<sub>3</sub> und G<sub>4</sub> Methyl sind und G<sub>5</sub> und G<sub>6</sub> Wasserstoff sind.

11. Verfahren nach Anspruch 1, wobei X aus der Gruppe, bestehend aus C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, Benzyl, Alkyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, ausgewählt ist.

12. Verfahren nach Anspruch 9, wobei der Nitroxylether die Strukturformel A, B, O oder P aufweist, worin m 1 ist,

R Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, das nicht unterbrochen oder durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen ist, Cyanoethyl, Benzoyl, Glycidyl, ein einwertiger Rest einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einer α,β-ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einer aromatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen ist;

p 1 ist;

R<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>-Aralkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkanoyl, C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkenoyl oder Benzoyl ist;

R<sub>2</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl ist, unsubstituiert oder substituiert durch eine Cyano-, Carboxyl- oder Carbamidgruppe, oder Glycidyl, eine Gruppe der Formel -CH<sub>2</sub>CH(OH)-Z oder der Formel -CO-Z oder -CONH-Z ist, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei der Nitroxylether die Strukturformel A oder B aufweist, worin R Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, Cyanoethyl, Benzoyl, Glycidyl, ein einwertiger Rest einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen ist;

R<sub>1</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>-Aralkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkanoyl, C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>-Alkenoyl oder Benzoyl ist;

R<sub>2</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, Glycidyl, eine Gruppe der Formel -CH<sub>2</sub>CH(OH)-Z oder der Formel -CO-Z ist, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl ist.

14. Verfahren nach Anspruch 6, wobei der Nitroxylether eine Verbindung der Formel (X) ist, worin n<sub>1</sub> 1 ist,

R<sub>101</sub> Cyano ist;

R<sub>102</sub> und R<sub>103</sub> jeweils unabhängig voneinander unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl oder Phenyl sind; oder R<sub>102</sub> und R<sub>103</sub> zusammen mit dem Bindungskohlenstoffatom einen C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>-Cycloalkylrest bilden;

R<sub>110</sub> C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, das über ein tertiäres C-Atom an das Stickstoffatom gebunden ist, C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Phenylalkyl oder Phenyl ist; oder

R<sub>110</sub> und R<sub>111</sub> zusammen eine C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylbrücke bilden, die unsubstituiert oder mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert ist; und

R<sub>112</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl ist.

15. Verfahren nach Anspruch 7, wobei der Nitroxylether eine Verbindung der Formel (XXa), worin Y O ist;

R<sub>201</sub> tertiäres C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl ist;

R<sub>202</sub> und R<sub>203</sub> Methyl, Ethyl sind oder zusammen mit dem Kohlenstoffatom einen C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylring bilden;

R<sub>204</sub> C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, Benzoyloxy oder NR<sub>223</sub>R<sub>224</sub> ist, worin R<sub>223</sub> und R<sub>224</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl sind;

oder der Formel (XXb), worin Q<sub>1</sub> O ist;

R<sub>205</sub>, R<sub>206</sub>, R<sub>207</sub> und R<sub>208</sub> unabhängig voneinander Methyl oder Ethyl sind; oder

R<sub>205</sub> und R<sub>206</sub> und/oder R<sub>207</sub> und R<sub>208</sub> zusammen mit dem Kohlenstoffatom einen C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylring bilden;

R<sub>209</sub> und R<sub>210</sub> unabhängig voneinander Formyl, C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylcarbonyl, Benzoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, Benzyl oder Phenyl sind;

oder der Formel (XXc) ist, worin Y<sub>1</sub> O ist;

R<sub>205</sub>, R<sub>206</sub>, R<sub>207</sub> und R<sub>208</sub> unabhängig voneinander Methyl oder Ethyl sind; oder

R<sub>205</sub> und R<sub>206</sub> und/oder R<sub>207</sub> und R<sub>208</sub> zusammen mit dem Kohlenstoffatom einen C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalkylring bilden;

R<sub>211</sub> Formyl, C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylcarbonyl, Benzoyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, Benzyl oder Phenyl ist, und R<sub>212</sub> OH, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, Benzoyloxy, NR<sub>223</sub>R<sub>224</sub> ist, worin R<sub>223</sub> und R<sub>224</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl sind.

16. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Polymer, das gepropft werden soll, ungesättigte Einheiten enthält, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Polydienen, Co-, Block-, statistischen und Gradienten-Polymeren von Styrol, Terpolymeren mit Diolefinen und Copolymeren mit Diolefinen.

17. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das ethylenisch ungesättigte Monomer oder Oligomer aus der Gruppe, bestehend aus Styrol, substituiertem Styrol, konjugierten Dienen, Acrolein, Vinylacetat, (Alkyl)acrylsäureanhydriden, (Alkyl)acrylsäuresalzen, (Alkyl)acrylestern oder (Alkyl)acrylamiden, ausgewählt ist.

18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei das ethylenisch ungesättigte Monomer Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol oder eine Verbindung der Formel CH<sub>2</sub>-C(R<sub>a</sub>)-(C=Z)-R<sub>b</sub> ist, worin R<sub>a</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl ist, R<sub>b</sub> NH<sub>2</sub>, OCH<sub>3</sub>, Glycidyl, unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy oder Hydroxy-substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, unsubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylamino, Di(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl)amino, Hydroxy-substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylamino oder Hydroxy-substituiertes Di(C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alkyl)amino ist; und Z Sauerstoff oder Schwefel ist.

19. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Temperatur in dem zweiten Schritt B) 70 bis 280°C beträgt.

20. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Verbindung, die ein Strukturelement (>NO-X) enthält, in einer Menge von 0,1 bis 30%, bezogen auf das Gewicht des Polymers, vorliegt.

21. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verhältnis des Reaktionsproduktes von Schritt A) zu dem ethylenisch ungesättigten Monomer oder Oligomer, das in Schritt B) zugegeben wird, 1:10000 bis 10:1 beträgt.

22. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der erste Schritt A) in einem Extruder durchgeführt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen