



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 09 863 T2** 2007.10.18

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 507 825 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 09 863.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP03/05374**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 755 937.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/102069**

(86) PCT-Anmeldetag: **22.05.2003**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **11.12.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.02.2005**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **22.11.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **18.10.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08K 5/20** (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

02405428 **30.05.2002** **EP**

(73) Patentinhaber:

Ciba Speciality Chemicals Holding Inc., Basel, CH

(74) Vertreter:

**PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 80339
München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR**

(72) Erfinder:

**MÄDER, Dietmar, 79104 Freiburg, DE;
HOFFMANN, Kurt, 79585 Weitenau-Steinen, DE;
SCHMIDT, Hans-Werner, 95444 Bayreuth, DE**

(54) Bezeichnung: **S-KRISTALLINE POLYPROPYLENE**

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

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

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Verwendung von einem oder mehreren speziellen Trimesinsäurederivaten als β -Kristallkeimbildner und auf Gegenstände aus einem Polypropylenharz, enthaltend die Kristalle in β -Form.

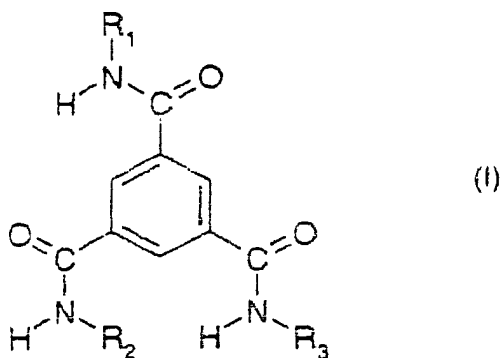
[0002] Es ist bekannt, daß kristallines Polypropylen in α -, β -, γ - und δ -Kristallform sowie in smektischer Kristallform vorliegen kann, die beim Quenchen von geschmolzenem Polypropylen gebildet wird. Die β -Kristallform (hierin nachstehend als „ β -Form“ bezeichnet) unterscheidet sich von der üblicheren α -Form, die beispielsweise in den konventionellen natürlichen Pellets gefunden wird, dahingehend, daß sie einen niedrigeren Schmelzpunkt und Dichte hat, ganz zu schweigen von Unterschieden in der Kristallisations- und der Bruchweise, was aus Sicht der Anwendung von Interesse ist.

[0003] Die β -Form von Polypropylen ist weniger stabil im Vergleich zu der entsprechenden α -Form unter üblichen Verarbeitungsbedingungen. Wenn Polypropylen schmelzen extrudiert und dann abgekühlt werden, ist die α -Form von Polypropylen gewöhnlich vorherrschend. Jedoch kann Polypropylen, enthaltend hohe Gehalte an der β -Form, durch die Zugabe eines geeigneten Kristallkeimbildners hergestellt werden, der die Bildung der β -Form umfaßt, wenn das Polypropylen geschmolzen und anschließend abgekühlt wird.

[0004] US-B-6,235,823 beschreibt die Verwendung von Diamidverbindungen als β -Kristallkeimbildner. EP-A-940,431 und JP-A-Hei 06/192,496 offenbaren die Verwendung von mehreren Trimesinsäurederivaten als Kristallkeimbildner im allgemeinen, jedoch ohne die Unterscheidung zwischen den verschiedenen Kristallformen. Nicht jeder Kristallkeimbildner für Polypropylenharze umfaßt notwendigerweise die Bildung der β -Kristallform.

[0005] EP-A-865,914 und EP-A-865,911 beschreiben Polyolefinfilme. Polybuten-1-Harzzusammensetzungen werden in EP-A-776,933 offenbart, und poröse gestreckte Gegenstände aus Polypropylen-basierendem Harz werden in EP-A-632,095 beschrieben.

[0006] Die vorliegende Erfindung bezieht sich insbesondere auf die Verwendung einer Verbindung der Formel (I) als β -Kristallkeimbildner für ein Polypropylenharz



worin

R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander

C_1 - C_{20} -Alkyl,

C_2 - C_{20} -Alkyl, substituiert durch C_1 - C_{10} -Alkylamino, Di(C_1 - C_{10} -alkyl)amino, C_1 - C_{10} -Alkyloxy oder Hydroxy;

C_3 - C_{20} -Alkenyl,

C_5 - C_{12} -Cycloalkyl,

C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, substituiert durch 1, 2 oder 3 C_1 - C_{10} -Alkyl;

Cyclohexylmethyl,

Cyclohexylmethyl, substituiert durch 1, 2 oder 3 C_1 - C_{10} -Alkyl;

C_5 - C_9 -Cycloalkenyl,

C_5 - C_9 -Cycloalkenyl, substituiert durch 1, 2 oder 3 C_1 - C_{10} -Alkyl;

Phenyl, substituiert durch 1, 2 oder 3 Reste, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Alkyloxy, Hydroxy, Halogen, Trihalogenmethyl, Trihalogenmethoxy, Benzoyl, Phenylamino, Acylamino und Phenylazo;

C_7 - C_9 -Phenylalkyl,

C_1 - C_9 -Phenylalkyl, das an dem Phenyl durch 1, 2 oder 3 Reste, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy und Hydroxy, substituiert ist;
 Naphthyl,
 Naphthyl, substituiert durch C₁-C₁₀-Alkyl,
 Adamantyl oder
 eine 5- bis 6-gliedrige heterocyclische Gruppe
 sind.

[0007] Das Polypropylenharz weist bevorzugt einen Gehalt an β -Kristallform von mindestens 10 %, beispielsweise mindestens 20 % oder 30 % oder 40 % oder 50 % oder 60 % oder 70 % oder 80 % oder 90 % oder 95 % auf, berechnet mittels der folgenden Gleichung

$$\text{Gehalt an } \beta\text{-Kristallform (\%)} = 100 \times P_{\beta 1} / (P_{\alpha 1} + P_{\alpha 2} + P_{\alpha 3} + P_{\beta 1}),$$

worin P _{α 1} bis P _{α 3} die jeweiligen Peakhöhen (Maxima) der α -Form sind und P _{β 1} eine Peakhöhe (Maximum) der β -Form ist, bestimmt durch Weitwinkelröntgenstreuung.

P _{β 1} ist die Reflexionsintensität (Höhe) auf der (300) Ebene der β -Kristallform.

P _{α 1} ist die Reflexionsintensität (Höhe) auf der (110) Ebene der α -Kristallform.

P _{α 2} ist die Reflexionsintensität (Höhe) auf der (040) Ebene der α -Kristallform.

P _{α 3} ist die Reflexionsintensität (Höhe) auf der (130) Ebene der α -Kristallform.

[0008] Der Gehalt an β -Kristallform kann, wie von A. Turner Jones et al. in Makromol. Chem. 75, 134 (1964) beschrieben oder wie in US-A-5,491,188 beschrieben, bestimmt werden.

[0009] Bei dem kristallinen Polypropylenharz müssen 10 % oder mehr des Gehalts an β -Kristallform, bestimmt durch Weitwinkelröntgenstreuung, in mindestens einer Richtung gefunden werden.

[0010] Die Kristalle in β -Form des Polypropylenharzes werden bevorzugt bei Umgebungstemperatur oder bei Temperaturen (T_S)

$$T_S \leq T_{cr} + 35 \text{ } ^\circ\text{C}$$

verfestigt und/oder getempert, wobei T_{cr} die Umkristallisationstemperatur des Polypropylenharzes (Komponente (1)) ohne einen β -Kristallkeimbildner ist, wie durch Differentialscanningkalorimetrie (DSC) durch Abkühlen des geschmolzenen Polypropylenharzes bei einer Abkühlrate von 10 K/min bestimmt.

[0011] Beispiele von geeigneten Verfestigungs- und/oder Tempertemperaturen T_S sind:

(T_{cr} minus 120 °C) bis (T_{cr} plus 35 °C)

(T_{cr} minus 100 °C) bis (T_{cr} plus 35 °C)

(T_{cr} minus 80 °C) bis (T_{cr} plus 35 °C)

(T_{cr} minus 60 °C) bis (T_{cr} plus 35 °C)

(T_{cr} minus 40 °C) bis (T_{cr} plus 35 °C)

(T_{cr} minus 20 °C) bis (T_{cr} plus 35 °C)

T_{cr} bis (T_{cr} plus 35 °C)

(T_{cr} minus 150 °C) bis (T_{cr} minus 100 °C)

(T_{cr} minus 120 °C) bis (T_{cr} minus 80 °C)

(T_{cr} minus 120 °C) bis (T_{cr} minus 60 °C)

(T_{cr} minus 120 °C) bis (T_{cr} minus 40 °C)

(T_{cr} minus 120 °C) bis (T_{cr} minus 20 °C)

(T_{cr} minus 120 °C) bis T_{cr}

(T_{cr} minus 90 °C) bis (T_{cr} minus 80 °C)

(T_{cr} minus 90 °C) bis (T_{cr} minus 60 °C)

(T_{cr} minus 90 °C) bis (T_{cr} minus 40 °C)

(T_{cr} minus 90 °C) bis (T_{cr} minus 20 °C)

(T_{cr} minus 90 °C) bis T_{cr}

[0012] Die folgenden Verfestigungs- und/oder Tempertemperaturen T_S sind bevorzugt:

(T_{cr} minus 80 °C) bis (T_{cr} minus 60 °C)

(T_{cr} minus 80 °C) bis (T_{cr} minus 40 °C)

(T_{cr} minus 80 °C) bis (T_{cr} minus 20 °C)

[0013] Die folgenden Verfestigungs- und/oder Tempertemperaturen T_s sind besonders bevorzugt:

(T_{cr} minus 120 °C) bis (T_{cr} minus 100 °C)

(T_{cr} minus 110 °C) bis (T_{cr} minus 80 °C)

(T_{cr} minus 110 °C) bis (T_{cr} minus 90 °C)

(T_{cr} minus 80 °C) bis (T_{cr} minus 60 °C)

(T_{cr} minus 40 °C) bis (T_{cr} minus 20 °C)

(T_{cr} minus 60 °C) bis (T_{cr} minus 40 °C)

(T_{cr} minus 20 °C) bis (T_{cr} plus 10 °C)

T_{cr} bis (T_{cr} plus 35 °C)

T_{cr}

[0014] Ebenso von Interesse sind:

(T_{cr} minus 70 °C) bis (T_{cr} plus 20 °C)

(T_{cr} minus 60 °C) bis (T_{cr} plus 10 °C)

[0015] Beispiele von C_1 - C_{20} -Alkyl sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, 2-Ethylbutyl, n-Pentyl, Isopentyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Hexyl, 1-Methylhexyl, n-Heptyl, Isoheptyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl, 3-Methylheptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3-Trimethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylpentyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, 1-Methylundecyl, Dodecyl, 1,1,3,3,5,5-Hexamethylhexyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl und Eicosyl. Bevorzugte Beispiele sind Butyl, Octyl und Octadecyl.

[0016] Beispiele von C_2 - C_{20} -Alkyl, substituiert durch C_1 - C_{10} -Alkylamino, Di(C_1 - C_{10} -alkyl)amino, C_1 - C_{10} -Alkyloxy oder Hydroxy, sind 3-Methylaminopropyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Diethylaminoethyl, 3-Dimethylaminopropyl, 3-Diethylaminopropyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Isopropoxypropyl und Hydroxyethyl. Bevorzugte Beispiele sind 3-Dimethylaminopropyl, 3-Methoxypropyl und 2-Methoxyethyl.

[0017] Beispiel von C_3 - C_{20} -Alkenyl sind Alkyl, 2-Methylallyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl und Oleyl. Das Kohlenstoffatom in Stellung 1 ist bevorzugt gesättigt. Besonders bevorzugte Beispiele sind Alkyl und Oleyl.

[0018] Beispiele von C_5 - C_{12} -Cycloalkyl sind Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl und Cyclododecyl. Bevorzugte Beispiele sind Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl und Cyclododecyl.

[0019] Bevorzugte Beispiele von C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, substituiert durch 1, 2 oder 3 C_1 - C_{10} -Alkyl, sind 3-Methylcyclohexyl und 2,3-Dimethylcyclohexyl.

[0020] Ein Beispiel von Cyclohexylmethyl, substituiert durch 1, 2 oder 3 C_1 - C_{10} -Alkyl, ist 1-Cyclohexylethyl.

[0021] Ein Beispiel von C_5 - C_9 -Cycloalkenyl ist Cyclohexenyl.

[0022] Ein Beispiel von C_5 - C_9 -Cycloalkenyl, substituiert durch 1, 2 oder 3 C_1 - C_{10} -Alkyl, ist Methylcyclohexenyl.

[0023] Beispiele von Phenyl, substituiert durch 1, 2 oder 3 Reste, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Alkyloxy, Hydroxy, Halogen, Trihalogenmethyl, Trihalogenmethoxy, Benzoyl, Phenylamino, Acylamino und Phenylazo, sind 4-Methylphenyl, 2-Ethylphenyl, 4-Ethylphenyl, 4-Isopropylphenyl, 4-tert-Butylphenyl, 4-sec-Butylphenyl, 4-Isobutylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,6-Diethylphenyl, 2-Ethyl-6-methylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, 4-Methoxyphenyl, 4-Ethoxyphenyl, 4-Hydroxyphenyl, 4-Fluorphenyl, 3,5-Difluorphenyl, 2-Chlorphenyl, 3-Chlorphenyl, 3-Chlor-6-methylphenyl, 3,5-Di(trifluormethyl)phenyl, 4-Trifluormethoxyphenyl, 2-Benzoylphenyl, 4-Phenylaminophenyl, 4-Acetamidophenyl und 4-(Phenylazo)phenyl. Ein bevorzugtes Beispiel ist 3,4-Dimethylphenyl.

[0024] Beispiele von C_7 - C_9 -Phenylalkyl sind Benzyl und 2-Phenylethyl. Benzyl ist bevorzugt.

[0025] Beispiele von C_7 - C_9 -Phenylalkyl, das an dem Phenyl durch 1, 2 oder 3 Reste, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Alkoxy und Hydroxy, substituiert ist, sind Methylbenzyl, Dimethylbenzyl, Trimethylbenzyl, tert-Butylbenzyl, Methoxybenzyl und 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl.

[0026] Ein Beispiel von Naphthyl, substituiert durch C₁-C₁₀-Alkyl, ist Methylnaphthyl.

[0027] Beispiele einer 5- bis 6-gliedrigen heterocyclischen Gruppe sind 2-Picolyl, (2-Furyl)methyl, (2-Tetrahydrofuryl)methyl, 2-Pyrimidyl, 6-Methyl-2-pyridyl, 1,2,4-Triazol-3-yl und 2-(1-Piperazinyl)ethyl.

[0028] Das Polypropylenharz weist bevorzugt einen Gehalt an β -Kristallform von 10 bis 98 %, insbesondere 15 bis 80 % auf.

[0029] Weitere Beispiele eines geeigneten Gehalts der β -Kristallform sind in Abhängigkeit der gewünschten Anwendung des Polypropylenharzes 10 bis 95 %, 10 bis 90 %, 10 bis 85 %, 10 bis 80 %, 10 bis 75 %, 10 bis 70 %, 10 bis 65 %, 10 bis 60 %, 10 bis 55 %, 10 bis 50 %, 10 bis 45 %, 10 bis 40 %, 10 bis 35 %, 10 bis 30 %, 20 bis 95 %, 20 bis 90 %, 20 bis 85 %, 20 bis 80 %, 20 bis 75 %, 20 bis 70 %, 20 bis 65 %, 20 bis 60 %, 20 bis 55 %, 20 bis 50 %, 20 bis 45 %, 20 bis 40 %, 20 bis 35 %, 20 bis 30 %, 30 bis 95 %, 30 bis 90 %, 30 bis 85 %, 30 bis 80 %, 30 bis 75 %, 30 bis 70 %, 30 bis 65 %, 30 bis 60 %, 30 bis 55 %, 30 bis 50 %, 30 bis 45 %, 30 bis 40 %, 35 bis 95 %, 35 bis 90 %, 35 bis 85 %, 35 bis 80 %, 35 bis 75 %, 35 bis 70 %, 35 bis 65 %, 35 bis 60 %, 35 bis 55 %, 35 bis 50 %, 35 bis 45 %, 40 bis 95 %, 40 bis 90 %, 40 bis 85 %, 40 bis 80 %, 40 bis 75 %, 40 bis 70 %, 40 bis 65 %, 40 bis 60 %, 40 bis 55 %, 40 bis 50 %, 45 bis 95 %, 45 bis 90 %, 45 bis 85 %, 45 bis 80 %, 45 bis 75 %, 45 bis 70 %, 45 bis 65 %, 45 bis 60 %, 45 bis 55 %, 50 bis 95 %, 50 bis 90 %, 50 bis 85 %, 50 bis 80 %, 50 bis 75 %, 50 bis 70 %, 50 bis 65 %, 50 bis 60 %, 55 bis 90 %, 55 bis 85 %, 55 bis 80 %, 55 bis 75 %, 55 bis 70 %, 55 bis 65 %, 60 bis 95 %, 60 bis 90 %, 60 bis 85 %, 60 bis 80 %, 60 bis 75 %, 60 bis 70 %, 65 bis 95 %, 65 bis 90 %, 65 bis 85 %, 65 bis 80 %, 70 bis 95 %, 70 bis 90 %, 70 bis 85 % und 70 bis 80 %.

[0030] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist das Polypropylenharz eine Trübung auf, die größer als 62 %, insbesondere größer als 70 % oder 80 % ist; wobei der Trübungswert an einer Platte, bevorzugt hergestellt durch Spritzgießen, von 1,1 bis 1,2 mm Dicke gemessen wird. Der Trübungswert in einem Bereich von 65 bis 99 %, insbesondere 70 bis 99 %, 75 bis 99 % oder 80 bis 99 % ist besonders bevorzugt.

[0031] Die Trübung wird gemäß ASTM D 1003 bestimmt. Die Trübung wird als der prozentuale Anteil an durchgelassenem Licht definiert, das beim Durchgang durch einen Prüfkörper (Platte) von dem einfallenden Strahl durchschnittlich um mehr als 2,5° abweicht. Die Klarheit wird in dem Winkelbereich von kleiner als 2,5° bewertet. Der Prüfkörper sollte im wesentlichen planparallele Oberflächen frei von Staub, Fett, Kratzern und Fehlern haben, und er sollte frei von ausgeprägten internen Hohlräumen und Teilchen sein.

[0032] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polypropylenharz ein Polypropylenhomopolymer.

[0033] Polypropylenhomopolymer deckt ebenso langkettiges verzweigtes Polypropylen ab.

[0034] Polypropylen kann durch unterschiedliche Verfahren hergestellt werden. Beispiele sind im folgenden beschrieben:

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

[0035] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polypropylenharz ein statistisches Polypropylenocopolymer, alternierendes oder segmentiertes Polypropylenocopolymer oder Polypropylenblockcopolymer, enthaltend ein oder mehrere Comonomere, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen, C₄-C₂₀- α -Olefin, Vinylcyclohexan, Vinylcyclohexen, C₄-C₂₀-Alkandien, C₅-C₁₂-Cycloalkandien und Norbornenderivaten; wobei die Gesamtmenge an Propylen und Comonomer(en) 100 % beträgt.

- [0036]** Polypropylencopolymer deckt ebenso langkettiges verzweigtes Polypropylencopolymer ab.
- [0037]** Beispiele von geeigneten C₄-C₂₀- α -Olefinen sind 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen, 1-Octadecen, 1-Eicosen und 4-Methyl-1-penten.
- [0038]** Beispiele von geeigneten C₄-C₂₀-Alkandienen sind Hexadien und Octadien.
- [0039]** Beispiele von geeigneten C₅-C₁₂-Cycloalkandienen sind Cyclopentadien, Cyclohexadien und Cyclooctadien.
- [0040]** Beispiele von geeigneten Norbornenderivaten sind 5-Ethyliden-2-norbornen (ENB), Dicyclopentadien (DCP) und Methylen-dimethylen-hexahydronaphthalin (MEN).
- [0041]** Ein Propylen/Ethylen-Copolymer enthält beispielsweise 50 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 80 bis 99,9 Gew.-%, insbesondere 90 bis 99,9 Gew.-% Propylen.
- [0042]** Ein Propylencopolymer, worin das Comonomer ein C₉-C₂₀- α -Olefin, wie beispielsweise 1-Nonen, 1-Decen, 1-Undecen, 1-Dodecen, 1-Tetradecen, 1-Hexadecen, 1-Octadecen oder 1-Eicosen; C₉-C₂₀-Alkandien, C₉-C₁₂-Cycloalkandien oder ein Norbornenderivat, wie beispielsweise 5-Ethyliden-2-norbornen (ENB) oder Methylen-dimethylen-hexahydronaphthalin (MEN), ist, enthält bevorzugt mehr als 90 mol-%, insbesondere 90 bis 99,9 mol-% oder 90 bis 99 mol-% Propylen.
- [0043]** Ein Propylencopolymer, worin das Comonomer ein C₄-C₈- α -Olefin, wie beispielsweise 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen oder 4-Methyl-1-penten; Vinylcyclohexen, Vinylcyclohexen, C₄-C₈-Alkandien oder C₅-C₈-Cycloalkandien ist, enthält bevorzugt mehr als 80 mol-%, insbesondere 80 bis 99,9 mol-% oder 80 bis 99 mol-% Propylen.
- [0044]** Weitere Beispiele von dem Polypropylenharz sind Propylen/Isobutylen-Copolymer, Propylen/Butadien-Copolymer, Propylen/Cycloolefin-Gopolymer, Terpolymere von Propylen mit Ethylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethyliden-norbornen; Propylen/1-Olefin-Copolymere, wo das 1-Olefin in situ erzeugt wird; und Propylen/Kohlenmonoxid-Copolymere.
- [0045]** Gemäß einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polypropylenharz ein thermoplastisches Polyolefin (TPO).
- [0046]** Thermoplastisches Polyolefin (TPO) bedeutet insbesondere Elastomere, die Kautschukmerkmale zeigen und auf Polyolefinen basieren. Diese sind bevorzugt Copolymere von Ethylen und Propylen (EPM) oder Terpolymere, umfassend Ethylen, Propylen und ein nicht-konjugiertes Dien (EPDM) und dergleichen.
- [0047]** Das Polypropylenharz kann außerdem ein weiteres Polymer enthalten, insbesondere ein synthetisches Polymer, bevorzugt EPDM oder EPM; mit der Maßgabe, daß sich das weitere-Polymer von dem Polypropylenharz unterscheidet.
- [0048]** Beispiele von geeigneten Polymeren sind
1. Polymere von Monoolefinen und Diolefinen, beispielsweise Polyisobutylen, Polybut-1-en, Poly-4-methylpent-1-en, Polyvinylcyclohexan, Polyisopren oder Polybutadien, sowie Polymere von Cycloolefinen, beispielsweise Cyclopenten oder Norbornen, Polyethylen (das gegebenenfalls vernetzt sein kann), beispielsweise Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen hoher Dichte und hohem Molekulargewicht (HDPE-HMW), Polyethylen hoher Dichte und ultrahohem Molekulargewicht (HDPE-UHMW), Polyethylen mittlerer Dichte (MDPE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE), (VLDPE) und (ULDPE).
- [0049]** Polyolefine, d. h. die Polymere von Monoolefinen, veranschaulicht in dem vorhergehenden Absatz, bevorzugt Polyethylen und Polypropylen, können durch unterschiedliche und speziell durch die folgenden Verfahren hergestellt werden:
- a) Radikalkettenpolymerisation (normalerweise unter hohem Druck und bei erhöhter Temperatur).
 - b) katalytische Polymerisation unter Verwendung eines Katalysators, der normalerweise ein oder mehr als ein Metall der Gruppen IVb, Vb, VIb oder VIII des Periodensystems enthält. Diese Metalle haben normalerweise einen oder mehr als einen Liganden, typischerweise Oxide, Halogenide, Alkoholate, Ester, Ether,

Amine, Alkyle, Alkenyle und/oder Aryle, die entweder π - oder σ -koordiniert sein können. Diese Metallkomplexe können in der freien Form oder fixiert auf Substraten, typischerweise auf aktiviertem Magnesiumchlorid, Titan(III)-chlorid, Aluminiumoxid oder Siliciumoxid, vorliegen. Diese Katalysatoren können in dem Polymerisationsmedium löslich oder unlöslich sein. Die Katalysatoren können selbst bei der Polymerisation verwendet werden, oder weitere Aktivatoren können verwendet werden, typischerweise Metallalkyle, Metallhydride, Metallalkylhalogenide, Metallalkyloxide oder Metallalkyloxane, wobei die Metalle Elemente der Gruppen Ia, IIa und/oder IIIa des Periodensystems sind. Die Aktivatoren können günstig mit weiteren Ester-, Ether-, Amin- oder Silylethergruppen modifiziert werden. Diese Katalysatorsysteme werden normalerweise Philips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), Metallocen- oder Single-Site-Katalysatoren (SSC) genannt

2. Gemische aus den unter 1) genannten Polymeren, beispielsweise Gemische aus Polypropylen mit Polyisobutylen, Polypropylen mit Polyethylen (beispielsweise PP/HDPE, PP/LDPE) und Gemische aus unterschiedlichen Typen von Polyethylen (beispielsweise LDPE/HDPE).

3. Copolymere von Monoolefinen und Diolefinen miteinander oder mit anderen Vinylmonomeren, beispielsweise Ethylen/Propylen-Copolymere, lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) und Gemische davon mit Polyethylen niedriger Dichte (LDPE), Propylen/But-1-en-Copolymere, Propylen/Isobutylen-Copolymere, Ethylen/But-1-en-Copolymere, Ethylen/Hexen-Copolymere, Ethylen/Methylpenten-Copolymere, Ethylen/Hepten-Copolymere, Ethylen/Octen-Copolymere, Ethylen/Vinylcyclohexan-Copolymere, Ethylen/Cycloolefin-Copolymere (beispielsweise Ethylen/Norbomen wie COC), Ethylen/1-Olefin-Copolymere, wo das 1-Olefin in-situ erzeugt wird; Propylen/Butadien-Copolymere, Isobutylen/Isopren-Copolymere, Ethylen/Vinylcyclohexen-Copolymere, Ethylen/Alkylacrylat-Copolymere, Ethylen/Alkylmethacrylat-Copolymere, Ethylen/Vinylacetat-Copolymere oder Ethylen/Acrylsäure-Copolymere und ihre Salze (Ionomere) sowie Terpolymere von Ethylen mit Propylen und einem Dien, wie Hexadien, Dicyclopentadien oder Ethyliden-norbornen; und Gemische von diesen Copolymeren miteinander und mit den unter 1) obengenannten Polymeren, beispielsweise Polypropylen/Ethylen-Propylen-Copolymere, LDPE/Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA), LDPE/Ethylen-Acrylsäure-Copolymere (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA und alternierende oder statistische Polyalkylen/Kohlenstoffnonoxid-Copolymere und Gemische davon mit anderen Polymeren, beispielsweise Polyamiden.

4. Kohlenwasserstoffreste (beispielsweise C_5 - C_9), einschließlich hydrierte Modifikationen davon (beispielsweise Klebrigmacher) und Gemische von Polyalkylenen und Stärke.

Homopolymere und Copolymere von 1.) bis 4.) können jede Stereostruktur haben, einschließlich syndiotaktisch, isotaktisch, hemi-isotaktisch oder ataktisch; wobei ataktische Polymere bevorzugt sind. Stereoblockpolymere sind ebenso eingezogen.

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

6. Aromatische Homopolymere und Copolymere, abgeleitet von Vinyl-aromatischen Monomeren, einschließlich Styrol, α -Methylstyrol, allen Isomeren von Vinyltoluol, speziell p-Vinyltoluol, allen Isomeren von Ethylstyrol, Propylstyrol, Vinylbiphenyl, Vinylnaphthalin und Vinylanthracen, und Gemische davon. Homopolymere und Copolymere können jede Stereostruktur haben, einschließlich syndiotaktisch, isotaktisch, hemi-isotaktisch oder ataktisch; wobei ataktische Polymere bevorzugt sind. Stereoblockpolymere sind ebenso einbezogen.

6a. Copolymere, einschließlich zuvor genannte Vinyl-aromatische Monomere und Comonomere, ausgewählt aus Ethylen, Propylen, Dienen, Nitrilen, Säuren, Maleinsäureanhydriden, Maleimiden, Vinylacetat und Vinylchlorid oder Acrylsäurederivativen und Gemischen davon, beispielsweise Styrol/Butadien, Styrol/Acrylnitril, Styrol/Ethylen (Copolymere), Styrol/Alkylmethacrylat, Styrol/Butadien/Alkylacrylat, Styrol/Butadien/Alkylmethacrylat, Styrol/Maleinsäureanhydrid, Styrol/Acrylnitril/Methylacrylat; Gemische aus hochschlagfesten Styrolcopolymeren und einem anderen Polymer, beispielsweise einem Polyacrylat, einem Di-enpolymer oder einem Ethylen/Propylen/Dien-Terpolymer; und Blockcopolymere von Styrol, wie Styrol/Butadien/Styrol, Styrol/Isopren/Styrol, Styrol/Ethylen/Butylen/Styrol oder Styrol/Ethylen/Propylen/Styrol.

6b. Hydrierte aromatische Polymere, die aus der Hydrierung von unter 6.) genannten Polymeren stammen, einschließlich insbesondere Polcyclohexylethylen (PCHE), hergestellt durch Hydrieren von ataktischem Polystyrol, oftmals als Polyvinylcyclohexan (PVCH) bezeichnet.

6c. Hydrierte aromatische Polymere, die aus der Hydrierung von unter 6a.) genannten Polymeren stammen.

Homopolymere und Copolymere können jede Stereostruktur haben, einschließlich syndiotaktisch, isotaktisch, hemi-isotaktisch oder ataktisch; wobei ataktische Polymere bevorzugt sind. Stereoblockpolymere sind ebenso einbezogen.

7. Pflropfcopolymere von Vinyl-aromatischen Monomeren, wie Styrol oder α -Methylstyrol, beispielsweise Styrol auf Polybutadien-, Styrol auf Polybutadien-Styrol- oder Polybutadien-Acrylnitril-Copolymere; Styrol und Acrylnitril (oder Methacrylnitril) auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Methylmethacrylat auf Polybu-

tadien; Styrol und Maleinsäureanhydrid auf Polybutadien; Styrol, Acrylnitril und Maleinsäureanhydrid oder Maleimid auf Polybutadien; Styrol und Maleimid auf Polybutadien; Styrol und Alkylacrylate oder Methacrylate auf Polybutadien; Styrol und Acrylnitril auf Ethylen/Propylen/Dien-Terpolymeren; Styrol und Acrylnitril auf Polyalkylacrylaten oder Polyalkylmethacrylaten, Styrol und Acrylnitril auf Acrylat/Butadien-Copolymeren, sowie Gemische davon mit unter 6) aufgelisteten Copolymeren, beispielsweise die Copolymergemische, bekannt als ABS-, MBS-, ASA- oder AES-Polymere.

8. Halogen-enhaltende Polymere, wie Polychloropren, chlorierte Kautschuke, chloriertes und bromiertes Copolymer von Isobutylen-isopren (Halogenbutylkautschuk), chloriertes oder sulfochloriertes Polyethylen, Copolymere von Ethylen und chloriertem Ethylen, Epichlorhydrinhomo- und -copolymere, speziell Polymere von Halogen-enhaltenden Vinylverbindungen, beispielsweise Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylfluorid, Polyvinylidenfluorid, sowie Copolymere davon, wie Vinylchlorid/Vinylidenchlorid-, Vinylchlorid/Vinylacetat- oder Vinylidenchlorid/Vinylacetat-Copolymere.

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

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

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

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

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

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

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

16. Polyamide und Copolyamide, abgeleitet von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen, beispielsweise Polyamid 4, Polyamid 6, Polyamid 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, Polyamid 11, Polyamid 12, aromatische Polyamide, ausgehend von m-Xyloldiamin und Adipinsäure; Polyamide, hergestellt aus Hexamethylendiamin und Isophthal- oder/und Terephthalsäure und mit oder ohne ein Elastomer als Modifikator, beispielsweise Poly-2,4,4-trimethylhexamethylenterephthalamid oder Poly-m-phenylenisophthalamid; und ebenso Blockcopolymere der zuvor genannten Polyamide mit Polyolefinen, Olefincopolymeren, Ionomeren oder chemisch gebundenen oder gepropften Elastomeren; oder mit Polyethern, beispielsweise mit Polyethylenglykol, Polypropylenglykol oder Polytetramethylenglykol; sowie Polyamide oder Copolyamide, modifiziert mit EPDM oder ABS; und Polyamide, kondensiert während des Verarbeitens (RIM-Polyamidsysteme).

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

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

19. Polycarbonate und Polyestercarbonate.

20. Polyketone.

21. Polysulfone, Polyethersulfone und Polyetherketone.

22. Vernetzte Polymere, abgeleitet von Aldehyden einerseits und Phenolen, Harnstoffen und Melaminen andererseits, wie Phenol/Formaldehydharze, Harnstoff/Formaldehydharze und Melamin/Formaldehydharze.

23. Trocknende und nichttrocknende Alkydharze.

24. Ungesättigte Polyesterharze, abgeleitet von Copolyestern von gesättigten und ungesättigten Dicarbonsäuren mit mehrwertigen Alkoholen und Vinylverbindungen als Vernetzungsmittel, und ebenso Halogen-enhaltende Modifikationen davon mit geringer Entflammbarkeit.

25. Vernetzbare Acrylharze, abgeleitet von substituierten Acrylaten, beispielsweise Epoxyacrylate, Urethacrylate oder Polyesteracrylate.

26. Alkydharze, Polyesterharze und Acrylatharze, vernetzt mit Melaminharzen, Harnstoffharzen, Isocyana-

ten, Isocyanuraten, Polyisocyanaten oder Epoxyharzen.

27. Vernetzte Epoxyharze, abgeleitet von aliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Glycidylverbindungen, beispielsweise Produkte von Diglycidylethern von Bisphenol A und Bisphenol F, die mit üblichen Härtern vernetzt sind, wie Anhydride oder Amine, mit oder ohne Beschleuniger.

28. Natürliche Polymere, wie Cellulose, Kautschuk, Gelatine und chemisch modifizierte homologe Derivate davon, beispielsweise Celluloseacetate, Cellulosepropionate und Cellulosebutyrate, oder die Celluloseether, wie Methylcellulose; sowie Kolophoniumharze und ihre Derivate.

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

30. Wässrige Emulsionen von natürlichem oder synthetischem Kautschuk, beispielsweise natürlicher Latex oder Latizes von carboxylierten Styrol/Butadien-Copolymeren.

[0050] Bevorzugte Beispiele von einer Mischung aus einem Polypropylenharz und einem weiteren Polymer sind Mischungen aus Polypropylen mit Propylen/Ethylen-Copolymeren, Propylen/Butylen-Copolymeren, Polyethylen, beispielsweise HDPE oder LDPE; Polybuten, Polyisobutylen, Poly-4-methylpenten oder alternierende oder statistische Polyalkylen/Kohlenmonoxid-Copolymere.

[0051] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander

C_1 - C_{20} -Alkyl,

C_2 - C_{10} -Alkyl, substituiert durch C_1 - C_4 -Alkylamino, Di(C_1 - C_4 -alkyl)amino, C_1 - C_4 -Alkyloxy oder Hydroxy;

C_3 - C_{20} -Alkenyl,

C_5 - C_{12} -Cycloalkyl,

C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, substituiert durch 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl;

Cyclohexylmethyl,

Cyclohexylmethyl, substituiert durch 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl;

Phenyl, substituiert durch 1, 2 oder 3 Reste, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkyloxy oder Hydroxy;

Benzyl,

Benzyl, das an dem Phenyl durch 1, 2 oder 3 Reste, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus C_1 - C_4 -Alkyl,

C_1 - C_4 -Alkoxy und Hydroxy, substituiert ist;

Naphthyl oder

Naphthyl, substituiert durch C_1 - C_4 -Alkyl.

[0052] Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander

C_1 - C_{20} -Alkyl,

C_2 - C_6 -Alkyl, substituiert durch C_1 - C_4 -Alkylamino, Di(C_1 - C_4 -alkyl)amino oder C_1 - C_4 -Alkyloxy;

C_5 - C_{12} -Cycloalkyl,

C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, substituiert durch 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl;

Cyclohexylmethyl,

Cyclohexylmethyl, substituiert durch 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl;

Phenyl, substituiert durch 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl;

Benzyl,

Benzyl, das an dem Phenyl durch 1, 2 oder 3 C_1 - C_4 -Alkyl substituiert ist, oder

Naphthyl.

[0053] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander

Butyl, Octyl oder Octadecyl,

3-Dimethylaminopropyl, 3-Methoxypropyl oder 2-Methoxyethyl,

Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl oder Cyclododecyl,

3-Methylcyclohexyl oder 2,3-Dimethylcyclohexyl,

1-Cyclohexylethyl,

3,4-Dimethylphenyl,

Benzyl oder

Naphthyl.

[0054] R₁, R₂ und R₃ sind bevorzugt identisch und sind bevorzugt 2,3-Dimethylcyclohexyl, tert-Octyl oder Cyclooctyl.

[0055] Die Menge des β-Kristallkeimbildners, die zu dem Polypropylenharz zugegeben werden soll, ist nicht kritisch, soweit die gewünschte Wirkung erhalten werden kann. Im allgemeinen wird er in einer Menge verwendet, die zum Erhöhen des Gehalts an β-Kristallform wirksam ist. 0,0001 bis 5 %, insbesondere 0,001 bis 2 %, 0,05 bis 1 %, 0,1 bis 1 % oder 0,15 bis 1 %, bezogen auf das Gewicht des Polypropylenharzes, sind geeignet.

[0056] Daher ist der β-Kristallkeimbildner in der Lage, ein kristallines Polypropylenharz der Umwandlung zu der β-Kristallform bei einem sehr niedrigen Niveau an Addition zu unterziehen, und ein Formprodukt mit einem Gehalt an β-Kristallform, wie oben angegeben, kann unter geeigneten Formungsbedingungen erhalten werden.

[0057] Das weitere Polymer liegt bevorzugt in dem Polypropylenharz in einer Menge von 1 bis 90 %, beispielsweise 2 bis 80 % oder 5 bis 50 %, bezogen auf das Gewicht des Polypropylenharzes, vor.

[0058] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Bereitstellung eines Polypropylenharzes mit einem Gehalt an β-Kristallform von mindestens 10 %, berechnet mittels der folgenden Gleichung

$$\text{Gehalt an } \beta\text{-Kristallform (\%)} = 100 \times P_{\beta 1} / (P_{\alpha 1} + P_{\alpha 2} + P_{\alpha 3} + P_{\beta 1}),$$

worin P_{α1} bis P_{α3} die jeweiligen Peakhöhen (Maxima) der α-Form sind und P_{β1} eine Peakhöhe (Maximum) der β-Form ist, bestimmt durch Weitwinkelröntgenstreuung, umfassend das Einführen eines oder mehrerer β-Kristallkeimbildner der Formel (I) in das Polypropylenharz.

[0059] Die erfindungsgemäßen Harzzusammensetzungen können durch Standardverfahren, die dem Fachmann bekannt sind, des Compoundierens, wie Mischen der vorgeschriebenen Komponenten in einem konventionellen Mischer durch beispielsweise Trockenmischen oder Lösungssprühen, und Schmelzens und Knetens des Gemisches mit einem Ein- oder Doppelschneckenextruder oder dergleichen hergestellt werden.

[0060] Der β-Kristallkeimbildner der Formel (I) kann zu dem Polypropylenharz in einer optionalen Phase, d. h. entweder während der Polymerisationsreaktion oder nach der Herstellung des Polymers, zugegeben werden.

[0061] Zu den erfindungsgemäßen Harzzusammensetzungen können zusätzliche Materialien in einem Konzentrationsbereich zugegeben werden, der die vorteilhaften Wirkungen der Erfindung nicht nachteilig beeinflusst. Diese Materialien können Stabilisatoren, Antioxidationsmittel, antibakterielle Mittel, UV-Absorber, Wärmestabilisatoren, Lichtstabilisatoren, Neutralisationsmittel, Antistatikmittel, Antiblockiermittel, Schwermetallnaktivierungsmittel, Flammhemmer, Schmiermittel, Peroxide, Hydrotalcit, Schaumbildner, Elastomere, Verarbeitungshilfsmittel, zusätzliche Keimbildner, Verstärkungstoffe, Weichmacher und dergleichen und Gemische davon umfassen.

[0062] Ausführlichere Beispiele von diesen konventionellen Additiven werden nachstehend aufgelistet.

1. Antioxidationsmittel

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

1.2. Alkylthiomethylphenole, beispielsweise 2,4-Dioctylthiomethyl-6-tert-butylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-methylphenol, 2,4-Dioctylthiomethyl-6-ethylphenol, 2,6-Didodecylthiomethyl-4-nonylphenol.

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

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

- 1.5. Hydroxylierte Thiodiphenylether, beispielsweise 2,2'-Thiobis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Thiobis(4-octylphenol), 4,4'-Thiobis(6-tert-butyl-3-methylphenol), 4,4'-Thiobis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 4,4'-Thiobis-(3,6-di-sec-amyphenol), 4,4'-Bis(2,6-dimethyl-4-hydroxyphenyl)disulfid.
- 1.6. Alkylidenbisphenole, beispielsweise 2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-ethylphenol), 2,2'-Methylenbis[4-methyl-6-(α -methylcyclohexyl)-phenol], 2,2'-Methylenbis(4-methyl-6-cyclohexylphenol), 2,2'-Methylenbis(6-nonyl-4-methylphenol), 2,2'-Methylenbis(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethylidenbis-(4,6-di-tert-butylphenol), 2,2'-Ethylidenbis(6-tert-butyl-4-iso-butylphenol), 2,2'-Methylenbis[6-(α -methylbenzyl)-4-nonylphenol], 2,2'-Methylenbis[6-(α,α -dimethylbenzyl)-4-nonylphenol], 4,4'-Methylenbis(2,6-di-tert-butylphenol), 4,4'-Methylenbis(6-tert-butyl-2-methylphenol), 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 2,6-Bis(3-tert-butyl-5-methyl-2-hydroxybenzyl)-4-methylphenol, 1,1,3-Tris(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)butan, 1,1-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-3-n-dodecylmercaptobutan, Ethylenglykolbis[3,3-bis(3'-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)butyrat], Bis(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)dicyclopentadien, Bis[2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylbenzyl)-6-tert-butyl-4-methylphenyl]terephthalat, 1,1-Bis(3,5-dimethyl-2-hydroxyphenyl)butan, 2,2-Bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)-4-n-dodecylmercaptobutan, 1,1,5,5-Tetra-(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl)pentan.
- 1.7. O-, N- und S-Benzylverbindungen, beispielsweise 3,5,3',5'-Tetra-tert-butyl-4,4'-dihydroxydibenzylether, Octadecyl-4-hydroxy-3,5-dimethylbenzylmercaptoacetat, Tridecyl-4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylmercaptoacetat, Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)amin, Bis(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)dithioterephthalat, Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)sulfid, Isooctyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmercaptoacetat.
- 1.8. Hydroxybenzylierte Malonate, beispielsweise Dioctadecyl-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzyl)malonat, Di-octadecyl-2-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylbenzyl)malonat, Didodecylmercaptoethyl-2,2-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonat, Bis[4-(1,1,3,3-tetra-methylbutyl)phenyl]-2,2-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)malonat.
- 1.9. Aromatische Hydroxybenzylverbindungen, beispielsweise 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,4,6-trimethylbenzol, 1,4-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzol, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)phenol.
- 1.10. Triazirverbindungen, beispielsweise 2,4-Bis(octylmercapto)-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanilino)-1,3,5-triazin, 2-Octylmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenoxy)-1,2,3-triazin, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, 1,3,5-Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanurat, 2,4,6-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylethyl)-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hexahydro-1,3,5-triazin, 1,3,5-Tris(3,5-dicyclohexyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat.
- 1.11. Benzylphosphonate, beispielsweise Dimethyl-2,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Diethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonat, Dioctadecyl-5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylbenzylphosphonat, das Calciumsalz des Monoethylesters von 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzylphosphonsäure.
- 1.12. Acylaminophenole, beispielsweise 4-Hydroxylauranilid, 4-Hydroxystearanilid, Octyl-N-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)carbamate.
- 1.13. Ester von β -(3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, z. B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, Neopentylglykol, Thiodiethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Pentaerythritol, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan.
- 1.14. Ester von β -(5-tert-Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, z. B. mit Methanol, Ethanol, n-Octanol, i-Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, Neopentylglykol, Thiodiethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Pentaerythritol, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan; 3,9-Bis[2-(3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionyloxy)-1,1-dimethylethyl]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan.
- 1.15. Ester von β -(3,5-Dicyclohexyl-4-hydroxyphenyl)propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, z. B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, Neopentylglykol, Thiodiethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Pentaerythritol, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan.
- 1.16. Ester von 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxyphenylessigsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, z. B. mit Methanol, Ethanol, Octanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, 1,9-Nonandiol, Ethylenglykol, 1,2-Propandiol,

Neopentylglykol, Thiodiethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Pentaerythritol, Tris(hydroxyethyl)isocyanurat, N,N'-Bis(hydroxyethyl)oxamid, 3-Thiaundecanol, 3-Thiapentadecanol, Trimethylhexandiol, Trimethylolpropan, 4-Hydroxymethyl-1-phospha-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octan.

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

1.18 Ascorbinäure (Vitamin C)

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

2. UV-Absorber und Lichtstabilisatoren.

2.1 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazole, beispielsweise 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octyloxyphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3',5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxy-carbonylethyl)phenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isoctyloxy-carbonylethyl)phenyl)benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-ylphenol]; das Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]-2H-benzotriazol mit Polyethylenglykol 300; [R-CH₂CH₂-COO-CH₂CH₂]₂, worin R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-ylphenyl, 2-[2'-Hydroxy-3'-(α,α -dimethylbenzyl)-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl]benzotriazol; 2-[2'-Hydroxy-3'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-5'-(α,α -dimethylbenzyl)-phenyl]benzotriazol.

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

2.3 Ester von substituierten und unsubstituierten Benzoensäuren, beispielsweise 4-tert-Butylphenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenylsalicylat, Dibenzoylresorcinol, Bis(4-tert-butylbenzoyl)resorcinol, Benzoylresorcinol, 2,4-Di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Hexadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, Octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat, 2-Methyl-4,6-di-tert-butylphenyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoat.

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

2.5 Nickelverbindungen, beispielsweise Nickelkomplexe von 2,2'-Thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phe-

no], wie der 1 : 1- oder 1 : 2-Komplex, mit oder ohne zusätzliche Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyldiethanolamin, Nickeldibutyldithiocarbamat, Nickelsalze der Monoalkylester, z. B. des Methyl- oder Ethylesters, von 4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylphosphonsäure, Nickelkomplexe von Keto-ximen, z. B. von 2-Hydroxy-4-methylphenylundecylketoxim, Nickelkomplexe von 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazol, mit oder ohne zusätzliche Liganden.

2.6 sterisch gehinderte Amine, beispielsweise Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat, Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)succinat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)sebacat, Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonat, das Kondensat von 1-(2-Hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, lineare oder cyclische Kondensate von N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Tris(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitritoltriacetat, Tetra-kis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butan-tetracarboxylat, 1,1'-(1,2-Ethandiyloxy)-bis(3,3,5,5-tetramethylpiperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)sebacat, Bis(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinat, lineare oder cyclische Kondensate von N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, das Kondensat von 2-Chlor-4,6-bis(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan, das Kondensat von 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)ethan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, ein Gemisch aus 4-Hexadecyloxy- und 4-Stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, ein Kondensat von N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin und 4-Cyclohexylamino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, ein Kondensat von 1,2-Bis(3-aminopropylamino)ethan und 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin sowie 4-Butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (CAS Reg. Nr. [136504-95-6]); ein Kondensat von 1,6-Hexandiamin und 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin sowie N,N-Di-butylamin und 4-Butyl-amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (CAS Reg. Nr. [192268-64-7]); N-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, N-(1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidyl)-n-dodecylsuccinimid, 2-Undecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-spiro[4.5]decan, ein Reaktionsprodukt von 7,7,9,9-Tetramethyl-2-cycloundecyl-1-oxa-3,8-diaza-4-oxospiro[4.5]decan und Epichlorhydrin, 1,1-Bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)oxycarbonyl)-2-(4-methoxyphenyl)ethen, N,N'-Bis-formyl-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylendiamin, der Diester von 4-Methoxymethylen-malonsäure mit 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-hydroxypiperidin, Poly[methylpropyl-3-oxy-4-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)]siloxan, ein Reaktionsprodukt von Maleinsäureanhydrid- α -Olefin-Copolymer mit 2,2,6,6-Tetramethyl-4-aminopiperidin oder 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-aminopiperidin.

2.7 Oxamide, beispielsweise 4,4'-Dioctyloxyoxanilid, 2,2'-Diethoxyoxanilid, 2,2'-Dioctyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilid, 2,2'-Didodecyloxy-5,5'-di-tert-butoxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyloxanilid, N,N'-Bis(3-dimethylaminopropyl)oxamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethoxanilid und sein Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butoxanilid, Gemische aus o- und p-Methoxy-disubstituierten Oxaniliden und Gemische aus o- und p-Ethoxy-disubstituierten Oxaniliden.

2.8 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, beispielsweise 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphe-nyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphe-nyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-tridecyloxyphe-nyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propoxy)phe-nyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propoxy)phe-nyl]-4,6-bis(2,4-dimethyl)-1,3,5-triazin, 2-[4-(Dodecyloxy/tridecyloxy-2-hydroxy-propoxy)-2-hydroxy-phe-nyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-Hydroxy-4-(2-hydroxy-3-dodecyloxy-propoxy)phe-nyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-hexyloxy)phenyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-methoxyphenyl)-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin, 2,4,6-Tris[2-hydroxy-4-(3-butoxy-2-hydroxy-propoxy)phenyl]-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxyphenyl)-4-(4-methoxyphenyl)-6-phenyl-1,3,5-triazin, 2-{2-Hydroxy-4-[3-(2-ethylhexyl-1-oxy)-2-hydroxypropyloxy]phenyl}-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-tria-zin.

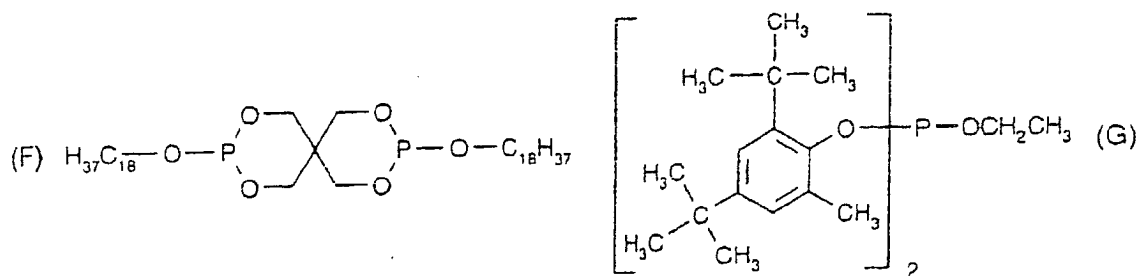
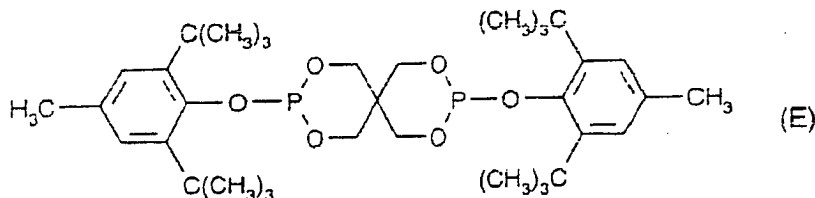
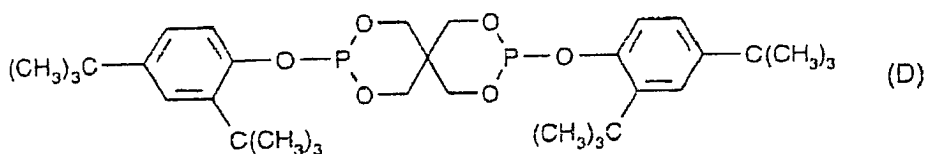
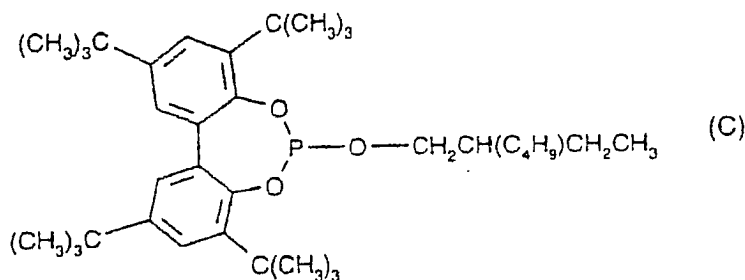
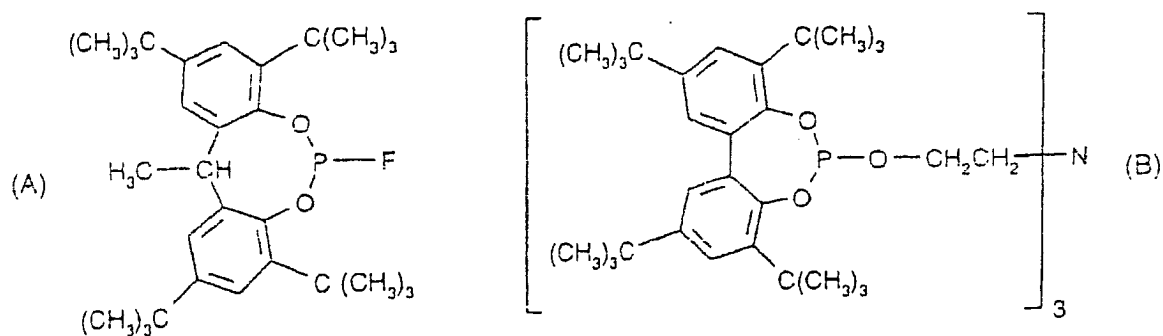
3. Metalldeaktivatoren, beispielsweise N,N'-Diphenyloxamid, N-Salicylal-N'-salicyloylhydrazin, N,N'-Bis(salicyloyl)hydrazin, N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl-propionyl)hydrazin, 3-Salicyloylamino-1,2,4-triazol, Bis(benzyliden)oxalyldihydrazid, Oxanilid, Isophthaloyldihydrazid, Sebacylbisphenylhydrazid, N,N'-Diacyladipoyldihydrazid, N,N'-Bis(salicyloyl)oxalyldihydrazid, N,N'-Bis(salicyloyl)thiopropionyl-dihydrazid.

4. Phosphite und Phosphonite, beispielsweise Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkyl-

phosphite, Tris(nonylphenyl)phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearylpentaerythritoldiphosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, Diisodecylpentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4-dicumylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Diisodecyloxypentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Bis(2,4,6-Tris(tert-butylphenyl)pentaerythritoldiphosphit, Tristearylsorbitoltriphosphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit, 6-Isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)methylphosphit, Bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)ethylphosphit, 6-Fluor-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12-methyl-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxaphosphocin, 2,2',2''-Nitrilo-[triethyltris(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit], 2-Ethylhexyl(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl)phosphit, 5-Butyl-5-ethyl-2-(2,4,6-tri-tert-butylphenoxy)-1,3,2-dioxaphosphiran.

Die folgenden Phosphite sind besonders bevorzugt:

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



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

6. Nitron, beispielsweise N-Benzyl-alpha-phenyl-nitron, N-Ethyl-alpha-methyl-nitron, N-Octyl-alpha-heptyl-nitron, N-Lauryl-alpha-undecyl-nitron, N-Tetradecyl-alpha-tridecyl-nitron, N-Hexadecyl-alpha-pentadecyl-nitron, N-Opadecyl-alpha-heptadecyl-nitron, N-Hexadecyl-alpha-heptadecyl-nitron; N-Occadecyl-alpha-pentadecyl-nitron, N-Heptadecyl-alphaheptadecyl-nitron, N-Octadecyl-alpha-hepadecyl-nitron, Nitron, abgeleitet von N,N-Dialkylhydroxylamin, abgeleitet von hydriertem Talgamin.

7. Thiosynergisten, beispielsweise Dilaurylthiodipropionat oder Distearylthiodipropionat.

8. Peroxidfänger, beispielsweise Ester von β -Thiodipropionsäure, beispielsweise die Lauryl-, Stearyl-, My-

ristyl- oder Tridecylester, Mercaptobenzimidazol oder das Zinksalz von 2-Mercapto-benzimidazol, Zinkdibutylthiocarbamat, Dioctadecyldisulfid, Pentaerythritoltetrakis(β -dodecylmercapto)propionat.

9. Polyamidstabilisatoren, beispielsweise Kupfersalze in Kombination mit Iodiden und/oder Phosphorverbindungen und Salze von zweiwertigem Mangan.

10. basische Co-Stabilisatoren, beispielsweise Melamin, Polyvinylpyrrolidon, Dicyandiamid, Triallylcyanurat, Harnstoffderivate, Hydrazinderivate, Amine, Polyamide, Polyurethane, Alkalimetallsalze und Erdalkalimetallsalze höherer Fettsäuren, beispielsweise Calciumstearat, Zinkstearat, Magnesiumbehenat, Magnesiumstearat, Natriumricinoleat und Kaliumpalmitat, Antimonpyrocatechol oder Zinkpyrocatechol.

11. Konventionelle Keimbildner, beispielsweise anorganische Substanzen, wie Talk, Metalloxide, wie Titan-dioxid oder Magnesiumoxid, Phosphate, Carbonate oder Sulfate vorzugsweise von Erdalkalimetallen; organische Verbindungen, wie Mono- oder Polycarbonsäuren und deren Salze, z. B. 4-tert-Butylbenzoesäure, Adipinsäure, Diphenylessigsäure, Natriumsuccinat oder Natriumbenzoat; polymere Verbindungen, wie ionische Copolymere (Ionomere). Besonders bevorzugt sind 1,3:2,4-Bis(3',4'-dimethylbenzyliden)sorbitol, 1,3:2,4-Di(paramethylidbenzyliden)sorbitol und 1,3:2,4-Di(benzyliden)sorbitol.

12. Andere Additive, beispielsweise Weichmacher, Schmiermittel, Rheologieadditive, Katalysatoren, Fließkontrollmittel, optische Aufheller, Flammenschutzmittel, Antistatikmittel und Treibmittel.

13. Benzofuranone und Indolinone, beispielsweise die, die in US-A-4,325,863; US-A-4,338,244; US-A-5,175,312; US-A-5,216,052; US-A-5,252,643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839 oder EP-A-0591102 offenbart sind, oder 3-[4-(2-Acetoxyethoxy)-phenyl]-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 5,7-Di-tert-butyl-3-[4-(2-stearoyloxyethoxy)phenyl]benzofuran-2-on, 3,3'-Bis[5,7-di-tert-butyl-3-(4-[2-hydroxyethoxy]phenyl)benzofuran-2-on], 5,7-Di-tert-butyl-3-(4-ethoxyphenyl)benzofuran-2-on, 3-(4-Acetoxy-3,5-dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 3-(3,5-Dimethyl-4-pivaloyloxyphenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 3-(3,4-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on, 3-(2,3-Dimethylphenyl)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-on.

[0063] Das Gewichtsverhältnis der β -Kristallkeimbildner zu dem konventionellen Additiv beträgt beispielsweise 1 : 1000 bis 100 : 1, bevorzugt 1 : 100 bis 100 : 1, 1 : 90 bis 90 : 1, 1 : 80 bis 80 : 1, 1 : 70 bis 70 : 1, 1 : 60 bis 60 : 1, 1 : 50 bis 50 : 1, 1 : 40 bis 40 : 1, 1 : 30 bis 30 : 1, 1 : 20 bis 20 : 1, 1 : 10 bis 10 : 1, 1 : 5 bis 5 : 1, 1 : 4 bis 4 : 1, 1 : 3 bis 3 : 1, 1 : 2 bis 2 : 1 oder 1 : 1. Im allgemeinen liegt das konventionelle Additiv in der Zusammensetzung dieser Erfindung in einer Menge von bevorzugt 0,0001 bis 5 % oder 0,001 bis 3 %, insbesondere 0,01 bis 2 % oder 0,01 bis 0,25 %, bezogen auf das Gewicht des Polypropylenharzes, vor.

[0064] Das Polypropylenharz enthält bevorzugt ein oder mehrere Verfahrensstabilisatoren, beispielsweise in einer Menge von 0,001 bis 2 %, bezogen auf das Gewicht des Polypropylenharzes.

[0065] Beispiele zum Verarbeiten der erfindungsgemäßen Harzzusammensetzungen sind: Spritzblasen, Extrusion, Blasformen, Rotationsformen, Formdekoration (Rückspritzung), Pastengießen, Spritzgießen, Co-Spritzgießen, Formen, Formpressen, Pressen, Folienextrusion (Gießfolie; Blasfolie), Faserspinnen (gewebt, nicht-gewebt), Ziehen (uniaxial, biaxial), Tempern, Tiefziehen, Kalandrieren, mechanische Transformation, Sintern, Coextrusion, Beschichten, Laminierung, Vernetzen (Strahlung, Peroxid, Silan), Aufdampfen, Zusammenschweißen, Leimen, Vulkanisation, Thermoformen, Rohreextrusion, Profilextrusion, Folienextrusion; Dünnbrammenguß, Schleuderbeschichtung, Verbinden, Schäumen, Recycling/Aufarbeitung, Extrusionsbeschichten, Viskositätsbrechen (Peroxid, thermisch), Faserschmelzblasen, Schmelzspinnen, Oberflächenbehandlung (Koronaentladung, Flamme, Plasma), Sterilisation (durch gamma-Strahlen, Elektronenstrahlen), Gelbeschichten, Bandextrusion, SMC-Verfahren oder Plastisol.

[0066] Die resultierende kristalline Polypropylenharzzusammensetzung der vorliegenden Erfindung wird bevorzugt geformt durch Spritzgießen, Formpressen, Blasformen, Rotationsformen und/oder andere bekannte Formungstechniken unter Verwendung der konventionellen Formungsmaschinen. Formungsbedingungen können die sein, die üblicherweise eingesetzt werden. Typische bevorzugte Formungsbedingungen können folgende sein. Spritzgießen: Harztemperatur etwa 180 bis 320 °C, bevorzugt etwa 200 bis 300 °C; Formtemperatur etwa 0 bis 120 °C, bevorzugt etwa 30 bis 80 °C. Blasformen: Harztemperatur etwa 180 bis 300 °C, bevorzugt etwa 200 bis 280 °C; Formtemperatur etwa 20 bis 140 °C, bevorzugt etwa 60 bis 120 °C. Formpressen: Temperatur des geschmolzenen Harzes etwa 180 bis 300 °C, bevorzugt etwa 200 bis 280 °C; Kühltemperatur etwa 10 bis 125 °C, bevorzugt etwa 30 bis 100 °C.

[0067] Formprodukte, die viel höheren Anteil an β -Kristallform als das Referenzmaterial enthalten, und die hinsichtlich der Farbe zufriedenstellend sind, können leicht durch Formen unter der obengenannten Formungsbedingung der erfindungsgemäßen Harzzusammensetzung, die unter Verwendung von beispielsweise dem obengenannten Mischverfahren hergestellt wurde, erhalten werden. Im Vergleich zu dem konventionellen Po-

lypropylenpellet, das normalerweise im wesentlichen keine β -Kristalle enthält, aber überwiegend aus α -Kristallen besteht, weist das Polypropylenformprodukt einen niedrigeren Schmelzpunkt auf und erfordert weniger Kraft zur Verformung unter Erhitzen. Deshalb tragen die Formprodukte sehr zur verbesserten sekundären Verarbeitbarkeit und mechanischen Eigenschaften bei. Die Produkte umfassen eine breite Vielzahl an Formen, wie Verpackung, Behälter, Stoßstange, Gehäuse, technische Gegenstände (beispielsweise Getriebe) usw.

[0068] Mit den erfindungsgemäßen Harzzusammensetzungen kann das Verhältnis von α - zu β -Form in dem Endprodukt kontrolliert werden, wie durch geeignete Verfestigungsbedingungen gewünscht. Es ist möglich, das Verhältnis von α - zu β -Form durch entsprechendes Auswählen der Kühlungsbedingungen unter den obigen Formungsbedingungen zu kontrollieren. Dieses Merkmal ist vorteilhaft insbesondere bei der Oberflächenaufrichtung von beispielsweise biaxial orientierten Folien und Fasern. Die Folie mit einer solchen aufgerauten Oberfläche zeigt ausgezeichnete Antiblockiereigenschaft, Bedruckbarkeit und Haftung usw., und ist von großem Nutzen in den Bereichen von Verpackungsfolien, Druckerpapier, Transparentpapier, ölgekapselten Kunststoffkondensatoren usw.

[0069] Die erfindungsgemäßen Harzzusammensetzungen können vorteilhaft für die Herstellung von verschiedenen Formgegenständen verwendet werden. Beispiele sind:

I-1) Schwimmende Vorrichtungen, Marineanwendungen, Pontons, Bojen, Kunststoffschnittholz für Decks, Piers, Boote, Kajaks, Ruder und Strandverstärkungen.

I-2) Kraftfahrzeuganwendungen, insbesondere Stoßstangen, Armaturenbretter, Batterie, Heck- und Vorderverkleidungen, Formteile unter der Haube, Hutablage, Kofferraumauskleidungen, Innenauskleidungen, Airbagabdeckungen, elektronische Formen für Verbindungsstücke (Beleuchtungen), Platten für Armaturenbretter, Frontscheinwerferglas, Instrumententafel, Außenauskleidungen, Polsterung, Autolichter, Frontscheinwerfer, Standlichter, Hecklichter, Stoplichter, Innen- und Außenverkleidungen; Türfüllungen; Gastank; Vorderseitenverglasung; Heckscheiben; Rückenlehne, Außenfüllungen, Drahtisolierung, Profillextrusion zum Versiegeln, Umhüllung, Stützabdeckungen, Fahrgestellteile, Abgasanlagen, Brennstofffilter/Füllstoff Brennstoffpumpen, Treibstofftank, Flankenschutz, Cabrioverdecke, Außenspiegel, Außenrand, Halter/Befestigungen, Frontpartiemodul, Glas, Scharniere, Schließsysteme, Gepäck/Dach-Gestelle, gepreßte/gestempelte Teile, Versiegelungen, Seitenaufprallschutz, Schalldämpfer/Isolator und Sonnendach.

I-3) Straßenverkehrsvorrichtungen, insbesondere Wegweiser, Pfosten für Straßenmarkierungen, Autozubehörteile, Warndreiecke, Verbandskasten, Helme, Reifen.

I-4) Vorrichtungen für Flugzeuge, Eisenbahn, Triebwagen (Auto, Motorrad), einschließlich Ausstattungen.

I-5) Vorrichtungen für Weltraumanwendungen, insbesondere Raketen und Satelliten, beispielsweise Wiedereintrittsschutzschilder.

I-6) Vorrichtungen für Architektur und Design, Bergbau, Akustikschallsysteme, Fußgängerschutzinsel und Schutzräume.

II-1) Geräte, Gehäuse und Abdeckungen im allgemeinen und elektrische/elektronische Vorrichtungen (Personalcomputer, Telefon, tragbares Telephon, Drucker, Fernsehgeräte, Audio- und Videogeräte), Blumentöpfe, Satelliten-TV-Schüssel und Schalttafelvorrichtungen.

II-2) Ummantelung für andere Materialien, wie Stahl oder Textilien.

II-3) Vorrichtungen für die Elektroindustrie, insbesondere Isolierung für Stecker, speziell Computerstecker, Gehäuse für elektrische und elektronische Teile, Leiterplatten und Materialien für elektronische Datenspeicherung, wie Chips, Scheckkarten oder Kreditkarten.

II-4) Elektrische Geräte, insbesondere Waschmaschinen, Trommeln, Öfen (Mikrowellenofen), Geschirrspülmaschinen, Mixer und Bügeleisen.

II-5) Abdeckungen für Beleuchtungen (beispielsweise Straßenlampen, Lampenschirme).

II-6) Anwendungen bei Draht und Kabel (Halbleiter, Isolierung und Kabelummantelung).

II-7) Folien für Kondensatoren, Kühlschränke, Hitzevorrichtungen, Klimaanlage, Einkapselungen für elektronische Bauteile, Halbleiter, Kaffeemaschinen und Staubsauger.

III-1) Technische Artikel, wie Zahnräder (Getriebe), Gleitverbindungsstücke, Abstandshalter, Schrauben, Bolzen, Griffe und Knöpfe.

III-2) Rotorblätter, Ventilatoren und Windmühlenblätter, Solarvorrichtungen, Swimmingpools, Swimmingpoolabdeckungen, Poolauskleidungen, Beckenauskleidungen, Einbauschränke, Kleiderschränke, Trennwände, Lamellenwände, Faltschichten, Dächer, Fensterläden (beispielsweise Rolläden), Einbauteile, Verbindungen zwischen Rohren, Muffen und Förderbänder.

III-3) Sanitärartikel, insbesondere Duschkabinen, Klosettbrillen, Abdeckungen und Spülbecken.

III-4) Hygieneartikel, insbesondere Windeln (Babies, Inkontinenz bei Erwachsenen), Frauenhygieneartikel, Duschvorhänge, Bürsten, Matten, Wannen, mobile Toiletten, Zahnbürsten und Bettpfannen.

III-5) Rohrleitungen (vernetzt oder nicht) für Wasser, Abwasser und Chemikalien, Rohrleitungen zum Draht- und Kabelschutz, Rohrleitungen für Gas, Öl und Schmutzwasser, Rinnen, Fallrohre und Drainagesysteme.

- III-6) Profile jeglicher Geometrie (Fensterscheiben) und Außenwände.
- III-7) Glasersatz, insbesondere extrudierte Platten, Gebäudeverglasungen (monolithisch, zwei- oder mehrwandig), Luftfahrt, Schulen, extrudierte Folien, Fensterfolien für Architekturverglasungen, Züge, Transportmittel, Sanitärartikel und Gewächshäuser.
- III-8) Platten (Wände, Schnittbretter), Extrusionsbeschichtung (Photopapier, Tetrapack und Isolierung), Silos, Holzersatz, Kunststoffschnittholz, Holzverbundstoffe, Wände, Oberflächen, Möbel, Dekorfolien, Bodenabdeckungen (Innen- und Außenanwendungen), Boden, Laufbretter und Fliesen.
- III-9) Ansaug- und Auslaßkrümmer.
- III-10) Zement-, Beton-, Verbundstoff-Anwendungen und -Abdeckungen, Außenwände und Umhüllungen, Handlauf, Geländer, Küchenarbeitsplatte, Überdachung, Dachbleche, Fliesen und Planen.
- IV-1) Platten (Wände und Schnittbretter), Schalen, Kunstgras, Kunstrasen, künstliche Abdeckungen für Stadionringe (Sport), Kunstboden für Stadionringe (Sport) und Bänder.
- IV-2) Gewebe, Endlos- und Stapelfasern (Teppiche/Hygieneartikel/Geotextilien/Einzelfäden; Filter; Wischtücher/Vorhänge (Schirme)/medizinische Anwendungen), Massefasern (Anwendungen, wie Kittel/Schutzkleidung), Netze, Seile, Kabel, Schnur, Bänder, Fäden, Sicherheitssitzgurte, Kleidung, Unterwäsche, Handschuhe; Stiefel; Gummistiefel, enge Kleidung, Schwimmkleidung, Sportkleidung, Schirme (Sonnenschirme, Sonnendach), Fallschirme, Gleitschirme, Segel, „Ballonseide“, Campingartikel, Zelte, Luftkissenbetten, Sonnenbetten, Schüttgutbehälter und Beutel.
- IV-3) Membranen, Isolierung, Abdeckungen und Versiegelungen für Dächer, Tunnel, Kippen, Sümpfe, Kippen, Wand-Dach-Membranen, Geomembranen, Swimmingpools, Vorhänge (Schirme)/Sonnenschutz, Sonnensegel, Überdachungen, Tapeten, Lebensmittelverpackungen und Einhüllungen (flexibel und fest), medizinische Verpackungen (flexibel & fest), Airbags/Sicherheitsgurte, Arm- und Kopfstützen, Teppiche, Mittelkonsole, Armaturen Brett, Cockpits, Tür, Dachkonsolenmodul, Tür rand, Dachhimmel, Innenbeleuchtung, Innenspiegel, Gepäckablage, Heckgepäckabdeckung, Sitze, Lenksäule, Lenkrad, Textilien und Kofferraumrand.
- V) Folien (Verpackung, Kippen, Laminierungen, Landwirtschaft und Gartenbau, Gewächshaus, Mulch, Tunnel, Silofutter), Ballenumhüllung, Swimmingpools, Abfallsäcke, Tapetenpapier, Streckfolien, Raffiabast, Entsalzungsfolien, Batterien und Verbindungselemente.
- VI-1) Lebensmittelverpackungen und Einhüllungen (flexibel und fest), BOPP, BOPET, Flaschen.
- VI-2) Lagersysteme, wie Boxen (Kisten), Gepäck, Truhen, Haushaltsboxen, Paletten, Regale, Lattungen, Schraubenboxen, Pakete und Dosen.
- VI-3) Patronen, Spritzen, medizinische Anwendungen, Behälter für jeglichen Transport, Abfallbehälter und Abfalleimer, Abfallsäcke, Behälter, Mülleimer, Müllbeutel, Schleifenbeutel, Behälter im allgemeinen, Tanks für Wasser/Brauchwasser/Chemikalien/Gas/Öl/Benzin/Diesel; Tankauskleidungen, Boxen, Kisten, Batteriegehäuse, Wannen, medizinische Vorrichtungen, wie Kolben, ophthalmische Anwendungen, Diagnoseeinrichtungen und Verpackungen für Pharmazeutika-Blisters.
- VII-1) Extrusionsbeschichtung (Photopapier, Tetrapack, Isolierung), Haushaltsgegenstände jeglicher Art (beispielsweise Geräte, Thermosflasche/Kleiderbügel), Befestigungssysteme, wie Verschlußstopfen, Draht- und Kabelklammern, Reißverschlüsse, Verschlüsse, Schlösser und Schnappverschlüsse.
- VII-2) Trägervorrichtungen, Gegenstände für die Freizeit, wie Sport- und Fitnessgeräte, Gymnastikmatten, Skischuhe, Inline-Skates, Skier, Big-Foot-Ski, Sportoberflächen (beispielsweise Tennisplätze); Schraubverschlüsse, Verschlüsse und Stopfen für Flaschen und Dosen.
- VII-3) Möbel im allgemeinen, Schaumartikel (Polster, Pralldämpfer), Schäume, Schwämme, Geschirrtücher, Matten, Gartenstühle, Stadionsitze, Tische, Couches, Spielzeuge, Baukits (Bretter/Figuren/Bälle), Spielhäuser, Rutschen und Spielvehikel.
- VII-4) Materialien zur optischen und magnetischen Datenspeicherung.
- VII-5) Küchenwaren (Essen, Trinken, Kochen, Lagern).
- VII-6) Boxen für CD's, Kassetten und Videobänder; elektronische DVD-Artikel, Büroartikel jeglicher Art (Kugelschreiber, Briefmarken und Stempelkissen, Maus, Regale, Tonbänder), Flaschen jeglichen Volumens und Inhalts (Getränke, Reinigungsmittel, Kosmetika, einschließlich Duftstoffe) und Pflaster.
- VII-7) Schuhwerk (Schuhe/Schuhsohlen), Innensohle, Gamaschen, Haftmittel, Strukturhaftmittel, Lebensmittelschachteln (Saft, Gemüse, Fleisch, Fisch), Synthetikpapier, Etiketten für Flaschen, Couches, künstliche Gelenke (Menschen), Druckplatten (Flexodruck), Leiterplatten und Anzeigetechnologien.
- VII-8) Vorrichtungen aus Füllpolymeren (Talk, Kreide, weißer Ton (Kaolin), Wollastonit, Pigmente, Ruß, TiO₂, Glimmer, Nanokomposite, Dolomit, Silikate, Glas, Asbest).

[0070] Daher bezieht sich eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung auf einen Formgegenstand, insbesondere eine Folienfaser, Profil, Rohr, Flasche, Tank oder Behälter, enthaltend eine Harzzusammensetzung, wie oben beschrieben.

[0071] Ein Formgegenstand ist bevorzugt. Das Formen wird insbesondere durch Spritzen, Blasen, Pressen, Rotationsformen oder Pastengießen oder Extrusion bewirkt.

[0072] Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf eine monoaxial orientierte Folie oder eine biaxial orientierte Folie, die durch Strecken einer Folie geformt worden ist, die eine Zusammensetzung, wie oben beschrieben, enthält.

[0073] Eine andere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist eine Faser, die durch Strecken einer Faser, die eine Zusammensetzung, wie oben beschrieben, enthält, geformt worden ist.

[0074] Die vorliegende Erfindung bezieht sich außerdem auf ein Mehrschichtsystem, in dem eine oder mehrere Schichten eine Zusammensetzung, wie oben beschrieben, enthalten.

[0075] Die Verbindungen der Formel (I) können analog zu den bekannten Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Umsetzen eines geeignetenamins mit 1,3,5-Benzoltricarbonsäuretrichlorid, wie beispielsweise in den Standardwerken beschrieben, wie Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [Methods of Organic Chemistry], veröffentlicht von Georg Thieme, Stuttgart, unter Reaktionsbedingungen, die bekannt sind. Beim Durchführen dieser Reaktionen ist es ebenso möglich, die an sich bekannten Varianten zu nutzen, die hier nicht speziell genannt werden. Die Ausgangssubstanzen können, wenn so gewünscht, ebenso in situ gebildet werden, indem sie nicht aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden, sondern direkt weiter zu den Verbindungen der Formel (I) umgesetzt werden. Arbeitsbeispiele A bis C beschreiben ein repräsentatives Verfahren zur Herstellung.

[0076] Beispiele geeigneter Amine sind:

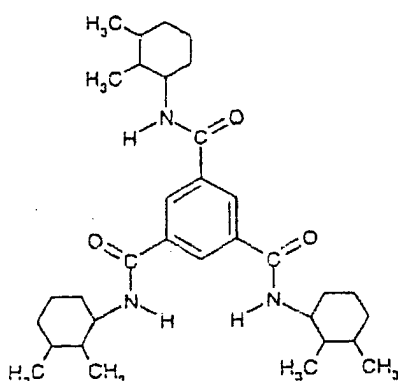
Isopropylamin,
 n-Butylamin,
 sec-Butylamin,
 tert-Butylamin,
 n-Pentylamin,
 1,1-Dimethylpropylamin,
 1,2-Dimethylpropylamin,
 3-Methylbutylamin,
 n-Hexylamin,
 n-Heptylamin,
 n-Octylamin,
 2-Ethylhexylamin,
 tert-Octylamin (1,1,3,3-Tetramethylbutylamin),
 Isononylamin,
 n-Dodecylamin,
 Tridecylamin,
 Talgamin,
 2-Dimethylaminoethylamin,
 2-Diethylaminoethylamin,
 3-Dimethylaminopropylamin,
 3-Diethylaminopropylamin,
 3-Methylaminopropylamin,
 2-Methoxyethylamin,
 2-Ethoxyethylamin,
 2-Methoxypropylamin,
 2-Ethoxypropylamin,
 3-Isopropoxypropylamin,
 Allylamin,
 Oleylamin,
 Cyclopentylamin,
 Cyclohexylamin,
 2-Methylcyclohexylamin,
 Cyclohexylmethylamin,
 4-Methylphenylamin (= 4-Methylanilin),
 2-Ethylphenylamin (= 2-Ethylanilin),
 4-Ethylphenylamin (= 4-Ethylanilin),

4-Isopropylphenylamin (= 4-Isopropylanilin),
 4-tert-Butylphenylamin (= 4-tert-Butylanilin),
 4-sec-Butylphenylamin (= 4-sec-Butylanilin),
 4-Isobutylphenylamin (= 4-Isobutylanilin),
 3,5-Dimethylphenylamin (= 3,5-Dimethylanilin),
 3,4-Dimethylphenylamin (= 3,4-Dimethylanilin),
 2,4-Dimethylphenylamin (= 2,4-Dimethylanilin),
 2,6-Diethylphenylamin (= 2,6-Diethylanilin),
 2-Ethyl-6-methylphenylamin (= 2-Ethyl-6-methylanilin),
 2,6-Diisopropylphenylamin (= 2,6-Diisopropylanilin),
 4-Methoxyphenylamin (= 4-Methoxyanilin),
 4-Ethoxyphenylamin (= 4-Ethoxyanilin),
 4-Hydroxyphenylamin (= 4-Hydroxyanilin),
 4-Acetamidophenylamin (= 4-Acetamidoanilin),
 3-Chlorphenylamin (= 3-Chloranilin),
 2-Chlorphenylamin (= 2-Chloranilin),
 3-Chlor-6-methylphenylamin,
 2-Benzoylphenylamin (= 2-Benzoylanilin),
 4-Phenylaminophenylamin,
 4-(Phenylazo)phenylamin (= 4-Aminoazobenzol),
 Benzylamin,
 2-Phenylethylamin,
 1-Naphthylamin,
 Adamantylamin,
 2-Picolylamin,
 (2-Furyl)methylamin,
 (2-Tetrahydrofuryl)methylamin,
 2-Pyrimidylamin,
 6-Methyl-2-pyridylamin,
 1,2,4-Triazol-3-ylamin und
 2-(1-Piperazinyl)ethylamin.

[0077] Die folgenden Beispiele beschreiben die vorliegende Erfindung ausführlicher.

[0078] Wenn nicht anders angegeben, bisher und hierin nachstehend, beziehen sich alle Teile und Prozente auf das Gewicht und alle Temperaturen auf Grad Celsius (°C). „Übliche Aufarbeitung“ bedeutet: Zugabe zu Wasser, Filtration des Niederschlags, Extrahieren mit organischem Lösungsmittel und/oder Reinigen des Produktes durch Kristallisation und/oder Chromatographie und/oder Sublimation.

Beispiel A: Herstellung der Verbindung der Formel



Verbindung A-10.

[0079] 4,20 g (33 mmol) 2,3-Dimethylcyclohexylamin (isomeres Gemisch) und 0,1 g trockenes LiCl wurden unter inerter Atmosphäre zu 70 ml trockenem N-Methylpyrrolidinon (NMP) und 15 ml trockenem Pyridin zugegeben und auf 5 °C abgekühlt. Dann wurden 2,39 g (9 mmol) 1,3,5-Benzoltricarbonsäuretrichlorid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 75 °C erhitzt und gerührt. Nach 2 Stunden wurde das Reaktionsgemisch zu 300 ml Eiswasser zugegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert. Die übliche Aufarbeitung (Umkristallisation aus N,N-Dimethylformamid) ergab 1,3,5-Benzoltricarbonsäuretris(2,3-dimethylcyclohexylamid). Ausbeute: 3,28 g (6,10 mmol) = 67,8 % der Theorie.

Schmelzpunkt: 418 °C (unter gleichzeitiger Eindampfung).

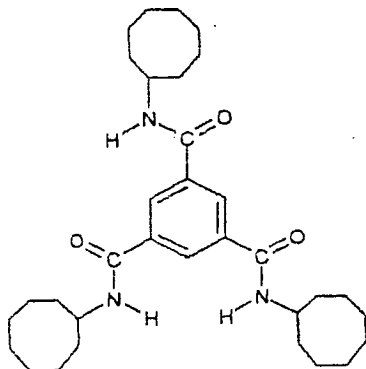
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{COOD}/\text{CDCl}_3$ 1 : 1): δ = 0,50–2,35 (m, 42H); 3,58–4,55 (m, 3H); 8,50–8,88 (m, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{COOD}/\text{CDCl}_3$ 1 : 1): δ = 5,0–58,0 (aliphatische Kohlenstoffatome) 130,8; 134,3; 168,5.

IR (KBr, cm^{-1}): 3232; 3065; 2928; 1637; 1550; 1290.

MS (70 eV), m/z: 537 (M^+ , 5 %).

Beispiel B: Herstellung der Verbindung der Formel



Verbindung A-9

[0080] 4,20 g (33 mmol) Cyclooctylamin und 0,1 g trockenes LiCl wurden unter inerter Atmosphäre zu 70 ml trockenem NMP und 15 ml trockenem Pyridin zugegeben und auf 5 °C abgekühlt. Dann wurden 2,39 g (9 mmol) 1,3,5-Benzotricarbonylchlorid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 75 °C erhitzt und gerührt. Nach 2 Stunden wurde das Reaktionsgemisch zu 300 ml Eiswasser zugegeben. Die übliche Aufarbeitung (Umkristallisation aus N,N-Dimethylformamid) ergab 1,3,5-Benzotricarbonyl tris(cyclooctylamid).

Ausbeute: 4,02 g (7,48 mmol) = 83,1 % der Theorie.

Schmelzpunkt: 402 °C (unter gleichzeitiger Eindampfung).

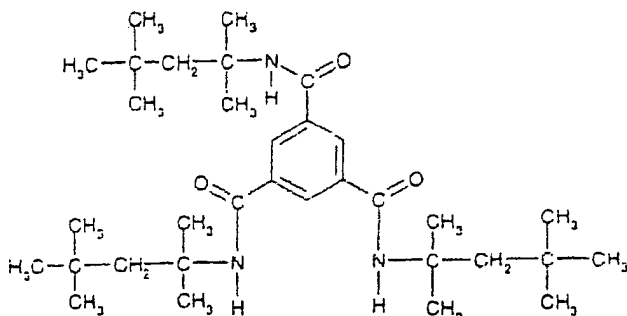
$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{COOD}/\text{CDCl}_3$ 1 : 1): δ = 1,46–2,07 (m, 42H); 4,15–4,36 (m, 3H); 8,66 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{COOD}/\text{CDCl}_3$ 1 : 1): δ = 23,7; 25,5; 27,0; 31,9; 53,2; 130,9; 134,3; 167,9.

IR (KBr, cm^{-1}): 3222; 3059; 2922; 1634; 1556; 1285.

MS (70 eV), m/z: 537 (M^+ , 42 %).

Beispiel C: Herstellung der Verbindung der Formel



Verbindung A-6

[0081] 4,26 g (33 mmol) 1,1,3,3-Tetramethylbutylamin(tert-octylamin) und 0,1 g trocknes LiCl wurden unter inerter Atmosphäre zu 70 ml trockenem NMP und 15 ml trockenem Pyridin zugegeben und auf 5 °C abgekühlt. Dann wurden 2,39 g (9 mmol) 1,3,5-Benzotricarbonylchlorid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 75 °C erhitzt und gerührt. Nach 2 Stunden wurde das Reaktionsgemisch zu 300 ml Eiswasser zugegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert. Die übliche Aufarbeitung (Umkristallisation aus Methanol) ergab 1,3,5-Benzotricarbonyl tris(1,1,3,3-tetramethylbutylamid).

Ausbeute: 3,40 g (6,25 mmol) = 69,5 % der Theorie.

Schmelzpunkt: 315 °C (unter gleichzeitiger Eindampfung).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{COOD}/\text{CDCl}_3$ 1 : 1): δ = 1,03 (s, 27H); 1,58 (s, 18H); 1,95 (s, 6H); 8,49 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{COOD}/\text{CDCl}_3$ 1 : 1): δ = 28,8; 31,0; 31,8; 51,1; 58,8; 130,3; 135,4; 168,6.

IR (KBr, cm^{-1}): 3237; 3063; 2955; 1637; 1557; 1228.

MS (70 eV), m/z: 543 (M^+ , 46 %).

[0082] Die folgenden Verbindungen A-1 bis A-5, A-7 und A-8, die durch ihre Schmelzpunkt (Smp.) charakterisiert sind, werden analog hergestellt. Der Schmelzpunkt wird in einer DSC-Vorrichtung bei einer Erhitzungs-

geschwindigkeit von 10 K/min bestimmt.

[0083] Bevorzugte Beispiele von Verbindungen der Formel (I) sind:

Verbindung A-1: 1,3,5-Benzoltricarbonsäuretris(benzylamid); Smp. = 243 °C

Verbindung A-2: 1,3,5-Benzoltricarbonsäuretris(cycloheptylamid); Smp. = 394 °C^{*)}

Verbindung A-3: 1,3,5-Benzoltricarbonsäuretris(3-methylcyclohexylamid); Smp. = 381 °C^{*)}

Verbindung A-4: 1,3,5-Benzoltricarbonsäuretris(3,4-dimethylphenylamid); Smp. = 340 °C^{**)}

Verbindung A-5: 1,3,5-Benzoltricarbonsäuretris(cyclododecylamid); Smp. = 393 °C^{*)}

Verbindung A-6: 1,3,5-Benzoltricarbonsäuretris(tert-octylamid); Smp. = 315 °C^{*)}

Verbindung A-7: 1,3,5-Benzoltricarbonsäuretris(S(+)-1-cyclohexylethylamid); Smp. = 397 °C^{*)}

Verbindung A-8: 1,3,5-Benzoltricarbonsäuretris(R(-)-1-cyclohexylethylamid); Smp. = 392 °C^{*)}

Verbindung A-9: 1,3,5-Benzoltricarbonsäuretris(cyclooctylamid); Smp. = 402 °C^{*)}

Verbindung A-10: 1,3,5-Benzoltricarbonsäuretris(2,3-dimethylcyclohexylamid); Smp. = 418 °C^{*)}

Verbindung A-11: 1,3,5-Benzoltricarbonsäuretris(n-butylamid); Smp. = 239 °C^{*)}

^{*)} Schmelzen unter gleichzeitiger Eindampfung.

^{**)} Schmelzen unter Zersetzung.

[0084] Die allgemeinen Verfahrensweisen, die in dem Arbeitsbeispiel I verwendet werden, werden nachstehend beschrieben.

Mischverfahren:

[0085] Zu 59,91 g pulverisiertem Polypropylen (ELF-Atochem (RTM); Appryl 3030BN1 (RTM)) wurden 90 mg eines pulverisierten Additivs (0,15 Gew.-%) oder ein pulverisiertes Gemisch aus Additiven (gesamt 0,15 Gew.-%) zugegeben, und für 24 h in einem Glasbehälter trommelgemischt. Im allgemeinen wurden 4,5 g dieses Gemisches bei 239 °C in einem rezirkulierenden und corotierenden Labordoppelschneckenextruder im kleinen Maßstab, beispielsweise der MicroCompounder von DACA Instruments (RTM), für einen Zeitraum von etwa 4 min bei einer Schneckendrehzahl von 40 U/min trommelgemischt und anschließend bei Raumtemperatur gesammelt. Das reine Polypropylen wird ebenso behandelt, um eine Blindkontrollprobe herzustellen.

Differentialscanningkalorimetrie (DSC):

[0086] Eine Perkin-Elmer-DSC-Vorrichtung (RTM) (Model DSC 7), betrieben in einer trockenen Stickstoffatmosphäre, wird für die Analyse des Kristallisationsverhaltens der verschiedenen Gemische und Kontrollproben gemäß der Standardverfahren verwendet. Etwa 5 bis 10 mg der Probe werden in einem Aluminiumbecher verschlossen, von 130 °C auf 230 °C bei einer Rate von 10 °C/min erhitzt, bei 230 °C für 5 min gehalten und dann anschließend bei einer Rate von 10 °C/min auf 50 °C abgekühlt. Die Daten, die als Kristallisationstemperaturen dargestellt werden, sind die Peaktemperaturen der Exothermen (überwiegend Peakminimum) in den Thermogrammen, die beim Abkühlen aufgezeichnet werden.

Spritzgießen:

[0087] Das Spritzgießen wird mit einem MicroInjector (DACA Instruments (RTM)) durchgeführt. Etwa 3,0 g des pelletisierten Fadens werden unter einer Stickstoffdecke in dem Gehäuse bei 260 °C gegeben. Nachdem das Granulat vollständig geschmolzen ist, wird die Schmelze in eine polierte Form mit einem Druck von etwa 8 bar gegeben. Die Formtemperatur beträgt 20 °C. Der gesammelte Prüfkörper wies einen Durchmesser von 2,5 cm und eine Dicke von etwa 1,1 bis 1,2 mm auf.

Optische Charakterisierung (Transmission Klarheit, Trübung):

[0088] Transmission, Klarheit und Trübung werden mit einer Haze-gard plus-Vorrichtung (BYK, Gardner (RTM), illuminationCIE-C) bei Raumtemperatur gemessen. Die Haze-gard plus-Vorrichtung entspricht ASTM D-1003. Die Transmissions-, Klarheits- und Trübungswerte werden zwischen 12 und 24 Stunden nach Erhalt der Proben durch Spritzgießen gemessen.

[0089] Bestimmung des Gehalts an β -Kristallform durch Weitwinkelröntgenstreuung (WAXS) Ein Bruker (RTM) Weitwinkelröntgendiffraktometer (Model D8 Advance) wird für die Analyse des β -Modifikationsgehalts des spritzgegossenen Prüfkörpers, der wie oben beschrieben hergestellt wurde, verwendet.

[0090] Der Prüfkörper wird in einen Probenhalter in der Mitte zwischen der Kupfer-K_α-Strahlungsquelle (λ = 1,54178 Å) und dem Detektor plziert. Die Probe wird in einer Stellung plziert, so daß die Maschinenrichtung (MD) parallel zu dem schlitzförmigen Strahl ist. Diese Stellung wird für die Bestimmung des Gehalts an β-Kristallform verwendet. Das Beugungsmuster wird von 2Θ = 8–30° aufgezeichnet. Der Gehalt an β-Kristallform wird, wie von A. Turner Jones et al., Makromol. Chem. 75, 134 (1964) und in US-A-5,491,188 beschrieben, gemäß der folgenden Gleichung bestimmt:

$$\text{Gehalt an } \beta\text{-Kristallform (\%)} = 100 \times P_{\beta 1} / (P_{\alpha 1} + P_{\alpha 2} + P_{\alpha 3} + P_{\beta 1}),$$

worin P_{α1} bis P_{α3} die maximalen Peakhöhen der α-Form sind und P_{β1} die maximale Peakhöhe der β-Form ist, bestimmt durch Weitwinkelröntgenstreuung.

P_{β1} ist die Reflexionsintensität (Höhe) auf der (300) Ebene der β-Kristallform.

P_{α1} ist die Reflexionsintensität (Höhe) auf der (110) Ebene der α-Kristallform.

P_{α2} ist die Reflexionsintensität (Höhe) auf der (040) Ebene der α-Kristallform.

P_{α3} ist die Reflexionsintensität (Höhe) auf der (130) Ebene der α-Kristallform.

Beispiel I:

[0091] 0,15 Gew.-% der in Tabelle 1 angegebenen Verbindung wurden zu dem Polypropylenharz, das gemäß den obigen Verfahren verarbeitet und charakterisiert wurde, zugegeben.

[0092] Die Transmission, Trübung, Klarheit, Umkristallisationstemperatur und der Gehalt an β-Kristallform der erfindungsgemäßen Polypropylenzusammensetzung werden in Tabelle 1 aufgelistet; sowie die Dicke des Prüfkörpers (Platte).

Tabelle 1:

Die Umkristallisationstemperatur (T_{cr}) des Polypropylenharzes ohne β-Kristallkeimbildner: 112,0 °C

β-Kristall-keimbildner	Transmission in %	Trübung in %	Klarheit in %	¹⁾ T* in °C	Gehalt an β-Kristallform in %	Dicke der Platte in mm
A-1	85,7	75,2	87,6	120,0	15	1,12
A-2	86,7	71,7	91,2	123,3	29	1,11
A-3	88,3	96,1	84,0	120,5	37	1,12
A-4	83,0	92,8	90,3	116,1	38	1,12
A-5	88,1	87,0	91,7	122,1	38	1,11
A-6	88,8	35,8	98,9	124,3	40	1,11
A-7	87,5	90,2	90,4	125,7	45	1,15
A-8	88,5	72,7	98,0	124,8	59	1,16
A-9	82,4	97,6	83,3	124,3	64	1,13
A-10	86,2	98,2	72,3	121,6	74	1,13

¹⁾ T*: Umkristallisationstemperatur des Polypropylenharzes, enthaltend den β-Kristallkeimbildner.

Beispiel II:

[0093] 2,5 kg Polypropylenpulver (Moplen FL F 20 (RTM) von Montell (RTM)) wurden zur Homogenität in ei-

nem Hochgeschwindigkeitsmischer mit 0,10 % Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, 0,05 % Pentaerythritoltrakis-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 0,10 % Calciumstearat und 0,20 % Verbindung A-10 gemischt. Diese Mischung wurde dann > in einem Doppelschneckenextruder von Berstorff (RTM) bei einer Temperatur von höchstens 240 °C extrudiert. Nach dem Ziehen des Extrudats durch ein Wasserbad zur Abkühlung wurde es granuliert.

Spritzgießen (Beispiel IIa):

90 mm × 85 mm × 2 mm Testplatten wurden aus diesen Granulaten mittels einer Spritzgießmaschine (Arburg 320 S (RTM)) bei einer Temperatur von höchstens 240 °C (Formtemperatur 50 °C) geformt.

Formpressen (Beispiele IIb bis IIf):

140 mm × 240 mm × 2 mm dicke Testplatten werden aus diesen Granulaten formgepreßt.

Beispiel IIb:

[0094] 55 g der Granulate wurden bei $T_1 = 240$ °C für 15 min in einer Schmelzpresse Suter LP 322 (RTM) geschmolzen. Anschließend wurde die geschmolzene Polypropylenharzzusammensetzung in eine zweite Schmelzpresse (Suter LP 322 (RTM)) gegeben, die eine Temperatur $T_2 = 60$ °C aufwies. Die Proben wurden bei $p = 10$ bar gepreßt und für 5 min getempert/kristallisiert.

Beispiel IIc:

[0095] 55 g der Granulate wurden bei $T_1 = 240$ °C für 15 min in einer Schmelzpresse Suter LP 322 (RTM) geschmolzen. Anschließend wurde die geschmolzene Polypropylenharzzusammensetzung in eine zweite Schmelzpresse (Suter LP 322 (RTM)) gegeben, die eine Temperatur $T_2 = 80$ °C aufwies. Die Proben wurden bei $p = 10$ bar gepreßt und für 10 min getempert/kristallisiert.

Beispiel II d:

[0096] 55 g der Granulate wurden bei $T_1 = 240$ °C für 15 min in einer Schmelzpresse Suter LP 322 (RTM) geschmolzen. Anschließend wurde die geschmolzene Polypropylenharzzusammensetzung in eine zweite Schmelzpresse (Suter LP 322 (RTM)) gegeben, die eine Temperatur $T_2 = 100$ °C aufwies. Die Proben wurden bei $p = 10$ bar gepreßt und für 30 min getempert/kristallisiert.

Beispiel IIe:

[0097] 55 g der Granulate wurden bei $T_1 = 240$ °C für 15 min in einer Schmelzpresse Suter LP 322 (RTM) geschmolzen. Anschließend wurde die geschmolzene Polypropylenharzzusammensetzung in eine zweite Schmelzpresse (Suter LP 322 (RTM)) gegeben, die eine Temperatur $T_2 = 110$ °C aufwies. Die Proben wurden bei $p = 10$ bar gepreßt und für 60 min getempert/kristallisiert.

Beispiel II f:

[0098] 55 g der Granulate wurden bei $T_1 = 240$ °C für 15 min in einer Schmelzpresse Suter LP 322 (RTM) geschmolzen. Anschließend wurde die geschmolzene Polypropylenharzzusammensetzung in eine zweite Schmelzpresse (Suter LP 322 (RTM)) gegeben, die eine Temperatur $T_2 = 120$ °C aufwies. Die Proben wurden bei $p = 10$ bar gepreßt und für 120 min getempert/kristallisiert.

[0099] Der Gehalt an β -Kristallform der Proben wurde durch Weitwinkelröntgenstreuung (WAXS) bestimmt und die Umkristallisationstemperatur wurde durch Differentialscanningkalorimetrie (DSC), wie oben beschrieben, bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgelistet.

WAXS:

[0100] Ein Siemens (RTM) Weitwinkelröntgendiffraktometer (Model D500) wird für die Analyse des β -Modifikationsgehalts des Prüfkörpers, der wie oben beschrieben hergestellt wurde, verwendet. Der Prüfkörper wird in einen Probenhalter in der Mitte zwischen der Kupfer- K_α -Strahlungsquelle ($\lambda = 1,54178$ Å) und dem Detektor plziert. Die Probe wird während des Aufzeichnens bei 2 U/min gedreht. Das Beugungsmuster wird von $2\Theta =$

5–35° bei einem Inkrement von 0,025° und einer Aufzeichnungszeit von 1 s aufgezeichnet. Der Gehalt an β -Kristallform wird, wie unter Beispiel I beschrieben, bestimmt.

DSC:

[0101] Eine TA Instruments (RTM) DSC-Vorrichtung (Model DSC 2920 Modulated DSC), betrieben in einer trockenen Stickstoffatmosphäre, wird für die Analyse des Kristallisationsverhaltens der verschiedenen Gemische und Kontrollproben gemäß der Standardverfahren verwendet. Etwa 5 bis 10 mg der Probe werden in einem Aluminiumbecher verschlossen, von Umgebungstemperatur auf 240 °C bei einer Rate von 10 K/min erhitzt, bei 240 °C für 5 min gehalten und dann anschließend bei einer Rate von 10 K/min auf Umgebungstemperatur abgekühlt. Die Daten, die als Kristallisationstemperaturen dargestellt werden, sind die Peaktemperaturen der Exothermen (überwiegend Peakminimum) in den Thermogrammen, die beim Abkühlen aufgezeichnet werden.

Tabelle 2:

Umkristallisationstemperatur (T_{cr}) des Polypropylenharzes (Komponente (1)) ohne β -Kristallkeimbildner:
109,0 °C

Umkristallisationstemperatur (T^*) des Polypropylenharzes, enthaltend 0,20 Gew.-% der Verbindung A-10:
124,1 °C

Beispiel	β -Kristallkeimbildner	T_s in °C	Gehalt an β -Kristallform in %
II-a	A-10	50	58
II-b	A-10	60	68
II-c	A-10	80	66
II-d	A-10	100	47
II-e	A-10	110	44
II-f	A-10	120	33

Beispiel III:

Compoundieren:

[0102] 5 kg Polypropylenhomopolymerpulver (Moplen (RTM) PH 350 (RTM) von Montell (RTM)) wurden zur Homogenität in einem Hochgeschwindigkeitsmischer mit 0,10 % Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit, 0,05 % Pentaerythritoltetrakis-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 0,10 % Calciumstearat und unterschiedlichen Mengen an Verbindung A-10 gemischt (0,025, 0,05 oder 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polypropylenhomopolymerpulvers). Diese Mischung wurde dann in einem Doppelschneckenextruder von Berstorff (RTM) (Schneckendurchmesser 25 mm, L/D-Verhältnis: 46) bei einer Temperatur von höchstens 230 °C extrudiert. Nach dem Ziehen des Extrudats durch ein Wasserbad zur Abkühlung wurde es granuliert.

Gießfolienherstellung:

[0103] Gießfolien wurden unter Verwendung eines Einschneckenextruders (Dr. Collin, E 30M), ausgestattet mit einer Gießfolienlinie (Dr. Collin CR136/350), bei Temperaturen von 230 °C (Extruder) und 115 °C (Kühlwalze) hergestellt. Die Gießfolien wurden mit einer Dicke von 0,2 mm und 1 mm hergestellt.

Herstellung von biaxial orientierten Folien:

[0104] Testprobenherstellung: Testproben wurden in 85 mm × 85 mm Stücke aus der Gießfolie geschnitten. Das Strecken wurde in einer biaxialen Streckmaschine von Bruckner Karo IV bei einer Hencky-Spannung von

0,1 s⁻¹ durchgeführt.

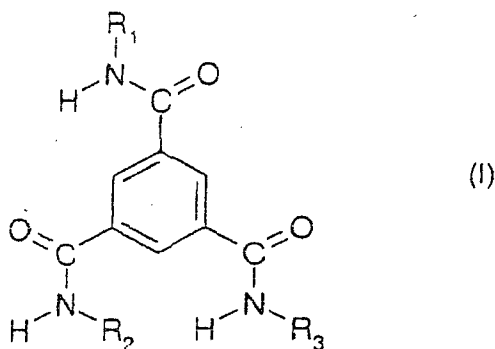
Anfangsgröße L0 (mm): MD × TD = 70 × 70 (Klemmenabstand 70 mm)

Vorerhitzungszeit: 40 s/150 °C

Klemmentemperatur: 95 °C

Patentansprüche

1. Verwendung einer Verbindung der Formel (I) als β-Kristallkeimbildner für ein Polypropylenharz,



worin

R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander

C₁-C₂₀-Alkyl,

C₂-C₂₀-Alkyl, substituiert durch C₁-C₁₀-Alkylamino, Di(C₁-C₁₀-alkyl)amino, C₁-C₁₀-Alkyloxy oder Hydroxy;

C₃-C₂₀-Alkenyl,

C₅-C₁₂-Cycloalkyl,

C₅-C₁₂-Cycloalkyl, substituiert durch 1, 2 oder 3 C₁-C₁₀-Alkyl;

Cyclohexylmethyl,

Cyclohexylmethyl, substituiert durch 1, 2 oder 3 C₁-C₁₀-Alkyl;

C₅-C₉-Cycloalkenyl,

C₅-C₉-Cycloalkenyl, substituiert durch 1, 2 oder 3 C₁-C₁₀-Alkyl;

Phenyl, substituiert durch 1, 2 oder 3 Reste, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkyloxy, Hydroxy, Halogen, Trihalogenmethyl, Trihalogenmethoxy, Benzoyl, Phenylamino, Acylamino und Phenylazo;

C₇-C₉-Phenylalkyl,

C₇-C₉-Phenylalkyl, das an dem Phenyl durch 1, 2 oder 3 Reste, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy und Hydroxy, substituiert ist:

Naphthyl,

Naphthyl, substituiert durch C₁-C₁₀-Alkyl,

Adamantyl oder

eine 5- bis 6-gliedrige heterocyclische Gruppe

sind.

2. Verwendung nach Anspruch 1, worin das Polypropylenharz ein Polypropylenhomopolymer ist.

3. Verwendung nach Anspruch 1, worin das Polypropylenharz ein statistisches Polypropylencopolymer, alternierendes oder segmentiertes Copolymer oder Blockcopolymer, enthaltend ein oder mehrere Comonomere, ausgewählt aus der Gruppe; bestehend aus Ethylen, C₄-C₂₀-α-Olefin, Vinylcyclohexan, Vinylcyclohexen, C₄-C₂₀-Alkandien, C₅-C₁₂-Cycloalkandien und Norbornenderivaten, ist.

4. Verwendung nach Anspruch 1, worin das Polypropylenharz ein thermoplastisches Polyolefin (TPO) ist.

5. Verwendung nach Anspruch 1, worin das Polypropylenharz außerdem ein weiteres Polymer, das sich von dem Polypropylenharz unterscheidet, enthält.

6. Verwendung nach Anspruch 1, worin

R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander

C₁-C₂₀-Alkyl,

C₂-C₁₀-Alkyl, substituiert durch C₁-C₄-Alkylamino, Di(C₁-C₄-alkyl)amino, C₁-C₄-Alkyloxy oder Hydroxy;

C₃-C₂₀-Alkenyl,
 C₅-C₁₂-Cycloalkyl,
 C₅-C₁₂-Cycloalkyl, substituiert durch 1, 2 oder 3 C₁-C₄-Alkyl;
 Cyclohexylmethyl,
 Cyclohexylmethyl, substituiert durch 1, 2 oder 3 C₁-C₄-Alkyl;
 Phenyl, substituiert durch 1, 2 oder 3 Reste, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkyloxy oder Hydroxy;
 Benzyl,
 Benzyl, das an dem Phenyl durch 1, 2 oder 3 Reste, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und Hydroxy, substituiert ist;
 Naphthyl oder
 Naphthyl, substituiert durch C₁-C₄-Alkyl,
 sind.

7. Verwendung nach Anspruch 1, worin

R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander
 C₁-C₂₀-Alkyl,
 C₂-C₆-Alkyl, substituiert durch C₁-C₄-Alkylamino, Di(C₁-C₄-alkyl)amino oder C₁-C₄-Alkyloxy;
 C₅-C₁₂-Cycloalkyl,
 C₅-C₁₂-Cycloalkyl, substituiert durch 1, 2 oder 3 C₁-C₄-Alkyl;
 Cyclohexylmethyl,
 Cyclohexylmethyl, substituiert durch 1, 2 oder 3 C₁-C₄-Alkyl;
 Phenyl, substituiert durch 1, 2 oder 3 C₁-C₄-Alkyl;
 Benzyl,
 Benzyl, das an dem Phenyl durch 1, 2 oder 3 C₁-C₄-Alkyl substituiert ist, oder
 Naphthyl
 sind.

8. Verwendung nach Anspruch 1, worin

R₁, R₂ und R₃ unabhängig voneinander
 Butyl, Octyl oder Octadecyl,
 3-Dimethylaminopropyl, 3-Methoxypropyl oder 2-Methoxyethyl,
 Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl oder Cyclododecyl,
 3-Methylcyclohexyl oder 2,3-Dimethylcyclohexyl,
 1-Cyclohexylethyl,
 3,4-Dimethylphenyl,
 Benzyl oder
 Naphthyl
 sind.

9. Verwendung nach Anspruch 1, worin R₁, R₂ und R₃ identisch sind und 2,3-Dimethylcyclohexyl, tert-Octyl oder Cyclooctyl sind.

10. Verwendung nach Anspruch 1, worin R₁, R₂ und R₃ identisch sind.

11. Verwendung nach Anspruch 1, worin der β-Kristallkeimbildner der Formel (I) das Polypropylenharz mit einem Gehalt an β-Kristallform von mindestens 20 % bereitstellt, berechnet mittels der folgenden Gleichung

$$\text{Gehalt an } \beta\text{-Kristallform (\%)} = 100 \times P_{\beta 1} / (P_{\alpha 1} + P_{\alpha 2} + P_{\alpha 3} + P_{\beta 1}),$$

worin P_{α1} bis P_{α3} die jeweiligen Peakhöhen (Maxima) der α-Form sind und P_{β1} eine Peakhöhe (Maximum) der β-Form ist, bestimmt durch Weitwinkelröntgenstreuung.

12. Monoaxial orientierte Folie oder biaxial orientierte Folie, welche durch Strecken einer Folie gebildet worden ist, enthaltend eine Zusammensetzung, umfassend

- (1) ein kristallines Polypropylenharz und
- (2) ein oder mehrere β-Kristallkeimbildner der Formel (I), wie in Anspruch 1 definiert.

13. Faser, welche durch Strecken einer Faser gebildet worden ist, enthaltend eine Zusammensetzung, umfassend

- (1) ein kristallines Polypropylenharz und
- (2) ein oder mehrere β -Kristallkeimbildner der Formel (I), wie in Anspruch 1 definiert.

14. Mehrschichtsystem, bei dem eine oder mehrere Schicht(en) eine Zusammensetzung enthält/enthalten, umfassend

- (1) ein kristallines Polypropylenharz und
- (2) ein oder mehrere β -Kristallkeimbildner der Formel (I), wie in Anspruch 1 definiert.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen