



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 18 235 T2** 2006.08.17

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 287 064 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 18 235.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP01/05863**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 981 920.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/092397**

(86) PCT-Anmeldetag: **22.05.2001**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **06.12.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.03.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **22.03.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **17.08.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08K 5/3435** (2006.01)

C08K 5/32 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

10832000

30.05.2000

CH

(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, TR**

(72) Erfinder:

**ROTH, Michael, 64686 Lautertal, DE; PFAENDNER,
Rudolf, 64668 Rimbach, DE; SIMON, Dirk, 67112
Mutterstadt, DE**

(54) Bezeichnung: **MOLEKULARGEWICHTSMODIFIZIERUNG VON THERMOPLASTISCHEN 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 Erfindung betrifft ein Verfahren für die gesteuerte Molekulargewichtserhöhung/Vernetzung von thermoplastischen nicht halogenierten Polymeren durch Erhitzen oberhalb des Schmelzpunktes in Gegenwart einer polyungesättigten bzw. mehrfach ungesättigten Verbindung und einer Alkoxyaminverbindung, die bei der Schmelz-/Verarbeitungstemperatur freie Radikale freisetzt. Die Erfindung betrifft auch Zusammensetzungen, die die vorstehend erwähnten Komponenten umfassen, die Verwendung von polyungesättigten Verbindungen und einer Alkoxyaminverbindung beim Erhöhen des Molekulargewichts von thermoplastischen Polymeren und thermoplastische Polymere mit erhöhtem Molekulargewicht oder (teilweise) vernetzte thermoplastische Polymeren, die gemäß dem Verfahren hergestellt worden sind.

[0002] Die gesteuerte Herstellung von Polyolefinqualitäten (Polymertypen von verschiedener Molekülmasse, Schmelzviskosität, Dichte, molekulare Massenverteilung usw.) durch übliche Compoundierungsverfahren, beispielsweise durch Extrusions- oder Spritzgießformen, ist ein Verfahren, das von Polymerherstellern, Polymerverarbeitern und Compoundierern angewendet wird.

[0003] Die Polyolefinqualitäten mit hohem Molekulargewicht, die für Rohr- und Kabelherstellung erforderlich sind, werden vor allem durch Vernetzen mit Peroxiden (Engel-Verfahren: RAM-Extrusion mit dem Zusatz von Peroxiden; Sioplas-Verfahren: Peroxid-gestartetes Pfropfen von Vinylsilanen und anschließendes Vernetzen mit Wasser; siehe „Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften“, Springer Verlag, Berlin, 5. Ausgabe 1998, 2.1.1, Seiten 156–159) hergestellt. Jene Verfahren haben jedoch entscheidende Nachteile, da die Vernetzungsreaktionen in einer ungesteuerten Weise verlaufen und Sekundärreaktionen eine negative Wirkung auf das Verarbeitungsverhalten der Polymere ausüben können (Gelbildung, hohe Schmelzviskositäten). Peroxidreaktionsprodukte und Peroxidrückstände können auch zu einer Beeinträchtigung der Langzeitstabilität der Polymere führen. Die Sicherheitsaspekte der Kunststoffverarbeitung bei Zusatz von Peroxiden können auch eine wesentliche Rolle spielen. Während einige spezielle Polymertypen (LDPE, MDPE, HDPE, LLDPE, iPP, sPP, iPS etc.) durch besondere Polymerisationstechniken unter Anwendung von Metallocen- und Ziegler-Katalysatoren erhältlich sind, ist es auf dem Fachgebiet üblich, dass Standardpolyolefintypen (Polymerqualitäten) wirtschaftlich in einem nach der Synthese ausgeführten Verarbeitungsschritt modifiziert werden.

[0004] Wenn die erwünschten Parameter, beispielsweise die Schmelzviskosität (MFR als ein Maß des Molekulargewichts), mithilfe eines Kunststoffverarbeitungsschritts hergestellt werden, ist es für den Reaktionserfolg wesentlich, dass die Reaktivität und der Wirkungsmodus der zugesetzten Additive/Additivsysteme gesteuert werden. Die Vernetzungsreaktionen mit Peroxiden, polyungesättigten Olefinen oder ungesättigten Polymeren liefern im Ergebnis von ungesteuertem übermäßigem Vernetzen im Allgemeinen Verarbeitungsprobleme, wie beispielsweise sehr hohe Schmelzviskositäten und Gelbildung.

[0005] Es gibt deshalb einen Bedarf für ein leicht handhabbares wirksames Additivsystem, das gesteuertes Vernetzen, beispielsweise die Erzeugung einer speziellen Schmelzviskosität als Maß des Molekulargewichts, während eines Kunststoffverarbeitungsverfahrens erlaubt.

[0006] Das Problem wird in einer vorteilhaften Weise unter Anwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, die auf polyfunktionellen ungesättigten Verbindungen und Alkoxyaminverbindungen basiert, gelöst.

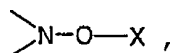
[0007] Die Komponenten können in einer einfachen Weise während des Verarbeitens des Polymers zugesetzt werden. Gemäß der Menge, Mengenverhältnis und Verarbeitungsbedingungen, wie Temperatur und Zeit, können die Eigenschaften des Polymers selektiv derart verändert werden, dass die gewünschten „Polymerqualitäten“ leicht erhältlich sind und die gewünschten Parameter, beispielsweise die Schmelzviskosität, in einer vorteilhaften Weise hergestellt werden können.

[0008] Im Gegensatz zu Vernetzungsreaktionen unter Anwendung von Peroxiden geben die Erhöhungs- und Vernetzungsreaktionen gemäß der Erfindung keinen Anlass zu irgendeiner Beeinträchtigung der Wärmestabilität oder Lichtstabilität und es gibt gute Verträglichkeit mit den üblichen für das Verarbeiten und die Langzeitstabilisierung angewendeten Additiven, sodass keine weiteren besonderen Schritte unternommen werden müssen.

[0009] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Molekulargewichtserhöhung/Vernetzung von nicht Halogen enthaltenden thermoplastischen Polymeren, wobei in dem Verfahren eine Zusammensetzung, umfassend

- a) ein nicht Halogen enthaltendes thermoplastisches Polymer;
- b) eine funktionelle Verbindung mit mindestens zwei ungesättigten Kohlenstoffbindungen und

c) ein Alkoxyamin mit einer Struktureinheit



die bei der Schmelztemperatur/Verarbeitungstemperatur des Polymers freie Radikale bildet, vermischt und im Fall von kristallinen Polymeren oberhalb des Schmelzpunktes des Polymers oder im Fall von amorphen Polymeren oberhalb des Erweichungspunktes erhitzt wird.

[0010] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung sind thermoplastische Polymere als die nachstehenden Polymere zu verstehen.

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

Polyolefine, d.h. die Polymere der im vorangehenden Absatz beispielhaft angeführten Monoolefine, vorzugsweise Polyethylen und Polypropylen, können durch verschiedene und insbesondere die nachstehenden Verfahren hergestellt werden:

a) Radikalische Polymerisation (normalerweise unter hohem Druck und bei erhöhter Temperatur).

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 gewöhnlich einen oder mehrere Liganden auf, typischerweise Oxide, Halogenide, Alkoholate, Ester, Ether, Amine, Alkyle, Alkenyle und/oder Aryle, die entweder π - oder σ -koordiniert sein können. Diese Metallkomplexe können in freier Form oder gebunden an Substrate, typischerweise auf aktiviertem Magnesiumchlorid, Titan(III)chlorid, Aluminiumoxid oder Siliziumoxid, vorliegen. Diese Katalysatoren können in dem Polymerisationsmedium löslich oder unlöslich sein. Die Katalysatoren können selbst bei der Polymerisation verwendet werden oder weitere Aktivatoren können angewendet werden, typischerweise Metallalkyle, Metallhydride, Metallalkylhalogenide, Metallalkyloxide oder Metallalkyloxane, wobei die Metalle Elemente der Gruppen Ia, IIa und/oder IIIa des Periodensystems sind. Die Aktivatoren können zweckmäßigerweise mit weiteren Ester-, Ether-, Amin- oder Silylether-Gruppen modifiziert sein. Diese Katalysatorsysteme werden gewöhnlich Phillips-, Standard Oil Indiana-, Ziegler (-Natta)-, TNZ- (DuPont), Metallocen- oder Single-Site-Katalysatoren (SSC) genannt.

2. Gemische von unter 1) erwähnten Polymeren, zum Beispiel Gemische von Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (zum Beispiel PP/HDPE, PP/LDPE) und Gemische von verschiedenen Arten von Polyethylen (zum Beispiel LDPE/HDPE).

3. Copolymere von Monoolefinen und Diolefinen miteinander oder mit anderen Vinylmonomeren, zum Beispiel Ethylen/Propylen-Copolymere, lineares Hochdruck-Polyethylen (LLDPE) und Gemische davon mit Hochdruck-Polyethylen (LDPE), Propylen/But-1-en-Copolymere, Propylen/Isobutylen-Copolymere, Ethylen/But-1-en-Copolymere, Ethylen/Hexen-Copolymere, Ethylen/Methylpenten-Copolymere, Ethylen/Hepten-Copolymere, Ethylen/Octen-Copolymere, Ethylen/Vinylcyclohexan-Copolymere, Ethylen/Cycloolefin-Copolymere (z.B. Ethylen/Norbornen, wie COC), Ethylen/1-Olefin-Copolymere, worin das 1-Olefin in-situ erzeugt wird, Propylen/Butadien-Copolymere, Isobutylen/Isopren-Copolymere, Ethylen/Vinylcyclohexen-Copolymere, Ethylen/Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen/Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen/Vinylacetat-Copolymere oder Ethylen/Acrylsäure-Copolymere und deren Salze (Ionomere) sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethyliden-Norbornen; und Gemische von solchen Copolymeren miteinander und mit vorstehend in 1) erwähnten Polymeren, zum Beispiel Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA), LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE-EAA, und alternierende oder statistische Polyalkylen-Kohlenmonoxid-Copolymere und Gemische davon mit anderen Polymeren, zum Beispiel Polyamiden.

Homopolymere und Copolymere von 1) bis 3) können jede Stereostruktur aufweisen, einschließlich syndiotaktisch, isotaktisch, hemi-isotaktisch oder ataktisch; wobei ataktische Polymere bevorzugt sind. Stereoblockpolymere sind auch eingeschlossen.

4. Polystyrol, Poly(p-methylstyrol), Poly(α -methylstyrol).

5. Aromatische Homopolymere und Copolymere, abgeleitet von vinylaromatischen Monomeren, einschließlich Styrol, α -Methylstyrol, alle Isomere von Vinyltoluol, insbesondere p-Vinyltoluol, alle Isomere von Ethylstyrol, Propylstyrol, Vinylbiphenyl, Vinylnaphthalin, und Vinylanthracen, und Gemische davon. Homopolymere und Copolymere können jede beliebige Stereostruktur aufweisen, einschließlich syndiotaktisch, iso-

taktisch, hemi-isotaktisch oder ataktisch; wobei ataktische Polymere bevorzugt sind. Stereoblockpolymere sind auch eingeschlossen.

5a. Copolymere, einschließlich der vorstehend genannten vinylaromatischen Monomere und Comonomere, ausgewählt aus Ethylen, Propylen, Dienen, Nitrilen, Säuren, Maleinsäureanhydriden, Maleimiden und Vinylacetat oder Acrylderivativen und Gemischen davon, z.B. Styrol/Butadien, Styrol/Acrylnitril, Styrol/Ethylen (Copolymere), Styrol/Alkylmethacrylat, Styrol/Butadien/Alkylacrylat, Styrol/Butadien/Alkylmethacrylat, Styrol/Maleinsäureanhydrid, Styrol/Acrylnitril/Methylacrylat; Gemische von hochschlagfesten Styrolcopolymeren und anderem Polymer, z.B. einem Polyacrylat, einem Dienpolymer oder einem Ethylen/Propylen/Dieterpolymer; und Blockcopolymere von Styrol, wie Styrol/Butadiene/Styrol, Styrol/Isopren/Styrol, Styrol/Ethylen/Butylen/Styrol oder Styrol/Ethylen/Propylen/Styrol.

5b. Hydrierte aromatische Polymere, abgeleitet von der Hydrierung von Polymeren, die unter 5.) genannt wurden, insbesondere einschließlich Polycyclohexylethylen (PCHE) hergestellt durch Hydrierung von ataktischem Polystyrol, häufig als Polyvinylcyclohexan (PVCH) bezeichnet.

5c. Hydrierte aromatische Polymere, abgeleitet von der Hydrierung von Polymeren, die unter 5a.) genannt wurden.

Homopolymere und Copolymere können jede beliebige Stereostruktur aufweisen, einschließlich syndiotaktisch, isotaktisch, hemi-isotaktisch oder ataktisch; wobei ataktische Polymere bevorzugt sind. Stereoblockpolymere sind auch eingeschlossen.

6. Pfropf-Copolymere von vinylaromatischen Monomeren, wie Styrol oder α -Methylstyrol, zum Beispiel Styrol auf Polybutadien, Styrol auf Polybutadien-Styrol oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere; 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 Alkylmethacrylate 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 unter 5) aufgeführten Copolymeren, zum Beispiel die Copolymer-Gemische, die als ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere bekannt sind.

7. Polymere, abgeleitet von α,β -ungesättigten Säuren und Derivaten davon, wie Polyacrylate und Polymethacrylate; Polymethylmethacrylate, Polyacrylamide und Polyacrylnitrile, schlagmodifiziert mit Butylacrylat.

8. Copolymere der unter 7) erwähnten Monomere miteinander oder mit anderen ungesättigten Monomeren, zum Beispiel Acrylnitril/Butadien-Copolymere, Acrylnitril/Alkylacrylat-Copolymere, Acrylnitril/Alkoxyalkylacrylat- oder Acrylnitril/Alkylmethacrylat/Butadien-Terpolymere.

9. Polymere, abgeleitet von ungesättigten Alkoholen und Aminen oder den Acyl-Derivaten oder Acetalen davon, wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Polyvinylstearat, Polyvinylbenzoat, Polyvinylmaleat, Polyvinylbutyral, Polyallylphthalat oder Polyallylmelamin; sowie deren Copolymere mit unter vorstehend in 1) erwähnten Olefinen.

10. Homopolymere und Copolymere von cyclischen Ethern, wie Polyalkylenglycole, Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder Copolymere davon mit Bisglycidylethern.

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

12. Polyphenylenoxide und -sulfide und Gemische davon mit Styrolpolymeren oder Polyamiden.

13. Polyurethane, abgeleitet von Hydroxyl-endständigen Polyethern, Polyestern oder Polybutadienen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits, sowie Vorstufen davon.

14. Polyamide und Copolyamide, abgeleitet von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen, z.B. Polyamid 4, Polyamid 6, 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide, ausgehend von m-Xyloldiamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethylendiamin und Isophthal- und/oder Terephthalsäure und mit oder ohne ein Elastomer als Modifizierungsmittel, zum Beispiel Poly-2,4,4-trimethylhexamethylenterephthalamid oder Poly-m-phenylenisophthalamid; und auch Blockcopolymere von den vorstehend erwähnten Polyamiden mit Polyolefinen, Olefin-Copolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepfropften Elastomeren; oder mit Polyethern, beispielsweise mit Polyethylenglycol, Polypropylenglycol oder Polytetramethylenglycol; sowie Polyamide oder Copolyamide, modifiziert mit EPDM oder ABS; und Polyamide, kondensiert während des Verarbeitens (RIM-Polyamidsysteme).

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

16. Polyester, abgeleitet von Dicarbonsäuren und Diolen und/oder von Hydroxycarbonsäuren oder den entsprechenden Lactonen, zum Beispiel Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Poly-1,4-dimethylolcyclohexanterephthalat, Polyalkylennaphthalat (PAN) und Polyhydroxybenzoate, sowie Block-Copolyetherester, abgeleitet von Hydroxyl-endständigen Poly-ethern; und auch Polyester, modifiziert mit Polycarbonaten oder MBS.

17. Polycarbonate und Polyestercarbonate.

18. Polyketone.

19. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

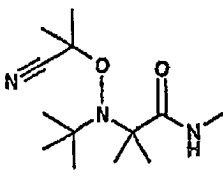
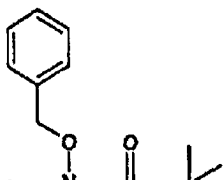
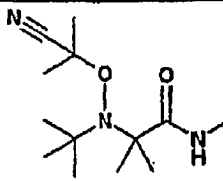
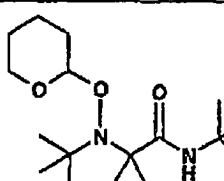
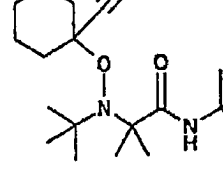
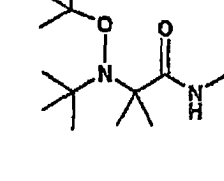
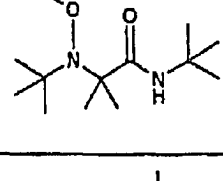
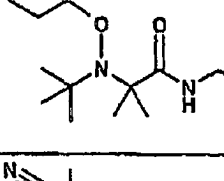
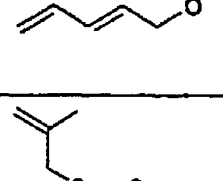
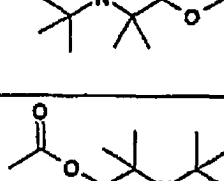
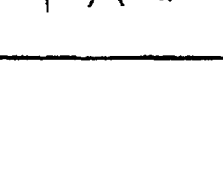
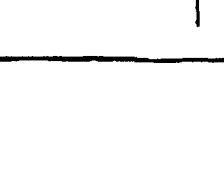
20. Blends der vorstehend erwähnten Polymere (Polyblends), zum Beispiel PP/EPDM, Polyamid/EPDM oder ABS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, POM/thermoplastisches PUR, PC/thermoplastisches PUR, POM/Acrylat, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6,6 und Copolymere, PA/HDPE, PA/PPO, PBTP/PC/ABS oder PBTP/PET/PC.

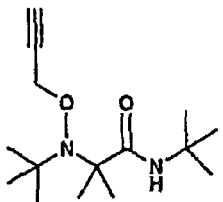
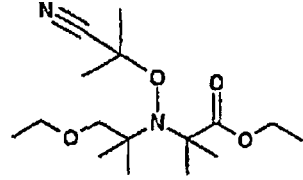
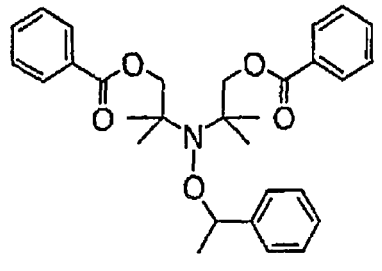
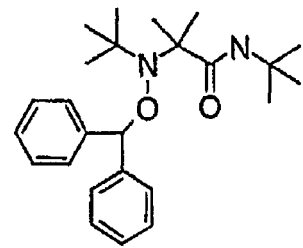
[0011] Das Verfahren wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 140°C bis 300°C ausgeführt.

[0012] Polyolefine und Polystyrol in deren verschiedenen Modifizierungen und Gemische sind bevorzugt; Polyethylen und Polypropylen sind besonders bevorzugt.

[0013] Die Alkoxyamine können offenkettige oder cyclische Amine sein. Geeignete offenkettige Alkoxyamine sind bekannt und werden beispielsweise in WO 96/24620, WO 00/07981, WO 99/03984, EP-A-0 891 986 und WO 98/13392 beschrieben.

[0014] Spezielle Beispiele werden nachstehend erwähnt.

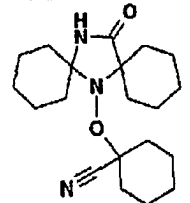
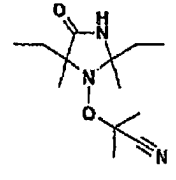
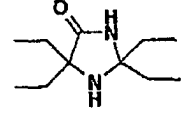
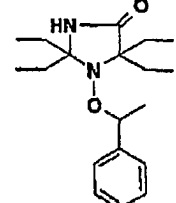
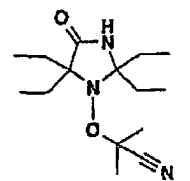
101		102	
103		104	
105		106	
107		108	
109		110	
111		112	

113		114	
115		116	

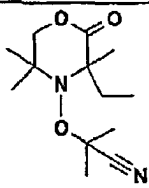
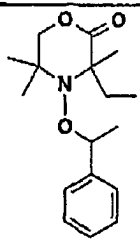
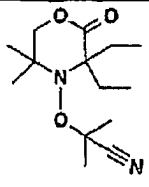
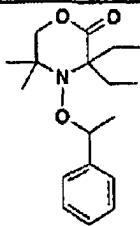
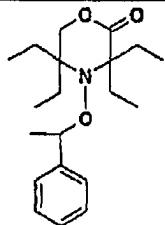
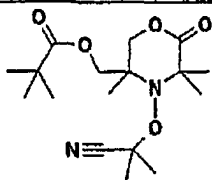
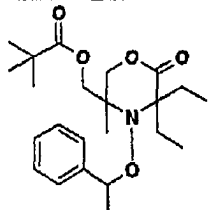
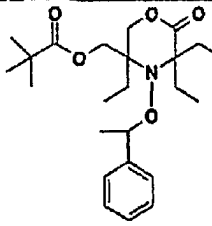
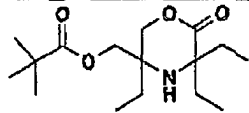
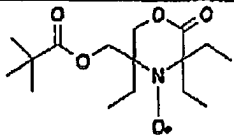
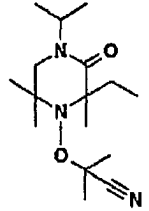
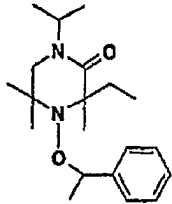
[0015] Cyclische Alkoxyamine sind gleichfalls bekannt und werden beispielsweise in GB 2335190, WO 98/30601, WO 98/44008 und GB 2342649 beschrieben.

[0016] Beispiele sind nachstehend angeführt.

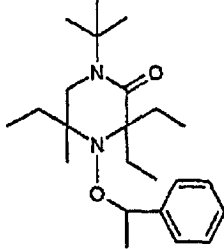
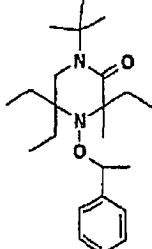
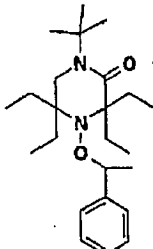
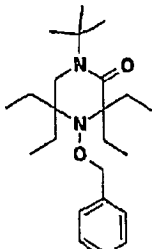
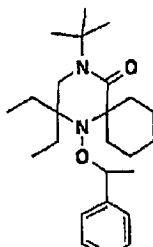
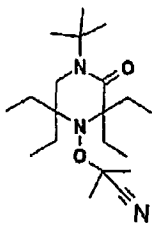
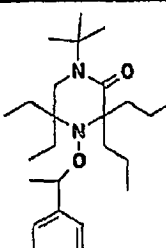
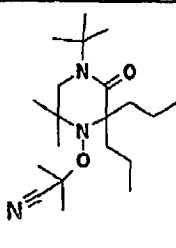
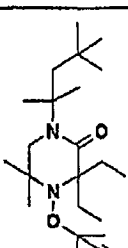
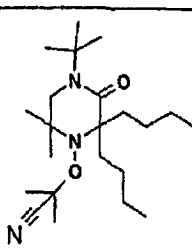
5-gliedrige Ringsysteme

Nr.	Struktur	Nr.	Struktur
201		202	
203		204	
205			

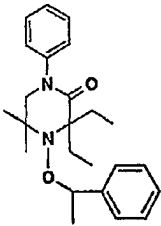
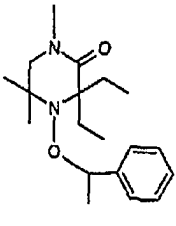
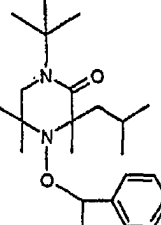
6-gliedrige Ringsysteme

Nr.	Struktur	Nr.	Struktur
206		207	
208		209	
210		211	
212		213	
214		215	
216		217	

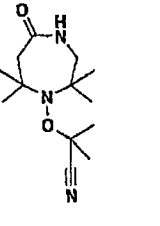
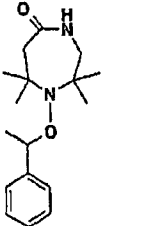
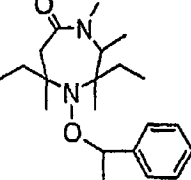
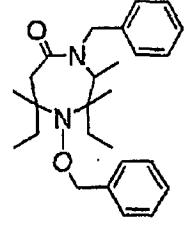
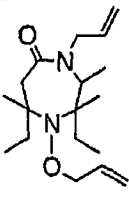
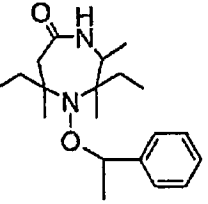
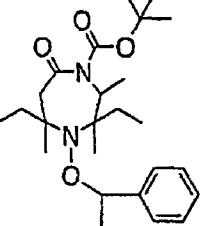
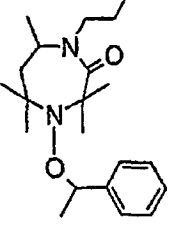
Nr.	Struktur	Nr.	Struktur
218		219	
220		221	
222		223	
224		225	
226		227	

Nr.	Struktur	Nr.	Struktur
228		229	
230		231	
232		233	
234		235	
236		237	

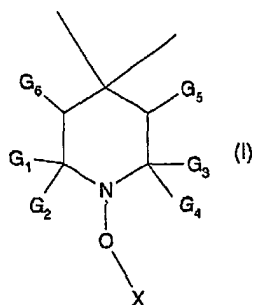
Nr.	Struktur	Nr.	Struktur
238		239	
240		241	
242		243	
244		245	

Nr.	Struktur	Nr.	Struktur
246		247	
248			

7-gliedrige Ringsysteme

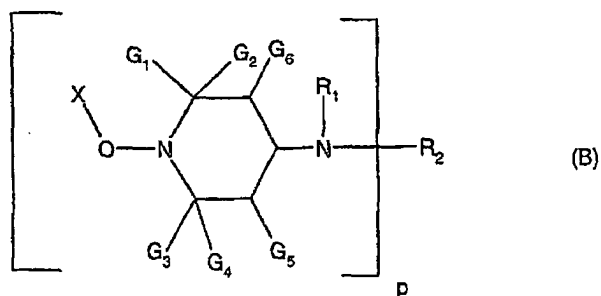
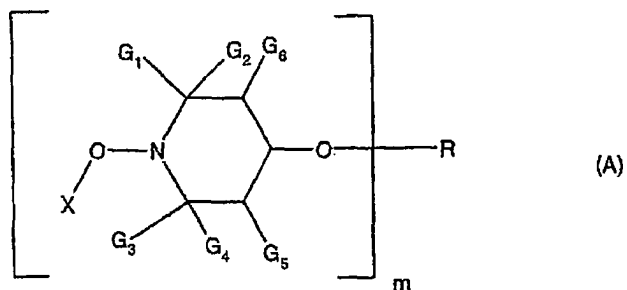
Nr.	Struktur	Nr.	Struktur
301		302	
307		304	
305		310	
309		313	

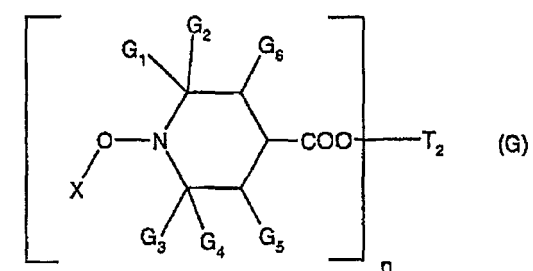
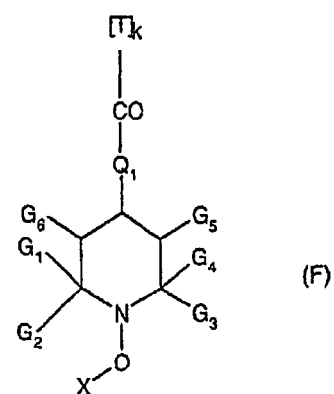
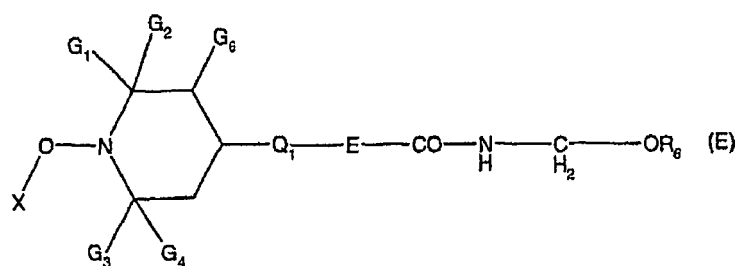
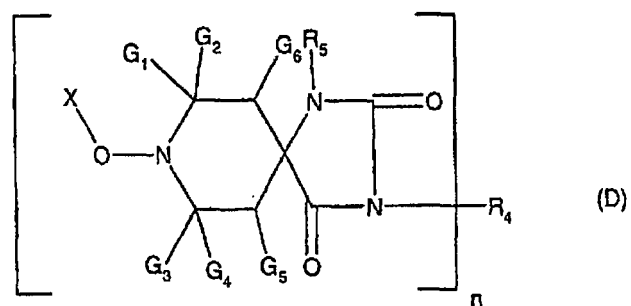
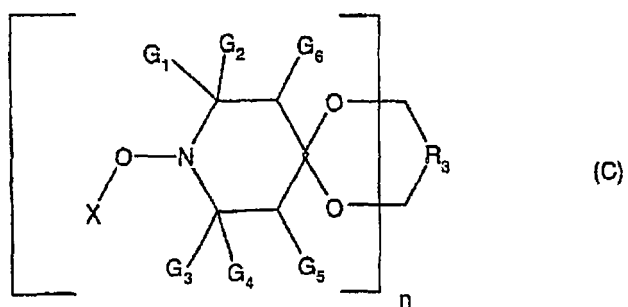
[0017] Das Alkoxyamin ist vorzugsweise ein cyclisches Amin und enthält eine Struktureinheit der Formel (I)

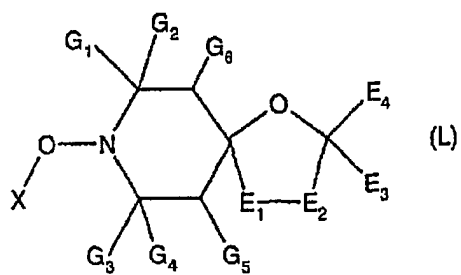
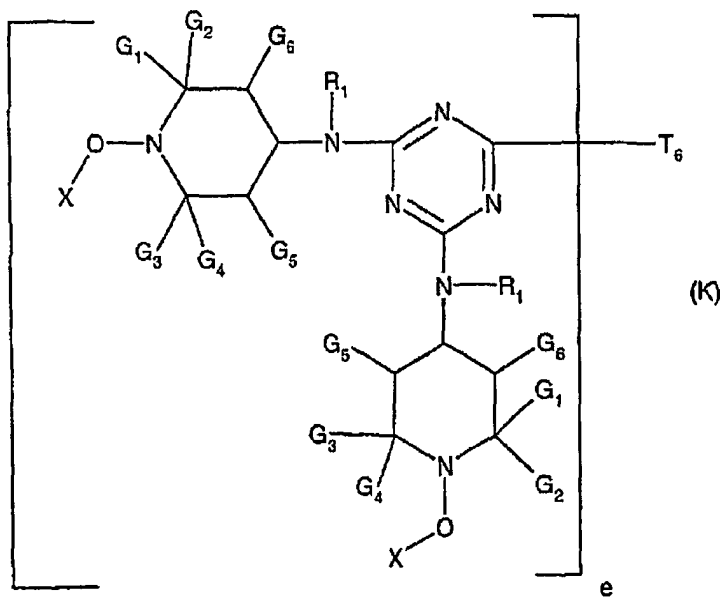
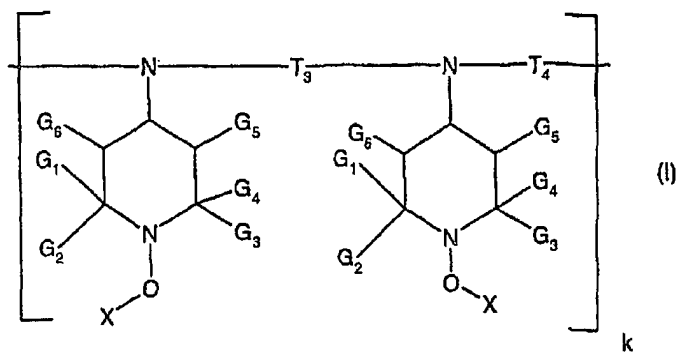
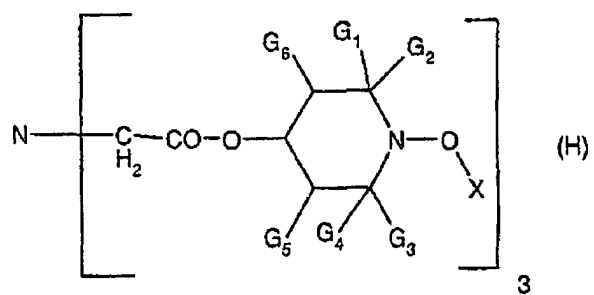


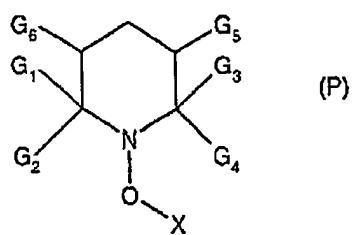
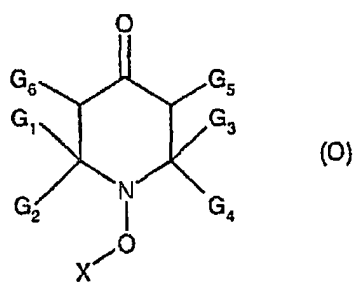
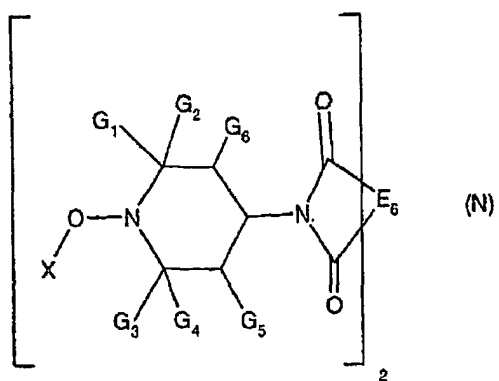
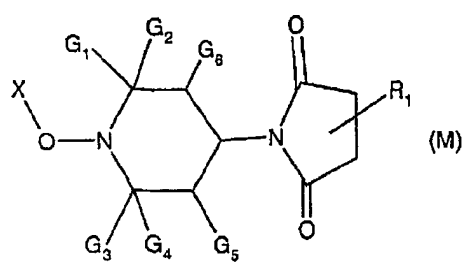
worin G_1 , G_2 , G_3 , G_4 unabhängig C_1 - C_6 -Alkyl darstellen oder G_1 und G_2 oder G_3 und G_4 oder G_1 und G_2 und G_3 und G_4 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, eine C_5 - C_{12} -Cycloalkylgruppe bilden; und G_5 und G_6 jeweils unabhängig voneinander H, C_1 - C_{18} -Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder eine Gruppe $COOC_1$ - C_{18} -Alkyl darstellen und X eine Gruppe darstellt, die bei der Verarbeitungstemperatur eine Spaltung der Bindung N-O oder O-X einleiten kann.

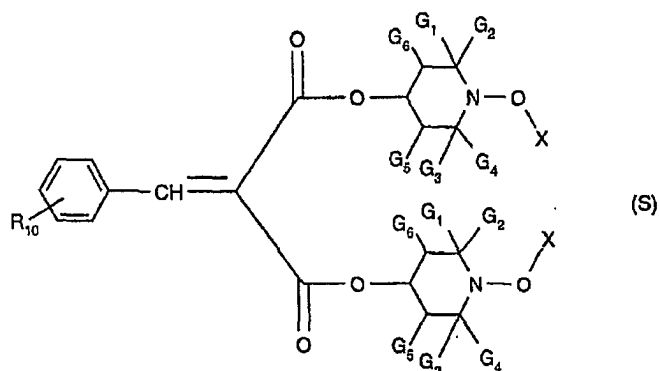
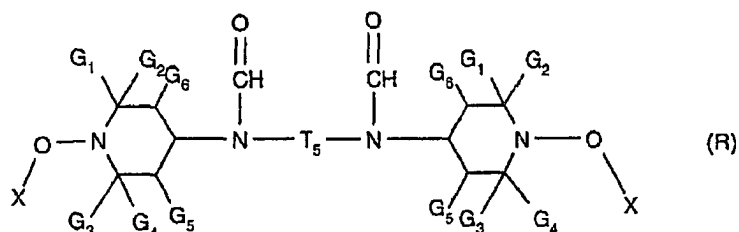
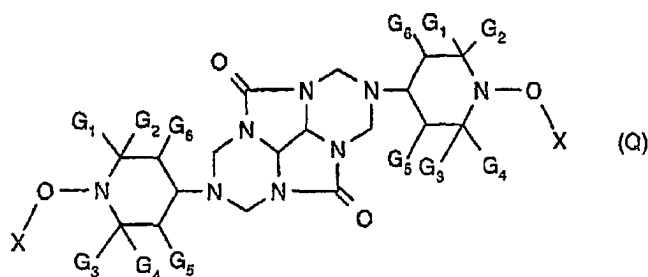
[0018] Bevorzugt ist eine Zusammensetzung, worin die Struktureinheit der Formel (I) jene der Strukturformeln A bis S











darstellt, worin G_1 , G_2 , G_3 und G_4 unabhängige C_1 - C_4 -Alkyl darstellen, 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 darstellen;
 G_5 und G_6 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellen; und
 X eine Gruppe darstellt, die bei der Verarbeitungstemperatur eine Spaltung der Bindung N-O oder O-X einleiten kann;

m eine Zahl von 1 bis 4 ist;

wenn m 1 ist;

R Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, nicht unterbrochen oder unterbrochen durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, Cyanoethyl, Benzyl, Glycidyl, einen einwertigen Rest einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, einer α,β -ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einer aromatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, einer Carbamidsäure oder einer Phosphor enthaltenden Säure darstellt, oder einen einwertigen Silylrest darstellt, wobei es in jedem Fall möglich ist, dass die Carbonsäure in der aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Einheit mit 1 bis 3 Gruppen $-COOZ_{12}$ substituiert ist, worin

Z_{12} Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Alkenyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt;

wenn m 2 ist,

R C_2 - C_{12} -Alkylen, C_4 - C_{12} -Alkenylen, Xylylen, einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 2 bis 36 Kohlenstoffatomen, einer cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen oder einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen darstellt, wobei es in jedem Fall möglich ist, dass die Dicarbonsäure in der aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Einheit mit 1 oder 2 Gruppen $-COOZ_{12}$ substituiert ist;

wenn m 3 ist,

R einen dreiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tricarbonsäure, der in der aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Einheit mit $-COOZ_{12}$ substituiert sein kann, einer aromatischen Tricarbamidsäure oder einer Phosphor enthaltenden Säure darstellt oder einen dreiwertigen Silylrest darstellt;

wenn m 4 ist,

R einen vierwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tetracarbonsäure darstellt;

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 darstellt; wenn p 1 ist;

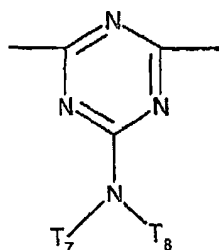
R_2 C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, C_3 - C_8 -Alkenyl, jeweils unsubstituiert oder substituiert mit einer Cyano-, Carbonyl- oder Carbamidgruppe, oder Glycidyl, eine Gruppe der Formel $-CH_2CH(OH)-Z$ oder der Formel $-CO-Z$ oder $-CONH-Z$, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl darstellt, darstellt; oder

wenn p 2 ist,

R_2 C_2 - C_{12} -Alkylen, C_6 - C_{12} -Arylen, Xylylen, eine Gruppe $-CH_2CH(OH)CH_2-O-B-O-CH_2CH(OH)CH_2-$, worin B C_2 - C_{10} -Alkylen, C_6 - C_{15} -Arylen oder C_6 - C_{12} -Cycloalkylen darstellt, darstellt oder wenn R_1 nicht Alkanoyl, Alkenoyl oder Benzoyl darstellt, R_2 auch ein zweiwertiger Acylrest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder Carbamidsäure sein kann, oder die Gruppe $-CO-$ darstellt; oder

wenn p 1 ist, R_1 und R_2 zusammen auch einen cyclischen Acylrest einer aliphatischen oder aromatischen 1,2- oder 1,3-Dicarbonsäure darstellen können; oder

R_2 eine Gruppe



darstellt,

worin T_7 und T_8 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl darstellen oder T_7 und T_8 zusammen C_4 - C_6 -Alkylen oder 3-Oxapentamethylen darstellen;

wenn p 3 ist;

R_2 2,4,6-Triazinyl darstellt;

wenn n 1 ist;

R_3 C_2 - C_8 -Alkylen oder Hydroxyalkylen oder C_4 - C_{22} -Acyloxyalkylen darstellt; oder

wenn n 2 ist,

R_3 $(-CH_2)_2C(CH_2)_2$ darstellt;

wenn n 1 ist;

R_4 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_5 -Alkenyl, C_7 - C_9 -Aralkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, C_2 - C_4 -Hydroxyalkyl, C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, Glycidyl, eine Gruppe der Formel $-(CH_2)_m-COO-Q$ oder der Formel $-(CH_2)_m-O-CO-Q$ darstellt, worin m 1 oder 2 ist und Q C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl darstellt oder

wenn n 2 ist,

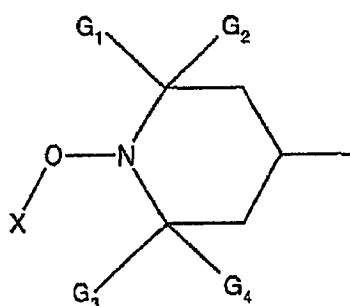
R_4 C_2 - C_{12} -Alkylen, C_6 - C_{12} -Arylen, eine Gruppe $-CH_2CH(OH)CH_2-O-D-O-CH_2CH(OH)CH_2-$, worin D C_2 - C_{10} -Alkylen, C_6 - C_{15} -Arylen oder C_6 - C_{12} -Cycloalkylen darstellt oder eine Gruppe $-CH_2CH(OZ_1)CH_2-(OCH_2CH(OZ_1)CH_2)_2-$, worin Z_1 Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, Allyl, Benzyl, C_2 - C_{12} -Alkanoyl oder Benzoyl darstellt, darstellt;

R_5 Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, Allyl, Benzyl, Glycidyl oder C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl darstellt;

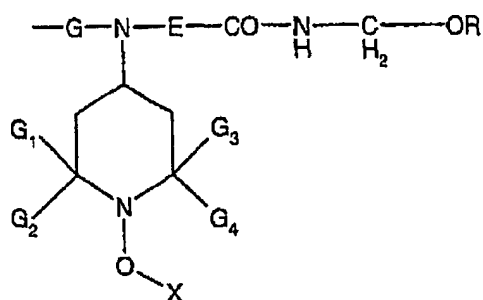
Q_1 $-N(R_7)-$ oder $-O-$ darstellt;

E C_1 - C_3 -Alkylen, die Gruppe $-CH_2CH(R_8)-O-$, worin R_8 Wasserstoff, Methyl oder Phenyl darstellt, die Gruppe $-(CH_2)_3-NH-$ oder eine direkte Bindung darstellt;

R_7 C_1 - C_{18} -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, C_7 - C_{12} -Aralkyl, Cyanoethyl, C_6 - C_{10} -Aryl, die Gruppe $-CH_2CH(R_8)-OH$ oder eine Gruppe der Formel



oder eine Gruppe der Formel



darstellt,

worin G C₂-C₆-Alkylen oder C₆-C₁₂-Arylen darstellt und R wie vorstehend definiert ist; oder

R₇ eine Gruppe -E-CO-NH-CH₂-OR₆ darstellt;

R₆ Wasserstoff oder C₁-C₁₈-Alkyl darstellt;

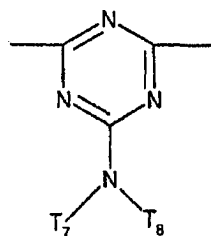
Formel (F) eine wiederkehrende Struktureinheit eines Oligomers bedeutet, worin T Ethylen oder 1,2-Propylen oder eine wiederkehrende Struktureinheit, abgeleitet von einem α-Olefincopolymer mit einem Alkylacrylat oder -methacrylat, bedeutet;

k eine Zahl von 2 bis 100 ist;

R₁₀ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₁₂-Alkoxy darstellt;

T₂ die gleichen Bedeutungen wie R₄ aufweist;

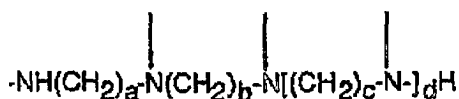
T₃ und T₄ jeweils unabhängig voneinander C₂-C₁₂-Alkylen darstellen oder T₄ eine Gruppe



darstellt;

T₅ C₂-C₂₂-Alkylen, C₅-C₇-Cycloalkylen, C₁-C₄-Alkylendi(C₅-C₇-cycloalkylen), Phenylen oder Phenylendi(C₁-C₄-alkylen) darstellt;

T₆



darstellt;

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

e 3 oder 4 ist;

E₁ und E₂, wenn sie verschieden sind, Oxo oder Imino darstellen;

E₃ Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, Phenyl, Naphthyl, wobei es möglich ist, dass das Phenyl oder Naphthyl mit Chlor oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiert ist, oder C₇-C₁₂-Phenylalkyl oder C₁-C₄-Alkyl-substituiertes C₇-C₁₂-Phenylalkyl darstellt;

E₄ Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder C₇-C₁₂-Phenylalkyl darstellt; oder

E₃ und E₄ zusammen C₄-C₁₇-Polymethylen darstellen, das mit bis zu 4 C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann; und

E₆ einen aliphatischen oder aromatischen vierwertigen Rest darstellt.

[0019] Die in jedem Fall ausgewiesenen Carbonsäurereste schließen Reste der Formel (-CO)_nR ein, worin die Bedeutung von n vorstehend ausgewiesen ist und die Bedeutung von R in der angegebenen Definition gefunden werden kann.

[0020] Wenn beliebige der Substituenten C₁-C₁₂-Alkyl darstellen, sind sie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, n-Hexyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl oder n-Dodecyl.

[0021] R als C₁-C₁₈-Alkyl kann beispielsweise die vorstehend angeführten Gruppen und auch beispielsweise n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl sein.

[0022] Wenn R C₃-C₈-Alkenyl darstellt, kann es beispielsweise 1-Propenyl, Allyl, Methallyl, 2-Butenyl, 2-Pentenyl, 2-Hexenyl, 2-Octenyl oder 4-tert-Butyl-2-butenyl sein.

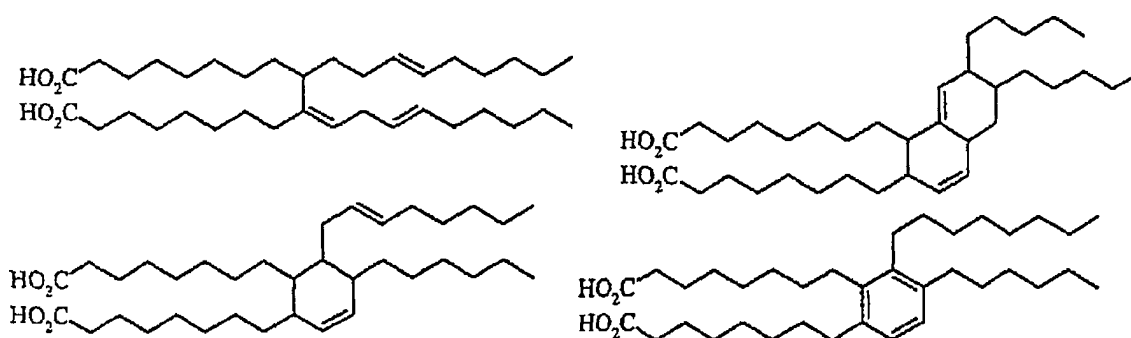
[0023] C₅-C₇-Cycloalkyl ist beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

[0024] Wenn R einen einwertigen Rest einer Carbonsäure darstellt, ist R beispielsweise ein Essigsäure-, Capronsäure-, Stearinsäure-, Acrylsäure-, Methacrylsäure-, Benzoesäure- oder β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäurerest.

[0025] Wenn R einen einwertigen Silylrest darstellt, ist G₁₂ beispielsweise ein Rest der Formel $-(C_1H_{2j})-Si(Z')_2Z''$, worin j eine ganze Zahl in dem Bereich von 2 bis 5 ist und Z' und Z'' jeweils unabhängig voneinander C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy darstellen.

[0026] Wenn R einen zweiwertigen Rest einer Dicarbonsäure darstellt, ist R beispielsweise ein Malonsäure-, Bernsteinsäure-, Glutarsäure-, Adipinsäure-, Suberinsäure-, Sebacinsäure-, Maleinsäure-, Itaconsäure-, Phthalsäure-, Dibutylmalonsäure-, Dibenzylmalonsäure-, Butyl-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonsäure- oder Bicycloheptendicarbonsäurerest.

[0027] Weitere geeignete Dicarbonsäuren mit bis zu 36 Kohlenstoffatomen sind die nachstehenden Dimer-säuren und Gemische davon.



[0028] Wenn R einen dreiwertigen Rest von einer Tricarbonsäure darstellt, ist R beispielsweise ein Trimellithsäure-, Zitronensäure- oder Nitrilotriessigsäurerest.

[0029] Wenn R einen vierwertigen Rest einer Tetracarbonsäure darstellt, ist R beispielsweise der vierwertige Rest von Butan-1,2,3,4-tetracarbonsäure oder von Pyromellithsäure.

[0030] Wenn R einen zweiwertigen Rest einer Dicarbamidsäure darstellt, ist R beispielsweise ein Hexamethylendicarbamidsäurerest oder ein 2,4-Tolyldicarbamidsäurerest.

[0031] C₇-C₈-Aralkyl ist insbesondere Phenethyl, vor allem Benzyl.

[0032] C₁-C₈-Alkanoyl ist beispielsweise Formyl, Propionyl, Butyryl, Octanoyl, jedoch vorzugsweise Acetyl und als C₃-C₅-Alkenoyl ist es insbesondere Acryloyl.

[0033] Wenn beliebige der Substituenten C₁-C₁₂- oder C₁-C₁₈-Alkyl darstellen, haben sie bereits vorstehend angegebene Bedeutungen.

[0034] Wenn beliebige der Substituenten C₅-C₇-Cycloalkyl darstellen, sind sie insbesondere Cyclohexyl.

[0035] C₂-C₅-Hydroxyalkyl ist insbesondere 2-Hydroxyethyl oder 2-Hydroxypropyl.

[0036] C₂-C₁₈-Alkanoyl ist beispielsweise Propionyl, Butyryl, Octanoyl, Dodecanoyl, Hexadecanoyl, Octadecanoyl, jedoch vorzugsweise Acetyl und als C₃-C₅-Alkenoyl ist es insbesondere Acryloyl.

[0037] C₂-C₈-Alkenyl ist beispielsweise Allyl, Methallyl, 2-Butenyl, 2-Pentenyl, 2-Hexenyl oder 2-Octenyl.

[0038] C₁-C₄-Alkyl, substituiert mit einer Hydroxy-, Cyano-, Alkoxy-carbonyl- oder Carbamidgruppe, kann beispielsweise 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Cyanoethyl, Methoxycarbonylmethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl,

2-Aminocarbonylpropyl oder 2-(Dimethylaminocarbonyl)ethyl sein.

[0039] Falls beliebige der Substituenten C_2 - C_{12} -Alkylen darstellen, sind sie beispielsweise Ethylen, Propylen, 2,2-Dimethylpropylen, Tetramethylen, Hexamethylen, Octamethylen, Decamethylen oder Dodecamethylen.

[0040] Falls beliebige der Substituenten C_6 - C_{15} -Arylen darstellen, sind sie beispielsweise o-, m- oder p-Phenyl, 1,4-Naphthyl oder 4,4'-Diphenyl.

[0041] Als C_6 - C_{12} -Cycloalkylen sollte insbesondere Cyclohexylen erwähnt werden.

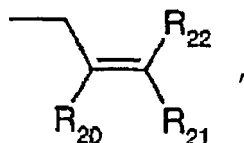
[0042] C_4 - C_{22} -Acyloxyalkylen ist beispielsweise 2-Ethyl-2-acetoxymethylpropylen.

[0043] Falls beliebige der Substituenten C_2 - C_6 -Alkoxyalkyl darstellen, sind sie beispielsweise Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Propoxymethyl, tert-Butoxymethyl, Ethoxyethyl, Ethoxypropyl, n-Butoxyethyl, tert-Butoxyethyl, Isopropoxyethyl oder Propoxypropyl.

[0044] Vorzugsweise sind die Reste G_1 , G_2 , G_3 und G_4 Methyl und G_5 und G_6 sind Wasserstoff.

[0045] Es ist auch bevorzugt, dass die Reste G_1 und G_3 Ethyl darstellen, G_2 und G_4 Methyl darstellen, G_5 Wasserstoff darstellt und G_6 Methyl darstellt.

[0046] Die Gruppe X ist vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus $-C(=O)-C_1-C_{38}$ -Alkyl, $-C(=O)-C_1-C_{19}$ -Alkenyl, $-C(=O)-C_6-C_{10}$ -Aryl, $-C(=O)-O-C_1-C_6$ -Alkyl, $-C(=O)-O-C_6-C_{10}$ -Aryl, $-C(=O)-NH-C_1-C_6$ -Alkyl, $-C(=O)-NH-C_6-C_{10}$ -Aryl, $-C(=O)-N(C_1-C_6-Alkyl)_2$, $-P=O(-C_1-C_{19}-Alkyl)_2$, $-P=O(-C_6-C_{10}-Aryl)_2$, $-P=O(-O-C_1-C_6-Alkyl)_2$, $-P=O(-O-C_6-C_{10}-Aryl)_2$, $-P(-O-C_1-C_6-Alkyl)_2$ und $-P(-O-C_6-C_{10}-Aryl)_2-C_1-C_{18}$ -alkyl, C_3-C_{18} -Alkenyl, C_3-C_{18} -Alkinyl, Phenyl, Phenyl (C_7-C_{11})alkyl, Phenyl oder Phenyl (C_7-C_{11})alkyl, substituiert mit 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 mit Halogen, C_2-C_7 -Cycloalkyl und einer Gruppe



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

[0047] X ist insbesondere ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus C_1 - C_{18} -Alkyl, Benzyl, Allyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, $-C(=O)-C_1-C_{38}$ -Alkyl, $-C(=O)-C_1-C_{19}$ -Alkenyl, $-C(=O)-C_6-C_{10}$ -Aryl.

[0048] Besonderes bevorzugt sind Verbindungen der Strukturformel A, B, O oder P, worin m 1 ist,

R Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, nicht unterbrochen oder unterbrochen durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, Cyanoethyl, Benzyl, Glycidyl, einen einwertigen Rest einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, einer α,β -ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einer aromatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen darstellt;

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 darstellt;

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

[0049] Besonderes bevorzugt sind Verbindungen der Strukturformel A oder B, worin

R Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, Cyanoethyl, Benzoyl, Glycidyl, einen einwertigen Rest einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt;

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

R_2 C_1 - C_{18} -Alkyl, Glycidyl, eine Gruppe der Formel $-CH_2CH(OH)-Z$ oder der Formel $-CO-Z$ darstellt, worin

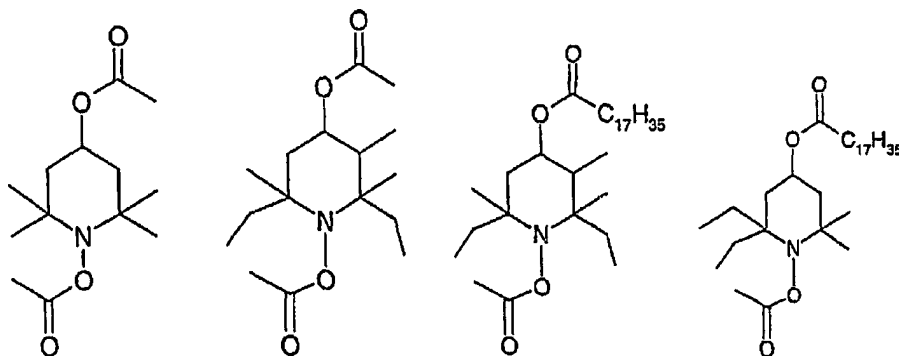
Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl darstellt; und

X Benzyl, Allyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder $-C(=O)-C_1-C_{38}$ -Alkyl darstellt.

[0050] Wie vorstehend erwähnt, sind die Reste G_1 , G_2 , G_3 und G_4 vorzugsweise Methyl und G_5 und G_6 sind Wasserstoff oder die Reste G_1 und G_3 sind Ethyl, G_2 und G_4 sind Methyl, G_5 ist Wasserstoff und G_6 ist Methyl für die vorstehend erwähnten bevorzugten Untergruppen.

[0051] Die Herstellung der vorstehend erwähnten Verbindungen ist an sich bekannt und kann beispielsweise wie in US 5204473, 5300647 oder in GB 2335190 beschrieben ausgeführt werden.

[0052] Besonders geeignete spezielle einzelne Verbindungen sind:



[0053] Die Verbindungen sind bekannt und können wie in US 5300647 oder in Analogie dazu hergestellt werden.

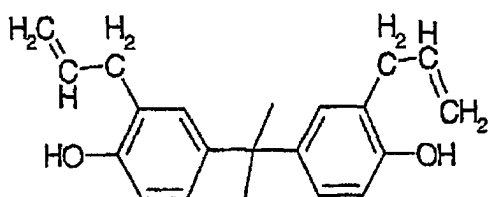
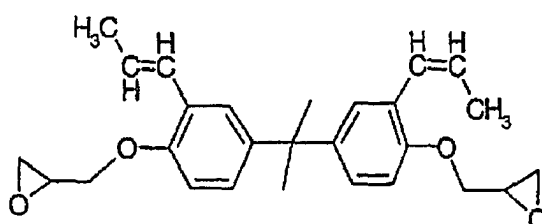
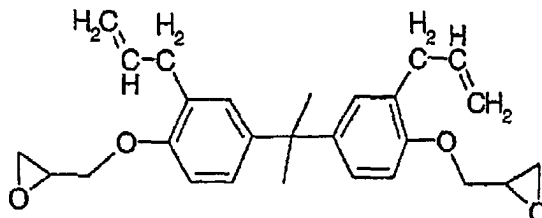
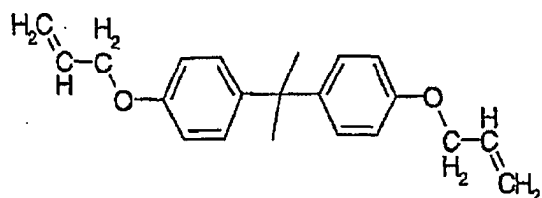
[0054] Die Herstellung von geeigneten Hydroxylaminestern wird beispielsweise in den nachstehenden US-Patenten Nr. 4590231, 5300647, 4831134, 5204473, 5004770, 5096950, 5021478, 5118736, 5021480, 5015683, 5021481, 5019613, 5021486, 5021483, 5145893, 5286865, 5359069, 4983737, 5047489, 5077340, 5021577, 5189086, 5015682, 5015678, 5051511, 5140081, 5204422, 5026750, 5185448, 5180829, 5262538, 5371125, 5216156, 5300544 beschrieben.

[0055] Das Alkoxyamin liegt vorzugsweise in der Zusammensetzung in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 0,02 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, vor.

[0056] Die polyfunktionelle Verbindung mit mindestens zwei ungesättigten Kohlenstoffbindungen kann beispielsweise eine polyungesättigte Kohlenwasserstoffverbindung sein. Beispiele sind Isopren- und Butadienoligomere. Die Doppelbindungen können konjugiert (Dientyp) oder isolierte Doppelbindungen (Di-olefintyp) sein.

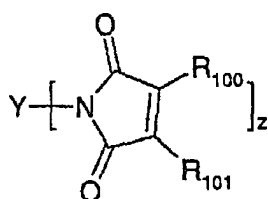
[0057] Sie können reine aliphatische oder gemischte aliphatische aromatische Systeme sein. Polyvinylether, Polyallylether und Polyallylester sind beispielsweise sehr geeignet. Typische Beispiele sind Triallylisocyanurat, Triallylcyanurat, Divinylbenzol und Diisopropylbenzol.

[0058] Auch sehr geeignet sind allylierte Bisphenole oder allylierte Biphenyle, beispielsweise der nachstehenden Strukturformeln:

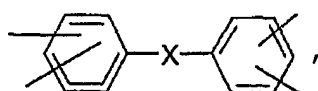


[0059] Eine weitere Gruppe von polyfunktionellen Verbindungen mit mindestens zwei ungesättigten Kohlenstoffbindungen ist von Bis- oder Polymaleimiden abgeleitet.

[0060] Sie können Verbindungen der nachstehenden Struktur formel

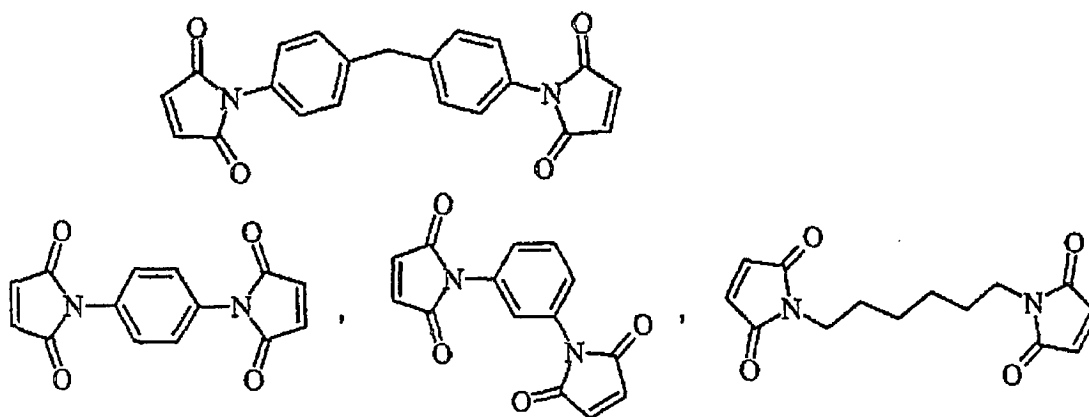


sein, worin z eine Zahl von 2 bis 6 ist, R_{100} und R_{101} jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_{18} -Alkyl darstellen. Vorzugsweise sind beide Wasserstoff, Y ist ein z -wertiger Rest und ist C_2 - C_8 -Alkyl, Phenyl, Biphenyl oder ein Rest



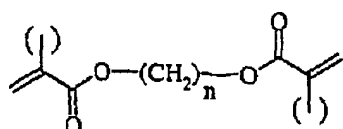
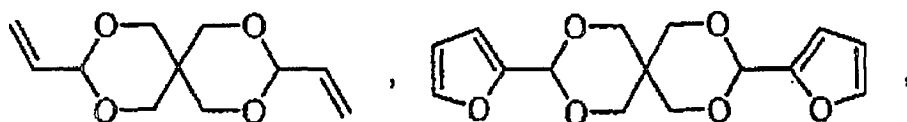
worin $X = S, SO_2, CH_2$ oder $C(CH_3)_2$ darstellt.

[0061] Typische Beispiele sind

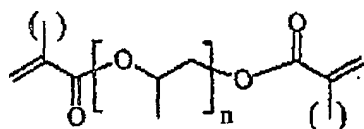


[0062] Eine weitere Gruppe von polyfunktionellen Verbindungen mit mindestens zwei ungesättigten Kohlenstoffbindungen ist von mehrwertigen Alkoholen abgeleitet, die mit einer ungesättigten C₃-C₅-Säure verestert sind oder mit ungesättigten Aldehyden acetalisiert sind. Sie sind vorzugsweise Acryl- oder Methacrylsäure oder Acrolein oder Furfural.

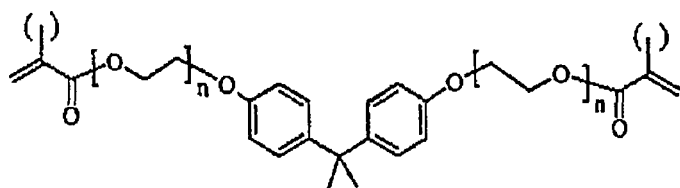
[0063] Typische Beispiele sind



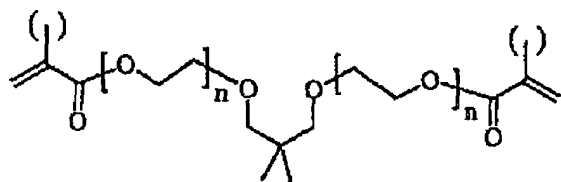
worin n = 2 bis 5



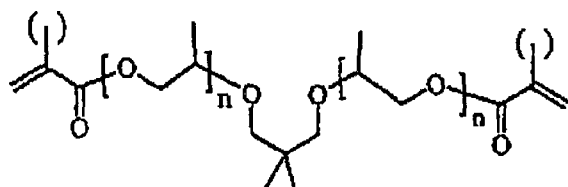
worin n = 1 bis 5



worin n = 1 bis 5



worin n = 1 bis 5 und



worin $n = 1$ bis 5.

[0064] In den vorstehend genannten Strukturformeln ist die Gruppe



entweder Wasserstoff oder Methyl.

[0065] Beispiele für zweiwertige Alkohole werden nachstehend angegeben.

[0066] Geeignete aliphatische Dirole sind die linearen und verzweigten aliphatischen Glycole, insbesondere jene mit 2 bis 12, vor allem 2 bis 6, Kohlenstoffatomen in dem Molekül, beispielsweise Ethylenglycol, 1,2- und 1,3-Propylenglycol, 1,2-, 1,3-, 2,3- oder 1,4-Butandiol, Pentylglycol, Neopentylglycol, 1,6-Hexandiol, 1,12-Dodecandiol. Ein geeignetes cycloaliphatisches Diol ist beispielsweise 1,4-Dihydroxycyclohexan in cis- oder trans-Form oder in der Form eines cis-trans-Gemisches. Weitere geeignete aliphatische Dirole sind beispielsweise 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, aromatische aliphatische Dirole, wie p-Xylenglycol oder 2,5-Dichlor-p-xylenglycol, 2,2-(β -Hydroxyethoxyphenyl)propan und auch Polyoxyalkylenglycole, wie Diethylenglycol, Triethylenglycol oder Polyethylenglycol. Die Alkylendirole sind vorzugsweise linear und enthalten insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatome.

[0067] Bevorzugte Dirole sind die Alkylendirole, 1,4-Dihydroxycyclohexan und 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan. Ethylenglycol und 1,4-Butandiol sind besonders bevorzugt.

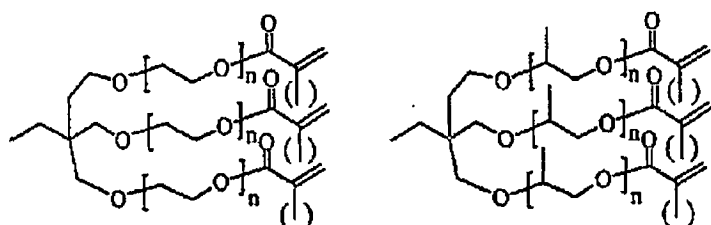
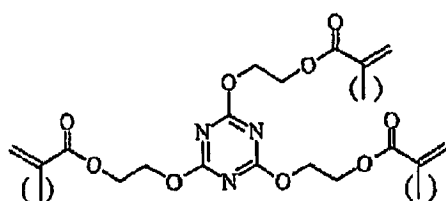
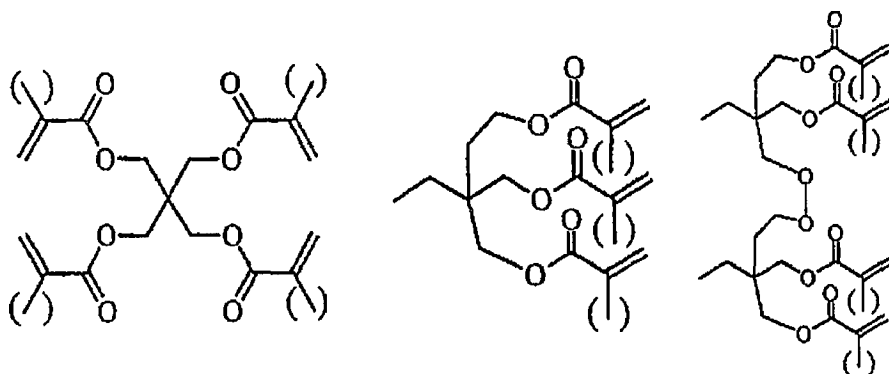
[0068] Weitere geeignete aliphatische Dirole sind die β -Hydroxy-alkylierten, insbesondere β -Hydroxy-ethylierten Bisphenole, wie 2,2-Bis[4'-(β -hydroxyethoxy)phenyl]propan. Weitere Bisphenole werden hierin nachstehend erwähnt.

[0069] Als aromatische Dirole kommen einkernige Diphenole und insbesondere zweikernige Diphenole in Betracht, die eine Hydroxylgruppe an jedem aromatischen Kern tragen. Als „aromatisch“ sind insbesondere Kohlenwasserstoff-aromatische Reste, beispielsweise Phenylen oder Naphthylen, zu verstehen. Zusätzlich zu beispielsweise Hydrochinon können insbesondere Bisphenole erwähnt werden.

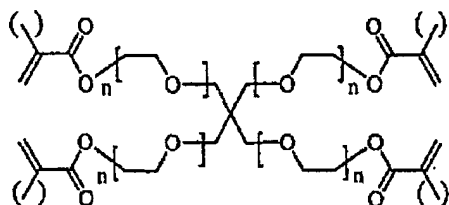
[0070] Beispiele für Bisphenole sind: Bis(p-hydroxyphenyl)ether oder -thioether, Bis(p-hydroxyphenyl)sulfon, Bis(p-hydroxyphenyl)methan, Bis(4-hydroxyphenyl)-2,2'-biphenyl, Phenylhydrochinon, 1,2-Bis(p-hydroxyphenyl)ethan, 1-Phenyl-bis(p-hydroxyphenyl)methan, Diphenyl-bis(p-hydroxyphenyl)methan, Diphenylbis(p-hydroxyphenyl)methan, Diphenyl-bis(p-hydroxyphenyl)ethan, Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)sulfon, Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol, Bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-m-diisopropylbenzol, 2,2-Bis(3',5'-dimethyl-4'-hydroxyphenyl)propan, 1,1- oder 2,2-Bis(p-hydroxyphenyl)butan, 2,2-Bis(p-hydroxyphenyl)-hexafluorpropan, 1,1-Dichlor- oder 1,1,1-Trichlor-2,2-bis(p-hydroxyphenyl)ethan, 1,1-Bis-(p-hydroxyphenyl)cyclopentan und insbesondere 2,2-Bis(p-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A), 1,1-Bis(p-hydroxyphenyl)cyclohexan (Bisphenol C) und 2,2-Bis(p-hydroxyphenyl)methan (Bisphenol F).

[0071] Geeignete drei- und vierwertige Alkohole sind beispielsweise Trimethylolpropan, Ditrिमethylolpropan, Penta-erythrit und Dipentaerythrit.

[0072] Veresterung mit einer ungesättigten C_3 - C_5 -Säure ergibt polyfunktionelle Verbindungen. Typische Beispiele, die erwähnt werden können, sind



worin $n = 1$ bis 5



worin $n = 1$ bis 5 .

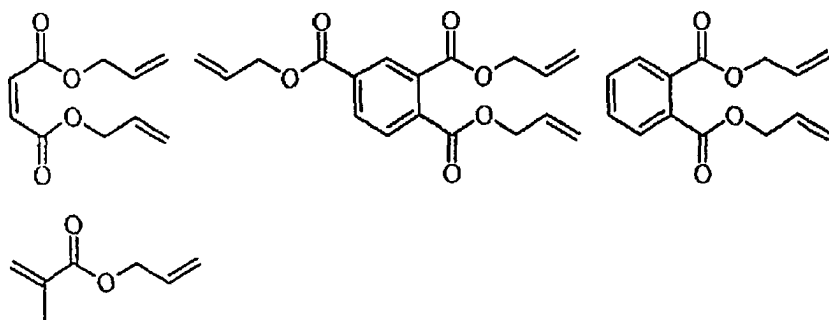
[0073] In den vorstehenden Strukturformeln ist die Gruppe



entweder Wasserstoff oder Methyl.

[0074] Ester mit mindestens zwei ungesättigten Kohlenstoffbindungen können auch von Polycarbonsäuren abgeleitet werden, die beispielsweise mit Allylalkohol umgesetzt werden.

[0075] Typische Beispiele sind



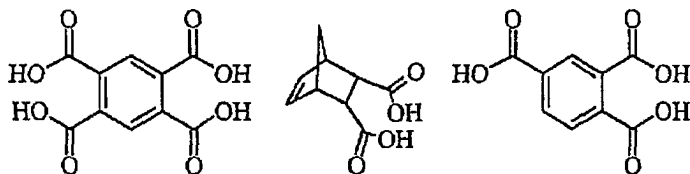
[0076] Beispiele für Dicarbonsäuren werden nachstehend angeführt.

[0077] Geeignete Dicarbonsäuren sind lineare und verzweigte gesättigte aliphatische Dicarbonsäuren, aromatische Dicarbonsäuren und cycloaliphatische Dicarbonsäuren.

[0078] Als aliphatische Dicarbonsäuren kommen jene mit 2 bis 40 Kohlenstoffatomen in Betracht, beispielsweise Suberinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Dimethylmalonsäure, Bernsteinsäure, Octadecylbernsteinsäure, Pimelinsäure, Adipinsäure, Trimethyladipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure und Dimersäuren (Dimerisationsprodukte von ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren, wie Ölsäure), alkylierte Malon- und Bernsteinsäuren, wie Octadecylbernsteinsäure.

[0079] Cycloaliphatische Dicarbonsäuren, die in Betracht kommen, sind: 1,3-Cyclobutandicarbonsäure, 1,3-Cyclopentandicarbonsäure, 1,3- und 1,4-Cyclohexandicarbonsäure, in cis- oder trans-Form oder cis-/trans-Gemische, 1,3- und 1,4-(Dicarboxylmethyl)cyclohexan, 4,4'-Dicyclohexyldicarbonsäure.

[0080] Geeignete aromatische Dicarbonsäuren, die in Betracht kommen, sind: insbesondere Terephthalsäure, Isophthalsäure, o-Phthalsäure und auch 1,3-, 1,4-, 2,6- oder 2,7-Naphthalindicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, 4,4'-Diphenylsulfoncarbonsäure, 1,1,3-Trimethyl-5-carboxyl-3-(p-carboxylphenyl)indan, 4,4'-Diphenyletherdicarbonsäure, Bis-p-(carboxylphenyl)methan, 4,4'-Benzophenondicarbonsäure, Bis-p-(carboxylphenyl)ethan.



[0081] Bevorzugt sind die aromatischen Dicarbonsäuren und unter denselben insbesondere Terephthalsäure und Isophthalsäure, Trimellithsäure und Pyromellithsäure.

[0082] Bevorzugt sind Zusammensetzungen, worin die polyfunktionelle Verbindung mit mindestens zwei ungesättigten Kohlenstoffbindungen eine Polyalkenylverbindung, ein Polymaleimid, ein Ester eines mehrwertigen Alkohols mit einer α,β -ungesättigten C_3 - C_5 -Carbonsäure oder einem Allylester einer Polycarbonsäure darstellt.

[0083] Beispiele für solche polyfunktionellen Verbindungen mit mindestens zwei ungesättigten Kohlenstoffbindungen werden vorstehend erwähnt. Die Verbindungen sind dem Fachmann bekannt und die meisten von ihnen sind kommerziell verfügbar.

[0084] Besonders geeignete spezielle polyfunktionelle Verbindungen mit mindestens zwei ungesättigten Kohlenstoffatomen sind Triallylisocyanurat, Triallylcyanurat, 1,3-Phenylenbismaleimid, 1,8-Bismaleimido-3,6-dioxaoctan, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaerythritetra(meth)acrylat oder das Bismaleimid von 4,4'-Diaminophenylmethan.

[0085] Die polyfunktionelle Verbindung mit mindestens zwei ungesättigten Kohlenstoffbindungen liegt vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, vor.

[0086] Die polyfunktionelle Verbindung mit mindestens zwei ungesättigten Kohlenstoffbindungen liegt vorzugsweise in einem Verhältnis von 10:1 bis 1:5, bezogen auf die Alkoxyaminverbindung, vor.

[0087] Die vorstehend erwähnten polyfunktionellen Verbindungen mit mindestens zwei ungesättigten Kohlenstoffbindungen sind bekannt und die meisten von ihnen sind kommerziell verfügbar. Verbindungen, die nicht kommerziell verfügbar sind, können in einer einfachen Weise gemäß bekannten Verfahren unter Anwendung von grundlegenden chemischen Reaktionen, wie Veresterung oder Kondensation, hergestellt werden.

[0088] Unter Anwenden des vorliegenden Verfahrens sind sowohl gesteuerte Molekulargewichtserhöhung als auch Vernetzung möglich. Die zu erreichende Molekulargewichtserhöhung/Vernetzungsgrad wird einerseits durch die Menge an angewandeter ungesättigter Kohlenstoffverbindung und andererseits durch die Menge von angewandeter Alkoxyaminverbindung bestimmt und ist auch von der Beschaffenheit des angewendeten Polymers abhängig.

[0089] Eine hohe Konzentration an ungesättigter Kohlenstoffverbindung und/oder Alkoxyamin ergibt primär Vernetzung.

[0090] Geringe Konzentrationen von ungesättigter Kohlenstoffverbindung und/oder Alkoxyamin ergeben primär eine Molekulargewichtserhöhung und die Beibehaltung von thermoplastischen Eigenschaften.

[0091] Die Anwendung eines Polymers von dem Polypropylentyp in dem erfindungsgemäßen Verfahren erreicht primär eine Molekulargewichtserhöhung, wohingegen Polymere von dem Polyethylentyp primär vernetzte Polymere ergeben.

[0092] Im Fall von Copolymeren und Terpolymeren oder Copolymerblends ergeben die hohen Anteile an Ethylen ein polyethylenartiges Verhalten, wohingegen hohe Anteile an Propylen ein polypropylenartiges Verhalten ergeben. Wenn die vorstehend erwähnten Copolymere und Terpolymere oder Copolymerblends Gehalte an polyungesättigten Olefinen aufweisen, dann gilt je größer die Konzentration der freien Doppelbindungen, umso größer ist die Eignung zum Vernetzen.

[0093] Das Verfahren kann in beliebigen beheizbaren Gefäßen, die mit einer Rührvorrichtung ausgestattet sind, vorzugsweise einer geschlossenen Apparatur unter Ausschluss von atmosphärischem Sauerstoff, beispielsweise unter einer Inertgasatmosphäre (N_2), in einem Knetter, Mischer oder Rührgefäß ausgeführt werden. Es ist jedoch auch möglich, das Verfahren in einem Extruder und auch in Gegenwart von Luft auszuführen.

[0094] Die Zugabe zu dem Polymer kann durch jede übliche Mischapparatur bewirkt werden, worin das Polymer geschmolzen und mit den Additiven vermischt wird. Die geeignete Apparatur ist dem Fachmann bekannt, wobei solche Apparatur vorherrschend Mischer, Knetter und Extruder sind.

[0095] Das Verfahren wird vorzugsweise durch die Zugabe während des Verarbeitens in einem Extruder ausgeführt.

[0096] Die besonders bevorzugte Verarbeitungsapparatur schließt einen Schneckenextruder, Doppelschneckenextruder mit Schnecken, die in der gleichen oder entgegengesetzten Richtungen rotieren, Planetenwalzenextruder, Ringextruder oder Co-Knetter ein. Es ist ebenfalls möglich, Verarbeitungsmaschinen anzuwenden, die mindestens eine Entgasungszone enthalten und die unter verminderten Druck gesetzt werden können.

[0097] Geeignete Extruder und Knetter werden unter anderem in Handbuch der Kunststoff-Extrusion, Band 1 Grundlagen, Hrsg. F. Hensen, W. Knappe, H. Potente, 1989, Seiten 3–7, ISBN: 3-446-14339-4 (Band 2 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7) beschrieben.

[0098] Beispielsweise ist die Schneckenlänge 1- bis 60fach des Schneckendurchmessers und vorzugsweise 35- bis 48fach des Schneckendurchmessers. Die Schneckengeschwindigkeit ist vorzugsweise 10 bis 600 Umdrehungen pro Minute (U/min) und vor allem 25 bis 300 U/min.

[0099] Der maximale Durchsatz ist von dem Schneckendurchmesser, der Geschwindigkeit und der Antriebsstärke abhängig. Das erfindungsgemäße Verfahren kann unterhalb des maximalen Durchsatzes durch Variieren der erwähnten Parameter oder durch Arbeiten mit Zuführungswägevorrichtungen ausgeführt werden.

[0100] Wenn eine Vielzahl von Komponenten zugesetzt wird, können diese vorgemischt oder einzeln zugesetzt werden.

[0101] Die Polymere werden für einen ausreichenden Zeitraum erhöhter Temperatur ausgesetzt, um das ge-

wünschte Aufbauen/Vernetzen stattfinden zu lassen. Die Temperatur ist im Fall von amorphen Polymeren oberhalb der Erweichungstemperatur oder im Fall von kristallinen Polymeren oberhalb der Schmelztemperatur.

[0102] Die Molekulargewichtserhöhung/Vernetzung kann auch nach der Herstellung des Premix (Verbindung) ausgeführt werden. Beispiele davon sind Thermoform- und Rotoformverfahren.

[0103] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Temperaturbereich von etwa 140°C bis 300°C verwendet. In einer besonders bevorzugten Verfahrensvariante wird der Temperaturbereich von etwa 180°C bis 280°C verwendet.

[0104] Der für den Aufbau/Vernetzen erforderliche Zeitraum kann gemäß der Temperatur, der aufzubauenden Materialmenge und der Beschaffenheit des Extruders, der angewendet werden kann, variieren. Er ist gewöhnlich etwa 10 Sekunden bis 30 min, insbesondere 20 Sekunden bis 10 min.

[0105] In einem Verfahren zur Erhöhung des Molekulargewichts (Vernetzung) können die Komponenten zu dem aufzubauenden Polymer einzeln oder als Gemische zugesetzt werden.

[0106] Die Einarbeitung in die Polymere kann beispielsweise durch Einmischen der vorstehend beschriebenen Verbindungen oder Gemische davon und gegebenenfalls weitere Additive gemäß auf dem Fachgebiet üblichen Verfahren ausgeführt werden.

[0107] Die Einarbeitung kann alternativ bei Temperaturen stattfinden, die keine Zersetzung der erfindungsgemäßen Verbindungen stattfinden lassen (latente Verbindung). Die in der Weise hergestellten Polymere können dann ein zweites Mal erhitzt und für einen ausreichenden Zeitraum einer erhöhten Temperatur ausgesetzt werden, um die gewünschte Molekulargewichtserhöhung/Vernetzung stattfinden zu lassen.

[0108] Die Verbindungen können auch den aufzubauenden Polymeren in Form eines so genannten Masterbatch, das die Komponenten beispielsweise in einer Konzentration von etwa 1 bis 25 Gew.-% enthält, zugegeben werden. Das Masterbatch (Konzentrat) wird vorzugsweise bei Temperaturen hergestellt, die keine Zersetzung der erfindungsgemäßen Alkoxyaminverbindungen hervorrufen.

[0109] Somit wird ein leichter dosierbares Produkt zugänglich gemacht, das schon vorteilhaft mit anderen Additiven vermischt (compoundiert) sein kann. Das Masterbatch kann dann bei einer Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur der Alkoxyaminverbindungen in Anmischung mit dem aufzubauenden Polymer angewendet werden.

[0110] Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt deshalb in der Möglichkeit des Herstellens eines Konzentrats, das die erfindungsgemäßen Verbindungen in einem Konzentrationsbereich von 1 bis 25 Gew.-% enthält und das zu dem aufzubauenden Polymer zugesetzt werden kann. Das technisch erwünschte Produkt ist somit in einem vorteilhaften Zweischrittverfahren erhältlich.

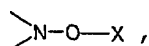
[0111] Das zu erhitzende Polymer und das Gemisch von funktioneller Verbindung b) und Alkoxyamin a) werden gewöhnlich am Beginn des Erhitzens in die Apparatur eingeführt, jedoch anschließendes Zuführen in das bereits vorerhitzte Polyolefin ist auch möglich, wobei es möglich ist, das Gemisch als solches zuzusetzen oder als einzelne Komponenten in beliebiger Reihenfolge zuzusetzen.

[0112] Erhitzen oberhalb des Schmelzpunkts wird im Allgemeinen unter Rühren ausgeführt, bis eine homogene Verteilung erhalten ist, wobei die Temperatur durch das verwendete Polymer gesteuert wird. Um die Reaktion auszuführen, wird der Vorgang in dem Bereich zwischen der Schmelztemperatur (kristalline Polymere) oder Erweichungstemperatur (amorphe Polymere) und einer Temperatur von etwa 10 bis 150°C oberhalb der Schmelz-/Erweichungstemperatur ausgeführt.

[0113] Bevorzugte Verarbeitungstemperaturen, die für Polyolefine erwähnt werden können, sind für LDPE: 160–240°C, für HDPE 180–260°C, für PP 220–300°C und für PP-Copolymere 180–280°C.

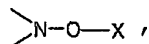
[0114] Die Erfindung betrifft auch eine Zusammensetzung, umfassend:

- a) ein nicht Halogen enthaltendes thermoplastisches Polymer;
- b) eine funktionelle Verbindung mit mindestens zwei ungesättigten Kohlenstoffbindungen und
- c) ein Alkoxyamin mit einer Struktureinheit



die bei der Schmelztemperatur/Verarbeitungstemperatur freie Radikale bildet.

- [0115]** Die Erfindung betrifft gleichfalls die Verwendung einer Zusammensetzung, umfassend:
- a) eine funktionelle Verbindung mit mindestens zwei ungesättigten Kohlenstoffbindungen und;
 - b) ein Alkoxyamin mit einer Struktureinheit



die bei der Schmelztemperatur/Verarbeitungstemperatur des Polymers freie Radikale bildet, zur Erhöhung des Molekulargewichts von nicht Halogen enthaltenden Polymeren.

- [0116]** Die vorstehend angegebenen Kommentare und Bevorzugungen gelten auch für die Zusammensetzung und Verwendung.

- [0117]** Die vorliegende Erfindung betrifft auch Polymere, die gemäß dem vorstehend erwähnten Verfahren erhältlich sind.

- [0118]** In einigen Fällen kann es vorteilhaft sein, zusätzlich freie Radikalbildner zuzusetzen, um das Vernetzen zu beschleunigen. Beispiele für freie Radikalbildner sind dem Fachmann bekannt und sind kommerziell verfügbar. Beispiele sind: 2,2'-Azo-bis(2-methylbutyronitril) = AIBN, 2,2'-Azo-bis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azo-bis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 1,1'-Azo-bis(1-cyclohexanarbonitril), 2,2'-Azo-bis(isobutyramid)dihydrat, 2-Phenylazo-2,4-dimethyl-4-methoxyvaleronitril, Dimethyl-2,2'-azo-bisisobutyrat, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 2,2'-Azo-bis(2,4,4-trimethylpentan), 2,2'-Azo-bis(2-methylpropan), 2,2'-Azo-bis(N,N'-dimethylenisobutyramidin) als freie Base oder als Hydrochlorid, 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan) als freie Base oder als Hydrochlorid, 2,2'-Azo-bis{2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)ethyl]propionamid} oder 2,2'-Azo-bis{2-methyl-N-[1,1-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl]propionamid}.

- [0119]** Acetylcyclohexansulfonylperoxid, Diisopropylperoxydicarbonat, tert-Amylperneodecanoat, tert-Butylperneodecanoat, tert-Butylperpivalat, tert-Amylperpivalat, Di(2,4-dichlorbenzoyl)peroxid, Diisononanoyleperoxid, Didecanoyleperoxid, Dioctanoyleperoxid, Dilauroyleperoxid, Di(4-methylbenzoyl)peroxid, Dibbernsteinsäureperoxid, Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid = BPO, tert-Butyl-per-2-ethylhexanoat, Di(4-chlorbenzoyl)peroxid, tert-Butylperisobutyrat, tert-Butylpermaleat, 1,1-Bis(tert-butylperoxy)-3,5,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis(tert-butylperoxy)cyclohexan, tert-Butylperoxyisopropylcarbonat, tert-Butylperisononanoat, 2,5-Dimethylhexan-2,5-dibenzoat, tert-Butylperacetat, tert-Amylperbenzoat, tert-Butylperbenzoat, Diisopropylperoxydicarbonat, Bis(4-tert-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, 2,2-Bis(tert-butylperoxy)butan, 2,2-Bis(tert-butylperoxy)propan, Dicumylperoxid = DCP, 2,5-Dimethylhexan-2,5-di-tert-butylperoxid, 3-tert-Butylperoxy-3-phenylphthalid, Di-tert-amylperoxid, 1,3-Bis(tert-butylperoxyisopropyl)benzol, 3,5-Bis(tert-butylperoxy)-3,5-dimethyl-2-dioxolan, Di-tert-butylperoxid, 2,5-Dimethylhexin-2,5-di-tert-butylperoxid, n-Butyl-4,4-di(tert-butylperoxy)valerat, Ethyl-3,3-di(tert-butylperoxy)butyrat, Di(1-hydroxycyclohexyl)peroxid, Dibenzylperoxid, tert-Butylcumylperoxid, 3,3,6,6,9,9-Hexamethyl-1,2,4,5-tetraoxacyclononan, p-Menthanhydroperoxid, Pinanhydroperoxid, Diisopropylbenzolmonohydroperoxid, Cumolhydroperoxid, Methylethylketonperoxid oder tert-Butylhydroperoxid.

- [0120]** Erwähnung gilt auch kommerziell erhältlichen „C-freien Radikalbildnern“, wie beispielsweise: 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan, 3,4-Dimethyl-3,4-diphenylhexan oder Poly-1,4-diisopropylbenzol.

- [0121]** Es ist auch möglich, Kombinationen von jenen freien Radikalbildnern anzuwenden.

- [0122]** Zusätzlich zu den vorstehend erwähnten Komponenten ist es auch möglich, dass weitere Additive in der Polymerzusammensetzung vorliegen, solche Additive sind Füllstoffe, Verarbeitungshilfen, Wärmestabilisatoren und Lichtstabilisatoren. Beispiele werden nachstehend erwähnt.

1. Antioxidantien

1.1. Alkylierte Monophenole, zum Beispiel 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-tert-Butyl-4,6-dimethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-ethylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-n-butylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-isobutylphenol, 2,6-Dicyclopentyl-4-methylphenol, 2-(α -Methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol, 2,6-Dioctadecyl-4-methylphenol, 2,4,6-Tricyclohexylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxymethylphenol, Nonylphenole, die in den Sei-

tenketten linear oder verzweigt sind, beispielsweise 2,6-Dinonyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methylundec-1'-yl)-phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methylheptadec-1'-yl)phenol, 2,4-Dimethyl-6-(1'-methyltridec-1'-yl)phenol und Gemische davon.

1.2. Alkylthiomethylphenole, zum Beispiel 2,4-Dioctylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Didodecylthio-methyl-4-nonylphenol.

1.3. Hydrochinone und alkylierte Hydrochinone, zum Beispiel 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol, 2,5-Di-tert-butylhydrochinon, 2,5-Di-tert-amylhydrochinon, 2,6-Diphenyl-4-octadecyloxyphenol, 2,6-Di-tert-butylhydrochinon, 2,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyanisol, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylstearat, Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)adipat.

1.4. Tocopherole, zum Beispiel α -Tocopherol, β -Tocopherol, γ -Tocopherol, δ -Tocopherol und Gemische davon (Vitamin E).

1.5. Hydroxylierte Thiodiphenylether, zum Beispiel 2,2'-Thiobis(6-tert-butyl-4-methyl-phenol), 2,2'-Thiobis(4-octylphenol), 4,4'-Thiobis(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thiobis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thiobis-(3,6-di-sec-amylphenol), 4,4'-Bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)disulfid.

1.6. Alkylidenbisphenole, zum Beispiel 2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylenbis[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylenbis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylenbis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethylidenbis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethylidenbis(6-tert-butyl-4-isobutylphenol), 2,2'-Methylenbis[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylenbis[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylenbis(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylenbis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 2,6-Bis(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 1,1-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methyl-phenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglycolbis[3,3-bis-(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)-butyrat], Bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)dicyclopentadien, Bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methylphenyl]-terephthalat, 1,1-Bis-(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)butan, 2,2-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercaptobutan, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)pentan.

1.7. O-, N- und S-Benzylverbindungen, zum Beispiel 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylmercaptoacetat, Tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylmercaptoacetat, Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)amin, Bis-(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithioterephthalat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)sulfid, Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetat.

1.8. Hydroxybenzylisierte Malonate, zum Beispiel Dioctadecyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)malonat, Dioctadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)malonat, Didodecylmercaptethyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonat, Di[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonat.

1.9. Aromatische Hydroxybenzylverbindungen, zum Beispiel 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)phenol.

1.10. Triazinverbindungen, zum Beispiel 2,4-Bis(octylmercapto)-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanurat, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)-isocyanurat.

1.11. Benzylphosphonate, zum Beispiel Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, das Calciumsalz des Monoethylesters von 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphon-säure.

1.12. Acylaminophenole, zum Beispiel 4-Hydroxylauranilid, 4-Hydroxystearanilid, Octyl-N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)carbamate.

1.13. Ester von β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxalamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]-octan.

1.14. Ester von β -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandi-

ol, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(2-hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]-octan, 3,9-Bis[2-{3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionyloxy}-1,1-dimethylethyl]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]-undecan.

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

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

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

1.18. Ascorbinsäure (Vitamin C)

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

2. UV-Absorptionsmittel und Lichtstabilisatoren

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

- xy-3'-(α,α -dimethylbenzyl)-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]benzotriazol; 2-[2'-Hydroxy-3'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-5'-(α,α -dimethylbenzyl)phenyl]benzotriazol.
- 2.2. 2-Hydroxybenzophenone, zum Beispiel die 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octyloxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy- und 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivate.
- 2.3. Ester von substituierten und unsubstituierten Benzoessäuren, zum Beispiel 4-tert-Butylphenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoylresorcin, Bis(4-tert-butylbenzoyl)resorcin, Benzoylresorcin, 2,4-Di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Hexadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, 2-Methyl-4,6-di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat.
- 2.4. Acrylate, zum Beispiel Ethyl- α -cyano- β,β -diphenylacrylat, Isooctyl- α -cyano- β,β -diphenylacrylat, Methyl- α -carbomethoxycinnamat, Methyl- α -cyano- β -methyl-p-methoxycinnamat, Butyl- α -cyano- β -methyl-p-methoxycinnamat, Methyl- α -carbomethoxy-p-methoxycinnamat und N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methylindolin.
- 2.5. Nickelverbindungen, zum Beispiel Nickelkomplexe von 2,2'-Thiobis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol], wie der 1:1- oder 1:2-Komplex, mit oder ohne zusätzliche Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyldiethanolamin, Nickeldibutylthiocarbamat, Nickelsalze von den Monoalkylestern, wie der Methyl- oder Ethylester, von 4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylphosphonsäure, Nickelkomplexe von Ketoximen, beispielsweise von 2-Hydroxy-4-methylphenylundecylketoxim, Nickelkomplexe von 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazol, mit oder ohne zusätzliche Liganden.
- 2.6. Sterisch gehinderte Amine, zum Beispiel Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat, Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)succinat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonat, das Kondensat von 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, lineare oder cyclische Kondensate von N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyldiamin und 4-tert-Butylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitritotriacetat, Tetraakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetetracarboxylat, 1,1'-(1,2-Ethandiyloxy)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinat, lineare oder cyclische Kondensate von N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, das Kondensat von 2-Chlor-4,6-bis(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan, das Kondensat von 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, ein Gemisch von 4-Hexadecyloxy- und 4-Stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, ein Kondensat von N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyldiamin und 4-Cyclohexylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, ein Kondensat von 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan und 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin und auch 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (CAS Reg. Nr. [136504-96-6]); ein Kondensat von 1,6-Hexandiamin und 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin sowie N,N-Di-butylamin und 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (CAS Reg. Nr. [192268-64-7]); N-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, N-(1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, 2-Undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4,5]decan, ein Reaktionsprodukt von 7,7,9,9-Tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4,5]decan und Epichlorhydrin, 1,1-Bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)oxycarbonyl-2-(4-methoxyphenyl)ethen, N,N'-Bisformyl-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethyldiamin, ein Diester von 4-Methoxymethylenmalonsäure mit 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-hydroxypiperidin, Poly[methylpropyl-3-oxy-4-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)]siloxan, ein Reaktionsprodukt von Maleinsäureanhydrid- α -Olefin-Copolymer mit 2,2,6,6-Tetramethyl-4-aminopiperidin oder 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-aminopiperidin.
- 2.7. Oxamide, zum Beispiel 4,4'-Dioctyloxyoxanilid, 2,2'-Diethoxyoxanilid, 2,2'-Dioctyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilid, 2,2'-Didodecyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethoxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyloxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy-disubstituierten Oxaniliden und o- und p-Ethoxy-disubstituierten Oxaniliden.
- 2.8. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, zum Beispiel 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-tridecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropyloxy)-phe-

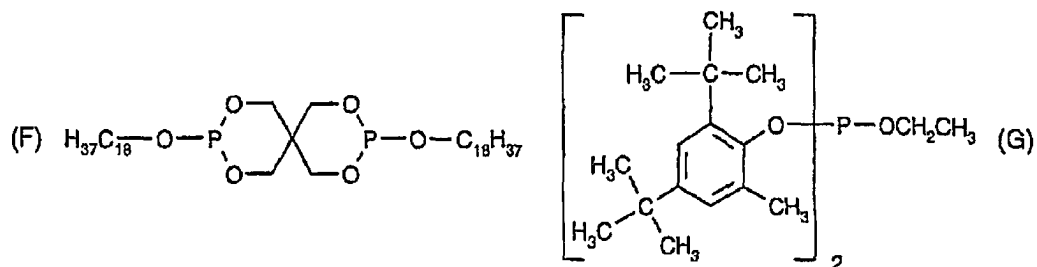
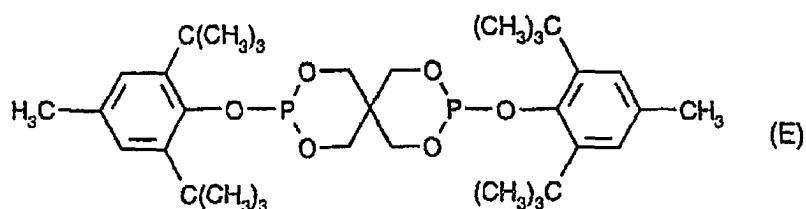
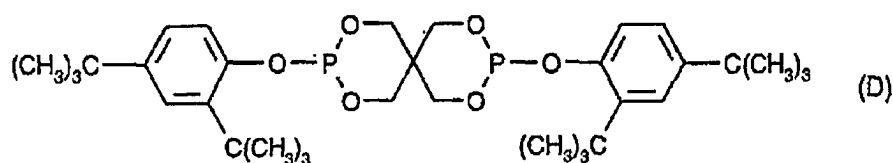
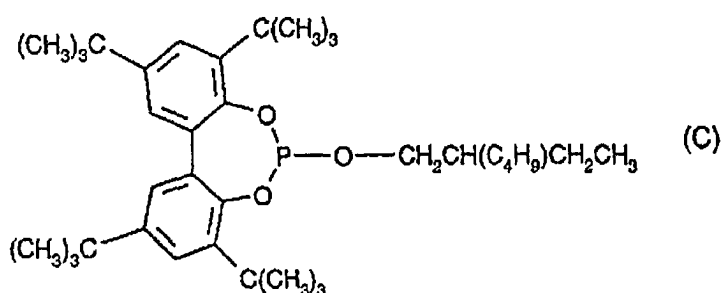
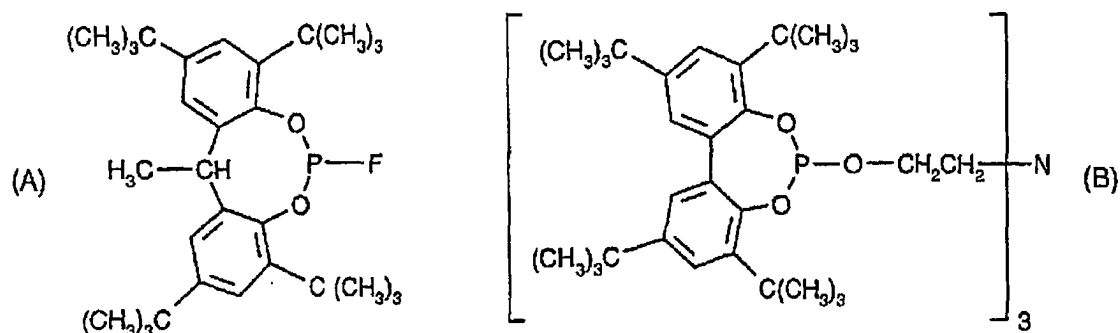
nyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-(Dodecyloxy/Tridecyloxy-2-hydroxypropoxy)-2-hydroxyphenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxypropoxy)-phenyl]-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-hexyloxy)-phenyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin, 2-{2-Hydroxy-4-[3-(2-ethylhexyl-1-oxy)-2-hydroxypropyloxy]phenyl}-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

3. Metalldesaktivatoren, zum Beispiel N,N'-Diphenyloxamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis(salicyloyl)hydrazin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis(benzyliden)oxalyldihydrazid, Oxanilid, Isophthaloyldihydrazid, Sebacylbisphenylhydrazid, N,N'-Diacetyladi-poyldihydrazid, N,N'-Bis(salicyloyl)oxalyldihydrazid, N,N'-Bis(salicyloyl)thiopropionyl-dihydrazid.

4. Phosphite und Phosphonite, zum Beispiel Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris(nonylphenyl)phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearylpentaerythritdiphosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, Diisodecylpentaerythritdiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritdiphosphit, Bis-(2,4-dicumylphenyl)pentaerythritdiphosphit, Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritdiphosphit, Bisisodecylpentaerythritdiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)pentaerythritdiphosphit, Bis(2,4,6-tri-(tert-butylphenyl)pentaerythritdiphosphit, Tristearylsorbitriphosphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)methylphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyldibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 2,2',2''-Nitrilo[triethyltris(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit], 2-Ethylhexyl(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit, 5-Butyl-5-ethyl-2-(2,4,6-tri-tert-butylphenoxy)-1,3,2-dioxaphosphiran.

Die nachstehenden Phosphite sind besonders bevorzugt:

Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit (Irgafos®168, Ciba Geigy), Tris(nonylphenyl)phosphit,



5. Hydroxylamine, zum Beispiel, N,N-Dibenzylhydroxylamin, N,N-Diethylhydroxylamin, N,N-Dioctylhydroxylamin, N,N-Dilaurylhydroxylamin, N,N-Ditetradecylhydroxylamin, N,N-Dihexadecylhydroxylamin, N,N-Dioctadecylhydroxylamin, N-Hexadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N-Heptadecyl-N-octadecylhydroxylamin, N,N-Dialkylhydroxylamin, abgeleitet von hydriertem Talgamin.

6. Nitron, zum Beispiel, N-Benzyl- α -phenylnitron, N-Ethyl- α -methylnitron, N-Octyl- α -heptylnitron, N-Lauryl- α -undecylnitron, N-Tetradecyl- α -tridecynitron, N-Hexadecyl- α -pentadecynitron, N-Octadecyl- α -heptadecynitron, N-Hexadecyl- α -heptadecynitron, N-Octadecyl- α -pentadecynitron, N-Heptadecyl- α -heptadecynitron, N-Octadecyl- α -hexadecynitron und Nitron, abgeleitet von N,N-Dialkylhydroxylaminen, abgeleitet von hydriertem Talgamin.

7. Thiosynergisten, zum Beispiel, Dilaurylthiodipropionat oder Distearylthiodipropionat.
8. Peroxid-Fänger, zum Beispiel Ester von β -Thiodipropionsäure, zum Beispiel die Lauryl-, Stearyl-, Myristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol, das Zinksalz von 2-Mercaptobenzimidazol, Zinkdibutyldithiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythritetrakis(β -dodecylmercapto)propionat.
9. Polyamid-Stabilisatoren, zum Beispiel, Kupfersalze in Kombination mit Jodiden und/oder Phosphor-Verbindungen und Salzen von zweiwertigem Mangan.
10. Basische Costabilisatoren, zum Beispiel, Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoffderivate, Hydrazinderivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkalimetallsalze und Erdalkalimetallsalze von höheren Fettsäuren, zum Beispiel Calciumstearat, Zinkstearat, Magnesiumbehenat, Magnesiumstearat, Natriumricinoleat und Kaliumpalmitat, Antimonbrenzcatechinat oder Zinkbrenzcatechinat.
11. Keimbildungsmittel, zum Beispiel anorganische Substanzen, wie Talkum, Metalloxide, wie Titandioxid oder Magnesiumoxid, Phosphate, Carbonate oder Sulfate von, vorzugsweise, Erdalkalimetallen; organische Verbindungen, wie Mono- oder Polycarbonsäuren und deren Salze, beispielsweise 4-tert-Butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenylessigsäure, Natriumsuccinat oder Natriumbenzoat; und polymere Verbindungen, beispielsweise ionische Copolymere (Ionomere).
Insbesondere bevorzugt sind 1,3;2,4-Bis(3',4'-dimethylbenzyliden)sorbit, 1,3;2,4-Di(para-methyldibenzyliden)sorbit und 1,3;2,4-Di(benzyliden)sorbit.
12. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, z.B. Calciumcarbonat, Silikate, Glassfasern, Glaskölbchen, Asbest, Talkum, Kaolin, Glimmer, Bariumsulfat, Metalloxide und -hydroxide, Ruß, Graphit, Holzmehl und Mehle oder Fasern von anderen Naturprodukten, synthetische Fasern.
13. Andere Additive, z.B. Weichmacher, Schmiermittel, Emulgatoren, Pigmente, Rheologieadditive, Katalysatoren, Fließsteuerungsmittel, optische Aufheller, Flammschutzmittel, Antistatika und Treibmittel.
14. Benzofuranone und Indolinone, zum Beispiel jene, die in US-A-4 325 863; US-A-4 338 244; US-A-5 175 312; US-A-5 216 052; US-A-5 252 643; DE-A-43 16 611; DE-A-43 16 622; DE-A-43 16 876; EP-A-0 589 839 oder EP-A-0 591 102 offenbart werden oder 3-[4-(2-Acetoxyethoxy)phenyl]-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 5,7-Di-tert-butyl-3-[4-(2-stearoyl-oxyethoxy)phenyl]benzofuran-2-on, 3,3'-Bis[5,7-di-tert-butyl-3-(4-[2-hydroxyethoxy]-phenyl)benzofuran-2-on], 5,7-Di-tert-butyl-3-(4-ethoxyphenyl)benzofuran-2-on, 3-(4-Acetoxy-3,5-dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 3-(3,5-Dimethyl-4-pivaloyloxyphe-nyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 3-(3,4-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 3-(2,3-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on.

[0123] In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung liegen außerdem ausgewählte Antioxidantien, Verarbeitungsadditive vor.

[0124] Besonders bevorzugt sind die nachstehenden Verbindungen:

Pentaerythritetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) (IRGANOX® 1010), Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) (IRGANOX® 1076), 3,3',3',5,5',5'-Hexa-tert-butyl- α,α',α' -(mesitylen-2,4,6-triyl)tri-p-cresol (IRGANOX® 1330), Calciumdiethylbis(((3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl)methyl)phosphonat) (IRGANOX® 1425), 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-1,3,5-triazin-2,4,6(1H,3H,5H)trion (IRGANOX® 3114); Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)-phosphit (Irgafos® 168), Tris(nonylphenyl)phosphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-[1,1-biphenyl]-4,4'-diylbisphosphonit (IRGANOX® P-EPQ), Didodecyl-3,3'-thiodipropionat (IRGANOX® PS 800), Dioctadecyl-3,3'-thiodipropionat (IRGANOX® PS 802); 5,7-Di-tert-butyl-3-(3,4-dimethylphenyl)-3H-benzofuran-2-on (IRGANOX® HP 136).

[0125] Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Molekulargewichtserhöhung von Polyethylen

[0126] In einem Doppelschneckenextruder (ZSK 25 von Werner & Pfleiderer) mit Schnecken, die in der gleichen Richtung rotieren, wird ein kommerziell erhältliches Polyethylen (Hostalen GM 8255, Hersteller: Hostalen Polyethylen GmbH, MFR 190/21,6 = 7,7, Dichte (bei 190°C) = 0,77) bei einer Temperatur von $T_{\max} = 250^\circ\text{C}$ (Heizzone 1–6) und 100 U/min mit dem Zusatz von in Tabelle 1 angeführten Additiven extrudiert und pelletisiert. Die Granulate werden dann spritzgießgeformt unter Bildung von Testprobenstücken (240°C) und die Zugfestigkeit und Dehnung beim Bruch werden in einem Zugtest getestet.

Tabelle 1 Molekulargewichtserhöhung von Polyethylen

	Additiv	MFR [190/ 21,6] *	Zugfestig- keit [N/mm²] **
er- findungsgemä- ße Beispiele			
A1	0,5 % Triallyltriazintrion + 0,05 % NOR-1	6,2	41,6
A2	0,5 % Triallyltriazintrion + 0,25 % NOR 1	3,0	37,0
A3	0,5 % Matrimid® 5292A + 0,5 % NOR-1	0,33	35,5
Vergleichs- beispiele			
V1	ohne Additive	8,10	34,4
V2	0,5 % Triallyltriazintrion	7,9	37,2
V3	1,0 % Triallyltriazintrion	8,3	35,5
V4	0,5 % Matrimid® 5292A	3,8	35,0
V5	1,0 % Matrimid® 5292A	3,5	34,1

* MFR gemäß ISO 1133

** gemessen unter Verwendung eines Zugstabs (Zugstab gemäß DIN 53448)

NOR 1: Hexandisäure-bis(1-cyclohexyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)ester (hergestellt gemäß US 5204473)

Matrimid® 5292A: 4,4'-Bismaleimidodiphenylmethan (kommerzielles Produkt von Vantico, früher SC Polymer Division)

[0127] Im Gegensatz zu den Vergleichsbeispielen gibt es bei den erfindungsgemäßen Beispielen eine wesentliche Molekulargewichtserhöhung, die sich in einem Absenken des MFR-Werts äußert.

Molekulargewichtserhöhung von Polypropylen

[0128] In einem Doppelschneckenextruder (TW 100 von Haake) mit Schnecken, die in entgegengesetzten Richtungen rotieren, wird ein kommerziell erhältliches Polypropylen (Hostalen PPN 1060, Hersteller: Targor, MFR 230/2,16 = 2,4, Dichte = 0,81) bei einer Temperatur von $T_{\max} = 230^{\circ}\text{C}$ (Heizzone 1–5) bei 40 U/min mit den in Tabelle 2 angeführten Additiven extrudiert und pelletisiert. Die MFR wird gemäß ISO 1133 bestimmt.

Tabelle 2 Molekulargewichtserhöhung von Polypropylen

	Additive	MFR [230/2,16] *
erfindungsgemäßes Beispiel B1	0,5 % Pentaerythrittetra- acrylat + 0,5 % NOR 2	1,42
Vergleichsbeispiel V6	ohne Additive	3,25

*MFR gemäß ISO 1133

NOR 2: Oligomer von N,N'-Bis(1-allyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-4-yl)hexan-1,6-diamin mit (1-Allyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-butyl-(4,6-dichlor[1,3,5]triazin-2-yl)amin (analog zu US 5204473 hergestellt)

[0129] Im Gegensatz zu den Vergleichsbeispielen gibt es in den erfindungsgemäßen Beispielen eine wesentliche Molekulargewichtserhöhung, die sich in einem Absinken des MFR-Werts äußert.

Molekulargewichtserhöhung von HDPE

[0130] In einem Doppelschneckenextruder (ZSK 25 von Werner & Pfleiderer) mit Schnecken, die in der gleichen Richtung rotieren, wird kommerziell erhältliches Polyethylen (Hostalen GB7250, Hersteller: Hoechst) bei einer Temperatur von $T_{\max} = 270^{\circ}\text{C}$ (Heizzone 1–6), einem Durchsatz von 4 kg/h und 100 U/min mit dem Zusatz der ausgewiesenen Additive extrudiert und in einem Wasserbad pelletisiert. Die Schmelzviskosität (MFR) wird gemäß ISO 1133 bestimmt. Die Granulate werden dann bei einer Temperatur von 230°C unter Bildung von Testprobenstücken spritzgießgeformt (Arburg 3205) und die Zugschlagfestigkeit, die Zugfestigkeit und die Dehnung beim Bruch werden bestimmt.

[0131] Im Gegensatz zu dem Vergleichsbeispiel gibt es in den erfindungsgemäßen Beispielen eine wesentliche Molekulargewichtserhöhung, die sich in einem Absinken der MFR-Werte und in höheren mechanischen Festigkeiten äußert.

Tabelle 3 Molekulargewichtserhöhung von HDPE

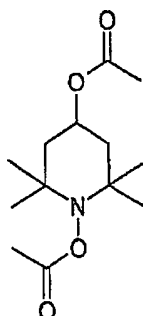
	Additiv	MFR [190/2 1,6]*	Zugschlag- festigkeit [kJ/m ²]	Zugfestig- keit [N/mm ²]**
Ver- gleichs- beispiel V7	ohne Additive	7,2	299	23,5
erfin- dungsgemä- ße Bei- spiele C1	0,3 % Pentaery- thrittetraacrylat + 0,05 % Flamestab NOR 116	0,87	346	26,1
C2	0,3 % Pentaery- thrit	0,57	362	25,8
C3	0,3 % Pentaery- thrit	0,54	368	26,2
C4	0,3 %	1,9	367	25,8
C5	2 % Hycar ATB	8,1	285	22,6
C6	2 % Hycar ATB	7,0	226	23
C7	2 % Hycar ATB 0,05 % NOR 3	5,4	283	23,1

* MFR gemäß ISO 1133

** gemessen unter Anwendung eines Zugstabs bzw. Schlagzerreißstab (Zugstab gemäß DIN 53448)

Flamestab® NOR 116: Reaktionsprodukt von N,N'-Ethan-1,1-diylbis(1,3-propandiamin), Cyclohexan-peroxidisiertem 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin (kommerzielles Produkt von Ciba SC)

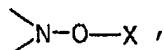
NOR 3: 4-Acetoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yllessigsäureester (hergestellt gemäß US 5300647)



Hycar® ATB 2000 × 173: Amin-beendetes Polybutadien (kommerzielles Produkt BF Goodrich)

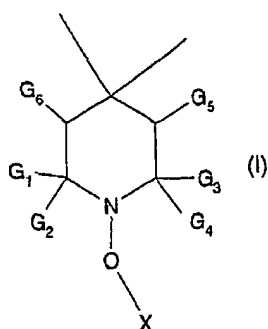
Patentansprüche

1. Verfahren zur Molekulargewichtserhöhung/Vernetzung von nicht Halogen enthaltenden thermoplastischen Polymeren, wobei in dem Verfahren eine Zusammensetzung, umfassend
 - a) ein nicht Halogen enthaltendes thermoplastisches Polymer;
 - b) eine funktionelle Verbindung mit mindestens zwei ungesättigten Kohlenstoffbindungen und
 - c) ein Alkoxyamin mit einer Struktureinheit



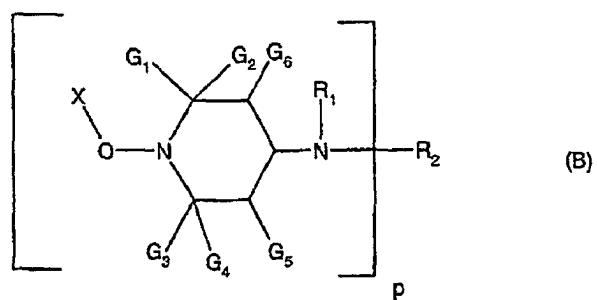
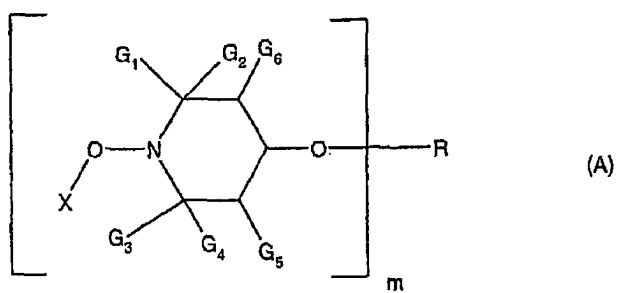
die bei der Schmelztemperatur/Verarbeitungstemperatur des Polymers freie Radikale bildet, vermischt und im Fall von kristallinen Polymeren oberhalb des Schmelzpunktes des Polymers oder im Fall von amorphen Polymeren oberhalb des Erweichungspunktes erhitzt wird.

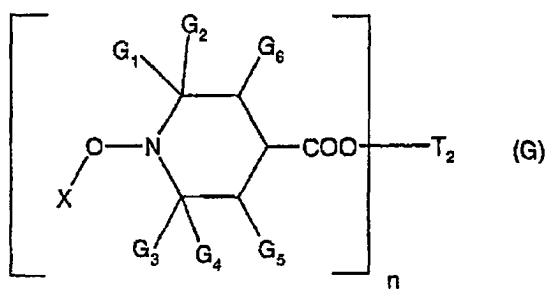
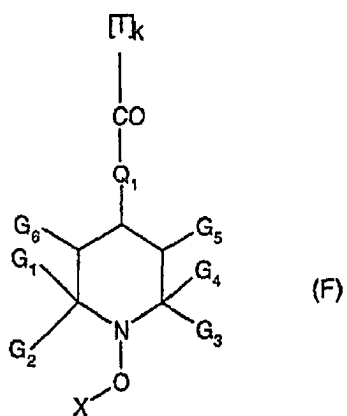
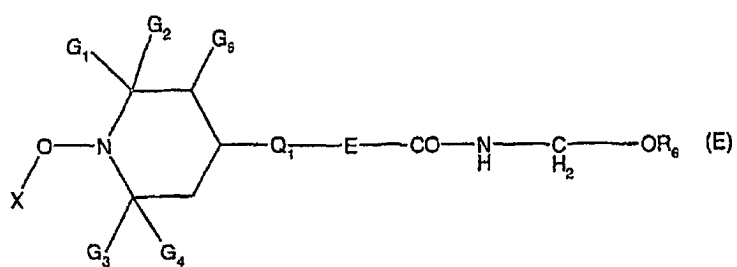
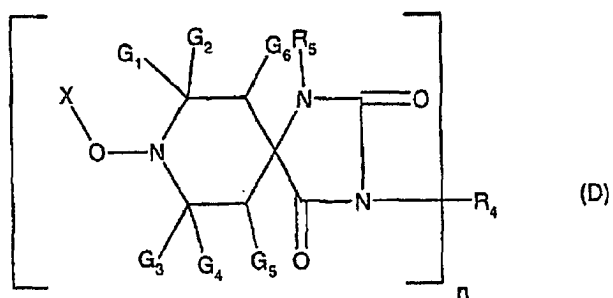
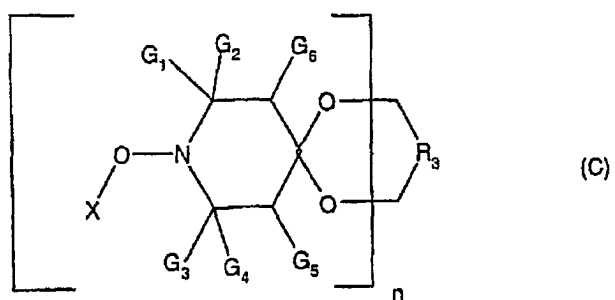
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Vorgang bei einer Temperatur von 140°C bis 300°C ausgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das thermoplastische Polymer ein Polyolefin oder Polystyrol darstellt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das Polyolefin Polyethylen oder Polypropylen darstellt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Alkoxyamin ein cyclisches Amin darstellt und eine Struktureinheit der Formel (I)

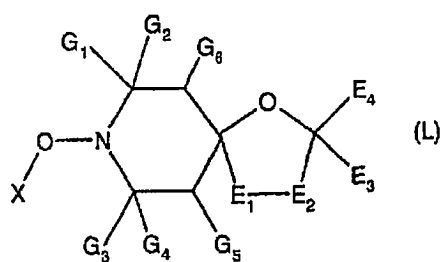
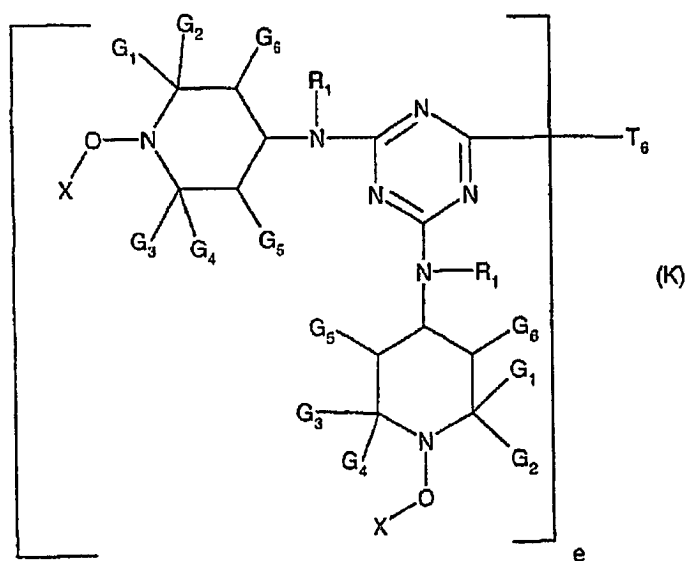
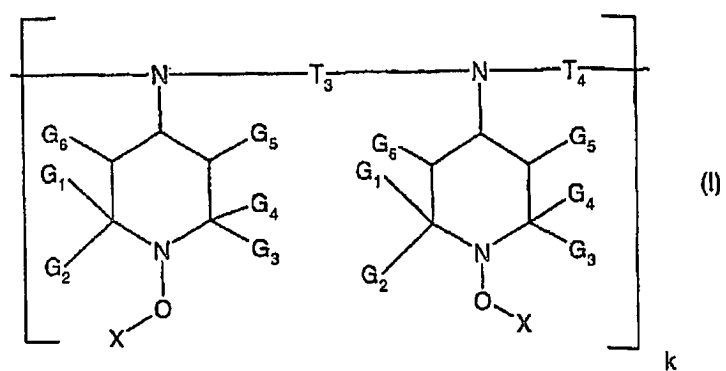
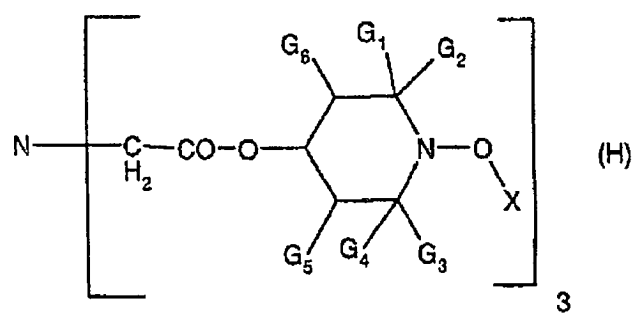


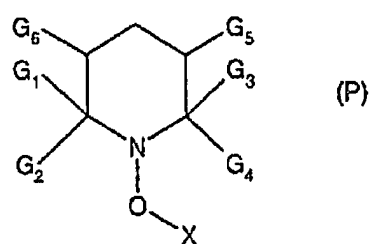
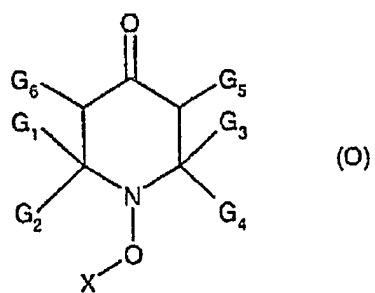
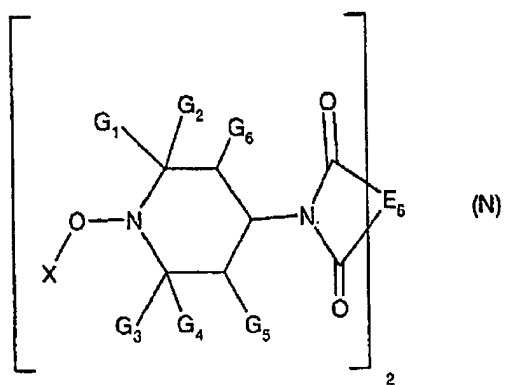
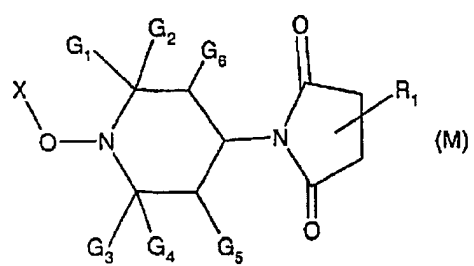
enthält, worin G_1 , G_2 , G_3 , G_4 unabhängig C_1 - C_6 -Alkyl darstellen oder G_1 und G_2 oder G_3 und G_4 oder G_1 und G_2 und G_3 und G_4 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, eine C_5 - C_{12} -Cycloalkylgruppe bilden; und G_5 und G_6 jeweils unabhängig voneinander H, C_1 - C_{18} -Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder eine Gruppe $COOC_1$ - C_{18} -Alkyl darstellen und X eine Gruppe darstellt, die bei der Verarbeitungstemperatur eine Spaltung der Bindung N-O oder O-X einleiten kann.

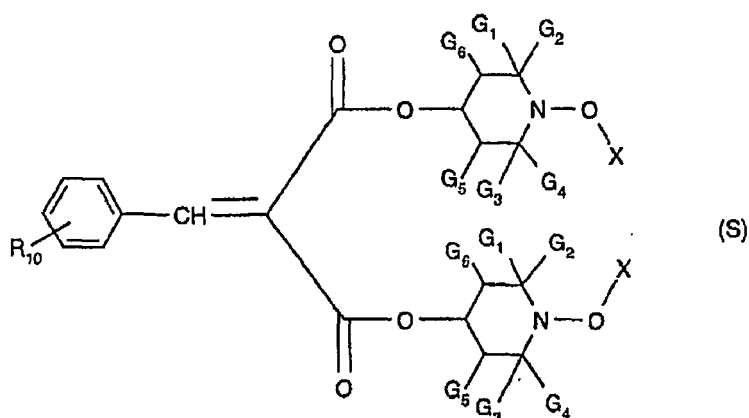
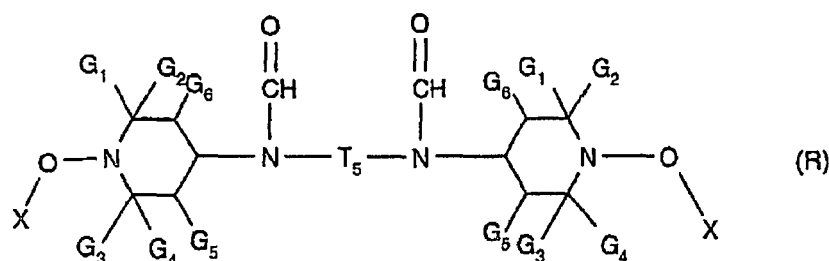
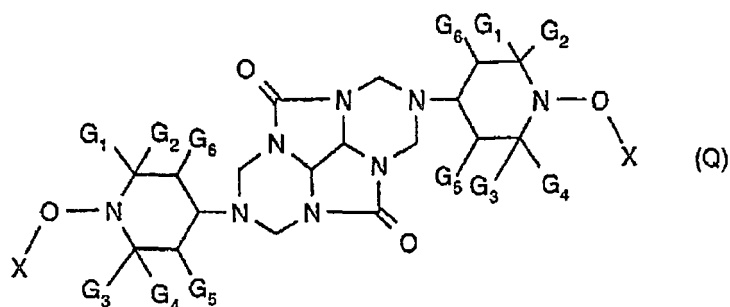
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Struktureinheit der Formel (I) eine der Strukturformeln A bis S











darstellt,

worin G_1 , G_2 , G_3 und G_4 unabhängig C_1 - C_4 -Alkyl darstellen, 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 darstellen;

G_5 und G_6 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl darstellen; und

X eine Gruppe darstellt, die bei der Verarbeitungstemperatur eine Spaltung der Bindung N-O oder O-X einleiten kann;

m eine Zahl von 1 bis 4 ist;

wenn m 1 ist;

R Wasserstoff, C_1 - C_{18} -Alkyl, nicht unterbrochen oder unterbrochen durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, Cyanoethyl, Benzyl, Glycidyl, einen einwertigen Rest einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, einer α,β -ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einer aromatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, einer Carbamidsäure oder einer Phosphor enthaltenden Säure darstellt, oder einen einwertigen Silylrest darstellt, wobei es in jedem Fall möglich ist, dass die Carbonsäure in der aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Einheit mit 1 bis 3 Gruppen $-COOZ_{12}$ substituiert ist, worin

Z_{12} Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Rikenyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl darstellt;

wenn m 2 ist,

R C_2 - C_{12} -Alkylen, C_4 - C_{12} -Alkenylen, Xylylen, einen zweiwertigen Rest einer aliphatischen Dicarbonsäure mit 2 bis 36 Kohlenstoffatomen, einer cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen oder einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen darstellt, wobei es in jedem Fall möglich ist, dass die Dicarbonsäure in der aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Einheit mit 1 oder 2 Gruppen $-COOZ_{12}$ substituiert ist;

wenn m 3 ist,

R einen dreiwertigen Rest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Tricarbonsäure, der in der aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Einheit mit $-\text{COOZ}_{12}$ substituiert sein kann, einer aromatischen Tricarbamidsäure oder einer Phosphor enthaltenden Säure darstellt oder einen dreiwertigen Silylrest darstellt;

wenn m 4 ist,

R einen vierwertigen Rest einer aliphatischen, cyclo-aliphatischen oder aromatischen Tetracarbonsäure darstellt;

p 1, 2 oder 3 ist,

R_1 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, $\text{C}_5\text{-C}_7$ -Cycloalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_8$ -Aralkyl, $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ -Alkanoyl, $\text{C}_3\text{-C}_5$ -Alkenoyl oder Benzoyl darstellt;

wenn p 1 ist;

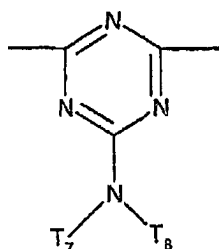
R_2 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl, $\text{C}_5\text{-C}_7$ -Cycloalkyl, $\text{C}_3\text{-C}_8$ -Alkenyl, jeweils unsubstituiert oder substituiert mit einer Cyano-, Carbonyl- oder Carbamidgruppe, oder Glycidyl, eine Gruppe der Formel $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{-Z}$ oder der Formel $-\text{CO}\text{-Z}$ oder $-\text{CONH}\text{-Z}$, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl darstellt, darstellt; oder

wenn p 2 ist,

R_2 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkylen, $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -Arylen, Xylylen, eine Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-O-B-O-CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-}$, worin B $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Alkylen, $\text{C}_6\text{-C}_{15}$ -Arylen oder $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -Cycloalkylen darstellt, darstellt oder wenn R_1 nicht Alkanoyl, Alkenoyl oder Benzoyl darstellt, R_2 auch ein zweiwertiger Acylrest einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure oder Carbamidsäure sein kann, oder die Gruppe $-\text{CO}\text{-}$ darstellt; oder

wenn p 1 ist, R_1 und R_2 zusammen auch einen cyclischen Acylrest einer aliphatischen oder aromatischen 1,2- oder 1,3-Dicarbonsäure darstellen können; oder

R_2 eine Gruppe



darstellt,

worin T_7 und T_8 jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl darstellen oder T_7 und T_8 zusammen $\text{C}_4\text{-C}_6$ -Alkylen oder 3-Oxapentamethylen darstellen;

wenn p 3 ist;

R_2 2,4,6-Triazinyl darstellt;

wenn n 1 ist;

R_3 $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Alkylen oder Hydroxyalkylen oder $\text{C}_4\text{-C}_{22}$ -Acyloxyalkylen darstellt; oder

wenn n 2 ist,

R_3 $(-\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2)_2$ darstellt;

wenn n 1 ist;

R_4 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, $\text{C}_3\text{-C}_5$ -Alkenyl, $\text{C}_7\text{-C}_9$ -Aralkyl, $\text{C}_5\text{-C}_7$ -Cycloalkyl, $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Hydroxyalkyl, $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Alkoxyalkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryl, Glycidyl, eine Gruppe der Formel $-(\text{CH}_2)_m\text{-COO-Q}$ oder der Formel $-(\text{CH}_2)_m\text{-O-CO-Q}$ darstellt, worin m 1 oder 2 ist und Q $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl oder Phenyl darstellt oder

wenn n 2 ist,

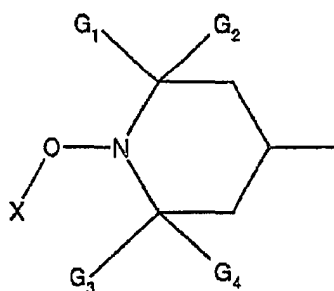
R_4 $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkylen, $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -Arylen, eine Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-O-D-O-CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{-}$, worin D $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Alkylen, $\text{C}_6\text{-C}_{15}$ -Arylen oder $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -Cycloalkylen darstellt, oder eine Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OZ}_1)\text{CH}_2\text{-(OCH}_2\text{CH}(\text{OZ}_1)\text{CH}_2)_2\text{-}$, worin Z_1 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl, Allyl, Benzyl, $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkanoyl oder Benzoyl darstellt, darstellt;

R_5 Wasserstoff, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkyl, Allyl, Benzyl, Glycidyl oder $\text{C}_2\text{-C}_6$ -Alkoxyalkyl darstellt;

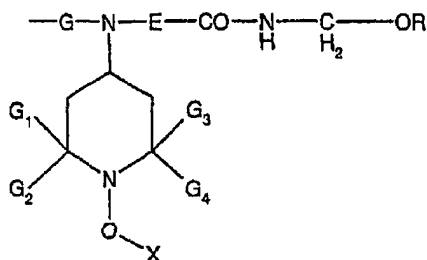
Q_1 $-\text{N}(\text{R}_7)\text{-}$ oder $-\text{O}\text{-}$ darstellt;

E $\text{C}_1\text{-C}_3$ -Alkylen, die Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}_8)\text{-O-}$, worin R_8 Wasserstoff, Methyl oder Phenyl darstellt, die Gruppe $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-}$ oder eine direkte Bindung darstellt;

R_7 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -Alkyl, $\text{C}_5\text{-C}_7$ -Cycloalkyl, $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ -Aralkyl, Cyanoethyl, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryl, die Gruppe $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{R}_8)\text{-OH}$ oder eine Gruppe der Formel



oder eine Gruppe der Formel



darstellt,

worin G C₂-C₆-Alkylen oder C₆-C₁₂-Arylen darstellt und R wie vorstehend definiert ist; oder

R₇ eine Gruppe -E-CO-NH-CH₂-OR₆ darstellt;

R₆ Wasserstoff oder C₁-C₁₈-Alkyl darstellt;

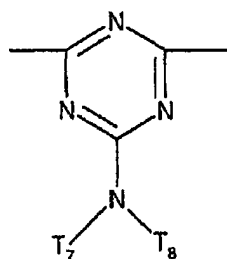
Formel (F) eine wiederkehrende Struktureinheit eines Oligomers bedeutet, worin T Ethylen oder 1,2-Propylen oder eine wiederkehrende Struktureinheit, abgeleitet von einem α-Olefinocopolymer mit einem Alkylacrylat oder -methacrylat bedeutet;

k eine Zahl von 2 bis 100 ist;

R₁₀ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl oder C₁-C₁₂-Alkoxy darstellt;

T₂ die gleichen Bedeutungen wie R₄ aufweist;

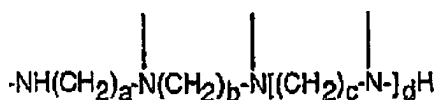
T₃ und T₄ jeweils unabhängig voneinander C₂-C₁₂-Alkylen darstellen oder T₄ eine Gruppe



darstellt;

T₅ C₂-C₂₂-Alkylen, C₅-C₇-Cycloalkylen, C₁-C₄-Alkylendi(C₅-C₇-cycloalkylen), Phenylen oder Phenylen-di(C₁-C₄-alkylen) darstellt;

T₆



darstellt;

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

e 3 oder 4 ist;

E₁ und E₂, wenn sie verschieden sind, Oxo oder Imino darstellen;

E₃ Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, Phenyl, Naphthyl, wobei es möglich ist, dass das Phenyl oder Naphthyl mit Chlor oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiert ist, oder C₇-C₁₂-Phenylalkyl oder C₁-C₄-Alkyl-substituiertes C₇-C₁₂-Phenylalkyl darstellt;

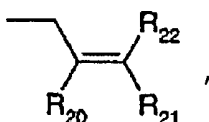
E₄ Wasserstoff, C₁-C₃₀-Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder C₇-C₁₂-Phenylalkyl darstellt; oder

E₃ und E₄ zusammen C₄-C₁₇-Polymethylen darstellen, das mit bis zu 4 C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert sein kann; und

E₆ einen aliphatischen oder aromatischen vierwertigen Rest darstellt.

7. Verfahren nach Anspruch 5, wobei G_1 , G_2 , G_3 und G_4 Methyl darstellen und G_5 und G_6 Wasserstoff darstellen oder G_1 und G_3 Ethyl darstellen, G_2 und G_4 Methyl darstellen, G_5 Wasserstoff darstellt und G_6 Methyl darstellt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei X ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $-C(=O)-C_1-C_{38}-Alkyl$, $-C(=O)-C_1-C_{19}-Alkenyl$, $-C(=O)-C_6-C_{10}-Aryl$, $-C(=O)-O-C_1-C_6-Alkyl$, $-C(=O)-O-C_6-C_{10}-Aryl$, $-C(=O)-NH-C_1-C_6-Alkyl$, $-C(=O)-NH-C_6-C_{10}-Aryl$, $-C(=O)-N(C_1-C_6-Alkyl)_2$, $-P=O(-C_1-C_{19}-Alkyl)_2$, $-P=O(-C_6-C_{10}-Aryl)_2$, $-P=O(-O-C_1-C_6-Alkyl)_2$, $-P=O(-O-C_6-C_{10}-Aryl)_2$, $-P(-O-C_1-C_6-Alkyl)_2$ und $-P(-O-C_6-C_{10}-Aryl)_2-C_1-C_{18}-alkyl$, $C_3-C_{18}-Alkenyl$, $C_3-C_{18}-Alkynyl$, Phenyl, Phenyl(C_7-C_{11})alkyl, Phenyl oder Phenyl(C_7-C_{11})alkyl, substituiert mit $C_1-C_{12}-Alkyl$, $C_1-C_{12}-Alkoxy$, OH, Amino, $C_1-C_{12}-Alkylamino$, $C_1-C_{12}-Dialkylamino$, NO_2 oder mit Halogen, $C_2-C_7-Cycloalkyl$ und einer Gruppe



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

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei X ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus $C_1-C_{18}-Alkyl$, Benzyl, Allyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, $-C(=O)-C_1-C_{38}-Alkyl$, $-C(=O)-C_1-C_{19}-Alkenyl$, $-C(=O)-C_6-C_{10}-Aryl$.

10. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Verbindung der Strukturformel A, B, O oder P entspricht, worin m 1 ist,

R Wasserstoff, $C_1-C_{18}-Alkyl$, nicht unterbrochen oder unterbrochen durch ein oder mehrere Sauerstoffatome, Cyanoethyl, Benzyl, Glycidyl, einen einwertigen Rest einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen, einer cycloaliphatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen, einer α,β -ungesättigten Carbonsäure mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder einer aromatischen Carbonsäure mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen darstellt;

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 darstellt;

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

11. Verfahren nach Anspruch 5, wobei die Verbindung der Strukturformel A oder B entspricht, worin R Wasserstoff, $C_1-C_{18}-Alkyl$, Cyanoethyl, Benzoyl, Glycidyl, einen einwertigen Rest einer aliphatischen Carbonsäure mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen darstellt;

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

R_2 $C_1-C_{18}-Alkyl$, Glycidyl, eine Gruppe der Formel $-CH_2CH(OH)-Z$ oder der Formel $-CO-Z$ darstellt, worin Z Wasserstoff, Methyl oder Phenyl darstellt; und

X Benzyl, Allyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder $-C(=O)-C_1-C_{38}-Alkyl$ darstellt.

12. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die polyfunktionelle Verbindung mit mindestens zwei ungesättigten Kohlenstoffbindungen eine Polyalkenylverbindung, ein Polymaleimid, einen Ester von einem mehrwertigen Alkohol mit einer α,β -ungesättigten C_3-C_5 -Carbonsäure oder einen Alylester von einer Polycarbonsäure darstellt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die polyfunktionelle Verbindung mit mindestens zwei ungesättigten Kohlenstoffbindungen Triallylisocyanurat, Triallylcyanurat, 1,3-Phenylbismaleimid, 1,8-Bismaleimido-3,6-dioxaoctan, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat oder das Bismaleimid von 4,4'-Diaminophenylmethan darstellt.

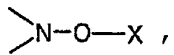
14. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die polyfunktionelle Verbindung mit mindestens zwei ungesättigten Kohlenstoffbindungen in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Polyolefin, vorliegt.

15. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Alkoxyamin in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, vorliegt.

16. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die polyfunktionelle Verbindung mit mindestens zwei ungesättigten Kohlenstoffbindungen in einem Verhältnis von 10:1 bis 1:5, bezogen auf die Alkoxyaminverbindung, vorliegt.

17. Zusammensetzung, umfassend

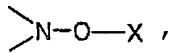
- a) ein nicht Halogen enthaltendes thermoplastisches Polymer;
- b) eine funktionelle Verbindung mit mindestens zwei ungesättigten Kohlenstoffbindungen und
- c) ein Alkoxyamin mit einer Struktureinheit



die bei der Schmelztemperatur/Verarbeitungstemperatur freie Radikale bildet.

18. Verwendung einer Zusammensetzung zur Erhöhung des Molekulargewichts von kein Halogen enthaltenden Polymeren, wobei die Zusammensetzung umfasst

- a) eine funktionelle Verbindung mit mindestens zwei ungesättigten Kohlenstoffbindungen; und
- b) ein Alkoxyamin mit einer Struktureinheit



die bei der Schmelztemperatur/Verarbeitungstemperatur des thermoplastischen Polymers freie Radikale bildet.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen