

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-531613

(P2004-531613A)

(43) 公表日 平成16年10月14日(2004. 10. 14)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C08L 23/12

C07C 57/26

C08K 5/09

C08L 101/00

F I

C08L 23/12

C07C 57/26

C08K 5/09

C08L 101/00

テーマコード (参考)

4H006

4J002

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 55 頁)

(21) 出願番号 特願2002-591434 (P2002-591434)  
 (86) (22) 出願日 平成14年3月4日 (2002. 3. 4)  
 (85) 翻訳文提出日 平成15年11月25日 (2003. 11. 25)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2002/006418  
 (87) 国際公開番号 W02002/094759  
 (87) 国際公開日 平成14年11月28日 (2002. 11. 28)  
 (31) 優先権主張番号 09/864, 460  
 (32) 優先日 平成13年5月23日 (2001. 5. 23)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 500524682  
 ミリケン・アンド・カンパニー  
 アメリカ合衆国、サウス・カロライナ州  
 29303 スパータンバーグ、ミリケン  
 ・ロード 920  
 (74) 代理人 100062144  
 弁理士 青山 稔  
 (74) 代理人 100083356  
 弁理士 柴田 康夫  
 (74) 代理人 100104592  
 弁理士 森住 憲一  
 (74) 代理人 100122345  
 弁理士 高山 繁久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規な高多用性の熱可塑性樹脂用核剤

## (57) 【要約】

種々のポリオレフィンに高多用性核形成効果を与える二環式核剤化合物を提供する。そのような核剤化合物は、同じ種類の配合物中の他のステアリン酸カルシウムおよび/またはパーオキシド化合物が存在するかまたは存在しない特定の熱可塑性配合物に、極めて高いピーク結晶化温度および有意に減少した結晶化サイクル時間を与える。さらに、そのような本発明の核剤化合物は、そのような熱可塑性配合物からの逸散性を示すとしても極僅かに示すにすぎず、それによって、潜在的に必要とされる種々の添加剤（例えばステアリン酸カルシウム）の存在に関係なく、種々の熱可塑性樹脂に優れた加工特性ならびに優れた核形成性能を付与する。そのような本発明の核剤化合物を含んで成る熱可塑性組成物ならびに熱可塑性樹脂添加剤パッケージも本発明に含まれる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

核剤を含んで成る被験ホモポリマーポリプロピレン配合物に少なくとも125 のピーク結晶化温度を生じる核剤であって；非核形成被験ホモポリマーポリプロピレンが、密度約0.9g/cc、メルトフロー約12g/10分、ロックウェル硬度（Rスケール）約90、引張強度約4,931psi、降伏点伸び約10%、曲げ弾性率約203ksi、アイゾッド衝撃強度約0.67ft-lb/in、および0.46mPaにおける撓み温度約93 を示し；該核剤を含んで成る該配合物が、押出され、次に、寸法約51mm x 76mm x 1.27mmのブラックに成形され；該ピーク結晶化温度が、20 / 分の加熱および冷却速度において改変ASTM試験法D3417 - 99に従って示差走査熱量測定法によって測定され；該核剤が、該核剤を含んで成る該被験ホモポリマーポリプロピレン配合物の配合の間に該被験ホモポリマーポリプロピレン配合物からの認識しうる逸散性を示さない核剤。

10

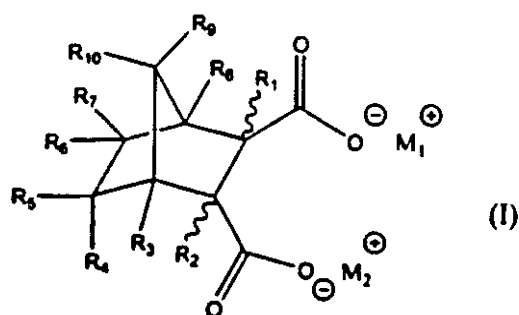
## 【請求項 2】

該核剤が二環式化合物である請求項1に記載の核剤。

## 【請求項 3】

該二環式化合物が式（1）：

## 【化 1】



20

[ 式中、

M<sub>1</sub>およびM<sub>2</sub>は、同じかまたは異なり、またはM<sub>1</sub>およびM<sub>2</sub>は、一緒になって1つの部分を形成し、独立に、金属または有機カチオンから成る群から選択され、またはM<sub>1</sub>およびM<sub>2</sub>の最大で1つは水素であり；

30

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>およびR<sub>10</sub>は、それぞれ、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>アルキル、ヒドロキシル、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>アルキレンオキシ、アミン、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>-アルキルアミン、ハロゲン、フェニル、アルキルフェニルおよびジェミナルまたはビシナルC<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>炭素環から成る群から選択される]の構造を有する請求項2に記載の核剤。

## 【請求項 4】

核剤を含んで成る被験ホモポリマーポリプロピレン配合物において、最大で2.0分の結晶化サイクル時間（t<sub>1</sub>/2）を生じる核剤であって；非核形成被験ホモポリマーポリプロピレンが、密度約0.9g/cc、メルトフロー約12g/10分、ロックウェル硬度（Rスケール）約90、引張強度約4,931psi、降伏点伸び約10%、曲げ弾性率約203ksi、アイゾッド衝撃強度約0.67ft-lb/in、および0.46mPaにおける撓み温度約93 を示し；該核剤を含んで成る該配合物が、押出され、次に、寸法約51mm x 76mm x 1.27mmのブラックに成形され；該t<sub>1</sub>/2サイクル時間が、約140 の一定結晶化温度において示差走査熱量測定法によって測定され；該核剤が、該核剤を含んで成る該被験ホモポリマーポリプロピレン配合物の配合の間に、該ポリプロピレン配合物からの認識しうる逸散性を示さない核剤。

40

## 【請求項 5】

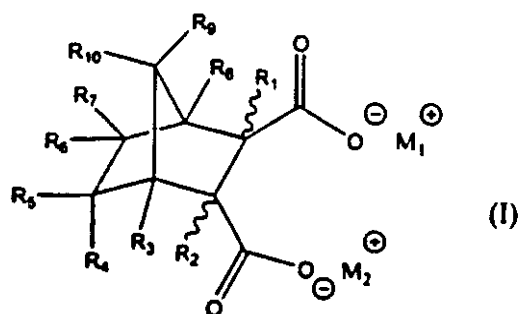
該核剤が二環式化合物である請求項3に記載の核剤。

## 【請求項 6】

該二環式化合物が式（1）：

50

## 【化 2】



10

[ 式中、

$M_1$  および  $M_2$  は、同じかまたは異なり、または  $M_1$  および  $M_2$  は、一緒になって1つの部分を形成し、独立に、金属または有機カチオンから成る群から選択され、または  $M_1$  および  $M_2$  の最大で1つは水素であり；

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$  および  $R_{10}$  は、それぞれ、水素、 $C_1 \sim C_9$  アルキル、ヒドロキシル、 $C_1 \sim C_9$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_9$  アルコキシ、 $C_1 \sim C_9$  アルキレンオキシ、アミン、 $C_1 \sim C_9$  アルキルアミン、ハロゲン、フェニル、アルキルフェニルおよびジェミナルまたはビシナル  $C_1 \sim C_9$  炭素環から成る群から選択される ] の構造を有する請求項4に記載の核剤。

20

## 【請求項 7】

核剤を含んで成る被験ホモポリマーポリプロピレン配合物において、少なくとも123.5の標準ピーク結晶化温度を生じる核剤であって；非核形成被験ホモポリマーポリプロピレンが、密度約0.9g/cc、メルトフロー約12g/10分、ロックウェル硬度(Rスケール)約90、引張強度約4,931psi、降伏点伸び約10%、曲げ弾性率約203ksi、アイゾッド衝撃強度約0.67ft-lb/in、および0.46mPaにおける撓み温度約93 を示し；該核剤を含んで成る該配合物が、押出され、次に、寸法約51mm x 76mm x 1.27mmのブラックに成形され；該ピーク結晶化温度が、20 / 分の加熱および冷却速度において改変ASTM試験法D3417-99に従って示差走査熱量測定法によって測定され；該核剤が、最大で1500ppmで存在し；該核剤が、該核剤を含有する該ポリプロピレン配合物の配合の間に、該ポリプロピレン配合物からの認識しうる逸散性を示さず；該核剤がさらに、ステアリン酸カルシウムが存在しない場合に該ポリプロピレン配合物において該ピーク結晶化温度を生じ；該核剤が、少なくとも800ppmのステアリン酸カルシウムが存在する場合に同じポリプロピレン配合物についての該標準ピーク結晶化温度より最大で2 低い比較ピーク結晶化温度を生じる核剤。

30

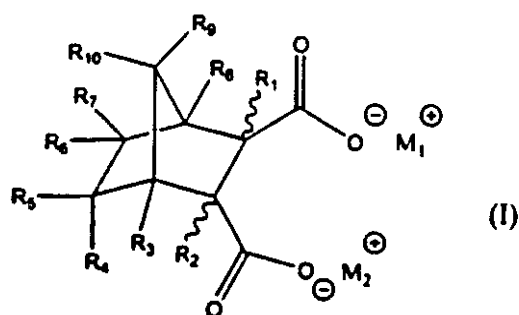
## 【請求項 8】

該核剤が二環式化合物である請求項7に記載の核剤。

## 【請求項 9】

該二環式化合物が式 (I)：

## 【化 3】



40

[ 式中、

50

M<sub>1</sub>およびM<sub>2</sub>は、同じかまたは異なり、またはM<sub>1</sub>およびM<sub>2</sub>は、一緒になって1つの部分を形成し、独立に、金属または有機カチオンから成る群から選択され、またはM<sub>1</sub>およびM<sub>2</sub>の最大で1つは水素であり；

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>およびR<sub>10</sub>は、それぞれ、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>アルキル、ヒドロキシル、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>アルキレンオキシ、アミン、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>アルキルアミン、ハロゲン、フェニル、アルキルフェニルおよびジェミナルまたはビシナルC<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>炭素環から成る群から選択される]の構造を有する請求項8に記載の核剤。

【請求項10】

請求項1～9のいずれかに記載の核剤を含んで成るポリオレフィン組成物。

10

【請求項11】

請求項1～9のいずれかに記載の核剤を含んで成る熱可塑性組成物。

【請求項12】

請求項1～9のいずれかに記載の核剤を含んで成るポリエステル製品。

【請求項13】

該製品が、抽出配合物によって示されるピーク紫外線吸光度による抽出水準が波長220～240nmにおいて最大で0.1、および波長241～350nmにおいて最大で0.08を示す請求項10に記載のポリオレフィン製品。

【請求項14】

請求項1～9のいずれかに記載の核剤を含んで成るポリマー添加剤組成物であって；該添加剤組成物が、粉末、ペレットおよび液体から成る群から選択される形態で存在し；該組成物が、少なくとも1つの熱可塑性ポリマー、ならびに可塑剤、酸捕捉剤、酸化防止剤、抗菌剤、難燃剤、光安定剤、帯電防止剤、発泡剤、有色顔料およびそれらの任意の組み合わせから成る群から選択される少なくとも1つの化合物も任意に含んで成るポリマー添加剤組成物。

20

【請求項15】

該熱可塑性ポリマーが存在する請求項14に記載のポリマー添加剤組成物。

【請求項16】

少なくとも1つの酸捕捉剤が存在する請求項14に記載のポリマー添加剤組成物。

【請求項17】

少なくとも1つの酸捕捉剤が存在する請求項15に記載のポリマー添加剤組成物。

30

【請求項18】

核剤を含んで成る被験ホモポリマーポリプロピレン配合物において、約148 の恒温結晶化温度で7×10<sup>9</sup>核/cm<sup>3</sup>より高い有効核形成密度を生じる核剤であって；非核形成被験ホモポリマーポリプロピレンが、密度約0.9g/cc、メルトフロー約12g/10分、ロックウェル硬度(Rスケール)約90、引張強度約4,931psi、降伏点伸び約10%、曲げ弾性率約203ksi、アイゾッド衝撃強度約0.67ft-lb/in、および0.46mPaにおける撓み温度約93 を示し；該配合物が、押出され、次に、寸法約51mm x 76mm x 1.27mmのブラックに成形され；該核剤が、該核剤を含んで成る該被験ホモポリマーポリプロピレン配合物の配合の間に、該被験ホモポリマーポリプロピレン配合物からの認識しうる逸散性を示さない核剤。

40

【請求項19】

請求項18に記載の核剤を含んで成るポリオレフィン組成物。

【請求項20】

請求項18に記載の核剤を含んで成る熱可塑性組成物。

【請求項21】

請求項18に記載の核剤を含んで成るポリマー添加剤組成物であって；該添加剤組成物が、粉末、ペレットおよび液体から成る群から選択される形態で存在し；該組成物が、少なくとも1つの熱可塑性ポリマー、ならびに可塑剤、酸捕捉剤、酸化防止剤、抗菌剤、難燃剤、光安定剤、帯電防止剤、発泡剤、有色顔料およびそれらの任意の組み合わせから成る群から選択される少なくとも1つの化合物も任意に含んで成るポリマー添加剤組成物。

50

## 【請求項 22】

該熱可塑性ポリマーが存在する請求項21に記載のポリマー添加剤組成物。

## 【請求項 23】

少なくとも1つの酸捕捉剤が存在する請求項22に記載のポリマー添加剤組成物。

## 【請求項 24】

少なくとも1つの酸捕捉剤が存在する請求項21に記載のポリマー添加剤組成物。

## 【請求項 25】

密度約0.9g/cc、メルトフロー約12g/10分、ロックウェル硬度(Rスケール)約90、引張強度約4,931psi、降伏点伸び約10%、曲げ弾性率約203ksi、アイゾッド衝撃強度約0.67ft-lb/in、および0.46MPaにおける撓み温度約93を有する被験ホモポリマーポリプロピレン配合物において、0.06より大の核形成有効性係数(NEF)を示す核剤であって；該配合物が、押出され、次に、寸法約51mm x 76mm x 1.27mmのブラックに成形される核剤。

10

## 【請求項 26】

請求項25に記載の核剤を含んで成るポリオレフィン組成物。

## 【請求項 27】

請求項25に記載の核剤を含んで成る熱可塑性組成物。

## 【請求項 28】

請求項25に記載の核剤を含んで成るポリマー添加剤組成物であって；該添加剤組成物が、粉末、ペレットおよび液体から成る群から選択される形態で存在し；該組成物が、少なくとも1つの熱可塑性ポリマー、ならびに可塑剤、酸捕捉剤、酸化防止剤、抗菌剤、難燃剤、光安定剤、帯電防止剤、発泡剤、有色顔料およびそれらの任意の組み合わせから成る群から選択される少なくとも1つの化合物も任意に含んで成るポリマー添加剤組成物。

20

## 【請求項 29】

該熱可塑性ポリマーが存在する請求項28に記載のポリマー添加剤組成物。

## 【請求項 30】

少なくとも1つの酸捕捉剤が存在する請求項29に記載のポリマー添加剤組成物。

## 【請求項 31】

少なくとも1つの酸捕捉剤が存在する請求項28に記載のポリマー添加剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

30

## 【0001】

技術分野

本発明は、種々の熱可塑性樹脂に、高多用性の核形成効果を与える、二環式核剤化合物種に関する。そのような核剤化合物は、同じ種類の配合物中の他のステアリン酸カルシウムおよび/またはパーオキシド成分が存在するかまたは存在しない特定の熱可塑性配合物に、極めて高いピーク結晶化温度および短い結晶化サイクル時間を与える。さらに、そのような本発明の核剤化合物は、そのような熱可塑性配合物からの逸散性を示すとしても極僅かに示すにすぎず、それによって、種々の潜在的に必要とされる添加剤(例えばステアリン酸カルシウム)の存在に関係なく、種々の熱可塑性樹脂に、優れた加工特性ならびに優れた核形成性能を与える。そのような本発明の核剤化合物を含んで成る熱可塑性樹脂組成物ならびに熱可塑性樹脂添加剤パッケージも、本発明に含まれるものとする。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

下記に引用する全ての米国特許は全体として、本明細書に参照として組み入れられる。本明細書において使用される「熱可塑性樹脂」という用語は、十分な熱に暴露された際に溶融するが、十分に冷却した際に、以前の形ではないがその凝固状態を金型または同様の物品を使用せずに維持するポリマー材料を意味するものとする。特に、そのような用語は、メルト形成後に冷却した際に結晶性または半結晶性形態も示すという広い定義を満たすポリマーを単に包含する場合もある。そのような定義に含まれる特定の種類のポリマーは、ポリオレフィン(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレンおよびそれら

50

の任意の組み合わせ)、ポリアミド(例えばナイロン)、ポリウレタン、ポリエステル(例えばポリエチレンテレフタレート)等、ならびにそれらの任意の組み合わせを包含するがそれらに限定されない。

#### 【0003】

熱可塑性樹脂は、保存容器、医療器具、食品包装、プラスチックチューブおよびパイプ、棚ユニット等を包含する種々の最終用途に使用されている。しかし、そのような基礎組成物は、広範囲の使用を可能にするために特定の物理的特性を示すべきである。特に、ポリオレフィンにおいて、例えば、結晶化の際の結晶配列の均一性は、有効な、耐久性の、多用途ポリオレフィン製品を提供するのに必要である。そのような所望の物理的特性を得るために、特定の化合物および組成物が、成形または加工の間にポリオレフィン結晶生長用の核形成部位を与えることが既知である。一般に、そのような核形成化合物を含有する組成物は、非核形成ポリオレフィンよりかなり速い速度で結晶化する。より高い温度でのそのような結晶化は、減少した加工サイクル時間、および例えば剛性のような物理的特性における種々の向上を生じる。

10

#### 【0004】

従って、より速い、および/またはより高いポリマー結晶化温度を与えるそのような化合物および組成物は、核剤として一般に既知である。そのような化合物は、その名称が示すように、熱可塑性溶融配合物の冷却の間に、結晶生長用の核形成部位を与えるのに使用される。一般に、そのような核形成部位の存在は、より多くの、より小さい結晶を生じる。その中に形成されたより小さい結晶の結果として、目的とする熱可塑性樹脂の透明化も達成しうるが、必ずしも優れた透明性が得られるわけではない。結晶の大きさがより均質であり、好ましくはより小さいほど、光の散乱は少ない。そのような方法によって、熱可塑性製品そのものの透明性を向上させることができる。このように、向上した透明性、物理的特性および/またはより速い加工を与えるために、熱可塑性樹脂核剤化合物は熱可塑性樹脂工業に極めて重要である。

20

#### 【0005】

1つの種類の核剤の例として、ジベンジリデンソルビトール誘導体化合物は、特にポリプロピレン最終生成物の一般的な核剤化合物である。Milliken Chemicalから商品名Millad(登録商標)3988(以下に3,4-DMDBSと称す)で入手可能な1,3-0-2,4-ビス(3,4-ジメチルベンジリデン)ソルビトールのような化合物は、目的とするポリプロピレンおよび他のポリオレフィンに優れた核形成特性を与える。よく知られている他の化合物は、安息香酸ナトリウム、ナトリウム2,2'-メチレン-ビス-(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェート(旭電化工業(株)より;NA-11として既知であり、以下にそう称す)アルミニウムビス[2,2'-メチレン-ビス-(4,6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェート](旭電化工業(株)より;NA-21として既知であり、以下にそう称す)、タルク等を包含する。そのような化合物は全て、高いポリオレフィン結晶化温度を付与するが、それぞれ、大規模な工業的適用に関してそれ自体の短所も有する。

30

#### 【0006】

ソルビトールおよびキシリトールの他のアセタールは、ポリオレフィンおよび他の熱可塑性樹脂の一般的な核剤である。ジベンジリデンソルビトール(DBS)は、Hamadaらの米国特許第4016118号に、ポリオレフィン用の有効な核剤および透明化剤として最初に開示された。それ以来、ビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトール(以下に4-MDBSと称す)を包含するソルビトールおよびキシリトールの多くのアセタールが開示された。そのような他の化合物についての代表的な文献は、Mahaffey, Jr.の米国特許第4371645号(少なくとも1個の塩素または臭素置換基を有するソルビトールのジ-アセタール)を包含する。

40

#### 【0007】

前記のように、有効な核剤の他の例は、有機酸の金属塩である。Wijgaの米国特許第3207735号、第3207736号および第3207738号、およびWalesの米国特許第3207737号および第3207739号は、脂肪族、脂環式および芳香族カルボン酸、ジカルボン酸または高級ポリカルボン酸、および対応する無水物および金属塩が、ポリオレフィン用の有効な核剤であること

50

を示している。それらは、安息香酸型化合物、特に安息香酸ナトリウムが、目的とするポリオレフィン用の最良の核剤であることも記載している。

【0008】

他の種類の核剤は、環状ビスフェノールホスフェートをポリオレフィン樹脂用の核剤および透明化剤として開示しているNakaharaらの米国特許第4463113号、ならびにKimuraらの米国特許第5342868号に示されている。これらの技術に基づく化合物は、前記のように商品名NA-11およびNA-21で市販されている。

【0009】

さらに、全てMinnesota Mining and Manufacturingに譲渡された国際特許出願第W0 98/29494号、第98/29495号および第98/29496号において、特定の種類の二環式化合物、例えば二環式ジカルボン酸および塩も、ポリオレフィン核剤として開示されている。この技術の最良の実施例は、二ナトリウムビスクロ[2.2.1]ヘプテンジカルボキシレートおよびカンファン酸において具体化されている。

【0010】

核剤の有効性は、そのような核剤を含有するポリマー組成物のピーク結晶化温度によって一般に測定される。高ポリマーピーク結晶化は、高核形成有効性を示すものであり、速い加工サイクル時間およびより望ましい物理的特性、例えば、加工製品についての剛性/衝撃バランス等を生じる。前記の全ての化合物は、比較的高いポリオレフィン結晶化温度を与えるが、それぞれ、大規模な工業的適用に関してそれ自体の短所も有する。

【0011】

例えば、核形成されていない場合に、密度約0.9g/cc、メルトフロー約12g/10分、ロックウェル硬度(Rスケール)約90、引張強度約4,931psi、降伏点伸び約10%、曲げ弾性率約203ksi、アイゾッド衝撃強度約0.67ft-lb/in、0.46mPaにおける撓み温度約93 (これは約96~99%のアイソタクチシティを示すホモポリマーを生じる)のような種々の特性を示す被験ホモポリマーポリプロピレンにおいて、有効な核形成化合物が、極めて高いピーク結晶化温度、例えば125 より高い温度を示すことが極めて望ましく、該ピーク結晶化温度は、20 /分の加熱および冷却速度で測定するように変更したASTM試験法D3417-99に従って示差走査熱量測定法によって測定される。そのようなポリプロピレンホモポリマーは、入手できる製品の総体的均一性(従って、ピーク結晶化温度などにおけるより高い均一性が、そのような熱可塑性樹脂試料に生じる)ならびにそのような熱可塑性樹脂の広範囲な使用により、この目的に有効な被験物質を提供する。当然、そのような被験ホモポリマーは、本発明の核剤が存在しうる唯一の熱可塑性樹脂でないことは当業者に十分に理解されることであり、それは、特定条件下の特定の発明核剤についての最大ピーク結晶化温度等を測定するための被験配合物にすぎない。前記の核剤のうち、カンファン酸だけが、そのような被験ホモポリマーポリプロピレン配合物において、そのような高ポリマーピーク結晶化温度を示す。しかし、本発明の比較例に示すように、カンファン酸は極めて低い熱安定性を示し、加工の間に蒸発してプラスチック加工器具の表面に堆積する傾向がある。この現象は、プラスチック工業において「プレートアウト」と一般に呼ばれる。この添加剤の「プレートアウト」作用は、あらゆる工業使用において、その添加剤を非実用的なものにする。従って、目的とするポリマー(例えば、好ましくは、ポリプロピレンのようなポリオレフィン)における、極めて高いポリマーピーク結晶化温度(従って、高有効性の核形成)と、低度の逸散性(従って、高い熱安定性および低プレートアウト性)との組み合わせは、特に、20 /分の速度での示差走査熱量測定法によって測定されるピーク結晶化温度がホモポリマーポリプロピレンにおいて126 より高い場合に、プラスチック工業において極めて望ましい。現在のところ、ポリマー核剤の集中的研究分野において、そのような組み合わせは提供されていない。

【0012】

高ポリマー結晶化温度および低逸散性の他に、そのような核剤の実際的使用に重要な他の多くの性能特性が存在する。例えば、最も関心のあるものの1つは、そのような化合物と、一般的なポリオレフィン(例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等)プラスチック製

10

20

30

40

50

品に広く使用される種々の添加剤との適合性である。前記のように、ステアリン酸カルシウム適合性は特に重要である。残念なことに、大部分の前記核剤化合物（例えば、安息香酸ナトリウム、NA-11、二ナトリウムビスクロ〔2.2.1〕ヘプテングカルボキシレート）は、そのような化合物と共にポリオレフィン製品中に存在する場合に、不利な核形成有効性を示す。ステアリン酸塩からのカルシウムイオンが、核剤のナトリウムイオンと共に位置を移し、核剤をその意図する機能に関して非有効性になると一般に推測される。その結果、そのような化合物は好ましくないプレートアウト性を示し、例えば、ステアリン酸カルシウムが存在しない有核ポリマーのピーク結晶化温度と比較して2より大のポリオレフィン加工の間および加工後の結晶化温度の低下によって測定される、全体的に減少した核形成性能を示す場合がある。これらの一般的な核剤とカルシウム塩との組み合わせを避けるため、そのような核剤と共に使用するために、他のノニオン酸中和剤、例えばジヒドロタルサイト（DHT4-A）が必要とされる。しかし、そのような組み合わせは、低下した美的特性（例えば、高ヘイズ）によって特定の状況において問題であり、一般的なカルシウム塩と比較して明らかに高コストであることがわかった。

10

#### 【0013】

前記の一般的な核剤に関する他の課題は、分散上の問題による一貫しない核形成を含み、その結果、ポリオレフィン製品における剛性および衝撃の変動を生じる。ポリオレフィン製造における実質的均質性は、比較的均質な完成ポリオレフィン製品を生じるので、極めて望ましい。得られた製品が十分に分散した核剤を含有しない場合、製品全体が、剛性の不足および低衝撃強度を示す場合がある。

20

#### 【0014】

さらに、核剤化合物および組成物の貯蔵安定性は、熱可塑性樹脂核剤についてのもう1つの潜在的課題であり、従って極めて重要である。核剤化合物は一般に粉末または微粒形態でポリオレフィン製造会社に供給され、核剤の均質小粒子は必要とされる均質分散および性能を付与するのに重要であるので、そのような化合物は保存の間に小粒子状態を維持すべきである。特定の核剤、例えば安息香酸ナトリウムは、高度の吸湿性を示し、それによって、それから製造される粉末は容易に水和して粒子凝集を生じる。目的とする熱可塑性樹脂において所望の均質分散を得るために、そのような凝集粒子は、脱凝集のための粉碎または他の処理をさらに必要とする場合がある。さらに、水和によるそのような好ましくない凝集は、使用者に供給および/または取扱上の問題も生じる場合がある。

30

#### 【0015】

いくつかの核剤、例えば特定のDBS誘導体は、高い加工温度においてプレートアウトする傾向のような、いくつかの実用上の欠点を示す。DBS誘導体は、特に芳香環が一置換である場合に、かなり向上した熱安定性を示す。しかし、そのような化合物は、特定のポリオレフィン製品において問題のある官能的欠点に関連した望ましくない移行特性も示す傾向がある。その結果、そのような化合物は、いくつかの重要な分野、例えば医療器具（例えば注射器等）および食品包装に広く使用することができない。

#### 【0016】

従って、これらの顕著な問題により、プラスチック工業において、前記の問題を有さないそのような化合物を提供し、目的とするポリオレフィンに優れた高結晶化温度および低逸散性を付与することが長期にわたり必要とされている。現在のところ、この目的に最良の化合物は、前記の化合物に留まっている。現在のところ、目的とする特定ポリオレフィンにおいて、極めて高いピーク結晶化温度、低逸散性、低吸湿性、優れた熱安定性および非移行特性、および大部分の一般的ポリオレフィン添加剤（例えば、最も重要なものでは、ステアリン酸カルシウム）との適合性を示す核剤は、プラスチック産業において得られていない。

40

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0017】

従って、本発明の目的は、優れた高ピーク結晶化温度をポリプロピレン製品および配合物

50

に付与し、極めて低い逸散性（優れた熱安定性、低プレートアウト）も示すポリオレフィン核剤を提供することである。本発明の他の目的は、目的とするポリオレフィン製品および配合物において、優れたステアリン酸カルシウム適合性を示す核剤化合物およびその組成物を提供することである。さらに、本発明化合物は、極めて優れた貯蔵安定性の添加剤組成物を与えるために、極めて低い吸湿性も示すべきである。本発明の他の目的は、ポリオレフィン製品に組み込まれた場合に、低い移行性を示す核形成化合物および組成物を提供することである。本発明の他の目的は、ポリオレフィン製品において、むかつくような味および/または臭いをほとんど示さないかまたは示さない核剤および組成物を提供することである。本発明の他の目的は、得られた層状構造物が、他の核形成ポリプロピレン製品および配合物と比較して、極めて独特（極めて厚い）であるような仕方で、目的とするポリオレフィンポリマーにおける結晶化過程に作用し、それによってポリオレフィンが極めて高い剛性を示すようにする核剤化合物を提供することである。さらに、本発明の目的は、種々の最終用途に使用されるポリオレフィン材料において使用しうる核剤化合物または組成物を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0018】

従って、本発明は、少なくとも125（好ましくは、少なくとも125.5、より好ましくは少なくとも126、さらに好ましくは少なくとも126.5、最も好ましくは少なくとも127；好ましくは、そのような温度は、自己核形成被験ホモポリマーポリプロピレン樹脂の水準までの高さ、例えば少なくとも約137〜8であり、約134の高温が最も好ましい）のピーク結晶化温度を、被験ホモポリマーポリプロピレン配合物に生じる核剤を含み；非核形成被験ホモポリマーポリプロピレンは、密度約0.9g/cc、メルトフロー約12g/10分、ロックウェル硬度（Rスケール）約90、引張強度約4,931psi、降伏点伸び約10%、曲げ弾性率約203ksi、アイゾッド衝撃強度約0.67ft-lb/in、および0.46mPaにおける撓み温度約93を示し；該配合物は、押出され、次に、寸法約51mm x 76mm x 1.27mmのブラックに成形され；該ピーク結晶化温度は、20/分の加熱および冷却速度において改変ASTM試験法D3417-99に従って示差走査熱量測定法によって測定され；該核剤は、該被験ホモポリマーポリプロピレン配合物の配合の間に、該被験ホモポリマーポリプロピレン配合物からの認識しうる逸散性を示さない。

20

【0019】

さらに、本発明は、被験ホモポリマーポリプロピレン配合物において、最大で2.0分の結晶化半減期（ $t_{1/2}$ ）を生じる核剤も包含し；非核形成被験ホモポリマーポリプロピレンは、密度約0.9g/cc、メルトフロー約12g/10分、ロックウェル硬度（Rスケール）約90、引張強度約4,931psi、降伏点伸び約10%、曲げ弾性率約203ksi、アイゾッド衝撃強度約0.67ft-lb/in、および0.46mPaにおける撓み温度約93を示し；該配合物は、押出され、次に、寸法約51mm x 76mm x 1.27mmのブラックに成形され；該 $t_{1/2}$ は、約140の一定結晶化温度において示差走査熱量測定法によって測定され；該核剤は、該ポリプロピレン配合物からの認識しうる逸散性を示さない。

30

【0020】

さらに、本発明は、被験ホモポリマーポリプロピレン配合物において、少なくとも123.5の標準ピーク結晶化温度を生じる核剤も包含し；非核形成被験ホモポリマーポリプロピレンは、密度約0.9g/cc、メルトフロー約12g/10分、ロックウェル硬度（Rスケール）約90、引張強度約4,931psi、降伏点伸び約10%、曲げ弾性率約203ksi、アイゾッド衝撃強度約0.67ft-lb/in、および0.46mPaにおける撓み温度約93を示し；該配合物は、押出され、次に、寸法約51mm x 76mm x 1.27mmのブラックに成形され；該ピーク結晶化温度は、20/分の加熱および冷却速度において改変ASTM試験法D3417-99に従って示差走査熱量測定法によって測定され；該核剤は最大で1500ppmで存在し；該ポリマー核剤は、該ポリプロピレンの配合の間に、該ポリプロピレン配合物からの認識しうる逸散性を示さず；該核剤は、ステアリン酸カルシウムが存在しない場合に、該ポリプロピレン配合物において該ピーク結晶化温度を生じ；該核剤は、少なくとも800ppmのステアリン酸カルシウムが存

40

50

在する場合に同じポリプロピレン配合物についての該標準ピーク結晶化より最大で2 低い比較ピーク結晶化温度を生じる。さらに、そのような化合物は極めて低い吸湿性も示す。

#### 【0021】

さらに、本発明は、該核剤を含んで成る被験ホモポリマーポリプロピレン配合物において、約148 の恒温結晶化温度で $7 \times 10^9$ 核/cm<sup>3</sup>より高い有効核形成密度を生じる核剤を含み；非核形成被験ホモポリマーポリプロピレンは、密度約0.9g/cc、メルトフロー約12g/10分、ロックウェル硬度（Rスケール）約90、引張強度約4,931psi、降伏点伸び約10%、曲げ弾性率約203ksi、アイゾッド衝撃強度約0.67ft-lb/in、および0.46MPaにおける撓み温度約93 を示し；該配合物は、押出され、次に、寸法約51mm x 76mm x 1.27mmのブラックに成形され；該核剤は、該核剤を含んで成る該被験ホモポリマーポリプロピレン配合物の配合の間に、該被験ホモポリマーポリプロピレン配合物からの認識しうる逸散性を示さない。

10

#### 【0022】

さらに、本発明は、密度約0.9g/cc、メルトフロー約12g/10分、ロックウェル硬度（Rスケール）約90、引張強度約4,931psi、降伏点伸び約10%、曲げ弾性率約203ksi、アイゾッド衝撃強度約0.67ft-lb/in、および0.46MPaにおける撓み温度約93 を有する被験ホモポリマーポリプロピレン配合物において、0.06より大の核形成有効性係数（NEF）を示す核剤を包含し；該配合物は、押出され、次に、寸法約51mm x 76mm x 1.27mmのブラックに成形される。

20

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0023】

本発明の核剤は、被験ポリマー配合物において所定の程度に作用するものとして前記に定義され、そのような被験ポリマー配合物における成分である必要はないことは、当業者に十分に理解され認識されるべきである。従って、そのような本発明の核剤は、被験ホモポリマーポリプロピレンにおいて所定の水準で作用すべきであるが、ポリマーブレンドを包含する他の種類のポリマー（例えば熱可塑性樹脂）中に存在してもよい。そのような本発明の核剤が有効かつ有用である特定ポリマーを以下に詳しく記載する。

#### 【0024】

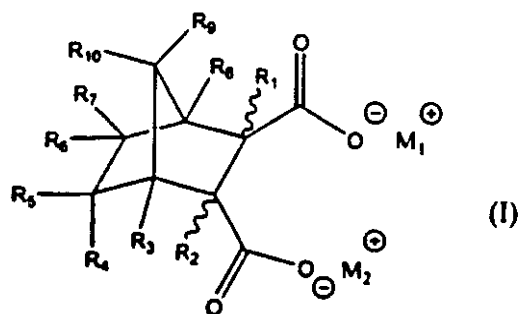
二環式化合物は、2つまたはそれ以上の環を有する有機化合物であって、該環の少なくとも2つが、少なくとも2個の非隣接原子を共有している有機化合物として定義される。

30

#### 【0025】

そのような新規核剤化合物のいくつかの特定の非制限的例は、飽和[2.2.1]二環式ジカルボキシレート、最も好ましくは式（I）：

#### 【化1】



40

[ 式中、

M<sub>1</sub>およびM<sub>2</sub>は、同じかまたは異なり、独立に、金属または有機カチオンから成る群から選択され；

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>およびR<sub>10</sub>は、それぞれ、水素、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>アルキル、ヒドロキシル、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>アルコキシ、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>アルキレンオキシ、アミン、C<sub>1</sub>～C<sub>9</sub>-アルキル

50

アミン、ハロゲン、フェニル、アルキルフェニル、ジェミナルまたはビシナル $C_1 \sim C_9$ 炭素環から成る群から選択される]で示されるこれらの種類の化合物の金属塩または有機塩を包含する。

好ましくは、金属カチオンは、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マグネシウム、アルミニウム、銀、ナトリウム、リチウム、ルビジウム、カリウム等から成る群から選択される。その範囲において、I族およびII族の金属イオンが一般に好ましい。I族およびII族カチオンの中で、ナトリウム、カリウム、カルシウムおよびストロンチウムが好ましく、ナトリウムおよびカルシウムが最も好ましい。さらに、 $M_1$ および $M_2$ 基は、一緒になって1つの金属カチオン（例えば、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、マグネシウム、アルミニウム等）を形成してもよい。本発明は、そのような化合物の全ての立体化学配置を含むが、シス配置が好ましく、シス-エンドが最も好ましい態様である。少なくとも1つのそのような化合物を含んで成る好ましい態様のポリオレフィン製品およびポリオレフィン配合物の添加剤組成物も、本発明に含まれる。

10

#### 【0026】

本明細書における1つの記述として使用されている「認識しうる逸散性を示さない」という用語は、被験ポリプロピレン配合物において極めて高い熱安定性（従って、極めて低いプレートアウト）を示す核剤を含むものとする。従って、熱安定性試験の間の最大で5%の核剤化合物の重量減少は、この用語に含まれる。そのような熱安定性試験について下記に詳しく説明する。

#### 【0027】

20

前記のように、工業的適用のために適切なポリオレフィン核剤化合物または組成物を開発するために、多くの重要な基準を満たす必要がある。本発明の核剤は、これらの全ての重要な条件を十分に満たしている。例えば、下記に詳しく説明するように、これらの本発明の塩は、種々のポリオレフィン配合物、特にランダムコポリマーポリプロピレン（以下RCPP）およびホモポリマーポリプロピレン（以下HP）において、極めて高いピーク結晶化温度を与える。その結果、そのような本発明の塩は、追加の充填剤および硬質化添加剤を必要とせずにポリオレフィン製品に優れた機械的特性を付与し、向上した（短い）サイクル時間のような望ましい加工特性を付与する。該塩は、先行技術と比較してかなり向上した吸湿性も示し、従って、そのような塩の粒状または粉末配合物は塊状化または凝集しない。最後に、そのような本発明の塩は、ステアリン酸カルシウム添加剤と不利な相互作用を

30

#### 【0028】

そのような特性は、極めて意外かつ予測できないことであり、特に最も近い先行技術を考慮すると、WO 98/29494は不飽和[2.2.1]ジカルボン酸塩を包含するポリオレフィン製品用の核形成添加剤および透明化添加剤を開示しているが、この種の飽和ジカルボン酸塩を例示していない。該文献における最も近い態様は、二ナトリウムビスクロ[2.2.1]ヘプテンジカルボキシレートである。集中的研究の後、極めて意外にも、下記に詳しく説明するように、そのような化合物の水素化が、本発明化合物および本発明のポリオレフィン組成物に、極めて向上した核形成有効性を与えることが確認された。ジカルボン酸塩を生成するディールス-アルダー反応生成物の飽和、特に、本発明の範囲を限定するものではないが、飽和二環式ジカルボン酸塩は、ポリオレフィン核形成過程に予期しない利益を与えることが見出された。

40

#### 【0029】

下記の表1に示すように、これらの本発明の飽和化合物を使用した目的とするポリオレフィン製品に付与されるピーク結晶化温度は、関連した不飽和化合物のピーク結晶化温度より約2.5 ~ 約5 高い。そのような顕著な向上は、あらゆる既知の経験的または理論的考慮からも全く意外かつ予測しえないことである。さらに、飽和化合物の吸湿性の顕著な向上が意外にも観測された。そのような予測されない向上は、前記のように、実用的にかなり重要である。

#### 【0030】

50

さらに他の驚きは、これらの本発明の飽和化合物と、ポリオレフィン配合物および製品に使用される一般的な酸捕捉剤塩化合物、例えばステアリン酸カルシウムやリチウムとの向上した適合性である。そのような適合性は、本発明化合物によって得られる高いピーク結晶化温度と共に、極めて望ましい熱可塑性樹脂核剤化合物を与える。さらに、極めて高い核形成密度測定値（種々の恒温結晶化温度において、一般的な核剤よりある程度高い）を与える能力も、極めて望ましく、これまでに達成されていない。

#### 【0031】

従って、前記の有利な特性を付与するために、本発明の塩は、目的とするポリオレフィンに約50～約20,000wt・ppm、最も好ましくは約200～約4,000wt・ppmで添加される。より多い濃度、例えば、50wt%またはそれ以上を、マスターバッチ配合物に使用してもよい。本発明の塩を含有する組成物、またはそれを使用して製造した最終ポリオレフィン製品における任意添加剤は、可塑剤、帯電防止剤、安定剤、紫外線吸収剤、および他の同様の一般的なポリオレフィン熱可塑性樹脂添加剤を包含しうる。他の添加剤、特に、酸化防止剤、帯電防止化合物、抗菌剤（好ましくは、銀に基づくイオン交換化合物、例えば、Milliken & Companyから入手可能なALPHASAN（登録商標）抗菌剤）、香料、塩素捕捉剤等もこの組成物に存在してよい。そのような添加剤、および記載しなかった他の添加剤は、当業者によく知られている。

10

#### 【0032】

ポリオレフィンまたはポリオレフィン樹脂という用語は、少なくとも1つのポリオレフィン化合物から成るあらゆる物質を包含するものとする。好ましい例は、組成において高密度または低密度の、アイソタクチックおよびシンジオタクチックのポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ（4-メチル）ペンテン、ポリブチレン、およびそれらの任意のブレンドまたはコポリマーである。本発明のポリオレフィンポリマーは、脂肪族ポリオレフィン、および少なくとも1つの脂肪族オレフィンおよび1つまたはそれ以上のエチレン性不飽和モノマーから製造されるコポリマーを包含しうる。一般に、モノマーはそれが存在する場合、ポリオレフィン（例えば、ランダムコポリマーポリプロピレン）の重量に基づいて約10%またはそれ以下、または約5%またはそれ以下のような少量で使用されるが、25%またはそれ以上のモノマーを含有するコポリマー（例えば耐衝撃コポリマー）も考えられる。他のポリマーまたはゴム（例えばEPDMまたはEPR）をポリオレフィンと共に配合して、前記の特性を得ることもできる。そのようなモノマーは、ポリオレフィンの透明性の向上を助けるか、またはポリマーの他の特性を向上させる作用をしうる。他の例は、アクリル酸、酢酸ビニル等である。本発明によってその透明性を好都合に向上しうるオレフィンポリマーの例は、平均分子量約10,000～約2,000,000、好ましくは約30,000～約300,000の、2個～約6個の炭素原子を有する脂肪族モノオレフィンのポリマーおよびコポリマー、例えば、ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、結晶質エチレンプロピレンコポリマー、ポリ（1-ブテン）、ポリメチルペンテン、1-ヘキセン、1-オクテンおよびビニルシクロヘキサンであるが、それらに限定されない。本発明のポリオレフィンは、例えば一般的な低密度ポリエチレンに見られるような側鎖を任意に有しうる基本的に線状の規則的なポリマーであると説明できる。

20

30

40

#### 【0033】

ポリオレフィンが好ましいが、本発明の核剤はポリオレフィンに限定されず、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）およびポリエチレンナフタレート（PEN）のようなポリエステル、ならびにNylon 6、Nylon 6,6のようなポリアミド等にも有利な成核特性を付与しうる。一般に、いくらかの結晶分を有するあらゆる熱可塑性組成物を、本発明の核剤によって改良しうる。

#### 【0034】

本発明の組成物は、本発明の飽和二環式ジカルボン酸塩（または、塩の組み合わせまたはそのような塩を含んで成る組成物）を、熱可塑性ポリマーまたはコポリマーに添加し、得られた組成物を任意の好適な手段で単に混合することによって得られる。または、必要と

50

される酸捕捉剤を含んで成るポリオレフィンマスターバッチ中に約20wt%もの本発明の飽和〔2.2.1〕塩を含有する濃縮物を製造し、次に、目的とする樹脂に混合してもよい。さらに、本発明組成物（他の添加剤を含有する場合もある）は、特に、ポリオレフィン（例えばポリエチレン）ワックス、グリセリンのステアリン酸エステル、モンタンワックス、鉱油等のような分散助剤を含んで成る粉末、小球、凝集物、懸濁液等を包含するがそれらに限定されないあらゆる種類の一般的な熱可塑性樹脂（例えば、最も好ましくはポリオレフィン）添加剤形態で存在しうる。基本的に、ブレンド、凝集、圧縮および/または押出によって製造される組み合わせを包含する組み合わせまたは組成物によって、どのような形態でも示しうる。

#### 【0035】

10

次に、射出成形、射出吹込成形、射出延伸吹込成形、射出回転成形、押出、押出吹込成形、シート押出、フィルム押出、キャストフィルム押出、フォーム押出、熱成形（例えば、フィルム、吹込フィルム、二軸配向フィルムへの熱成形）、薄肉射出成形等を包含するがそれらに限定されない種々の方法によって、組成物を処理し、加工製品に加工しうる。

#### 【実施例】

#### 【0036】

本発明の好ましい態様

本発明に含まれる特に好ましい分散液の例を下記に示す。

#### 【0037】

本発明の塩の製造

20

#### 実施例A

ニナトリウムビスクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2,3-ジカルボキシレート

水（100g）中のニナトリウムビスクロ〔2.2.1〕ヘプタ-5-エン-2,3-ジカルボキシレート（10.0g、実施例3より）の溶液に、活性炭上のパラジウム0.5g（5wt%）を添加した。混合物をパー反応器に移し、水素化（50psi、室温）に8時間付した。活性炭を濾過によって除去した。水を75 で真空除去した。得られた生成物を乾燥し、粉碎した（融点 > 300 ）。

#### 【0038】

#### 実施例2

カルシウムビスクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2,3-ジカルボキシレート

30

水（150g）中のニナトリウムビスクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2,3-ジカルボキシレート（22.6g、0.1mol）の溶液に、水（100g）中の塩化カルシウム二水化物（14.7g、0.1mol）の溶液を添加した。混合物を60 で2時間攪拌した。得られた白色沈殿物を濾過した。白色粉末生成物を乾燥し、粉碎した（融点 > 300 ）。

#### 【0039】

#### 実施例3（比較）

ニナトリウムビスクロ〔2.2.1〕ヘプタ-5-エン-2,3-ジカルボキシレート

水（100g）中のエンド-ビスクロ〔2.2.1〕ヘプタ-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物（16.4g、0.1mol）の懸濁液に、水酸化ナトリウム（8.0g、0.2mol）を室温で添加した。次に、混合物を80 で2時間攪拌した。透明な均質溶液を得た。水を75 で真空除去し、得られた白色結晶性生成物を乾燥し、粉碎した（融点 > 300 ）。

40

#### 【0040】

試験用に、他のリチウム、ルビジウム、カリウム、ストロンチウム、バリウムおよびマグネシウム〔2.2.1〕ヘプタンジカルキシレート塩も同様に製造した。市販試料NA-11、NA-21、3,4-DMDBSおよび4-MDBSを、さらに精製および処理せずにこの評価に使用した。カンファン酸（純度98%より大）をAldrich Chemical Companyから入手した。それをさらに精製および処理せずに使用した。

#### 【0041】

核形成有効性試験

前記実施例の添加剤および試料ホモポリマーポリプロピレン（HP）樹脂ブラックを含んで

50

成る熱可塑性組成物（ブラック）を、Welexミキサーで約2000rpmにおいてドライブレンドし、一軸スクリー押出機で400～450°Fにおいて押出し、ペレット化することによって製造した。それにより、目的とするポリプロピレンの1kgバッチを、下記の表に従って製造した。

#### ホモポリマーポリプロピレン組成物

成分	量
ポリプロピレンホモポリマー（Himont Profax（登録商標）6301）	1000g
Irganox（登録商標）1010、一次酸化防止剤（Cibaより）	500ppm
Irgafos（登録商標）168、二次酸化防止剤（Cibaより）	1000ppm
酸捕捉剤	記載量
核剤	記載量

10

#### 【0042】

基礎材料HP〔密度約0.9g/cc、メルトフロー約12g/10分、ロックウェル硬度（Rスケール）約90、引張強度約4,931psi、降伏点伸び約10%、曲げ弾性率約203ksi、アイゾッド衝撃強度約0.67ft-lb/in、および0.46MPaにおける撓み温度約93℃、ならびにキシレン可溶物分析による期待アイソタクチシティ約96～99%を有する〕、および全ての添加剤を、秤量し、次に、Welexミキサーで約1600rpmにおいて1分間ブレンドした。次に、全試料を、4つの加熱ゾーンを通る約204℃～232℃の傾斜温度においてKillion一軸スクリー押出機で熔融配合した。押出ダイから出る際の熔融温度は、約246℃であった。スクリーは、直径2.54cm、長さ/直径比24:1であった。熔融した際に、熔融ポリマーを、60メッシュ（250ミクロン）の篩で濾過した。次に、Arburg25トン射出成形機に押し出すことによって、目的とするポリプロピレンのブラックを製造した。成形機を、190～260℃、好ましくは190～240℃、最も好ましくは約200～230℃のある温度、および約1～約5cm<sup>3</sup>/秒の射出速度に設定した。ブラックは約51mm x 76mm x 1.27mmの寸法を有し、金型は、各ブラックに転写される鏡面仕上げを有していた。金型冷却循環水は、約25℃の温度に制御された。

20

#### 【0043】

核形成作用および他の重要な基準についての試験を、透明化したポリプロピレン熱可塑性樹脂のブラックを形成することによって行った。これらのブラックは、前記の表に記載した特定の組成物を使用して、前記に概説した方法によって形成した。

30

#### 【0044】

当然、これらのブラックの形成は本発明の製品および方法の好ましい態様にすぎず、本発明を限定するものでない。次に、得られたブラックを、ピーク結晶化温度について試験した（示差走査熱量測定法による）。結晶化は、熔融ポリオレフィン組成物から固体製品を形成するのに必要な時間を求めるのに重要である。一般に、ポリプロピレンのようなポリオレフィンは、20℃/分の冷却速度において約110℃の結晶化温度を有する。最終製品を形成するのに要する時間を短縮するために、ならびに最も効果的な核形成をポリオレフィンに付与するために、添加される最良の核形成化合物は、必ず、最終ポリオレフィン製品の最も高い結晶化温度も付与する。使用する加熱および冷却速度をそれぞれ20℃/分に変更した試験プロトコルASTM D3417-99に基づく改変示差走査法を使用して、核形成組成物の有効性、特にポリマーピーク結晶化温度（T<sub>c</sub>）を評価した。このように、試料のピーク結晶化温度を測定するために、特定のポリプロピレン組成物を20℃/分の速度で60℃から220℃に加熱して、熔融配合物を製造し、ピーク温度で2分間保持した。次に、各試料について、開始温度60℃に達するまで20℃/分で温度を下げた。このようにして、重要な結晶化温度を、各試料の各結晶化発熱の間のピーク最大値として測定した。ブラックを室温で24時間老化させ、ヘイズ値を、ASTM標準試験法D1003-61「Standard試験法for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics」によってBYK Gardner Hazegard Plusを使用して測定した。

40

#### 【0045】

下記の表は、前記の添加剤を使用して製造した試料ブラックについてのピーク結晶化温度

50

およびヘイズを示す（特定の酸捕捉剤およびその濃度、ならびに使用した核剤の濃度は、各試料についてその表に指定されている；下記の試料5～10はそれぞれ2500ppmの核剤を含有していた）。

【0046】

【表1】

実験に基づく表1

ポリプロピレンホモポリマーにおける二環式核剤の性能

試料番号	核剤濃度 (ppm)	ピークT <sub>g</sub> (°C)	ヘイズ (%)
1	実施例A (1000ppm) <sup>a</sup>	126	34
2	実施例A (2500ppm) <sup>a</sup>	128	30
3	実施例B (1000ppm) <sup>a</sup>	125	48
4	実施例B (2500ppm) <sup>a</sup>	127	45
5	リチウムビスクロ [2, 2, 1] ヘプタンジカルボキシレート <sup>a</sup>	123	56
6	カリウムビスクロ [2, 2, 1] ヘプタンジカルボキシレート <sup>b</sup>	125	67
7	ルビジウムビスクロ [2, 2, 1] ヘプタンジカルボキシレート <sup>b</sup>	123	55
8	マグネシウムビスクロ [2, 2, 1] ヘプタンジカルボキシレート <sup>a</sup>	117	78
9	バリウムビスクロ [2, 2, 1] ヘプタンジカルボキシレート <sup>a</sup>	121	71
10	ストロンチウムビスクロ [2, 2, 1] ヘプタンジカルボキシレート <sup>a</sup>	124	56
11	—— (比較対照) <sup>a</sup>	110	68
12	実施例C (比較) (1000ppm) <sup>a</sup>	122	50
13	実施例C (比較) (2500ppm) <sup>a</sup>	123	46
14	3, 4-DMDBS (2500ppm) <sup>a</sup>	123	11
15	NA-11 (1000ppm) <sup>c</sup>	124	32
16	NA-21 (2500ppm) <sup>a</sup>	123	20
17	カンファン酸 (2500ppm) <sup>b</sup>	127	30

10

20

30

【0047】

<sup>a</sup> ステアリン酸カルシウム酸捕捉剤800ppm含有

<sup>b</sup> ステアリン酸リチウム酸捕捉剤800ppm含有

<sup>c</sup> DHT-4A酸捕捉剤400ppm含有

【0048】

データは、前記実施例AおよびBの本発明核剤が、有意に高いポリマーピーク結晶化温度および低いヘイズを示すことを示す。

【0049】

核形成有効性に関するもう1つの重要な試験は、結晶化半減期 ( $t_{1/2}$ ) である。この測定はDSCで行い、特定のポリプロピレン組成物を20 / 分の速度で60 から220 に加熱して、熔融配合物を製造し、ピーク温度で2分間保持した。次に、温度を直ぐに140 に下げ、試料をその温度に保持した。結晶の発熱量を時間の経過と共に測定した。ちょうど半分の結晶化熱が発生する時間を、結晶化半減期として記録した。より短い結晶化半減期は、より高い核形成有効性を示す。実用的意味において、より短い結晶化半減期は、より短いサイクル時間の指標、即ち有意値の指標である。

【0050】

【表2】

40

## 実験に基づく表2

## ホモポリマーにおける結晶化半減期

試料番号（実験に基づく表1より）	添加量（ppm）	$t_{1/2}$ （分）
13（比較）	2500	4.50
2	2500	0.98
4	2500	1.40

## 【0051】

データは、実施例AおよびBの本発明化合物が、有意に短い結晶化半減期を示すことを示す。

10

## 【0052】

熱安定性（逸散性）試験

熱安定性は、ポリマー添加剤の重要な基準である。熱安定性が不足した添加剤は、プレートアウトおよび他の処理上の問題を生じる。安定性試験は、TA Instrumentsからの熱重量分析器を使用して行われる。約10mgの乾燥試料を、ステンレス鋼試料セルに添加する。次に、試料セルを窒素でガスシールする。試料を25 で5分間平衡させる。次に、500 に達するまで、20 /分の傾斜速度で温度を上げる。温度に対する重量減少（％）を、そのような熱安定性試験の結果として、試料ポリプロピレン中の試料核剤について記録する。ポリプロピレンは、一般に200～250 で処理され、250 において5％を越える試料核剤の重量減少は一般に、使用に適さないと考えられる。なぜなら、残留量が適切かつ必要な核形成を生じるのに充分でないからである。カンファン酸および二ナトリウム〔2.2.1〕シクロヘプタンジカルボキシレートの重量減少を下記に示す。

20

## 【0053】

## 【表3】

## 実験に基づく表3

## 熱安定性の結果

温度	実施例Aの％重量減少	カンファン酸の％重量減少
200℃	0.9％	10％
250℃	1.2％	47％
300℃	1.4％	89％

30

## 【0054】

データは、カンファン酸は比較しうるポリマーピーク結晶化温度を示すが、実際の工業的使用に必要な熱安定性が不足していることを示す。

## 【0055】

ステアリン酸カルシウム適合性試験

この試験において、ステアリン酸カルシウム含有および不含有の配合物における核剤を試験した。各配合物における核剤の核形成有効性を、ポリマー結晶化温度を測定することによって試験した。配合物および試験条件は、前記と同じである。2 またはそれ以上の低下は不合格とみなされる。

40

## 【0056】

## 【表4】

## 実験に基づく表4

## ステアリン酸カルシウム (CaSt) 適合性試験

試料番号	核剤濃度 (ppm)	CaSt添加量 (ppm)	ピークT。	ピークT。変化
18	実施例A (2500ppm) <sup>d</sup>	0	128	—
19	実施例A (2500ppm) <sup>e</sup>	800	128	約0
20	実施例B (2500ppm) <sup>d</sup>	0	127	—
21	実施例B (2500ppm) <sup>e</sup>	800	127	約0
22	NA-11 <sup>d</sup>	0	124	—
23	NA-11 <sup>e</sup>	800	121	3
24	実施例C <sup>d</sup>	0	123	—
25	実施例C <sup>e</sup>	800	121	2
26	カンファン酸 <sup>f</sup>	0	127	—
27	カンファン酸 <sup>e</sup>	800	124	3

10

## 【0057】

<sup>d</sup> DHT-4A酸捕捉剤400ppm含有<sup>e</sup> ステアリン酸カルシウムを唯一の酸捕捉剤として含有

<sup>f</sup> ステアリン酸リチウム酸捕捉剤800ppm含有 (ステアリン酸リチウムは弱い酸捕捉剤であり、従って、配合物からカンファン酸自体を捕捉しないようにカンファン酸と共に使用される) 20

## 【0058】

データは、実施例Aおよび実施例Bの本発明の核剤が、ステアリン酸カルシウムとの適合性試験に合格していることを示す。

## 【0059】

## 吸湿性試験

この試験は、湿分取込みに十分な表面積を与えるために粉碎製品について行った。各試料2gを時計皿に広げ、真空炉で乾燥後直ぐに秤量した。次に、試料を管理湿度 (65%) 環境に置き、7日間にわたって毎日秤量した。重量増加%を湿分取込み%として定義した。結果を、下記の実験に基づく表5に示す。 30

## 【0060】

## 【表5】

実験に基づく表5

吸湿性試験データ

試料番号	核剤	重量増加 (% w/w)
28	実施例A	1%
29	実施例B	0%
30	実施例C (比較)	8%

40

## 【0061】

上記データから、実施例3の飽和は、先行技術と比較して吸湿性を有意に減少させ、金属としてカルシウムを使用することは湿分取込みをゼロに減少させることが明らかである。

## 【0062】

## ポリエステルにおける核形成有効性

本発明の添加剤を、ポリエステル用の核剤としても試験した。添加剤を、5000ppmにおいてC.W.ブラベンダートルクレオメーターを使用して、固有粘度0.80を有するShell Cleartuff<sup>TM</sup> 8006 PETボトル銘柄樹脂に配合した。全ての樹脂を20ppm水より小さくなるまで乾燥した。試料を採取し、プレスし、急速に冷却して20~40milフィルムにした。分析の前に、全試料を真空下に150 で6時間乾燥した。窒素下にPerkin Elmer System 7示差走査熱 50

量計で、20 /分の加熱および冷却速度を使用して、試料を分析した。ポリマーピーク結晶化温度を前記のように測定した。下記の実験に基づく表6に、データを示す。

【0063】

【表6】

実験に基づく表6

ポリエステル核形成の結果

試料	ピーク結晶化温度 (°C)
対照	155
実施例C	184
実施例A	194

10

【0064】

このように、本発明の飽和化合物は、核剤化合物不含および不飽和核剤化合物使用の対照と比較して、かなり向上したポリエステル核形成を示した。

【0065】

レトルト抽出試験

前記のように製造したブラックを、下記に概説する手順によって抽出試験に付した：7個のブラックを切って9個のストリップにして、合計表面積約600cm<sup>2</sup>を得た。これらのストリップを脱イオン水で濯ぎ、乾燥させた。次に、それらをガラス抽出器に入れ、脱イオン水200mLで覆った。ガラス抽出器およびそれらの含有物を121 で60分間オートクレーブ処理し、冷まし、24時間鎮静させた。鎮静後、抽出溶液約60mLを透明ビーカーに移し、注射器に取り付けた0.8 - (3) mフィルターでこの溶液10mLを濾過した。濾液を1 - cm石英キュベットに収集した。適切な脱イオン水ブランクを走査した後、キュベットおよびその含有物を、波長範囲220～240nmおよび241～350nmでピーク紫外線吸光度について走査した。そのような試験は、プラスチック自体のあらゆる含有物の抽出性に関して、得られた熱可塑性樹脂の有効性の指標を与え、従って、種々の最終用途における熱可塑性製品の有用性についての優れた指標となる。抽出水準が低いほど、そのような熱可塑性樹脂は、例えば食品との接触において、より有用である。

20

【0066】

【表7】

実験に基づく表7

ポリプロピレンホモポリマーにおける二環式核剤の抽出性能

添加剤	添加剤濃度 (ppm)	ピーク吸光度	ピーク吸光度
		220～240nm	241～350nm
対照 (核剤不含)	—	0.019	0.006
実施例A	2500	0.012	0.004
4-MDBS	2200	0.336	0.183

30

【0067】

データは、実施例1の本発明製品が、核剤を全く含有しない熱可塑性樹脂試料と比較できる抽出水準を示し、従って、そのような熱可塑性樹脂は、種々の最終用途に有用であることを示す。

【0068】

核形成密度

所定の樹脂における核剤の核形成有効性を評価する1つの方法は、ポリマー単位容量当たりの核形成部位の密度を算出し、種々の恒温結晶化温度でのそのような密度測定値を比較することである。核形成部位の密度が高いほど、核剤はより優れている。種々の恒温間の密度比が高いほど、核剤はより多用性である。

40

50

## 【 0 0 6 9 】

これらの目的のために、示差走査熱量測定法を使用して測定した恒温結晶化速度データ、および光学顕微鏡検査法を使用して測定した球晶生長速度データを組み合わせることによって、本発明および比較の核剤の有効な核形成密度を算出した。Perkin Elmer DSC - 7を、20 / 分の加熱速度でインジウム金属基準によって校正した。厚さ $250 \pm 50$ ミクロンおよび重さ $5.0 \pm 0.5$ mgのポリマー試料を、アルミニウム容器に入れた。次に、その容器を20 / 分で60 から220 に加熱し、2分間保持し、恒温結晶化温度に急速に冷却し、次に、結晶化が終了するまで恒温結晶化温度に保持した。

## 【 0 0 7 0 】

時間 $t$ の関数としての相対結晶化度 $C$ を、[ 1 ] に示すように算出した。Avrami方程式を使用して、結晶化速度データを表した： $1 - C = \exp(-Kt^n)$  [  $K$ および $n$ は定数である ]。Avrami方程式を対数形： $\ln(-\ln(1 - C)) = \ln K + n \ln t$ に書き直し、次に、線形回帰分析を使用して、0.05 ~ 0.5の相対結晶化度についての $K$ および $n$ の最適値を見つけた。所定温度におけるポリプロピレンの線形球晶生長速度 $G$ を、方程式 $G = 1.62 \times 10^{10} \exp(-0.20 T)$  [  $T$ は の単位を有し、 $G$ は $\mu\text{m}/\text{秒}$ の単位を有する ] を使用して算出した [ 1 ]。例えば、 $G(140) = 0.0112 \mu\text{m}/\text{秒}$ 。

## 【 0 0 7 1 】

有効核形成密度 $N$ を、 $N = 3K' / 4 G^3$  [  $K'$ は、線形生長速度における三次元生長の場合のAvrami速度定数である ] によって算出した。 $K'$ は下記関係式を使用して、 $K$ から算出した： $K' = \ln 2 / (\ln 2 / K)^{3/n}$  [ 2 ]。例えば、恒温結晶化温度140 において、0.1% NA - 11UFで核形成したホモポリマーポリプロピレンは、Avrami速度定数 $n = 3.21$ および $K = 0.0484 \text{分}^{-3.21}$ を有していた。対応する $K'$ の数値は $0.0576 \text{分}^{-3} = 2.67 \times 10^{-7} \text{秒}^{-3}$ であった。

[ 1 ] Journal of Polymer Science, Part B, Polymer Physics, 31, 1395 ( 1993 )

[ 2 ] Journal Of Applied Polymer Science, 57, 187 ( 1995 )

## 【 0 0 7 2 】

下記の表は、140 および148 の恒温における種々の核剤についての核形成密度測定値を示す。NA - 21についてのアステリスクは、核形成密度が低すぎて測定できなかったことを示す。

## 【 0 0 7 3 】

## 【 表 8 】

実験に基づく表 8

核形成密度の測定値

核剤	恒温 $T_c$ (°C)	核形成密度 (核/cm <sup>3</sup> )
1000ppm 実施例A <sup>g</sup>	140	6E11
1000ppm NA-11 <sup>h</sup>	140	4E10
2200ppm NA-21 <sup>g</sup>	140	4E9
2500ppm カンファン酸 <sup>i</sup>	140	3E11
1000ppm 実施例A <sup>g</sup>	148	1E11
1000ppm NA-11 <sup>h</sup>	148	2E9
2200ppm NA-21 <sup>g</sup>	148	*
2500ppm カンファン酸 <sup>i</sup>	148	1E10

## 【 0 0 7 4 】

<sup>g</sup> ステアリン酸カルシウム800ppm含有

<sup>h</sup> DHT - 4A 400ppm含有

<sup>i</sup> ステアリン酸リチウム800ppm含有

## 【 0 0 7 5 】

このように、本発明の核剤は、被験ホモポリマーポリプロピレンにおける核形成密度を、最も近似した一般的なポリオレフィン核剤より少なくともある程度増加させた。従って、

そのような本発明の核剤は、前記の被験ホモポリマーポリプロピレン配合物において、約148 の恒温 $T_c$ において、少なくとも $7E9 (7 \times 10^9)$  核 /  $cm^2$ 、好ましくは少なくとも $1E10$ 、さらに好ましくは少なくとも $5E10$ 、最も好ましくは少なくとも $1E11$ を示し、前記のように、配合の間に熱可塑性配合物からのどのような認識しうる逸散性も示さない核剤として定義される。

【0076】

さらに、広い温度範囲において、所定の核剤の有効性を測定することが望ましい。そのように広い温度範囲において、そのような有効性測定値を定量化する優れた方法は、核形成有効性係数と我々が称するものを算出することである。そのような係数（以下にNEFと称す）は、所定の添加剤について、（148 において核剤によって生じる核形成密度） / （140 において同じ核剤によって生じる核形成密度）の比率として定義される（言い換えれば、 $NEF = N(148) / N(140)$ ）。より高い核形成有効性係数を示す核剤は、広い温度範囲において、多くの不均質核をポリマーに与え、これは、そのように広い温度範囲におけるより速いポリマー結晶化を生じる。前記の表8の結果を使用して、そのようなNEF測定値を下記の表に示す。

【0077】

【表9】

実験に基づく表9

実験に基づく表8から得られるNEF測定値

核剤	NEF
実施例A	0.16
NA-11	0.05
カンファン酸	0.03

20

【0078】

このように、本発明の核剤は、広い温度範囲において、比較化合物より有効性および多用途性が高い。NEF値が高いほど、核剤はより多用途性であるので、そのようなNEFは好ましくは約0.06より高く、より好ましくは約0.08より高く、さらに好ましくは約0.10より高く、最も好ましくは約0.12より高い。

30

【0079】

本発明を詳しく説明したが、本発明の範囲を逸脱せずにそれを変更し、改質しうることは当業者に明らかである。従って、本発明の範囲は、請求の範囲によってのみ限定すべきである。

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
28 November 2002 (28.11.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/094759 A1(51) International Patent Classification: C07C 61/12,  
C08K 5/04, 5/09

(21) International Application Number: PCT/US02/06418

(22) International Filing Date: 4 March 2002 (04.03.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data: 09/864,460 23 May 2001 (23.05.2001) US

(71) Applicant: MILLIKEN & COMPANY [US/US]; 920  
Milliken Road, Spartanburg, SC 29303 (US).(81) Designated States (national): AE, AG, AI, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KL, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,  
SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GI, GM,  
KL, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,  
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,  
NE, SN, TD, TG).

## Published:

- with international search report
- before the expiration of the time limit for amending the  
claims and to be republished in the event of receipt of  
amendments

(72) Inventors: ZHAO, Xiaodong, Edward; 211 Windswept  
Court, Moore, SC 29301 (US); DOTSON, Darin, L.; 4150  
Shepard Road, Spartanburg, SC 29301 (US).(74) Agent: PARKS, William, S.; Milliken & Company, Legal  
Department (M-495), 920 Milliken Road, Spartanburg, SC  
29303 (US).For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-  
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-  
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/094759 A1

(54) Title: NOVEL HIGHLY VERSATILE THERMOPLASTIC NUCLEATORS

(57) Abstract: Bicyclic nucleator compounds that provide highly versatile nucleation benefits for different polyolefins are provided. Such nucleator compounds provide very high peak crystallization temperatures and significantly reduced crystallization cycle time for certain thermoplastic formulations with or without the presence of other calcium stearate and/or peroxide components within the same type of formulation. Furthermore, such inventive nucleator compounds exhibits very little if any fugitivity from such thermoplastic formulations thereby providing excellent processing characteristics as well as excellent nucleation capabilities for a variety of different thermoplastic resins, independent of the presence of different, potentially necessary, additives (such as calcium stearate). Thermoplastic compositions as well as thermoplastic additive packages comprising such inventive nucleator compounds are also contemplated within this invention.

WO 02/094759

PCT/US02/06418

1

**NOVEL HIGHLY VERSATILE THERMOPLASTIC NUCLEATORS****Field of the Invention**

This invention relates to types of bicyclic nucleator compounds that provide highly  
5 versatile nucleation benefits for different thermoplastics. Such nucleator compounds provide  
very high peak crystallization temperatures and short crystallization cycle time for certain  
thermoplastic formulations with or without the presence of other calcium stearate and/or  
peroxide components within the same type of formulation. Furthermore, such inventive  
nucleator compounds exhibit very little, if any, fugitivity from such thermoplastic  
10 formulations thereby providing excellent processing characteristics as well as excellent  
nucleation capabilities for a variety of different thermoplastic resins, independent of the  
presence of different, potentially necessary, additives (such as calcium stearate).  
Thermoplastic compositions as well as thermoplastic additive packages comprising such  
inventive nucleator compounds are also contemplated within this invention.

15

**Background of the Prior Art**

All U.S. patents cited below are herein entirely incorporated by reference.

As used herein, the term "thermoplastic" is intended to mean a polymeric material  
20 that will melt upon exposure to sufficient heat but will retain its solidified state, but not prior  
shape without use of a mold or like article, upon sufficient cooling. Specifically, as well,  
such a term is intended solely to encompass polymers meeting such a broad definition that  
also exhibit either crystalline or semi-crystalline morphology upon cooling after melt-  
formation. Particular types of polymers contemplated within such a definition include,  
25 without limitation, polyolefins (such as polyethylene, polypropylene, polybutylene, and any  
combination thereof), polyamides (such as nylon), polyurethanes, polyesters (such as  
polyethylene terephthalate), and the like (as well as any combinations thereof).

Thermoplastics have been utilized in a variety of end-use applications, including  
storage containers, medical devices, food packages, plastic tubes and pipes, shelving units,  
30 and the like. Such base compositions, however, must exhibit certain physical characteristics  
in order to permit widespread use. Specifically within polyolefins, for example, uniformity in  
arrangement of crystals upon crystallization is a necessity to provide an effective, durable,

WO 02/094759

PCT/US02/06418

2

and versatile polyolefin article. In order to achieve such desirable physical properties, it has been known that certain compounds and compositions provide nucleation sites for polyolefin crystal growth during molding or fabrication. Generally, compositions containing such nucleating compounds crystallize at a much faster rate than unnucleated polyolefin. Such crystallization at higher temperatures results in reduced fabrication cycle times and a variety of improvements in physical properties, such as, as one example, stiffness.

Such compounds and compositions that provide faster and or higher polymer crystallization temperatures are thus popularly known as nucleators. Such compounds are, as their name suggests, utilized to provide nucleation sites for crystal growth during cooling of a thermoplastic molten formulation. Generally, the presence of such nucleation sites results in a larger number of smaller crystals. As a result of the smaller crystals formed therein, clarification of the target thermoplastic may also be achieved, although excellent clarity is not always a result. The more uniform, and preferably smaller, the crystal size, the less light is scattered. In such a manner, the clarity of the thermoplastic article itself can be improved.

Thus, thermoplastic nucleator compounds are very important to the thermoplastic industry in order to provide enhanced clarity, physical properties and/or faster processing.

As an example of one type of nucleator, dibenzylidene sorbitol derivative compounds are typical nucleator compounds, particularly for polypropylene end-products. Compounds such as 1,3-O-2,4-bis(3,4-dimethylbenzylidene) sorbitol, available from Milliken Chemical under the trade name Millad® 3988 (hereinafter referred to as 3,4-DMDBS), provide excellent nucleation characteristics for target polypropylenes and other polyolefins. Other well known compounds include sodium benzoate, sodium 2,2'-methylene-bis-(4,6-di-*tert*-butylphenyl) phosphate (from Asahi Denka Kogyo K.K., known as and hereinafter referred to as NA-11), aluminum bis[2,2'-methylene-bis-(4,6-di-*tert*-butylphenyl)phosphate] (also from Asahi Denka Kogyo K.K., which is understood to be known as and hereinafter referred to as NA-21), talc, and the like. Such compounds all impart high polyolefin crystallization temperatures; however, each also exhibits its own drawback for large-scale industrial applications.

Other acetals of sorbitol and xylitol are typical nucleators for polyolefins and other thermoplastics as well. Dibenzylidene sorbitol (DBS) was first disclosed in U.S. Pat. No. 4,016,118 by Hamada, et al. as effective nucleating and clarifying agents for polyolefin. Since then, large numbers of acetals of sorbitol and xylitol have been disclosed, including

WO 02/094759

PCT/US02/06418

3

bis(*p*-methylbenzylidene) sorbitol (hereinafter referred to as 4-MDBS). Representative references of such other compounds include Mahaffey, Jr., U.S. Pat. No. 4,371,645 [di-acetals of sorbitol having at least one chlorine or bromine substituent].

As noted above, another example of the effective nucleating agents are the metal salts of organic acids. Wijga in U.S. Pat. Nos. 3,207,735, 3,207,736, and 3,207,738, and Wales in U.S. Pat. Nos. 3,207,737 and 3,207,739, suggest that aliphatic, cycloaliphatic, and aromatic carboxylic, dicarboxylic or higher polycarboxylic acids, and corresponding anhydrides and metal salts, are effective nucleating agents for polyolefin. They further state that benzoic acid type compounds, in particular sodium benzoate, are the best nucleating agents for their target polyolefins.

Another class of nucleating agents was suggested by Nakahara, et al. in U.S. Pat. No. 4,463,113, in which cyclic bis-phenol phosphates was disclosed as nucleating and clarifying agents for polyolefin resins, as well as U.S. Pat. No. 5,342,868 to Kimura, et al. Compounds that are based upon these technologies are marketed under the trade names NA-11 and NA-21, discussed above.

Furthermore, a certain class of bicyclic compounds, such as bicyclic dicarboxylic acid and salts, have been taught as polyolefin nucleating agents as well within Patent Cooperation Treaty Application WO 98/29494, 98/29495 and 98/29496, all assigned to Minnesota Mining and Manufacturing. The best working examples of this technology are embodied in disodium bicyclo[2.2.1]heptene dicarboxylate and camphanic acid.

The efficacy of nucleating agents is typically measured by the peak crystallization temperature of the polymer compositions containing such nucleating agents. A high polymer peak crystallization is indicative of high nucleation efficacy, which generally translates into fast processing cycle time and more desirable physical properties, such as stiffness/impact balance, etc., for the fabricated parts. Compounds mentioned above all impart relatively high polyolefin crystallization temperatures; however, each also exhibits its own drawback for large-scale industrial applications.

For example, it is very desirable that the effective nucleating compounds exhibit a very high peak crystallization temperature, for example, above 125°C within a test homopolymer polypropylene that, when un-nucleated exhibits a number of different characteristics such as a density of about 0.9 g/cc, a melt flow of about 12 g/10 min, a Rockwell Hardness (R scale) of about 90, a tensile strength of about 4,931 psi, an elongation

WO 02/094759

PCT/US02/06418

4

at yield of about 10%, a flexural modulus of about 203 ksi, an Izod impact strength of about 0.67 ft-lb/in, and a deflection temperature at 0.46 mPa of about 93° (which provides a homopolymer exhibiting an isotacticity of between about 96 and 99%), wherein said peak crystallization temperature is measured by differential scanning calorimetry in accordance with ASTM Test Method D3417-99 modified to measure at heating and cooling rates of 20°C/minute. Such a polypropylene homopolymer provides an effective test subject for this purpose due to the general uniformity of product available (and thus better uniformity in peak crystallization temperature, etc., results, therein for samples of such a thermoplastic), as well as the widespread use of such a thermoplastic. Of course, it should be well understood by the ordinarily skilled artisan that such a test homopolymer is not the only thermoplastic in which the inventive nucleating agent may be present; it is solely a test formulation in order to determine the highest peak crystallization temperature, etc., for certain inventive nucleating agents under certain conditions. Of the nucleating agents mentioned above, only camphanic acid exhibits such a high polymer peak crystallization temperature within such a test homopolymer propylene formulation. However, as shown in the comparative examples within this invention, camphanic acid exhibits very poor thermal stability, where it tends to vaporize and accumulate on the surface of plastic processing equipments during processing. This phenomenon is generally referred to as "plate out" within the plastics industry. The "plate out" effect of this additive make it impractical for any commercial use. Thus, the combination of very high polymer peak crystallization temperature (thus highly efficient nucleation) and a low degree of fugitivity (and thus high thermal stability and low plate-out characteristics) within the target polymers (e.g., preferably polyolefins such as polypropylene) is very desirable within the plastics industry, particularly where the peak crystallization temperature is measured above 126°C within a homopolymer polypropylene measured by differential scanning calorimetry at a rate of 20°C/minute. So far, such a combination has not been provided within this intensively studied area of polymer nucleating agents.

Beyond high polymer crystallization temperature and low fugitivity, there are a number of other performance characteristics important for the practical use of such nucleating agents. For example, one of great interest is the compatibility of such compounds with different additives widely used within typical polyolefin (e.g., polypropylene, polyethylene, and the like) plastic articles. As noted previously, calcium stearate compatibility is particularly important. Unfortunately, most of the nucleator compounds noted above (such as

WO 02/094759

PCT/US02/06418

5

sodium benzoate, NA-11, disodium bicyclo[2.2.1] heptene dicarboxylate) exhibit deleterious nucleating efficacy when present with such compounds within polyolefin articles. It is generally speculated that the calcium ion from the stearate transfers positions with the sodium ions of the nucleating agents, rendering the nucleating agents ineffective for their intended function. As a result, such compounds sometimes exhibit unwanted plate-out characteristics and overall reduced nucleation performance as measured, for example, by a decrease in crystallization temperature during and after polyolefin processing of greater than 2°C as compared to the peak crystallization temperature of the nucleated polymer with no calcium stearate present therein. In order to avoid combinations of these standard nucleators and calcium salts, other nonionic acid neutralizers, such as dihydrotalcite (DHT4-A), would be necessary for use in conjunction with such nucleators. Such a combination, however, has proven problematic in certain circumstances due to worsened aesthetic characteristics (e.g., higher haze), and certainly higher costs in comparison with standard calcium salts.

Other problems encountered with the standard nucleators noted above include inconsistent nucleation due to dispersion problems, resulting in stiffness and impact variation in the polyolefin article. Substantial uniformity in polyolefin production is highly desirable because it results in relatively uniform finished polyolefin articles. If the resultant article does not contain a well dispersed nucleating agent, the entire article itself may suffer from a lack of rigidity and low impact strength.

Furthermore, storage stability of nucleator compounds and compositions is another potential problem with thermoplastic nucleators and thus is of enormous importance. Since nucleator compounds are generally provided in powder or granular form to the polyolefin manufacturer, and since uniform small particles of nucleating agents are imperative to provide the requisite uniform dispersion and performance, such compounds must remain as small particles through storage. Certain nucleators, such as sodium benzoate, exhibit high degrees of hygroscopicity such that the powders made therefrom hydrate easily resulting in particulate agglomeration. Such agglomerated particles may require further milling or other processing for deagglomeration in order to achieve the desired uniform dispersion within the target thermoplastic. Furthermore, such unwanted agglomeration due to hydration may also cause feeding and/or handling problems for the user.

Some nucleating agents, such as certain DBS derivatives, exhibit certain practical deficiencies such as a tendency to plate-out at high processing temperatures. DBS

**PCT/US02/06418**

derivatives, particularly where the aromatic rings are mono-substituted, show much improved thermal stability. However, such compounds also tend to exhibit undesirable migratory properties coupled with problematic organoleptic deficiencies within certain polyolefin articles. As a result, such compounds cannot be widely utilized in some important areas, such as within medical devices (e.g., syringes, and the like) and food packaging.

These noticeable problems have thus created a long-felt need in the plastics industry to provide such compounds that do not exhibit the aforementioned problems and provide excellent peak crystallization temperatures and low fugitivity for the target polyolefins themselves. To date, the best compounds for this purpose remain those noted above. To date, nucleators exhibiting exceptionally high peak crystallization temperatures, low fugitivity, low hygroscopicity, excellent thermal stability, and non-migratory properties within certain target polyolefins, and compatibility with most standard polyolefin additives (such as, most importantly, calcium stearate) have not been available to the plastics industry.

## 15

Therefore, an object of the invention is to provide a polyolefin nucleating agent that provides excellent high peak crystallization temperatures to polypropylene articles and formulations and also exhibits extremely low fugitivity (excellent thermal stability, low plate-out). A further object of the invention is to provide a nucleator compound and compositions thereof that exhibit excellent calcium stearate compatibility within target polyolefin articles and formulations. Also, the inventive compounds must exhibit excellent low hygroscopicity in order to accord an extremely good shelf-stable additive composition. Another objective of this invention is to provide a nucleating compound and composition that exhibits low migration once incorporated within polyolefin articles. Another objective of this invention is to provide a nucleating agent and composition that exhibits little or no foul taste and/or odor within polyolefin articles. Another object of the invention is to provide a nucleator compound that affects the crystallization process within the target polyolefin polymer in such a manner that the resultant lamellar structure is highly unique (extremely thick) in comparison with other nucleated polypropylene articles and formulations such that said polyolefin exhibits very high stiffness properties. Additionally, it is an object of this invention to

WO 02/094759

PCT/US02/06418

7

provide a nucleator compound or composition that may be used in various polyolefin media for use in myriad end-uses.

Accordingly, this invention encompasses a nucleating agent which induces a peak crystallization temperature of at least 125°C (preferably, at least 125.5; more preferably, at least 126; still more preferably, at least 126.5; and most preferably at least 127; preferably such a temperature is as high as possible, up to the level of a self-nucleated test homopolymer polypropylene resin, such as at about 137-8°C, with a high temperature of about 134°C most preferred) for a test homopolymer polypropylene formulation, wherein the unnucleated test homopolymer propylene exhibits a density of about 0.9 g/cc, a melt flow of about 12 g/10 min, a Rockwell Hardness (R scale) of about 90, a tensile strength of about 4,931 psi, an elongation at yield of about 10%, a flexural modulus of about 203 ksi, an Izod impact strength of about 0.67 ft-lb/in, and a deflection temperature at 0.46 mPa of about 93°, and wherein said formulation is extruded then molded into plaques having dimensions of about 51 mm X 76 mm X 1.27 mm, wherein said peak crystallization temperature is measured by differential scanning calorimetry in accordance with a modified ASTM Test Method D3417-99 at heating and cooling rates of 20°C/minute, and wherein said nucleating agent also exhibits no appreciable fugitivity from said test homopolymer polypropylene formulation during compounding of said test homopolymer polypropylene formulation.

Also encompassed within this invention is a nucleating agent which induces a crystallization half time ( $t_{1/2}$ ) of at most 2.0 minutes in a test homopolymer polypropylene formulation, wherein the unnucleated test homopolymer propylene exhibits a density of about 0.9 g/cc, a melt flow of about 12 g/10 min, a Rockwell Hardness (R scale) of about 90, a tensile strength of about 4,931 psi, an elongation at yield of about 10%, a flexural modulus of about 203 ksi, an Izod impact strength of about 0.67 ft-lb/in, and a deflection temperature at 0.46 mPa of about 93°C, and wherein said formulation is extruded then molded into plaques having dimensions of about 51 mm X 76 mm X 1.27 mm, wherein said  $t_{1/2}$  is measured by differential scanning calorimetry at a constant crystallization temperature of about 140°C, and wherein said nucleator also exhibits no appreciable fugitivity from said polypropylene formulation.

Additionally, this invention also encompasses a nucleating agent which induces a standard peak crystallization temperature of at least 123.5°C in a test homopolymer polypropylene formulation, wherein the unnucleated test homopolymer polypropylene

WO 02/094759

PCT/US02/06418

8

exhibits a density of about 0.9 g/cc, a melt flow of about 12 g/10 min, a Rockwell Hardness (R scale) of about 90, a tensile strength of about 4,931 psi, an elongation at yield of about 10%, a flexural modulus of about 203 ksi, an Izod impact strength of about 0.67 ft-lb/in, and a deflection temperature at 0.46 mPa of about 93°C, and wherein said formulation is extruded  
 5 then molded into plaques having dimensions of about 51 mm X 76 mm X 1.27 mm, wherein said peak crystallization temperature measured by differential scanning calorimetry in accordance with a modified ASTM Test Method D3417-99 at heating and cooling rates of 20°C/minute and wherein said nucleating agent is present in at most 1500 ppm, wherein said polymer nucleator exhibits no appreciable fugitivity from said polypropylene formulation  
 10 during compounding of said polypropylene, and wherein said nucleating agent induces said peak crystallization temperature in said polypropylene formulation when no calcium stearate is present, and wherein said nucleating agent induces a comparative peak crystallization temperature of at most 2°C lower than said standard peak crystallization for the same polypropylene formulation when at least 800 ppm of calcium stearate is present.  
 15 Furthermore, such a compound exhibits a very low hygroscopicity as well.

Additionally, this invention encompasses a nucleating agent which produces an effective nucleation density of greater than  $7 \times 10^9$  nuclei/cm<sup>3</sup> at an isothermal crystallization temperature of about 148°C in a test homopolymer polypropylene formulation comprising said nucleating agent, wherein the unnucleated test homopolymer propylene exhibits a density  
 20 of about 0.9 g/cc, a melt flow of about 12 g/10 min, a Rockwell Hardness (R scale) of about 90, a tensile strength of about 4,931 psi, an elongation at yield of about 10%, a flexural modulus of about 203 ksi, an Izod impact strength of about 0.67 ft-lb/in, and a deflection temperature at 0.46 mPa of about 93°, and wherein said formulation is extruded then molded into plaques having dimensions of about 51 mm X 76 mm X 1.27 mm, and wherein said  
 25 nucleating agent also exhibits no appreciable fugitivity from said test homopolymer polypropylene formulation during compounding of said test homopolymer polypropylene formulation comprising said nucleating agent.

Still further encompassed within this invention is a nucleating agent which exhibits a nucleation effectiveness factor (NEF) of greater than 0.06 in a test homopolymer  
 30 polypropylene formulation having a density of about 0.9 g/cc, a melt flow of about 12 g/10 min, a Rockwell Hardness (R scale) of about 90, a tensile strength of about 4,931 psi, an elongation at yield of about 10%, a flexural modulus of about 203 ksi, an Izod impact

WO 02/094759

PCT/US02/06418

9

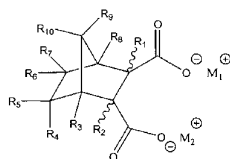
strength of about 0.67 ft-lb/in, and a deflection temperature of 0.46 mPa at about 93°C, wherein said formulation is extruded and then molded into plaques having dimensions of about 51 mm X 76 mm X 1.27 mm.

It should also be well understood and appreciated by one of ordinary skill within this art that the inventive nucleating agent is defined above as performing to a certain degree within a test polymer formulation, and is not required to be a component within such a test polymer formulation. Thus, although such an inventive nucleating agent must perform to a certain level within a test homopolymer propylene, it may be present within any other type of polymer (such as a thermoplastic), including blends of polymers. The particular polymers within which such an inventive nucleating is effective and useful are listed below in greater detail.

The bicyclic compounds are defined as organic compounds that contain two or more rings wherein at least two of the said rings share at least two nonadjacent atoms.

Some particular, non-limiting examples of such novel nucleator compounds include the metal or organic salts of saturated [2.2.1] bicyclic dicarboxylates, and most preferably of these types of compounds conforming to Formula (I)

(I)



wherein  $M_1$  and  $M_2$  are the same or different and are independently selected from the group consisting of metal or organic cations, and  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ , and  $R_{10}$  are individually selected from the group consisting of hydrogen,  $C_1$ - $C_9$  alkyl, hydroxyl,  $C_1$ - $C_9$  alkoxy,  $C_1$ - $C_9$  alkyleneoxy, amine, and  $C_1$ - $C_9$  alkylamine, halogen, phenyl, alkylphenyl, and geminal or vicinal  $C_1$ - $C_9$  carbocyclic. Preferably, the metal cations are selected from the group consisting of calcium, strontium, barium, magnesium, aluminum, silver, sodium, lithium, rubidium, potassium, and the like. Within that scope, group I and group II metal ions are generally preferred. Among the group I and II cations, sodium, potassium, calcium and

WO 02/094759

PCT/US02/06418

10

strontium are preferred, wherein sodium and calcium are most preferred. Furthermore, the M<sub>1</sub> and M<sub>2</sub> groups may also be combined to form a single metal cation (such as calcium, strontium, barium, magnesium, aluminum, and the like). Although this invention encompasses all stereochemical configurations of such compounds, the *cis* configuration is preferred wherein *cis-endo* is the most preferred embodiment. The preferred embodiment polyolefin articles and additive compositions for polyolefin formulations comprising at least one of such compounds are also encompassed within this invention.

The term "no appreciable fugitivity" as used as one description within this invention is intended to encompass nucleators which exhibit very high heat stabilities (and thus very low plate-out) within test polypropylene formulations. Therefore, a weight loss of nucleator compound during a thermal stability test of at most 5% is encompassed within this term. Such thermal stability testing is described in greater detail below.

#### Detailed Description of the Invention

15

As noted above, in order to develop a proper polyolefin nucleator compound or composition for industrial applications, a number of important criteria need to be met. The inventive nucleating agents meet all of these important requirements very well. For instance, as discussed in greater detail below, these inventive salts provide excellent high peak crystallization temperatures in a variety of polyolefin formulations, particularly within random copolymer polypropylene (hereinafter RCP) and homopolymer polypropylene (hereinafter HP). As a result, such inventive salts provide excellent mechanical properties for polyolefin articles without the need for extra fillers and rigidifying additives, and desirable processing characteristics such as improved (shorter) cycle time. The salts also show much improved hygroscopicity comparing to prior art and thus granular or powder formulations of such a salt do not agglomerate or clump together. Lastly, such inventive salts do not interact deleteriously with calcium stearate additives.

20

25

Such properties are highly unexpected and unpredictable, particularly in view of the closest prior art, the WO 98/29494 reference discloses nucleation and clarification additives for polyolefin articles including unsaturated [2.2.1] dicarboxylate salts; however, there is no exemplification of a saturated dicarboxylate salt of this type. The closest embodiment within that art is identified as disodium bicyclo[2.2.1]heptene dicarboxylate. After intensive

30

WO 02/094759

PCT/US02/06418

11

investigations, it has been determined that, quite unexpectedly, as discussed below in greater detail, the hydrogenation of such compounds provides vastly improved nucleation efficacy for the inventive compounds and within the inventive polyolefin compositions. It has now been found that the saturation of Diels-Alder reaction products to form dicarboxylate salts, and in particular, without intending to limit the scope of the invention, saturated bicyclic dicarboxylate salts, provide unforeseen benefits for polyolefin nucleation processes.

As indicated in Table 1, below, the peak crystallization temperatures provided target polyolefin articles with these inventive saturated compounds are from about 2.5 to about 5°C above that for the related unsaturated compounds. Such dramatic improvements are simply unexpected and are unpredictable from any known empirical or theoretical considerations. Furthermore, significant improvements in hygroscopicity of the saturated compounds were also unexpectedly observed. Such unpredictable improvements are of great practical significance as discussed before.

Yet another surprise was the improved compatibility between these inventive saturated compounds and typical acid scavenger salt compounds utilized within polyolefin formulations and articles, such as calcium and lithium stearate. Such compatibility, coupled with the high peak crystallization temperatures available from the inventive compounds, thus provides a highly desirable thermoplastic nucleator compound. Furthermore, the ability to provide extremely high nucleation density measurements (above an order of magnitude than typical nucleating agents at various isothermal crystallization temperatures) is highly desirable and previously unattainable as well.

The inventive salts are thus added within the target polyolefin in an amount from about 50 ppm to about 20,000 ppm by weight in order to provide the aforementioned beneficial characteristics, most preferably from about 200 to about 4000 ppm. Higher levels, e.g., 50% or more by weight, may also be used in a masterbatch formulation. Optional additives within the inventive salt-containing composition, or within the final polyolefin article made therewith, may include plasticizers, antistatic agents, stabilizers, ultraviolet absorbers, and other similar standard polyolefin thermoplastic additives. Other additives may also be present within this composition, most notably antioxidants, antistatic compounds, antimicrobials (preferably silver-based ion-exchange compounds, such as ALPHASAN® antimicrobials available from Milliken & Company), perfumes, chlorine scavengers, and the like. Such additives, and others not listed, are well known to those skilled in the art.

WO 02/094759

PCT/US02/06418

12

The term polyolefin or polyolefin resin is intended to encompass any materials comprised of at least one polyolefin compound. Preferred examples include isotactic and syndiotactic polypropylene, polyethylene, poly(4-methyl)pentene, polybutylene, and any blends or copolymers thereof, whether high or low density in composition. The polyolefin polymers of the present invention may include aliphatic polyolefins and copolymers made from at least one aliphatic olefin and one or more ethylenically unsaturated co-monomers. Generally, the co-monomers, if present, will be provided in a minor amount, e.g., about 10 percent or less or even about 5 percent or less, based upon the weight of the polyolefin (e.g. random copolymer polypropylene), but copolymers containing up to 25% or more of the co-monomer (e.g., impact copolymers) are also envisaged. Other polymers or rubber (such as EPDM or EPR) may also be compounded with the polyolefin to obtain the aforementioned characteristics. Such co-monomers may serve to assist in clarity improvement of the polyolefin, or they may function to improve other properties of the polymer. Other examples include acrylic acid and vinyl acetate, etc. Examples of olefin polymers whose transparency can be improved conveniently according to the present invention are polymers and copolymers of aliphatic monoolefins containing 2 to about 6 carbon atoms which have an average molecular weight of from about 10,000 to about 2,000,000, preferably from about 30,000 to about 300,000, such as, without limitation, polyethylene, linear low density polyethylene, isotactic polypropylene, syndiotactic polypropylene, crystalline ethylene propylene copolymer, poly(1-butene), polymethylpentene, 1-hexene, 1-octene, and vinyl cyclohexane. The polyolefins of the present invention may be described as basically linear, regular polymers that may optionally contain side chains such as are found, for instance, in conventional low density polyethylene.

Although polyolefins are preferred, the nucleating agents of the present invention are not restricted to polyolefins, and may also give beneficial nucleation properties to polyesters such as polyethylene terephthalate (PET), polybutylene terephthalate (PBT), and polyethylene naphthalate (PEN), as well as polyamides such as Nylon 6, Nylon 6,6, and others. Generally, any thermoplastic composition having some crystalline content may be improved with the nucleating agents of the present invention.

The compositions of the present invention may be obtained by adding the inventive saturated bicyclic dicarboxylic salt (or combination of salts or composition comprising such salts) to the thermoplastic polymer or copolymer and merely mixing the resultant composition

WO 02/094759

PCT/US02/06418

13

by any suitable means. Alternatively, a concentrate containing as much as about 20 percent by weight of the inventive saturated [2.2.1] salt in a polyolefin masterbatch comprising the required acid scavenger may be prepared and be subsequently mixed with the target resin.

Furthermore, the inventive compositions (with other additives potentially) may be present in any type of standard thermoplastic (e.g., polyolefin, most preferably) additive form, including, without limitation, powder, prill, agglomerate, liquid suspension, and the like, particularly comprising dispersion aids such as polyolefin (e.g., polyethylene) waxes, stearate esters of glycerin, montan waxes, mineral oil, and the like. Basically, any form may be exhibited by such a combination or composition including such combination made from blending,

agglomeration, compaction, and/or extrusion.

The composition may then be processed and fabricated by any number of different techniques, including, without limitation, injection molding, injection blow molding, injection stretch blow molding, injection rotational molding, extrusion, extrusion blow molding, sheet extrusion, film extrusion, cast film extrusion, foam extrusion, thermoforming (such as into films, blown-films, biaxially oriented films), thin wall injection molding, and the like into a fabricated article.

#### Preferred Embodiments of the Invention

Examples of particularly preferred fluid dispersions within the scope of the present invention are presented below.

#### Production of Inventive Salts

##### EXAMPLE A

##### *Disodium bicyclo[2.2.1]heptane-2,3-dicarboxylate*

25

To a solution of disodium bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylate (10.0 g, from example 3) in water (100 g) was added 0.5 g palladium on activated carbon (5 wt%). The mixture was transferred into a Parr reactor and was subjected to hydrogenation (50 psi, room temperature) for 8 hours. The activated carbon was filtered out. Water is removed in vacuo at 75°C. The resulting product was dried and milled (m.p >300°C).

30

WO 02/094759

PCT/US02/06418

14  
EXAMPLE 2*Calcium bicyclo[2.2.1]heptane-2,3-dicarboxylate*

5 To a solution of disodium bicyclo[2.2.1]heptane-2,3-dicarboxylate (22.6 g, 0.1 mol) in water (150 g) was added a solution of calcium chloride dihydrate (14.7 g, 0.1 mol) in water (100 g). The mixture stirred at 60°C for 2 hours. The resulting white precipitate was filtered. The white powdery product was dried and milled (m.p. >300°C).

## EXAMPLE 3 (Comparative)

10 *Disodium bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylate*

To a suspension of endo-bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylic anhydride (16.4 g, 0.1 mol) in water (100 g) was added sodium hydroxide (8.0 g, 0.2 mol) at room temperature. The mixture was then stirred at 80°C for 2 hour. A clear, homogeneous solution was  
15 obtained. Water was removed in vacuo at 75°C and the resulting white crystalline product was dried and milled (m.p. > 300°C).

Other lithium, rubidium, potassium, strontium, barium, and magnesium [2.2.1]heptane dicarboxylate salts were also prepared in like manners for testing. Commercial samples of NA-11, NA-21, 3,4-DMDBS, and 4-MDBS were used in this  
20 evaluation without further purification and treatment. Camphanic acid (purity higher than 98%) was purchased from Aldrich Chemical company. It was used without further purification and treatment.

Nucleation efficacy tests

25 Thermoplastic compositions (plaques) were produced comprising the additives from the Examples above and sample homopolymer polypropylene (HP) resin plaques, produced dry blended in a Welex mixer at ~2000 rpm, extruded through a single screw extruder at 400-450° F, and pelletized. Accordingly, one kilogram batches of target polypropylene were  
30 produced in accordance with the following table:

WO 02/094759

PCT/US02/06418

15

## HOMOPOLYMER POLYPROPYLENE COMPOSITION

<u>Component</u>	<u>Amount</u>
Polypropylene homopolymer (Himont Profax® 6301)	1000 g
Irganox® 1010, Primary Antioxidant (from Ciba)	500 ppm
5 Irgafos® 168, Secondary Antioxidant (from Ciba)	1000 ppm
Acid Scavenger	as noted
Nucleating Agent	as noted

- The base HP [having a density of about 0.9 g/cc, a melt flow of about 12 g/10 min, a
- 10 Rockwell Hardness (R scale) of about 90, a tensile strength of about 4,931 psi, an elongation at yield of about 10%, a flexural modulus of about 203 ksi, an Izod impact strength of about 0.67 ft-lb/in, and a deflection temperature at 0.46 mPa of about 93°C, as well as an expected isotacticity of between about 96 and 99% through xylene solubles analysis] and all additives were weighed and then blended in a Welex mixer for 1 minute at about 1600 rpm. All
- 15 samples were then melt compounded on a Killion single screw extruder at a ramped temperature from about 204° to 232°C through four heating zones. The melt temperature upon exit of the extruder die was about 246°C. The screw had a diameter of 2.54 cm and a length/diameter ratio of 24:1. Upon melting the molten polymer was filtered through a 60 mesh (250 micron) screen. Plaques of the target polypropylene were then made through
- 20 extrusion into an Arburg 25 ton injection molder. The molder was set at a temperature anywhere between 190 and 260°C, with a range of 190 to 240°C preferred, most preferably from about 200 to 230°C and at an injection speed within the range of between about 1 and about 5 cm<sup>3</sup>/second. The plaques had dimensions of about 51 mm X 76 mm X 1.27 mm, and the mold had a mirror finish which was transferred to the individual plaques. The mold
- 25 cooling circulating water was controlled at a temperature of about 25°C.

Testing for nucleating effects and other important criteria were accomplished through the formation of plaques of clarified polypropylene thermoplastic resin. These plaques were formed through the process outlined above with the specific compositions listed above in the above Table.

- 30 These plaque formulations are, of course, merely preferred embodiments of the inventive article and method and are not intended to limit the scope of this invention. The resultant plaques were then tested for peak crystallization temperatures (by Differential

WO 02/094759

PCT/US02/06418

16

Scanning Calorimetry). Crystallization is important in order to determine the time needed to form a solid article from the molten polyolefin composition. Generally, a polyolefin such as polypropylene has a crystallization temperature of about 110°C at a cooling rate of 20°C/min.

In order to reduce the amount of time needed to form the final product, as well as to provide the most effective nucleation for the polyolefin, the best nucleator compound added will invariably also provide the highest crystallization temperature for the final polyolefin product. The nucleation composition efficacy, particular polymer peak crystallization temperature ( $T_c$ ), was evaluated by using a modified differential scanning procedure based upon the test protocol ASTM D3417-99 wherein the heating and cooling rates utilized have been altered to 20°C/minute each. Thus, to measure the peak crystallization temperatures of the samples, the specific polypropylene compositions were heated from 60°C to 220°C at a rate of 20°C per minute to produce molten formulations and held at the peak temperature for 2 minutes. At that time, the temperature was then lowered at a rate of 20°C per minute until it reached the starting temperature of 60°C for each individual sample. The important crystallization temperatures were thus measured as the peak maxima during the individual crystallization exotherms for each sample. After allowing the plaques to age for 24 hours at room temperature, haze values were measured according to ASTM Standard Test Method D1003-61 "Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics" using a BYK Gardner Hazegard Plus.

The following Table lists the peak crystallization temperatures and haze results for the sample plaques prepared with the additives noted above (with certain acid scavengers and levels thereof as well as levels of nucleating agent used therein specified for each sample; Samples 5-10, below included 2500 ppm each of the nucleating agent):

25

WO 02/094759

PCT/US02/06418

17

**EXPERIMENTAL TABLE 1***Performance of Bicyclic Nucleators in Polypropylene Homopolymer*

	<u>Sample #</u>	<u>Nucleator Conc. (ppm)</u>	<u>Peak T<sub>c</sub> (°C)</u>	<u>Haze (%)</u>
5	1	Example A (1000 ppm) <sup>a</sup>	126	34
	2	Example A (2500 ppm) <sup>a</sup>	128	30
	3	Example B (1000 ppm) <sup>a</sup>	125	48
	4	Example B (2500 ppm) <sup>a</sup>	127	45
10	5	Lithium bicyclo[2.2.1]heptane dicarboxylate <sup>a</sup>	123	56
	6	Potassium bicyclo[2.2.1]heptane dicarboxylate <sup>b</sup>	125	67
	7	Rubidium bicyclo[2.2.1]heptane dicarboxylate <sup>b</sup>	123	55
	8	Magnesium bicyclo[2.2.1]heptane dicarboxylate <sup>a</sup>	117	78
	9	Barium bicyclo[2.2.1]heptane dicarboxylate <sup>a</sup>	121	71
	10	Strontium bicyclo[2.2.1]heptane dicarboxylate <sup>a</sup>	124	56
15	11	------(Comparative Control) <sup>a</sup>	110	68
	12	Example C (Comparative) (1000 ppm) <sup>a</sup>	122	50
	13	Example C (Comparative) (2500 ppm) <sup>a</sup>	123	46
	14	3,4-DMDBS (2500 ppm) <sup>a</sup>	123	11
	15	NA-11 (1000 ppm) <sup>c</sup>	124	32
20	16	NA-21 (2500 ppm) <sup>a</sup>	123	20
	17	Camphanic Acid (2500 ppm) <sup>b</sup>	127	30

<sup>a</sup>Including 800 ppm of calcium stearate acid scavenger<sup>b</sup>Including 800 ppm of lithium stearate acid scavenger25 <sup>c</sup>Including 400 ppm of DHT-4A acid scavenger

The data show that inventive nucleating agents in Examples A and B, above, exhibit significantly high polymer peak crystallization temperatures and simultaneous low haze measurements.

30 Another important test for nucleation efficacy is the crystallization half-time ( $t_{1/2}$ ). This measurement was conducted on DSC where the specific polypropylene composition was heated from 60°C to 220°C at a rate of 20°C per minute to produce a molten formulation and

WO 02/094759

PCT/US02/06418

18

held at the peak temperature for 2 minutes. At that time, the temperature was then lowered quickly to 140°C, where the sample was held. The exotherm of crystallization was measured with time. The time where exactly one-half of the heat of crystallization is generated was recorded as the crystallization half time. Shorter crystallization half time is indicative of higher nucleation efficacy. In a practical sense, a shorter crystallization half time is an indicator of a shorter cycle time, and thus of significant value.

EXPERIMENTAL TABLE 2

*Crystallization Half Time in Homopolymer*

10

Sample # (from Experimental Table 1)	Loading (ppm)	t <sub>1/2</sub> (minutes)
13 (Comparative)	2500	4.50
2	2500	0.98
4	2500	1.40

The data show that the inventive compounds of Examples A and B exhibit significantly shorter crystallization half times.

15 Thermal stability (Fugitivity) test

Thermal stability of is an important criteria for polymer additives. Additives lacking thermal stability would cause plate out and other processing issues. Stability tests are conducted on a Thermogravimetric Analyzer from TA Instruments. Roughly 10 mg of dry sample is added to the stainless steel sample cell. The sample cell is then blanketed with nitrogen. Sample is allowed to equilibrate for 5 minutes at 25°C. The temperature is then raised at 20°C/min ramp rate until it reaches 500°C. Weight loss in percentage versus temperature is recorded for the sample nucleator from within the sample polypropylene as a result of such thermal stability testing. Polypropylene is typically processed between 200-250°C and a weight loss of the sample nucleator in excess of 5% at 250°C is generally considered as unsuitable for use since the remaining amounts would be insufficient for proper

WO 02/094759

PCT/US02/06418

19

and necessary nucleation to occur. The weight loss data for camphanic acid and disodium [2.2.1]cycloheptane dicarboxylate is shown below:

**EXPERIMENTAL TABLE 3***Thermal Stability Results*

5

Temperature	% Weight loss of Example A	% weight loss of Camphanic acid
200°C	0.9%	10%
250°C	1.2%	47%
300°C	1.4%	89%

The data indicate that although camphanic acid exhibits comparable polymer peak crystallization temperature, it lacks the necessary thermal stability for practical commercial

10 use.

Calcium stearate compatibility test

In this test, the nucleators were tested in formulations with and without calcium stearate. The nucleation efficacy of the nucleators in each formulation was studied by

15 measuring polymer crystallization temperature. The formulations and testing conditions are identical with those discussed above. A drop of 2 °C or more is considered a failure.

WO 02/094759

PCT/US02/06418

20

EXPERIMENTAL TABLE 4

*Calcium Stearate (CaSt) Compatibility Test*

Sample #	Nucleator Conc. (ppm)	CaSt Loading (ppm)	Peak T <sub>c</sub>	Peak T <sub>c</sub> Change
18	Example A (2500 ppm) <sup>d</sup>	0	128	---
5 19	Example A (2500 ppm) <sup>e</sup>	800	128	-0
20	Example B (2500 ppm) <sup>d</sup>	0	127	---
21	Example B (2500 ppm) <sup>e</sup>	800	127	-0
22	NA-11 <sup>d</sup>	0	124	---
23	NA-11 <sup>e</sup>	800	121	3
10 24	Example C <sup>d</sup>	0	123	---
25	Example C <sup>e</sup>	800	121	2
26	Camphanic Acid <sup>f</sup>	0	127	---
27	Camphanic Acid <sup>e</sup>	800	124	3

15 <sup>d</sup>Including 400 ppm of DHT-4A acid scavenger<sup>e</sup>Having calcium stearate as the only acid scavenger present<sup>f</sup>Including 800 ppm of lithium stearate acid scavenger (lithium stearate is a poor acid scavenger and is thus utilized with camphanic acid in order not to scavenge the camphanic acid itself from the formulation)

20 The data show that the inventive nucleators in Examples A and Example B pass the compatibility test with calcium stearate.

Hygroscopicity test:

25 These tests were carried out on the milled products to give adequate surface area for moisture uptake. Two grams of each example were spread out on a watch glass and weighed immediately after drying in a vacuum oven. The samples were then placed in a controlled humidity (65%) environment and the weight was taken each day for 7 days. The percent weight gain was defined as the percent moisture uptake. Experimental Table 5 below

30 summarizes the results:

WO 02/094759

PCT/US02/06418

21

**EXPERIMENTAL TABLE 5***Hygroscopicity Test Data*

Sample #	Nucleating Agent	Weight Gain (%w/w)
28	Example A	1%
29	Example B	0%
30	Example C (Comparative)	8%

- 5 It is clear from the above data that saturation of Example 3 reduces the hygroscopicity over that of the prior art significantly, and the use of calcium as the metal reduces the moisture uptake to zero.

Nucleation efficacy in polyester:

- 10 The inventive additives were also tested as nucleating agents for polyester. Additives were compounded with a C.W. Brabender Torque Rheometer at 5000 ppm into Shell Clearuff™ 8006 PET bottle grade resin having an Intrinsic Viscosity of 0.80. All resin was dried to less than 20 ppm water. Samples were taken, pressed, and rapidly cooled into 20-40 mil films. All samples were dried at 150°C under vacuum for 6 hours prior to analysis. The
- 15 samples were analyzed under nitrogen on a Perkin Elmer System 7 differential scanning calorimeter using a heating and cooling rate of 20°C/min. The polymer peak crystallization temperature was measured as described before. The data is shown in Experimental Table 6 below:

20

**EXPERIMENTAL TABLE 6***Polyester Nucleating Results*

Sample	Peak Cryst. Temp. (°C)
Control	155
Example C	184
Example A	194

WO 02/094759

PCT/US02/06418

22

Thus, the inventive saturated compound exhibited much improved nucleation of polyester over the control with no nucleator compound and the unsaturated nucleator compound.

5 Retort Extraction Test:

Plaques, as prepared above, were subjected an extraction test as outlined in the following procedure:

Seven plaques were cut into nine strips each to give a total surface area of approximately 600 cm<sup>2</sup>. These strips were rinsed with deionized water and allowed to dry. They were then placed into a glass extraction vessel and covered with 200 ml of deionized water. The glass vessels and their contents were autoclaved for 60 minutes at 121°C, and were allowed to cool and settle for 24 hours. After settling, approximately 60 ml of the extraction solution was transferred to a clean beaker, and 10 ml of this solution was filtered through a 0.8-µm filter fitted to a syringe. The filtrate was collected in a 1-cm quartz cuvette. The cuvette and contents were scanned for peak UV absorbances in the wavelength range 220-240 nm and 241-350 nm, after a suitable deionized water blank had been scanned. Such a test provides indications of the effectiveness of the resultant thermoplastic with regards to the extractability of any contents of the plastic itself and thus is a good indicator as to the usefulness of the thermoplastic product for different types of end-uses. The lower the extraction level, the more useful such thermoplastic is for food contact, for example.

EXPERIMENTAL TABLE 7

*Extraction Performance of Bicyclic Nucleators in Polypropylene Homopolymer*

25

Additives	Additive Conc. (ppm)	Peak Absorbance, 220-240 nm	Peak Absorbance, 241-350 nm
Control (no nucleator)	---	0.019	0.006
Example A	2500	0.012	0.004
4-MDBS	2200	0.336	0.183

WO 02/094759

PCT/US02/06418

23

The data demonstrate that the inventive product in Example 1 shows extraction levels comparable to thermoplastic samples containing no nucleator at all and thus indicates that such thermoplastic may be useful for various end-uses.

## 5 Nucleation Density

One method of evaluating the nucleating efficiency of a nucleating agent in a given resin is to calculate the density of nucleating sites per unit volume of polymer as well as comparing such density measurements at differing isothermal crystallization temperatures.

10 The greater the density of nucleating sites, the better the nucleating agent. The higher the ratio of densities between different isotherms, the more versatile the nucleating agent.

For these purposes, the effective nucleation densities for the inventive and comparative nucleating agents were calculated by combining isothermal crystallization kinetic data measured using differential scanning calorimetry and spherulitic growth rate data measured with optical microscopy. A Perkin Elmer DSC-7 was calibrated with an indium metal standard at a heating rate of 20C/min. Polymer samples with a thickness of 250 +/- 50 microns and a weight of 5.0 +/- 0.5 mg were encased in aluminum pans. The pans were then heated from 60°C to 220°C at 20°C/min, held 2 minutes, rapidly cooled to the isothermal crystallization temperature, and then held at the isothermal crystallization temperature until the crystallization was complete.

The relative crystallinity, C, as a function of time, t, was calculated as demonstrated in [1]. Crystallization Kinetic data were modeled using the Avrami Equation:  $1 - C = \exp(-Kt^n)$ , where K and n are constants. The Avrami equation was rewritten in logarithmic form:  $\ln(-\ln(1-C)) = \ln K + n \ln t$  and then linear regression was used to find the best values of K and n for relative crystallinities between 0.05 and 0.5. The linear spherulitic growth rate of polypropylene at a given temperature, G, was calculated using the equation  $G = 1.62 \times 10^{10} \exp(-0.20 T)$ , where T has units of degrees Celsius and G has units of  $\mu\text{m}/\text{sec}$  [1]. For example,  $G(140^\circ\text{C}) = 0.0112 \mu\text{m}/\text{sec}$ .

The effective nucleation density, N, was calculated according to  $N = 3K' / 4\pi G^3$ , where K' is an Avrami rate constant for the case of three-dimensional growth at a linear growth rate. K' was calculated from K using the following relation:  $K' = \ln 2 / (\ln 2 / K)^{3/n}$  [2]. For example, at an isothermal crystallization temperature of 140°C, homopolymer

WO 02/094759

PCT/US02/06418

24

polypropylene nucleated with 0.1% NA-11UF had Avrami rate constants  $n=3.21$  and  $K=0.0484 \text{ min}^{-3.21}$ . The corresponding value of  $K'$  was  $0.0576 \text{ min}^{-3} = 2.67 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-3}$ .

[1] Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 31, 1395 (1993)

[2] Journal of Applied Polymer Science, 57, 187 (1995)

5

The following Table shows the nucleation density measurements for various nucleating agents at 140 and 148°C isotherms. An asterisk for NA-21 indicates that the nucleation density was too low to be measured.

10

EXPERIMENTAL TABLE 8

Nucleation Density Measurements

Nucleating Agent	Isothermal T <sub>c</sub> (°C)	Nucleation Density (nuc/cm <sup>3</sup> )
1000 ppm Ex. A <sup>g</sup>	140	6 E 11
1000 ppm NA-11 <sup>h</sup>	140	4 E 10
2200 ppm NA-21 <sup>k</sup>	140	4 E 9
2500 ppm Camphanic Acid <sup>d</sup>	140	3 E 11
1000 ppm Ex. A <sup>g</sup>	148	1 E 11
1000 ppm NA-11 <sup>h</sup>	148	2 E 9
2200 ppm NA-21 <sup>k</sup>	148	*
2500 ppm Camphanic Acid <sup>d</sup>	148	1 E 10

<sup>g</sup>Including 800 ppm of calcium stearate

15 <sup>h</sup>Including 400 ppm of DHT-4A

<sup>k</sup>Including 800 ppm of lithium stearate

Thus, the inventive nucleating agent provided an increase in nucleation density within the test homopolymer polypropylene at least an order of magnitude greater than the closest typical polyolefin nucleating agents. Therefore, such an inventive nucleating agent is defined as one which, at an isothermal T<sub>c</sub> of about 148°C of at least 7 E 9 ( $7 \times 10^9$ ) nuc/cm<sup>3</sup>; preferably at least 1 E 10; still more preferably, at least 5 E 10; and most preferably at least 1 E 11, within the test homopolymer polypropylene formulation as noted above, and which, as noted above, does not exhibit any appreciable fugitivity from the thermoplastic formulation during compounding thereof.

25

WO 02/094759

PCT/US02/06418

25

Furthermore, it is desirable to measure the effectiveness of a given nucleating agent over a broad range of temperatures. An excellent manner of quantifying such effectiveness measurements over such broad temperature ranges is to calculate a what we have termed a nucleation effectiveness factor. Such a factor (hereinafter referred to as NEF) is, for a given  
5 additive, defined as the ratio of the nucleation density provided by a nucleation agent at 148°C to the nucleation density provided by the same nucleation agent at 140°C [in other words  $NEF = N(148^\circ C) / N(140^\circ C)$ ]. A nucleating agent which exhibits a higher nucleation effectiveness factor supplies a large number of heterogeneous nuclei to the polymer over a broad temperature range, which leads to faster polymer crystallization over such an expanded  
10 range of temperatures. As noted below in the accompanying Table, and using the results in Experimental Table 8, above, such NEF measurements are as follows:

**EXPERIMENTAL TABLE 9**15 *NEF Measurements as Delineated from EXPERIMENTAL TABLE 8*

	<u>Nucleating Agent</u>	<u>NEF</u>
	Example A	0.16
	NA-11	0.05
20	Camphanic Acid	0.03

Thus, the inventive nucleating agent is more effective and versatile than the comparative compounds over a broad temperature range. Preferably, such a NEF is thus greater than about 0.06; more preferably, greater than about 0.08; still more preferably greater  
25 than about 0.10; and most preferably greater than about 0.12, since the greater the number, the greater the versatility of the nucleating agent.

Having described the invention in detail it is obvious that one skilled in the art will be able to make variations and modifications thereto without departing from the scope of the present invention. Accordingly, the scope of the present invention should be determined only  
30 by the claims appended hereto.

WO 02/094759

PCT/US02/06418

26  
CLAIMS

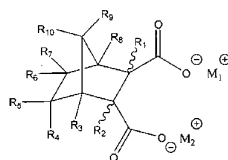
That which is claimed is:

1. A nucleating agent which induces a peak crystallization temperature of at least  
 5 125°C for a test homopolymer polypropylene formulation comprising said nucleating agent,  
 wherein the unnucleated test homopolymer propylene exhibits a density of about 0.9 g/cc, a  
 melt flow of about 12 g/10 min, a Rockwell Hardness (R scale) of about 90, a tensile strength  
 of about 4,931 psi, an elongation at yield of about 10%, a flexural modulus of about 203 ksi,  
 an Izod impact strength of about 0.67 ft-lb/in, and a deflection temperature at 0.46 mPa of  
 10 about 93°, and wherein said formulation comprising said nucleating agent is extruded then  
 molded into plaques having dimensions of about 51 mm X 76 mm X 1.27 mm, wherein said  
 peak crystallization temperature is measured by differential scanning calorimetry in  
 accordance with a modified ASTM Test Method D3417-99 at heating and cooling rates of  
 20°C/minute, and wherein said nucleating agent also exhibits no appreciable fugitivity from  
 15 said test homopolymer polypropylene formulation during compounding of said test  
 homopolymer polypropylene formulation comprising said nucleating agent.

2. The nucleating agent of Claim 1 where the nucleating agent is a bicyclic  
 compound.

- 20 3. The nucleating agent of Claim 2 wherein said bicyclic compound conforms with  
 the structure of Formula (I)

(I)



- 25 wherein M<sub>1</sub> and M<sub>2</sub> are the same or different, or M<sub>1</sub> and M<sub>2</sub> are combined to form a single  
 moiety, and are independently selected from the group consisting of metal or organic cations,

WO 02/094759

PCT/US02/06418

27

or at most one of  $M_1$  and  $M_2$  is hydrogen, and  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ , and  $R_{10}$  are individually selected from the group consisting of hydrogen,  $C_1-C_9$  alkyl, hydroxyl,  $C_1-C_9$  alkoxy,  $C_1-C_9$  alkoxy,  $C_1-C_9$  alkyleneoxy, amine, and  $C_1-C_9$  alkylamine, halogen, phenyl, alkylphenyl, and geminal or vicinal  $C_1-C_9$  carbocyclic.

5

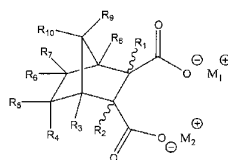
4. A nucleating agent which induces a crystallization cycle time ( $t_{1/2}$ ) of at most 2.0 minutes in a test homopolymer polypropylene formulation comprising said nucleating agent, wherein the unnucleated test homopolymer propylene exhibits a density of about 0.9 g/cc, a melt flow of about 12 g/10 min, a Rockwell Hardness (R scale) of about 90, a tensile strength of about 4,931 psi, an elongation at yield of about 10%, a flexural modulus of about 203 ksi, an Izod impact strength of about 0.67 ft-lb/in, and a deflection temperature at 0.46 mPa of about 93°C, and wherein said formulation comprising said nucleating agent is extruded then molded into plaques having dimensions of about 51 mm X 76 mm X 1.27 mm, wherein said  $t_{1/2}$  cycle time is measured by differential scanning calorimetry at a constant
- 15 crystallization temperature of about 140°C, and wherein said nucleator also exhibits no appreciable fugitivity from said polypropylene formulation during compounding of said test homopolymer polypropylene formulation comprising said nucleating agent.

5. The nucleating agent of claim 3 wherein said nucleating agent is a bicyclic compound.

20

6. The nucleating agent of Claim 4 wherein said bicyclic compound conforms to the structure of Formula (I)

(I)



25

WO 02/094759

PCT/US02/06418

28

wherein  $M_1$  and  $M_2$  are the same or different, or  $M_1$  and  $M_2$  are combined to form a single moiety, and are independently selected from the group consisting of metal or organic cations, or at most one of  $M_1$  and  $M_2$  is hydrogen, and  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9$ , and  $R_{10}$  are individually selected from the group consisting of hydrogen,  $C_1$ - $C_9$  alkyl, hydroxyl,  $C_1$ - $C_9$  alkoxy,  $C_1$ - $C_9$  alkoxy,  $C_1$ - $C_9$  alkyleneoxy, amine, and  $C_1$ - $C_9$  alkylamine, halogen, phenyl, alkylphenyl, and geminal or vicinal  $C_1$ - $C_9$  carbocyclic.

7. A nucleating agent which induces a standard peak crystallization temperature of at least 123.5°C in a test homopolymer polypropylene formulation comprising said nucleating agent, wherein the unnucleated test homopolymer polypropylene exhibits a density of about 0.9 g/cc, a melt flow of about 12 g/10 min, a Rockwell Hardness (R scale) of about 90, a tensile strength of about 4,931 psi, an elongation at yield of about 10%, a flexural modulus of about 203 ksi, an Izod impact strength of about 0.67 ft-lb/in, and a deflection temperature at 0.46 mPa of about 93°C, and wherein said formulation comprising said nucleating agent is extruded then molded into plaques having dimensions of about 51 mm X 76 mm X 1.27 mm, wherein said peak crystallization temperature measured by differential scanning calorimetry in accordance with a modified ASTM Test Method D3417-99 at heating and cooling rates of 20°C/minute, wherein said nucleator is present in at most 1500 ppm, wherein said nucleator agent exhibits no appreciable fugitivity from said polypropylene formulation during compounding of said polypropylene formulation with said nucleating agent, and wherein said nucleating agent further induces said peak crystallization temperature within said polypropylene formulation when no calcium stearate is present therein, and wherein said nucleating agent provides a comparative peak crystallization temperature of at most 2°C lower than said standard peak crystallization for the same polypropylene formulation when at least 800 ppm of calcium stearate is present therein.

8. The nucleating agent of claim 7 wherein said nucleating agent is a bicyclic compound.

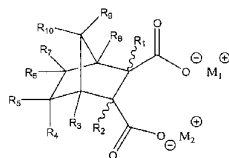
9. The nucleating agent of Claim 8 wherein said bicyclic compound conforms to the structure of Formula (I)

WO 02/094759

PCT/US02/06418

29

(I)



wherein  $M_1$  and  $M_2$  are the same or different, or  $M_1$  and  $M_2$  are combined to form a single moiety, and are independently selected from the group consisting of metal or organic cations, or at most one of  $M_1$  and  $M_2$  is hydrogen, and  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$ ,  $R_9$ , and  $R_{10}$  are individually selected from the group consisting of hydrogen,  $C_1$ - $C_9$  alkyl, hydroxyl,  $C_1$ - $C_9$  alkoxy,  $C_1$ - $C_9$  alkoxy,  $C_1$ - $C_9$  alkyleneoxy, amine, and  $C_1$ - $C_9$  alkylamine, halogen, phenyl, alkylphenyl, and geminal or vicinal  $C_1$ - $C_9$  carbocyclic.

10. A polyolefin composition comprising the nucleating agent as defined in any of Claims 1 through 9.
11. A thermoplastic composition comprising the nucleating agent as defined in any of Claims 1 through 9.
12. A polyester article comprising the nucleating agent as defined in any of Claims 1 through 9.
13. The polyolefin article of Claim 10 wherein said article exhibits an extraction level in terms of peak UV absorbance levels exhibited by an extraction formulation between the wavelengths of 220 and 240 nm of at most 0.1 and between the wavelengths of 241 and 350 nm of at most 0.08.
14. A polymer additive composition comprising the nucleating agent of any of Claims 1 through 9, wherein said additive composition is present in a form selected from the group consisting of a powder, a pellet, and a liquid, and wherein said composition also

WO 02/094759

PCT/US02/06418

30

optionally comprises at least one thermoplastic polymer and at least one compound selected from the group consisting of plasticizers, acid scavengers, antioxidants, antimicrobials, flame retardants, light stabilizers, antistatic agents, blowing agents, colored pigments, and any combination thereof.

5

15. The polymer additive composition of Claim 14 wherein said thermoplastic polymer is present.

16. The polymer additive composition of Claim 14 wherein at least one acid scavenger is present.

17. The polymer additive composition of Claim 15 wherein at least one acid scavenger is present.

18. A nucleating agent which produces an effective nucleation density of greater than  $7 \times 10^9$  nuclei/cm<sup>3</sup> at an isothermal crystallization temperature of about 148°C in a test homopolymer polypropylene formulation comprising said nucleating agent, wherein the unnucleated test homopolymer propylene exhibits a density of about 0.9 g/cc, a melt flow of about 12 g/10 min, a Rockwell Hardness (R scale) of about 90, a tensile strength of about 4,931 psi, an elongation at yield of about 10%, a flexural modulus of about 203 ksi, an Izod impact strength of about 0.67 ft-lb/in, and a deflection temperature at 0.46 mPa of about 93°, and wherein said formulation is extruded then molded into plaques having dimensions of about 51 mm X 76 mm X 1.27 mm, and wherein said nucleating agent also exhibits no appreciable fugitivity from said test homopolymer polypropylene formulation during compounding of said test homopolymer polypropylene formulation comprising said nucleating agent.

19. A polyolefin composition comprising the nucleating agent as defined in Claim 18.

20. A thermoplastic composition comprising the nucleating agent as defined in Claim 18.

WO 02/094759

PCT/US02/06418

31

21. A polymer additive composition comprising the nucleating agent of Claim 18, wherein said additive composition is present in a form selected from the group consisting of a powder, a pellet, and a liquid, and wherein said composition also optionally comprises at least one thermoplastic polymer and at least one compound selected from the group
- 5 consisting of plasticizers, acid scavengers, antioxidants, antimicrobials, flame retardants, light stabilizers, antistatic agents, blowing agents, colored pigments, and any combination thereof.
22. The polymer additive composition of Claim 21 wherein said thermoplastic polymer is present.
- 10 23. The polymer additive composition of Claim 22 wherein at least one acid scavenger is present.
24. The polymer additive composition of Claim 21 wherein at least one acid
- 15 scavenger is present.
25. A nucleating agent which exhibits a nucleation effectiveness factor (NEF) of greater than 0.06 in a test homopolymer polypropylene formulation having a density of about 0.9 g/cc, a melt flow of about 12 g/10 min, a Rockwell Hardness (R scale) of about 90, a
- 20 tensile strength of about 4,931 psi, an elongation at yield of about 10%, a flexural modulus of about 203 ksi, an Izod impact strength of about 0.67 ft-lb/in, and a deflection temperature of 0.46 mPa at about 93°C, wherein said formulation is extruded and then molded into plaques having dimensions of about 51 mm X 76 mm X 1.27 mm.
- 25 26. A polyolefin composition comprising the nucleating agent as defined in Claim 25.
27. A thermoplastic composition comprising the nucleating agent as defined in Claim 25.
- 30 28. A polymer additive composition comprising the nucleating agent of Claim 25, wherein said additive composition is present in a form selected from the group consisting of a powder, a pellet, and a liquid, and wherein said composition also optionally comprises at

WO 02/094759

PCT/US02/06418

32

least one thermoplastic polymer and at least one compound selected from the group consisting of plasticizers, acid scavengers, antioxidants, antimicrobials, flame retardants, light stabilizers, antistatic agents, blowing agents, colored pigments, and any combination thereof.

5 29. The polymer additive composition of Claim 28 wherein said thermoplastic polymer is present.

30. The polymer additive composition of Claim 29 wherein at least one acid scavenger is present.

10

31. The polymer additive composition of Claim 28 wherein at least one acid scavenger is present.

15

20

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US02/06118
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(7) : C07C 61/12; C08K 5/04, 5/09 US CL : 524/394, 395, 396, 397, 398,399, 400; 562/500 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 524/394, 395, 396, 397, 398,399, 400; 562/500 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) West. search terms: nucleating, bicyclic, carboxylic, salt		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5,981,636 A (AMOS et al) 09 November 1999, abstract, column 5, lines 15-25 and claims.	1-31
Y	US 5,929,146 A (AMOS et al) 27 July 1999, abstract and claims.	1-31
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "G" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 16 SEPTEMBER 2002	Date of mailing of the international search report 03 OCT 2002	
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230	Authorized officer EDWARD CAIN    C0509AHTYCHMAS Telephone No. (703) 308-0681    P&P LEGAL SECRETARIST	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)\*

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,P L,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 シャオドン・エドワード・ジャオ

アメリカ合衆国 2 9 3 0 1 サウス・カロライナ州ムーア、ウィンドスウェプト・コート 2 1 1 番

(72)発明者 ダーリン・エル・ドットソン

アメリカ合衆国 2 9 3 0 1 サウス・カロライナ州スパータンバーグ、シェパード・ロード 4 1 5 0 番

F ターム(参考) 4H006 AA03 AB48 BJ30 BS20

4J002 BB121 CF001 EG096 FD206