



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 32 426 T2** 2006.01.05

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 948 563 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 32 426.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US97/07482**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 925 444.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/029495**

(86) PCT-Anmeldetag: **02.05.1997**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **09.07.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.10.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **02.02.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **05.01.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08K 5/15** (2006.01)

C08K 5/3417 (2006.01)

C08L 23/02 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

773704 **27.12.1996** **US**

(73) Patentinhaber:

**Minnesota Mining and Manufacturing Co., St.
Paul, Minn., US**

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

**AMOS, E., Stephen, Saint Paul, US; MOORE, G.,
George, Saint Paul, US; NIELSON, E., Kent, Saint
Paul, US; WICKI, A., Markus, Saint Paul, US**

(54) Bezeichnung: **MODIFIZIERUNGSMITTEL FÜR POLYOLEFINE**

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

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

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft heterocyclische Modifizierungsmittel, die Eigenschaften von Zusammensetzungen verbessern können, die aus Polyolefinen wie Polypropylen hergestellt sind. Diese Modifizierungsmittel verbessern die optischen und/oder physikalischen Eigenschaften von Polymeren und Polymergemischen, denen sie zugesetzt werden. Die Erfindung betrifft des Weiteren Zusammensetzungen, die ein Polyolefin und ein Modifizierungsmittel wie hier beschrieben enthalten, und Verfahren zur Verbesserung der optischen und physikalischen Eigenschaften von Polyolefinen, die die erfindungsgemäßen Modifizierungsmittel verwenden.

[0002] Polyolefine einschließlich Polypropylen werden in vielen industriellen Anwendungen verwendet. Für einige dieser Anwendungen, wie Verpackung, Lagerungsbehälter, Einwegmedizinalgeräte und so weiter, ist es erforderlich oder erwünscht, dass das Produkt oder der Artikel optisch klar ist. Die optischen und physikalischen Eigenschaften der Polyolefine hängen größtenteils von der Anzahl der Kristallkeimbildungsstellen (Nukleierungsstellen) und der Nukleierungsgeschwindigkeit während des Kristallisationsprozesses ab. Die Nukleierungsstufe des gesamten Kristallisationsprozesses für Polyolefine, wie stabilisiertes Polypropylen, ist im Allgemeinen langsam, so dass eine relativ geringe Anzahl von Nukleierungsstellen gebildet werden. Diese Nukleierungsstellen sind die Punkte, an denen Sphärolite während der nachfolgenden Kristallisationsstufe zu wachsen beginnen. Da die Anzahl der Stellen niedrig ist, können die Sphärolite zu einer großen Größe wachsen. Wenn die Größe der Sphärolite größer als die Wellenlänge des einfallenden Lichtes ist, wird das Licht gestreut und das Polyolefin hat ein trübes Aussehen.

[0003] Durch die Zugabe von Nukleierungs- und/oder Klärungsmitteln ("Modifizierungsmitteln") während der Verarbeitung kann die Größe der Sphärolite verringert werden und die optischen Eigenschaften des Polyolefins können verbessert werden. Diese Mittel erhöhen die Anzahl der Nukleierungsstellen und daher die Nukleierungsgeschwindigkeit. Infolge dieser heterogenen Nukleierung ist die Größe der Sphärolite, die sich an diesen Stellen bilden, geringer und die Sphärolite sind zahlreicher. Wenn die Sphärolite eine geringere Größe als die Wellenlänge des einfallenden Lichts haben, ist die Lichtstreuung wesentlich vermindert und das Harz erscheint klar.

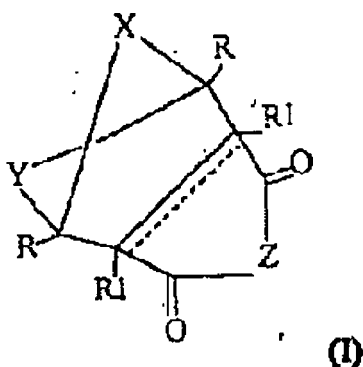
[0004] Die Verminderung der Sphärolitgröße beeinflusst auch die physikalischen Eigenschaften des Polyolefins, z. B. können sich Biegemodul, Formbeständigkeitstemperatur, Schlagfestigkeit und Bruchdehnung des Harzes bei der Zugabe eines Modifizierungsmittels ändern. Die erhöhte heterogene Nukleierung erhöht die Temperatur des Einsetzens der Kristallisation des Harzes. Dies kann während der Verarbeitung zu verkürzter Zyklusdauer und größerer Fertigungseffizienz führen.

[0005] Nukleierungs- und Klärungsmittel sind in der Polymertechnik allgemein bekannt. US-A-5,135,975 beschreibt Klärungsmittel, die im Handel als die Millad™-Gruppe von Produkten bekannt sind, die von Milliken Chemicals hergestellt werden. Diese Additive, insbesondere Millad™ 3988, haben gute organoleptische Eigenschaften und sind belagbildungsbeständig, bei einigen Anwendern traten jedoch Dispersionsprobleme auf, die zum Auftreten von weißen Sprengeln führten. Es sind relativ hohe Verfahrenstemperaturen erforderlich, um das Auftreten dieser weißen Sprengel zu verhindern. Verwandte Klärungsmittel sind in JP 57-018682 und in JP 86-017834 beschrieben.

[0006] US-A-5,342,868 beschreibt die Verwendung verschiedener Organophosphorsalze als Klärungsmittel für verschiedene kristalline synthetische Harze. Diese Additive sind leistungsfähig, ihre höheren Kosten machen sie jedoch für die Verwendung im Großmaßstab weniger wirtschaftlich.

[0007] Es besteht in der Technik ein Bedarf an Mitteln, die Polyolefinen, wie Polypropylen, zugefügt werden können, die mit den Polyolefinen verträglich und unter Polyolefinverarbeitungsbedingungen stabil sind, die die optischen und/oder physikalischen Eigenschaften des Polyolefins verbessern und effizient erhalten oder hergestellt werden können.

[0008] Wir haben gefunden, dass Verbindungen der Formel (I) und Salze davon brauchbare Modifizierungsmittel für Polyolefine sind, insbesondere als Nukleierungs- und/oder Klärungsmittel:



worin X ausgewählt ist aus

C_{1-18} -Alkylen,
 C_{2-18} -Alkenylen,
 C_{3-18} -Cycloalkylen,
 C_{4-18} -Cycloalkenylen,
 Arylen und

-O-;

Y ausgewählt ist aus

C_{1-18} -Alkylen,
 C_{2-18} -Alkenylen,
 C_{3-18} -Cycloalkylen, vorzugsweise
 C_{4-18} -Cycloalkyl,
 C_{4-18} -Cycloalkenylen und
 Arylen;

Z ausgewählt ist aus

-O- und $-NR_2$;

jedes R unabhängig ausgewählt ist aus

-H,

C_{1-18} -Alkyl,
 C_{3-18} -Cycloalkyl,
 C_{2-18} -Alkenyl,
 C_{4-18} -Cycloalkenyl,
 $-COR_3$,

-OH,

C_{1-18} -Alkoxy und

C_{1-18} -Alkyl, das durch einen oder mehrere von -OH, Halogen, $-COR_3$, $-S-C_{1-18}$ -Alkyl, Aryl oder substituierte Arylgruppen substituiert ist;

jedes R_1 , falls vorhanden, unabhängig ausgewählt ist aus

-H,

C_{1-18} -Alkyl,
 C_{3-18} -Cycloalkyl,
 Halogen und

-OH;

jedes R_2 unabhängig ausgewählt ist aus C_{1-18} -Alkyl, das durch einen oder mehrere von $-COR_3$ und gegebenenfalls einen oder mehrere von Aryl oder substituiertem Aryl substituiert ist,

C_{1-18} -Alkyl, das durch einen oder mehrere von -OH, Halogen oder $-C_{1-18}$ -Alkylen- $-S-C_{1-18}$ -Alkyl substituiert ist, -OH,

einem anderen als mit linearem Alkyl substituiertem Aryl und $-O-C_{1-18}$ -Alkyl, das gegebenenfalls durch NR_4R_5 substituiert ist;

jedes R_3 unabhängig ausgewählt ist aus -OH, $-O-C_{1-18}$ -Alkyl, -O-Aryl, -O-substituiertem Aryl oder $-NR_4R_5$;

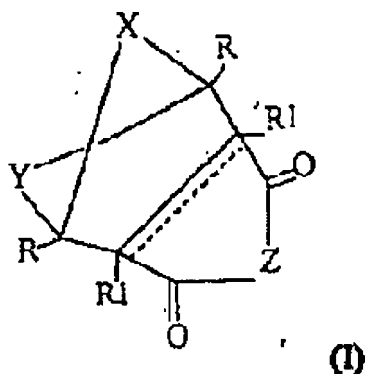
R_4 und R_5 unabhängig -H, C_{1-18} -Alkyl, C_{3-18} -Cycloalkyl, Aryl oder substituiertes Aryl sind; oder ein Salz davon.

[0009] Demzufolge liefert die Erfindung Zusammensetzungen, die ein Polyolefin und eine zur Nukleierung oder Klärung wirksame Menge einer Verbindung der Formel (I) oder ein Salz davon umfassen.

[0010] Die Erfindung liefert ferner ein Verfahren zur Erhöhung der Kristallinität eines Polyolefins, indem dem Polyolefin eine wirksame Menge einer Verbindung der Formel (I) oder ein Salz davon zugesetzt wird.

[0011] Die Verbindungen der Formel (I) wirken als Modifizierungsmittel, z. B. Nukleierungs- und/oder Klärungsmittel, für Polyolefine. Ein Nukleierungsmittel wirkt zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften der Polyolefine, wie Festigkeit, Bewitterbarkeit, Lösungsmittelbeständigkeit, Formbeständigkeitstemperatur und so weiter, indem Stellen für die Kristallbildung zur Verfügung gestellt werden, was zur Bildung einer erhöhten Anzahl von Sphäroliten führt. Wenn die Sphärolite ausreichend groß sind, um sichtbares Licht zu streuen, ist das Polyolefinmaterial nicht optisch klar. Ein Klärungsmittel liefert Zusammensetzungen, die optisch klarer sind, indem die Bildung von Sphäroliten herbeigeführt wird, die ausreichend klein sind, so dass sie sichtbares Licht weniger streuen. Die anderen physikalischen Eigenschaften des Polyolefins, wie Streckspannung und Schlagfestigkeit, neigen im Allgemeinen dazu, sich zu ändern, wenn die Größe der Sphärolite abnimmt, so dass die gewünschte optische Klarheit und die physikalischen Eigenschaften abgewogen werden sollten, wenn der Typ und die Menge des zu verwendenden Modifizierungsmittels festgelegt werden.

[0012] Die erfindungsgemäß verwendeten Modifizierungsmittel sind Verbindungen der Formel (I):



worin X ausgewählt ist aus

C₁₋₁₈-Alkylen,
C₂₋₁₈-Alkenylen,
C₃₋₁₈-Cycloalkylen,
C₄₋₁₈-Cycloalkenylen,
Arylen und
-O-;

Y ausgewählt ist aus

C₁₋₁₈-Alkylen,
C₂₋₁₈-Alkenylen,
C₃₋₁₈-Cycloalkylen, vorzugsweise C₄₋₁₈-Cycloalkylen,
C₄₋₁₈-Cycloalkenylen und
Arylen;

Z ausgewählt ist aus

-O- und -NR₂-;

jedes R unabhängig ausgewählt ist aus

-H,
C₁₋₁₈-Alkyl,
C₃₋₁₈-Cycloalkyl,
C₄₋₁₈-Alkenyl,
C₄₋₁₈-Cycloalkenyl,
-COR₃,
-OH,

C₁₋₁₈-Alkoxy und

C₁₋₁₈-Alkyl, das durch einen oder mehrere von -OH, Halogen, -COR₃, -S-C₁₋₁₈-Alkyl, Aryl oder substituierten Arylgruppen substituiert ist;

jedes R₁, falls vorhanden, unabhängig ausgewählt ist aus

-H,
C₁₋₁₈-Alkyl,
C₃₋₁₈-Cycloalkyl,
Halogen und
-OH;

jedes R₂ unabhängig ausgewählt ist aus

C₁₋₁₈-Alkyl, das durch einen oder mehrere von -COR₃ und gegebenenfalls einen oder mehrere von Aryl oder

substituiertem Aryl substituiert ist,

C_{1-18} -Alkyl, das durch einen oder mehrere von -OH, Halogen oder $-C_{1-18}$ -Alkylen-S- C_{1-18} -Alkyl substituiert ist, -OH,

einem anderen als mit linearem Alkyl substituiertem Aryl und $-O-C_{1-18}$ -Alkyl, das gegebenenfalls durch NR_4R_5 substituiert ist;

jedes R_3 unabhängig ausgewählt ist aus -OH, $-O-C_{1-18}$ -Alkyl, -O-Aryl, -O-substituiertem Aryl oder $-NR_4R_5$;

R_4 und R_5 unabhängig -H, C_{1-18} -Alkyl, C_{3-18} -Cycloalkyl, Aryl oder substituiertes Aryl sind; oder ein Salz davon.

[0013] In den obigen Formeln kann jede Alkyl-, Alkenyl-, Alkylen- und Alkenylengruppe geradkettig oder verzweigt sein. Zu " C_{1-18} -Alkyl" gehören beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, s-Butyl, i-Butyl, t-Butyl und so weiter. Die Cycloalkyl-, Cycloalkenyl-, Aryl-, Cycloalkylen-, Cycloalkenyl- und Arylengruppen schließen Gruppen ein, die bis zu der angegebenen Anzahl der Kohlenstoffatome alkylsubstituiert sind.

[0014] Zu "Aryl" gehört carbocyclisches und heterocyclisches Aryl, es ist vorzugsweise jedoch carbocyclisches Aryl, am meisten bevorzugt Phenyl.

[0015] "Heterocyclisches Aryl" schließt beispielsweise Pyrrolyl, Imidazolyl, Indolyl, Pyridyl, Thiophenyl, Furyl und dergleichen ein.

[0016] "Substituiertes Aryl" schließt jede carbocyclische oder heterocyclische Arylgruppe ein, die nach Wunsch beispielsweise durch ein oder mehrere Hydroxy, Alkyl, Cycloalkyl, Alkoxy oder Halogen substituiert ist.

[0017] Zu einem "mit anderen als mit linearem Alkyl substituierten Aryl" gehören carbocyclische und heterocyclische Arylgruppen, die mit einer oder mehreren Substituentengruppen substituiert ist bzw. sind, die keine lineare Alkylgruppen sind. Die substituierte Gruppe, die keine lineare Alkylgruppe ist, kann beispielsweise Hydroxy-, Cycloalkyl-, Alkoxy-, Säuren wie Carbonsäure- und Halogengruppen sein. Hierzu können solche Aryle gehören, die außerdem durch eine oder mehrere Alkylgruppen substituiert sind.

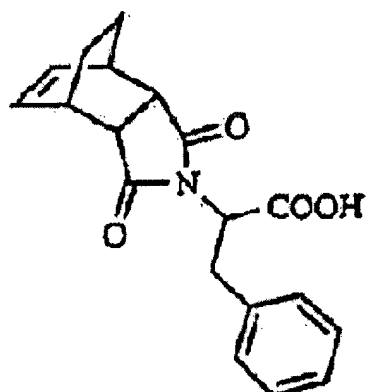
[0018] Jeder Ring in der Verbindung hat maximal 8 Ringatome.

[0019] Viele erfindungsgemäß brauchbare Verbindungen enthalten ein oder mehrere chirale Zentren. In diesem Fall schließt die Erfindung jedes Enantiomer oder Diastereomer sowie Mischungen (z. B. racemische Mischungen) der Enantiomere oder Diastereomere ein.

[0020] Bei kondensierten Ringsystemen, wie jenen, wobei X und/oder Y zweiwertige cyclische Gruppen sind, ist die Bindung an den 1- und 2-Positionen bevorzugt, obwohl andere Kondensationstypen möglich sind, wie 1,1 und 1,3.

[0021] Zu einer bevorzugten Klasse von Modifizierungsmitteln gehören die Verbindungen der Formel (I), wobei X C_{1-18} -Alkylen ist und Y C_{2-18} -Alkenylen ist.

[0022] Ein bevorzugtes Modifizierungsmittel ist N-(1'-Carboxy-2'-phenylethyl)bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,3-dicarboximid, das die folgende Struktur hat:



[0023] Das Modifizierungsmittel kann einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung in einer ausreichenden Menge zugefügt werden, um der Zusammensetzung gewünschte optische und/oder physikalische Eigenschaften zu verleihen. Das Modifizierungsmittel kann vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 0,001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Gesamtzusammensetzung, insbesondere 0,15 bis 0,7 Gew.-% vorhan-

den sein.

[0024] Die erfindungsgemäß brauchbaren Modifizierungsmittel sind bekannt und im Handel erhältlich, oder können leicht aus im Handel erhältlichen Materialien unter Verwendung von Verfahren synthetisiert werden, die in der chemischen Technik bekannt sind.

[0025] Die erfindungsgemäß verwendeten Modifizierungsmittel können die physikalischen Eigenschaften von Polyolefinen, wie Polypropylen, sowie von Polyolefincopolymeren verbessern, die sich von Monomeren ableiten, die mindestens ein olefinisches Monomer umfassen. Die Polyolefine können im Allgemeinen eine Schmelzfließgeschwindigkeit im Bereich von 1 bis 70, vorzugsweise 7 bis 35 g/10 Min gemäß ASTM D-1238 haben.

[0026] Zu erfindungsgemäß brauchbaren Polyolefinen gehören Polymere und Copolymere, die von einem oder mehreren olefinischen Monomer(en) der allgemeinen Formel $\text{CH}_2=\text{CHR}$ abgeleitet sind, wobei R" Wasserstoff oder C_{1-18} -Alkyl ist. Zu Beispielen für solche olefinischen Monomere gehören Propylen, Ethylen und 1-Buten, wobei Propylen allgemein bevorzugt ist. Zu repräsentativen Beispielen für Polyolefine, die von solchen olefinischen Monomeren abgeleitet sind, gehören Polyethylen, Polypropylen, Polybuten-1, Poly(3-methylbuten), Poly(4-methylpenten) und Copolymere von Ethylen mit Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen, 4-Methyl-1-penten und 1-Octadecen.

[0027] Das Polyolefin kann gegebenenfalls ein Copolymer umfassen, das von einem olefinischen Monomer und einem oder mehreren weiteren Comonomeren abgeleitet sind, die mit dem olefinischen Monomer copolymerisierbar sind. Diese Comonomere können in dem Polyolefin in einer Menge im Bereich von 1 bis 10 Gew.-% vorhanden sein, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyolefins. Zu brauchbaren derartigen Comonomeren gehören beispielsweise Vinylestermonomere, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylchloracetat, Vinylchlorpropionat, Acryl- und α -Alkylacrylsäuremonomere und ihre Alkylester, Amide und Nitrile, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Methacrylat, Ethylacrylat, N,N-Dimethylacrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Vinylarylmonomere wie Styrol, o-Methoxystyrol, p-Methoxystyrol und Vinylnaphthalin, Vinyl- und Vinylidenhalogenidmonomere, wie Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Vinylidenbromid; Alkylestermonomere von Maleinsäure und Fumarsäure, wie Dimethylmaleat und Diethylmaleat; Vinylalkylethermonomere, wie Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinylisobutylether und 2-Chlorethylvinylether; Vinylpyridinmonomere; N-Vinylcarbazolmonomere und N-Vinylpyrrolidinmonomere.

[0028] Das Polyolefin kann auch eine Metallsalzform eines Polyolefins oder ein Gemisch davon enthalten, welche freie Carbonsäuregruppen enthält. Beispielhaft für die Metalle, die zur Bereitstellung der Salze der Carbonsäurepolymere verwendet werden können, sind die ein-, zwei- und dreiwertigen Metalle, wie Natrium, Lithium, Kalium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Barium, Zink, Zirkonium, Beryllium, Eisen, Nickel und Kobalt. Zu bevorzugten Polyolefinen gehören Polypropylenhomopolymere und Copolymere von Propylen mit Ethylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, 4-Methyl-1-penten, Vinylacetat oder Methylacetat.

[0029] Die Polyolefine können auch Gemische dieser Polyolefine mit anderen Polyolefinen oder Copolymere oder Gemische davon einschließen, die konventionelle Hilfsstoffe enthalten, wie Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, Säureneutralisierungsmittel, Füllstoffe, Antiblockiermittel und Pigmente.

[0030] Zu repräsentativen Gemischen für erfindungsgemäß brauchbare Polyolefine gehören Gemische von Polyethylen und Polypropylen, Polyethylen mit niedriger Dichte und Polyethylen mit hoher Dichte sowie Polyethylen und Olefincopolymeren, die von einem olefinischen Monomer und einem oder mehreren der oben beschriebenen optionalen copolymerisierbaren Comonomere abgeleitet sind, z. B. Copolymere von Ethylen und Acrylsäure; Copolymere von Ethylen und Methylacrylat; Copolymere von Ethylen und Ethylacrylat; Copolymere von Ethylen und Vinylacetat; Copolymere von Ethylen, Acrylsäure und Ethylacrylat, und Copolymere von Ethylen, Acrylsäure und Vinylacetat.

[0031] Das Modifizierungsmittel kann nach jedem Verfahren in das Polyolefin eingebracht werden, das nicht zu erheblichem Abbau oder Verdampfen des Modifizierungsmittels führt. Dies kann unter Verwendung eines beliebigen zweckmäßigen Mischverfahrens bewirkt werden, wie einem Schmelzmischer, einem Extruder und dergleichen. Das Modifizierungsmittel kann mit dem Polyolefin in Flocken-, Körnchen- oder Pelletform trocken gemischt werden; eine flüssige Schmelze, Dispersion, Suspension oder Lösung des Modifizierungsmittels kann mit dem Polyolefin in Flocken-, Körnchen- oder Pelletform kombiniert werden; oder es kann zuerst ein konzentriertes Gemisch des Modifizierungsmittels in Polyolefin hergestellt und dann mit dem Polyolefin gemischt werden, um eine gewünschte Endkonzentration des Modifizierungsmittels zu erhalten. Wenn ein sol-

ches konzentriertes Gemisch hergestellt wird, kann das Modifizierungsmittel in dem Konzentrationsgemisch in einer Menge im Bereich von 0,5 bis 5 Gew.-% vorhanden sein.

[0032] Dem Polyolefin können gewünschtenfalls zusätzlich zu dem Modifizierungsmittel Komponenten zugesetzt werden. Zu Beispielen für solche Komponenten gehören Pigmente, Antioxidantien, Säureneutralisierungsmittel, Antistatistikmittel, Ultraviolettabsorbentien und gehinderte Amin-Stabilisatoren.

[0033] Das Modifizierungsmittel kann dem Polyolefin zu einem beliebigen Zeitpunkt während der Verarbeitung des Polyolefins zugefügt werden, solange adäquate Dispersion des Modifizierungsmittels erhalten wird, bevor das Polyolefin zu kristallisieren beginnt.

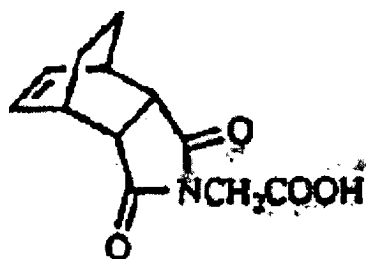
[0034] Das Polyolefin, das eine gewünschte Menge an Modifizierungsmittel enthält, kann in jeder beliebigen, in der Technik bekannten Weise nach Wunsch zu Artikeln geformt werden. Das Polymer kann beispielsweise spritzgegossen, extrudiert, thermogeformt, formgepresst und so weiter werden, um gewünschte Formen und Artikel herzustellen.

[0035] Die Erfindung wird in Bezug auf die folgenden Beispiele weiter beschrieben, die als Veranschaulichung und nicht als Einschränkung der Erfindung zu verstehen sind.

BEISPIELE

Präparatives Beispiel 1

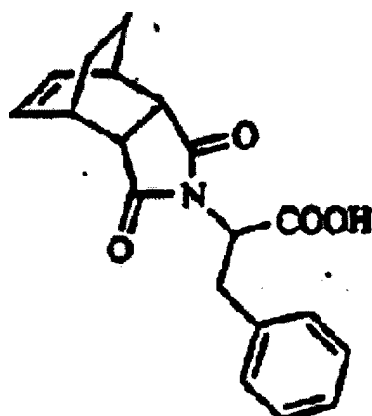
N-Carboxymethylbicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,3-dicarboximid



[0036] Zu einer Suspension von Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid (688 mg, 3,9 mmol) in H₂O (10 ml) wurde Glycin (348 mg, 4,6 mmol) und eine Lösung von K₂CO₃ (321 mg, 2,3 mmol) in H₂O (2 ml) gegeben. Die Mischung wurde auf Rückflusstemperatur erwärmt und 4 Stunden reagieren gelassen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Mischung mit konz. HCl angesäuert, bis der pH-Wert 1 erreichte, und mit Ethylacetat (EtOAc) extrahiert. Die organische Phase wurde mit Salzlösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Entfernung des Lösungsmittels ergab einen farblosen Feststoff, der aus EtOAc/Hexan umkristallisiert wurde, um das Produkt als farblose Kristalle zu ergeben: 653 mg (72% Ausbeute), Schmelzpunkt = 142°C.

Präparatives Beispiel 2

N-(1'-Carboxy-2'-phenylethyl)bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,3-dicarboximid

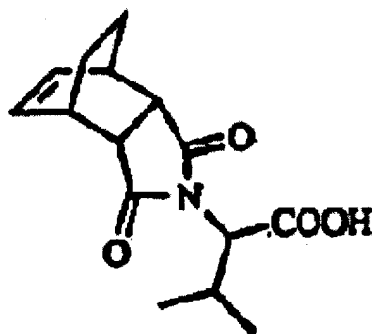


[0037] Zu einer Lösung von Maleinsäureanhydrid (10,30 g, 105,0 mmol) in Toluol (100 ml) wurde 1,3-Cyclohexadien (8,41 g, 105,0 mmol) gegeben. Die Mischung wurde auf Rückflusstemperatur erwärmt und 3 Stunden reagieren gelassen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel verdampft und der verbleibende Feststoff aus EtOAc/Hexan umkristallisiert, um reines Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid als farblose Kristalle zu ergeben: 14,11 g (75% Ausbeute), Schmelzpunkt = 117°C.

[0038] Zu einer Suspension von L-Phenylalanin (502 mg, 3,0 mmol) in H₂O (15 ml) wurde eine Lösung von K₂CO₃ (252 mg, 1,8 mmol) in H₂O (3 ml) gegeben, und die Mischung wurde gerührt, bis eine homogene Lösung erhalten wurde. Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid (452 mg, 2,5 mmol) wurde zugefügt und die Mischung auf Rückflusstemperatur erwärmt und 19 Stunden reagieren gelassen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit EtOAc gewaschen und mit konz. HCl angesäuert, bis der pH-Wert 1 erreichte. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc extrahiert und die organische Phase mit 5% HCl gewaschen, gefolgt von Salzlösung, und danach über Na₂SO₄ getrocknet. Die Entfernung des Lösungsmittels ergab einen farblosen Feststoff, der aus EtOAc/Hexan umkristallisiert wurde, um das reine Produkt als farblose Kristalle zu ergeben: 475 mg (58 Ausbeute), Schmelzpunkt = 161°C.

Präparatives Beispiel 3

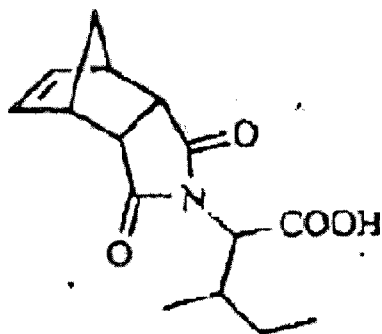
N-(1'-Carboxy-2'-methylpropyl)-bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,3-dicarboximid



[0039] Zu einer Suspension von Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid (2,01 g, 11,3 mmol) in H₂O (25 ml) wurde (dl)-Valin (1,58 g, 13,5 mmol) und eine Lösung von K₂CO₃ (934 mg, 6,8 mmol) in H₂O (3 ml) gegeben. Die Mischung wurde auf Rückflusstemperatur erwärmt und 4 Stunden reagieren gelassen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionsmischung mit EtOAc gewaschen, mit konz. HCl angesäuert, bis der pH-Wert 1 erreichte, und mit EtOAc extrahiert. Die organische Phase mit 5% HCl gewaschen, gefolgt von Salzlösung, und danach über Na₂SO₄ getrocknet. Die Entfernung des Lösungsmittels ergab einen beigen Feststoff, der aus EtOAc/Hexan umkristallisiert wurde, um das Produkt als schmutzigweiße Kristalle zu ergeben: 1,72 g (55% Ausbeute), Schmelzpunkt = 156°C.

Präparatives Beispiel 4

N-(1'-Carboxy-2'-methylbutyl)-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboximid



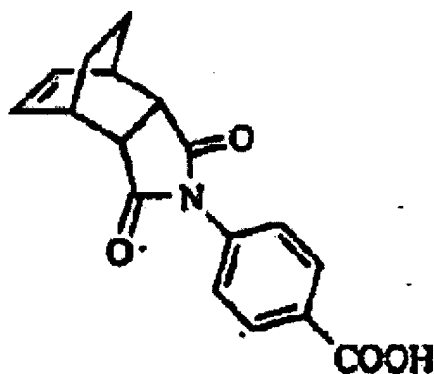
[0040] Zu einer Suspension von (dl)-Isoleucin (2,03 g, 15,5 mmol) in Toluol (40 ml) wurde Triethylamin (2,4 ml, 17,2 mmol) gegeben. Die Mischung wurde auf Rückflusstemperatur erwärmt und Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid (2,53 g, 15,5 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf Rückflusstemperatur gehalten und 4 Stunden reagieren gelassen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand in H₂O gelöst. Die wässrige Lösung wurde mit EtOAc

gewaschen, mit konz. HCl bis pH 1 angesäuert und mit EtOAc extrahiert. Die organische Phase wurde mit 5% HCl und Salzlösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Entfernung des Lösungsmittels ergab einen weißen Feststoff (3,72 g), der aus EtOAc/Hexan umkristallisiert wurde, um das reine Produkt als farblose Kristalle zu ergeben: Schmelzpunkt = 109°C .

[0041] In den folgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden verschiedene Zusammensetzungen von Polyolefinen und Klärungs- und/oder Nukleierungsadditiven hergestellt. Die Zusammensetzungen wurden bewertet, indem Kristallisationseigenschaften unter Verwendung von Differentialscanningkalorimetrie (DSC) gemäß ASTM D-794-85 gemessen wurden, durchgeführt mit einer Rate von $20^\circ\text{C}/\text{Min}$, und indem die Trübung gemäß ASTM D 1003-92 gemessen wurde. Alle Prozentsätze sind in Gew.-% angegeben, wenn nicht anders angegeben.

Präparatives Beispiel 5

N-(4-Carboxyphenyl)-bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,3-dicarboximid



[0042] Zu einer Lösung von K_2CO_3 (5,88 g, 42,5 mmol) in H_2O (100 ml) wurden 4-Aminobenzoesäure (5,83 g, 42,5 mmol) und Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid (7,20 g, 40,4 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur 18 Stunden gerührt und dann mit Ethylacetat (EtOAc) (75 ml) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit konz. HCl angesäuert, bis der pH-Wert 1 erreichte. Die ausgefällten Kristalle wurden filtriert und getrocknet: 11,77 g (98%), Schmelzpunkt = 269°C .

FORMULIERUNGSBEISPIEL

[0043] Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung wurde in einem Haake Rheocord 90 Schmelzmischer hergestellt, indem 0,950 g der Verbindung aus dem präparativen Beispiel 1 mit 190 g Quantum™ 8310 GO, erhältlich von Quantum Chemical Co., Cincinnati, OH, USA, kombiniert wurden. Das Polymer war ein statistisches Copolymer mit 3 Ethylen und enthielt ein Additivpaket aus 300 ppm Irganox™ 1010 Antioxidans, 500 ppm Ultrinox™ 626 Antioxidans und 1000 ppm Calciumstearat.

[0044] Die Zusammensetzung wurde drei Minuten bei 200°C und mit 15 UpM gemischt und weitere fünf Minuten bei 170°C mit 50 UpM, mit einer Minute Übergangsperiode zwischen den beiden Sätzen von Bedingungen.

[0045] Die Kristallisationsparameter der Zusammensetzung wurden mittels DSC bestimmt. Eine Probe wurde auf 200°C erwärmt, 10 Minuten gehalten und mit einer Rate von 20°C pro Minute auf etwa 40°C abgekühlt. Die Temperatur des Einsetzens der Kristallisation und die Spitzentemperatur wurden aufgezeichnet.

[0046] Um die Klärungsfähigkeit der Zusammensetzung zu bestimmen, wurde eine formgepresste Trübungsplatte hergestellt, indem 6,5 bis 7 g der Zusammensetzung drei Minuten auf einer Carver-Heißpresse auf 200°C erwärmt wurden. Die Probe wurde dann mit einem 0,5 mm Distanzstück vier Minuten auf (10.000 psi) gepresst. Die Platte wurde dann mit Wasser auf 20 bis 25°C abgekühlt. Die prozentuale Trübung wurde dann mit einem BYK Gardener XL-211 Hazegard System gemessen, um die Trübung zu bestimmen.

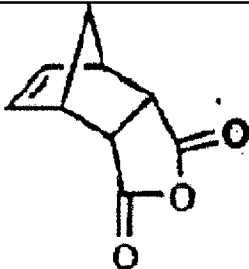
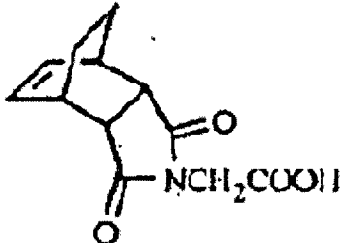
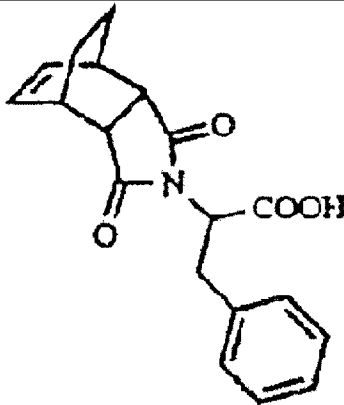
[0047] Ein ähnliches Verfahren wurde zur Herstellung ähnlicher Zusammensetzung aus Polyolefin und den in Tabelle 1 beschriebenen Verbindungen verwendet.

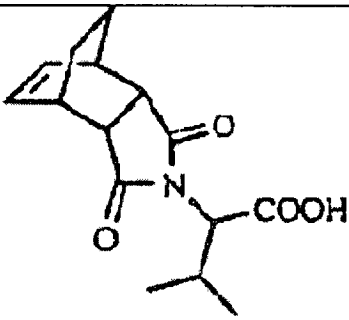
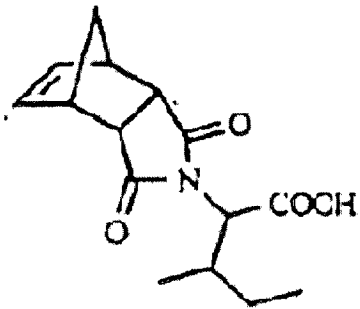
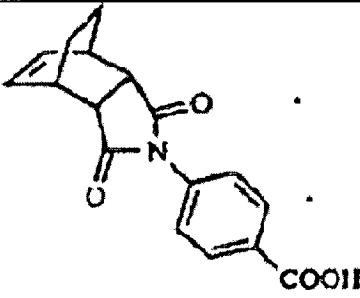
KONTROLLBEISPIEL

[0048] In dem Kontrollbeispiel wurde eine formgepresste Platte in ähnlicher Weise wie in dem Formulierungsbeispiel beschrieben hergestellt, außer dass kein Nukleierungs- oder Klärungsmittel verwendet wurde. Die prozentuale Trübung des Kontrollmaterials wurde bestimmt, indem unter Verwendung einer Cincinnati Milacron 50 ACT-D Formspritzmaschine eine Platte hergestellt wurde. Die Maschine arbeitete mit 230°C, und die Form wurde auf 32°C gehalten. Nach etwa 30 Sekunden wurde die 1,2 mm dicke Platte aus der Form ausgeworfen und wie oben bewertet.

[0049] Eine Reihe von Nukleierungs-/Klärungsmitteln wurden mit Polyolefin compoundiert und wie oben in dem Formulierungsbeispiel beschrieben auf Trübung und Kristallinität bewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Von Cyclopentadien/Cyclohexadien abgeleitete Anhydride und Imidsäuren als Nukleierungsmittel/Klärungsmittel

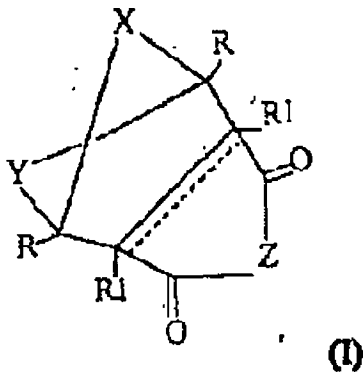
Eintrag	Additiv	Additiv konz. (%Gew./ Gew.)	Kristalli- sations- temperatur (DSC, Einsetzen) [°C]	Kristalli- sations- temperatur (DSC, Spitzen- wert, max) [°C]	% Trübung
A	keins	-	97,1	89,8	55
B		0,25	109,2	105,2	36
C		0,5	115,7	109,5	38
D		0,5	116,8	111,6	22

E		0,5	105,2	100,0	22
F		0,5	104,4	99,0	42,5
G		0,5	108,4	102,7	48,9

[0050] Die vorhergehende Beschreibung und die Beispiele liefern eine vollständige Beschreibung der Erfindung. Da jedoch viele Varianten möglich sind, ohne von dem Schutzbereich der Erfindung abzuweichen, beruht die Erfindung ausschließlich auf den folgenden Ansprüchen.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, die ein Polyolefin und ein Modifizierungsmittel, das eine Verbindung der Formel (I)



umfasst, worin X ausgewählt ist aus
 C_{1-18} -Alkylen,
 C_{2-18} -Alkenylen,
 C_{3-18} -Cycloalkylen,

C₄₋₁₈-Cycloalkenylen,
Arylen und
-O-;

Y ausgewählt ist aus

C₁₋₁₈-Alkylen,
C₂₋₁₈-Alkenylen,
C₃₋₁₈-Cycloalkylen,
C₄₋₁₈-Cycloalkenylen und
Arylen;

Z ausgewählt ist aus

-O- und -NR₂-;

jedes R unabhängig ausgewählt ist aus

-H,

C₁₋₁₈-Alkyl,

C₃₋₁₈-Cycloalkyl,

C₂₋₁₈-Alkenyl,

C₄₋₁₈-Cycloalkenyl,

-COR₃,

-OH,

C₁₋₁₈-Alkoxy und

C₁₋₁₈-Alkyl, das durch einen oder mehrere von -OH, Halogen, -COR₃, -S-C₁₋₁₈-Alkyl, Aryl oder substituierte Arylgruppen substituiert ist;

jedes R₁, falls vorhanden, unabhängig ausgewählt ist aus

-H,

C₁₋₁₈-Alkyl,

C₃₋₁₈-Cycloalkyl,

Halogen und

-OH;

jedes R₂ unabhängig ausgewählt ist aus

C₁₋₁₈-Alkyl, das durch einen oder mehrere von -COR₃ und gegebenenfalls einen oder mehrere von Aryl oder substituiertem Aryl substituiert ist,

C₁₋₁₈-Alkyl, das durch einen oder mehrere von -OH, Halogen oder -C₁₋₁₈-Alkylen-S-C₁₋₁₈-Alkyl substituiert ist, -OH,

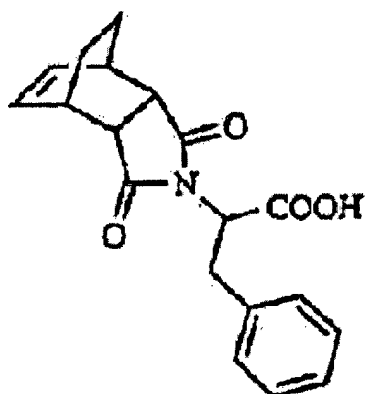
einem anderen als mit linearem Alkyl substituiertem Aryl und

-O-C₁₋₁₈-Alkyl, das gegebenenfalls durch NR₄R₅ substituiert ist;

jedes R₃ unabhängig ausgewählt ist aus -OH, -O-C₁₋₁₈-Alkyl, -O-Aryl, -O-substituiertem Aryl oder -NR₄R₅;

R₄ und R₅ unabhängig -H, C₁₋₁₈-Alkyl, C₃₋₁₈-Cycloalkyl, Aryl oder substituiertes Aryl sind; oder ein Salz davon umfasst.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei X C₁₋₁₈-Alkylen ist und Y C₂₋₁₈-Alkenylen ist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei X -CH₂CH₂- ist und Y -CH=CH- ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei X -CH₂- ist und Y -CH=CH- ist.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 3, wobei Z -NR₂ ist.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Verbindung der Formel (I) die folgende Struktur hat:



7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei Z -NR₂ ist und R₂ -OH ist.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei X und Y beide 1,2-Phenylen sind.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei jedes R₁ Cl ist.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Polyolefin ein Copolymer von Propylen und Ethylen umfasst.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Modifizierungsmittel in einer Menge im Bereich von 0,001 bis 1 Gew.-% vorhanden ist, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Modifizierungsmittel in einer Menge im Bereich von 0,15 bis 0,7 Gew.-% vorhanden ist, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.
13. Verfahren zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften eines Polyolefins, das die Stufe umfasst, in der dem Polyolefin eine Verbindung der Formel (I) wie in einem der Ansprüche 1 bis 9 beschrieben zugefügt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem das Polyolefin Polypropylen umfasst.
15. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem das Modifizierungsmittel dem Polyolefin in einer Menge im Bereich von 0,001 bis 1 Gew.-% zugefügt wird, bezogen auf die Gesamtmenge von Verbindung und Polyolefin.
16. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem das Modifizierungsmittel dem Polyolefin in einer Menge im Bereich von 0,15 bis 0,7 Gew.-% zugefügt wird, bezogen auf die Gesamtmenge von Verbindung und Polyolefin.
17. Zusammensetzung nach Anspruch 1, die des Weiteren ein Antioxidans umfasst.
18. Verfahren nach Anspruch 13, das des Weiteren die Stufe des Zufügens eines Antioxidans umfasst.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen