

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Februar 2010 (25.02.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/020399 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C08L 23/12 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2009/005989
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
19. August 2009 (19.08.2009)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2008 039 279.0
22. August 2008 (22.08.2008) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** CLARIANT INTERNATIONAL LTD [CH/CH]; Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz (CH).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** KOHLER, Joachim [DE/DE]; Karlstrasse 2a, 86441 Zusmarshausen (DE).
- (74) **Anwälte:** HÜTTER, Klaus et al.; Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, Group Intellectual Property, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2010/020399 A1

(54) **Title:** IMPROVEMENT OF TRANSPARENCY OF POLYPROPYLENE USING METALLOCENE WAXES

(54) **Bezeichnung:** TRANSPARENZVERBESSERUNG VON POLYPROPYLEN MIT METALLOCENWACHSEN

(57) **Abstract:** The invention relates to polypropylene homopolymers having a transparency of > 81%, and a method for the production thereof, comprising one or more metallocene polyolefin waxes at a concentration of 0.1 to 10% in weight, having a molecular weight Mn within the range of 500 to 15000 g/mol, and a viscosity within the range of 30 to 10000 mPa-s (at 170°C PP, or 140°C PE, respectively).

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft Polypropylen-Homopolymere mit einer Transparenz > 81 %, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung, enthaltend ein oder mehrere Metallocen-Polyolefinwachse in einer Konzentration von 0,1 bis 10 Gew.-%, mit einem Molekulargewicht Mn im Bereich von 500 bis 15000 g/mol und einer Viskosität im Bereich von 30 bis 10000 mPa-s (bei 170 °C PP bzw. 140 °C PE).

Transparenzverbesserung von Polypropylen mit Metallocenwachsen

Diese Erfindung betrifft die Verbesserung der Transparenz von PP-H (Polypropylen Homopolymer) durch den Einsatz metallocenkatalysierter

5 Polyolefinwachse, sogenannter Metallocenwachse.

Bedingt durch seinen semi-kristallinen Charakter, ist PP-H an und für sich ein opakes Polymer und deshalb für voll- oder halbtransparente Anwendungen nicht geeignet. Es wurde festgestellt, dass dieser Nachteil durch die Zugabe einer Mindestkonzentration bestimmter Metallocenwachse vermindert werden kann.

10

PP (Polypropylen) ist ein vielseitig eingesetztes und weltweit verfügbares Massenpolymer. Allein in Deutschland werden pro Jahr davon ca. 2 Mio. Tonnen hergestellt, wovon rund 25 % in den von PP-H dominierten Verpackungsmarkt fließen. Für manche Anwendungsfelder, wie Verpackungen, Behältnisse oder

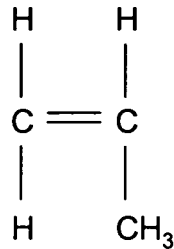
15 Abdeckungen, werden häufig Anforderungen an eine Mindesttransparenz gestellt. Zum Beispiel um hinterliegende Kennzeichnungen oder verpackte Güter lesen bzw. erkennen zu können, oder um die Lichtleistung einer Lichtquelle nicht zu minimieren (PlasticsEurope „Produktions- und Verbrauchsdaten für Kunststoffe in Deutschland unter Einbeziehung der Verwertung 2003“, Studie der Consultic

20 Marketing & Industrieberatung GmbH vom 27. August 2004, Seiten 26ff).

Beispiele dieser Anwendungen sind Lebensmittelverpackungen, Wickelfolien, Flaschen, Behälter, Trinkbecher, Leuchtegehäuse, etc. Reguläres PP-H ist in Bezug auf mechanische Anforderungen und Barriereigenschaften für viele Anwendungen geeignet. Für solche mit den o. g. Transparenzanforderungen

25 allerdings ist in den meisten Fällen die Opazität von PP-H ein Ausschlusskriterium.

Polypropylene Homopolymer (PP-H) wird wie aus dem Stand der Technik bekannt ist, aus nur einem, sich wiederholendem Monomeren polymerisiert, dem Propylen:



Die räumliche Anordnung der an jedem zweiten C-Atom befindlichen Methylgruppe kann verschieden sein. Man spricht in diesem Fall von der

5 Taktizität. Man kennt drei Taktizitäten beim PP-H: isotaktisch, alle Methylgruppen befinden sich auf der gleichen Seite; syndiotaktisch, die Methylgruppen sind gleichmäßig alternierend mal auf der einen und der anderen Seite der Kette zu finden und ataktisch, wobei die Methylgruppen statistisch verteilt und willkürlich angeordnet sind.

10

Von diesen drei möglichen Modifikationen stellt nur die isotaktische Variante die relevanteste und technisch brauchbarste dar. Der gleichmäßige Aufbau isotaktischen PP's begünstigt das Entstehen kristalliner Bereiche, z. B. beim Abkühlen aus der Schmelze („Hostalen PP“ Produktmerkblatt

15 HFKR 102 D-9020-022 der Hoechst AG, Ausgabe Februar 1990, Seite 2).

Der kristalline Anteil des PP hängt von vielen weiteren Faktoren ab, weswegen man für reguläres PP einen Kristallinitätsgrad von 50 - 70 % annimmt. Allgemein wird PP-H deswegen auch als semi-kristallines Polymer mit niedriger Transparenz

20 bezeichnet.

Baut man neben Propylen ein zweites Monomer, nämlich Ethylen, in die Polymerkette ein, so erhält man das sogenannte PP-Copolymer (PP-Copo).

Dieses lässt sich je nach Anordnung der Ethylensequenzen in

25 Randomcopolymer (PP-R) oder Blockcopolymer (PP-B) unterscheiden, was dann auch z. T. signifikante Auswirkungen auf gewisse Eigenschaften hat.

So weist PP-B eine hohe Zähigkeit, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, auf. PP-R Typen hingegen werden überwiegend zur Verwendung in

hochtransparenten Anwendungen hergestellt (Amemiya T.; Kitade S.; Kozai I.; Minakami S.; Takahashi K.; Tayano T., Japan Polychem Corp.; Anmeldung PRAI JP 2004-382168, 28.12.2004).

- 5 Die willkürliche Anordnung der Ehtylensequenzen in der PP-R Polymerkette führt zu einem hohen, amorphen Anteil und dadurch zu einer sehr guten Transparenz. Damit stellt also die Copolymerisation von Propylen mit Ethylen zu PP-R eine Möglichkeit dar, ein Polypropylen mit guter Transparenz zu erhalten.
- 10 Der Schematische Aufbau eines PP-R aus den Propyl- (P) und Ethylgruppen (E) kann wie folgt aussehen:

. ...[-P-P-P-E-P-E-E-P-E-P-P-P-P-E-P-].....

- 15 Verständlicherweise ist diese Polymerisationstechnik bei einem PP-H mangels Co-Monomeren nicht möglich. Aus diesem Grund werden zur Transparenzverbesserung von PP-H üblicherweise andere Technologien eingesetzt, wie beispielsweise:
- 20 a) PP-H Typen mit gezielt eingestellter Kristallitform (z. B. γ - Form) oder optimierter Spherulitengröße und Spherulitenverteilung. Solche Einstellungen sind z. B. mit spezieller Abkühl- oder spezifischer Katalysatortechnik erreichbar (Saechtling, Kunststoff Taschenbuch, 28. Auflage, S. 422 Kap. 4.1.5.2). Dadurch sind diese PP-H Typen aber an
- 25 bestimmte Verarbeitungs- oder Herstellungsverfahren gebunden und nicht, oder nur unter gewissen Aufwendungen, der breiten Masse von Verarbeitern zugänglich.
- b) Die wohl am weitesten verbreitete Technik ist die Zugabe von
- 30 Nukleierungsmitteln. Bei dieser Technologie ist darauf zu achten, dass sich nur PP-H mit einer α - oder β -Kristallitform sinnvoll nukleieren lassen. Von der Vielzahl von untersuchten Nukleierungsmitteln, wie Metallstearate, Benzoate, Carbonate, Phosphate, etc., haben sich vor allem solche aus der

Klasse der Sorbitolester als am wirksamsten erwiesen, insbesondere im Hinblick auf mechanische und optische Eigenschaften („Plastics Additive Handbook“, 5th edition, Chapter 18 „Nucleating Agents for Semi-crystalline Polymers“, pages 960 ff).

5

- c) Nachteile der Sorbitolester sind in erster Linie die sehr hohen Preise. Aber auch organoleptische Beeinträchtigungen in Form von Geruch sowie relativ schmale Verarbeitungsfenster, also Temperaturbegrenzungen, repräsentieren stetige Probleme.

10

- c) Biaxiales, also zweidimensionales, verstrecken von PP findet vor allem bei Folien für Lebensmittelverpackungen Anwendung. Bei diesen sogenannten BOPP (biaxial orientiertes PP) Folien wird zum einen durch das Ausrichten der Polymerketten die Kristallinität erhöht und zum anderen der Brechungsindex in den unterschiedlichen Ebenen vergleichmäßigt. Aber wie schon beim Beispiel a) angemerkt, ist auch BOPP an dieses eine Verarbeitungsverfahren gebunden.

15

Ausgehend von dem vorstehend beschriebenen Stand der Technik und den hier auftretenden Problemen, ist es die Aufgabe der vorliegenden Erfindung die Transparenz der Polypropylenwachse so weit zu verbessern, dass diese sich auch für Anwendungen eignen, die bis jetzt nicht bedient werden konnten.

20

Um die Eignung von PP-H für Anwendungen mit einem Mindestbedarf an Transparenz zu erreichen, ist ein ökonomisch akzeptierbares, technisch leicht zu handhabendes Verfahren notwendig, welches die folgenden Parameter berücksichtigen muss:

25

- Geruch und Farbe des PP dürfen durch die Transparenzverbessernde Maßnahme nicht beeinträchtigt werden. Vor allem im Bereich von Lebensmittelverpackungen werden Verschlechterungen organoleptischer Eigenschaften nicht akzeptiert und stellen ein Ausschlusskriterium dar. Ein „riechender“ PP Beutel als Brotverpackung ist undenkbar und inakzeptabel;

30

- 5 - Die mechanischen Eigenschaften des PP-H Endartikels dürfen nicht verschlechtert werden, da ansonsten bestimmte Anwendungen nicht mehr, oder nur noch eingeschränkt, bedient werden können. Als Beispiele seien hier Verpackungen wie Kanister, Flaschen und Becher angeführt, welche u. a. auch eine Schutzfunktion gegen äußere, mechanische Einwirkungen ausüben;

- 10 - Lebensmittelrechtliche Zulassungen müssen erhalten bleiben. Da ein erheblicher Anteil von transparenten PP Folien in den Bereich von Lebensmittelverpackungen fließt oder fließen könnte, dürfen durch eine Transparenzverbessernde Maßnahme keine Zulassungen wegfallen. So ist es u. a. Ziel, die Palette an Anwendungsmöglichkeiten für PP-H auszuweiten und nicht einzuschränken;

- 15 - Die Verarbeitungsbedingungen eines reinen PP-H, z. B. Temperaturbereiche, sollten idealerweise unverändert übernommen werden können. Maschinenkonstruktionen und Maschineneinstellungen müssen nicht abgeändert werden. Dies würde eine starke Vereinfachung der Handhabbarkeit darstellen, es würde dazu beitragen Verarbeitungsfehler zu vermeiden und die Flexibilität erhöhen.

- 20 - Die Transparenzverbessernde Maßnahme muss von allen, der PP Verarbeitung involvierten Prozessstellen, wie Polymerherstellern, Compoundeuren, Masterbatchern und Verarbeitern, anwendbar sein. Nur dadurch ist eine breite Akzeptanz erzielbar.

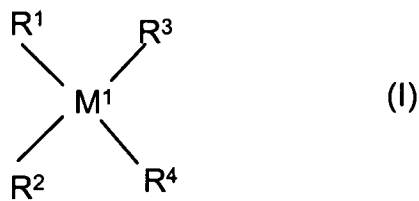
- 25

30 Überraschender Weise wurde nun gefunden, dass durch Zugabe von Metalloccenwachsen, wie z. B. Licocene PP 1302, PP 6102, PP 2602, PE 4201 oder PPSI 3262, die Transparenz von PP-H auf über 81 % erhöht und damit eine deutliche Verbesserung zu den mit bekannten Verfahren hergestellten PP-H erzielt werden kann.

Dieser positive Effekt wird erzielt ohne die Farbe oder die mechanischen Eigenschaften der damit ausgerüsteten Artikel zu verändern. Dabei ist es unerheblich, ob die Metallocenwachse in einen Compound eingearbeitet werden oder als Masterbatch oder Reinstoff bei der Polymerverarbeitung zudosiert werden. Die Zudosierung kann gravimetrisch, oder aber auch mittels einer physikalischen Vormischung, oder als Zubereitung bzw. in Reinform per Seitendosierung am Extruder erfolgen. Eine Änderung der PP-H Verarbeitungsbedingungen, wie Temperaturprofil, Verweilzeiten, Scherleistung im Extruder, etc. ist nicht notwendig.

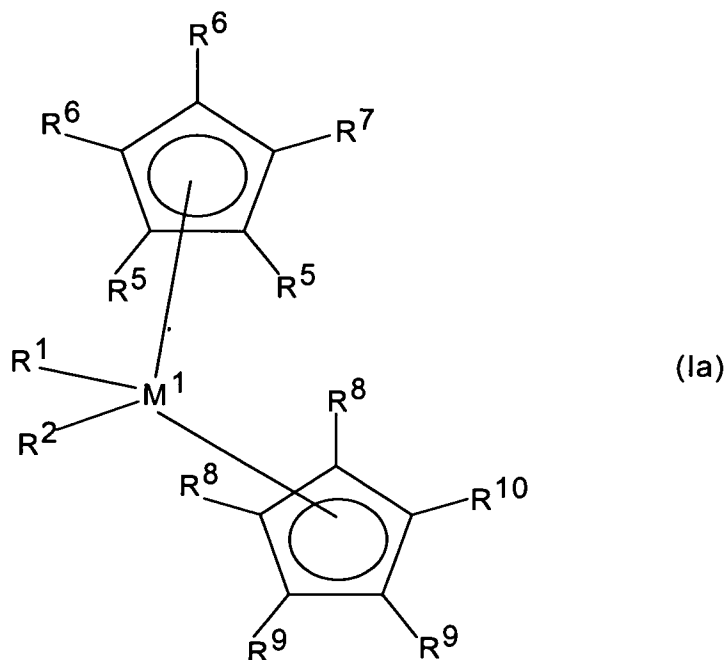
10

Für die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Metallocen-Polyolefinwachse werden Metallocenverbindungen der Formel (I) eingesetzt.

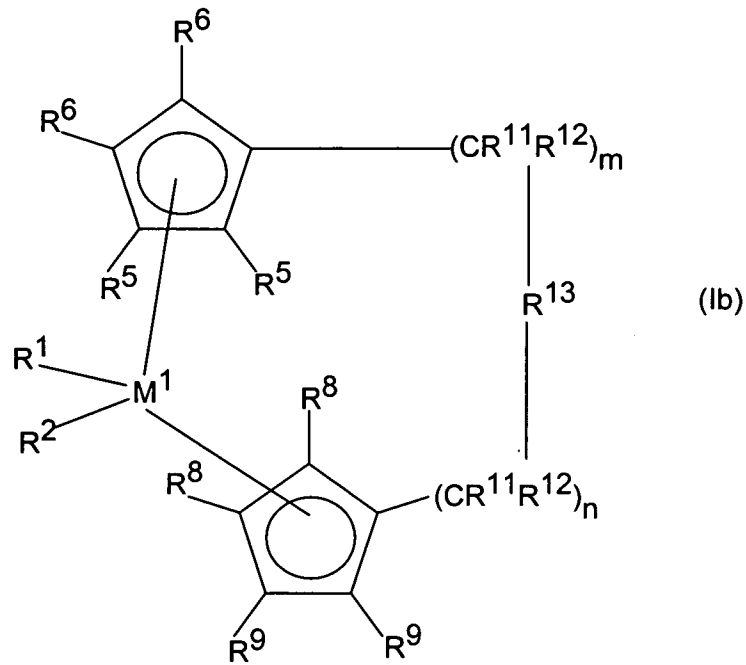


15

Diese Formel umfasst auch Verbindungen der Formel (Ia),

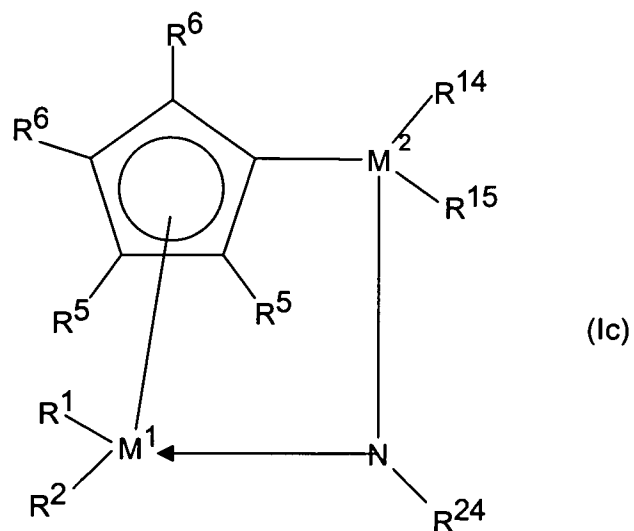


der Formel (Ib)



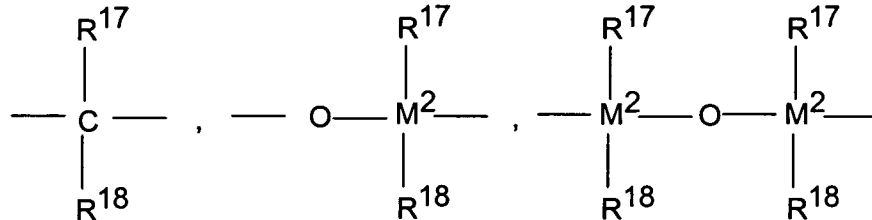
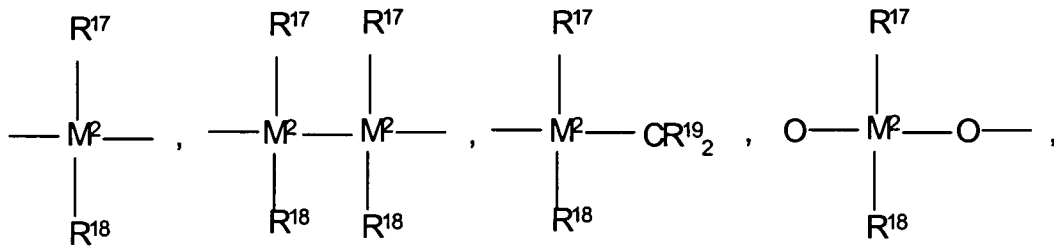
5

und der Formel (Ic)



- 10 In den Formeln (I), (Ia) und (Ib) ist M^1 ein Metall der Gruppe IVb, Vb oder VIb des Periodensystems, beispielsweise Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, vorzugsweise Titan, Zirkonium, Hafnium.

- R^1 und R^2 sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_{10} , vorzugsweise C_1-C_3 -Alkylgruppe, insbesondere Methyl, eine C_1-C_{10} , vorzugsweise C_1-C_3 -Alkoxygruppe, eine C_6-C_{10} , vorzugsweise C_6-C_8 -Arylgruppe, eine C_6-C_{10} , vorzugsweise C_6-C_8 -Aryloxygruppe, eine C_2-C_{10} , vorzugsweise C_2-C_4 -Alkenylgruppe, eine C_7-C_{40} , vorzugsweise C_7-C_{10} -Arylalkylgruppe, eine C_7-C_{40} , vorzugsweise C_7-C_{12} -Alkylarylgruppe, eine C_8-C_{40} , vorzugsweise C_8-C_{12} -Arylalkenylgruppe oder ein Halogen-, vorzugsweise Chloratom.
- R^3 und R^4 sind gleich oder verschieden und bedeuten einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom M^1 eine Sandwichstruktur bilden kann. Bevorzugt sind R^3 und R^4 Cyclopentadienyl, Indenyl, Tetrahydroindenyl, Benzoindenyl oder Fluorenyl, wobei die Grundkörper noch zusätzliche Substituenten tragen oder miteinander verbrückt sein können. Außerdem kann einer der Reste R^3 und R^4 ein substituiertes Stickstoffatom sein, wobei R^{24} die Bedeutung von R^{17} hat und vorzugsweise Methyl, tert.-Butyl oder Cyclohexyl ist.
- R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, vorzugsweise ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom, eine C_1-C_{10} , vorzugsweise C_1-C_4 -Alkylgruppe, eine C_6-C_{10} , vorzugsweise C_6-C_8 -Arylgruppe, eine C_1-C_{10} , vorzugsweise C_1-C_3 -Alkoxygruppe, einen $-NR^{16}_2$ -, $-SR^{16}$ -, $-OSiR^{16}_3$ -, $-SiR^{16}_3$ - oder $-PR^{16}_2$ -Rest, worin R^{16} eine C_1-C_{10} , vorzugsweise C_1-C_3 -Alkylgruppe oder C_6-C_{10} , vorzugsweise C_6-C_8 -Arylgruppe oder im Falle Si oder P enthaltender Reste auch ein Halogenatom, vorzugsweise Chloratom ist oder je zwei benachbarte Reste R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 oder R^{10} bilden mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring. Besonders bevorzugte Liganden sind die substituierten Verbindungen der Grundkörper Cyclopentadienyl, Indenyl, Tetrahydroindenyl, Benzoindenyl oder Fluorenyl.
- R^{13} ist



- 5 =BR¹⁷, =AIR¹⁷, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹⁷, =CO, =PR¹⁷ oder =P(O)R¹⁷, wobei R¹⁷, R¹⁸ und R¹⁹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, vorzugsweise ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom, eine C₁-C₃₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl-, insbesondere Methylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkyl-, vorzugsweise CF₃-Gruppe, eine C₆-C₁₀-Fluoraryl-,
- 10 vorzugsweise Pentafluorphenylgruppe, eine C₆-C₁₀-, vorzugsweise C₆-C₈-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-, vorzugsweise C₁-C₄-Alkoxy-, insbesondere Methoxygruppe, eine C₂-C₁₀-, vorzugsweise C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₀-Aralkylgruppe, eine C₈-C₄₀-, vorzugsweise C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-, vorzugsweise C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe
- 15 bedeuten, oder R¹⁷ und R¹⁸ oder R¹⁷ und R¹⁹ bilden jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring.

M² ist Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium und Germanium. R¹³ ist vorzugsweise =CR¹⁷R¹⁸, =SiR¹⁷R¹⁸, =GeR¹⁷R¹⁸, -O-, -S-, =SO, =PR¹⁷ oder

20 =P(O)R¹⁷.

R¹¹ und R¹² sind gleich oder verschieden und haben die für R¹⁷ genannte Bedeutung. m und n sind gleich oder verschieden und bedeuten null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1, wobei m plus n null, 1 oder 2, bevorzugt null oder 1 ist.

R¹⁴ und R¹⁵ haben die Bedeutung von R¹⁷ und R¹⁸.

Beispiele für geeignete Metallocene sind:

- 5 Bis(1,2,3-trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(1,2,4-trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(1,2-dimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(1,3-dimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(1-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,
- 10 Bis(1-n-butyl-3-methyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(2-methyl-4,6-di-i.propyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(4-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(5-methylindenyl)zirkoniumdichlorid,
- 15 Bis(alkylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(alkylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(indenyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
- 20 Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(octadecylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Biscyclopentadienylzirkoniumdibenzyl,
- 25 Biscyclopentadienylzirkoniumdimethyl,
Bistetrahydroindenylzirkoniumdichlorid,
Dimethylsilyl-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,
Dimethylsilyl-bis-1-(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilyl-bis-1-(2,4-dimethyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
- 30 Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyl-4-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyl-4-i-propylindenyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid,

- Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-(2-methyltetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-indenylzirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilyl-bis-1-indenylzirkoniumdimethyl,
- 5 Dimethylsilyl-bis-1-tetrahydroindenylzirkoniumdichlorid,
 Diphenylmethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,
 Diphenylsilyl-bis-1-indenylzirkoniumdichlorid,
 Ethylen-bis-1-(2-methyl-4,5-benzoidenyl)zirkoniumdichlorid,
 Ethylen-bis-1-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid,
- 10 Ethylen-bis-1-(2-methyl-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Ethylen-bis-1-(4,7-dimethyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Ethylen-bis-1-indenylzirkoniumdichlorid,
 Ethylen-bis-1-tetrahydroindenylzirkoniumdichlorid,
 Indenyl-cyclopentadienyl-zirkoniumdichlorid
- 15 Isopropyliden(1-indenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
 Isopropyliden(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
 Phenylmethylsilyl-bis-1-(2-methyl-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 sowie jeweils die Alkyl- oder Aryl-Derivate dieser Metallocendichloride.
- 20 Zur Aktivierung der Einzentren-Katalysatorsysteme werden geeignete
 Cokatalysatoren eingesetzt. Geeignete Cokatalysatoren für Metallocene der
 Formel (I) sind aluminiumorganische Verbindungen, insbesondere Alumoxane
 oder auch aluminiumfreie Systeme wie $R^{20}_xNH_{4-x}BR^{21}_4$, $R^{20}_xPH_{4-x}BR^{21}_4$,
 $R^{20}_3CBR^{21}_4$ oder BR^{21}_3 . In diesen Formeln bedeutet x eine Zahl von 1 bis 4, die
- 25 Reste R^{20} sind gleich oder verschieden, bevorzugt gleich, und bedeuten C_1 - C_{10} -
 Alkyl oder C_6 - C_{18} -Aryl oder zwei Reste R^{20} bilden zusammen mit dem sie
 verbindenden Atom einen Ring, und die Reste R^{21} sind gleich oder verschieden,
 bevorzugt gleich, und stehen für C_6 - C_{18} -Aryl, das durch Alkyl, Haloalkyl oder Fluor
 substituiert sein kann. Insbesondere steht R^{20} für Ethyl, Propyl, Butyl oder Phenyl
- 30 und R^{21} für Phenyl, Pentafluorphenyl, 3,5-Bis-trifluormethylphenyl, Mesityl, Xylyl
 oder Toly.

Zusätzlich ist häufig eine dritte Komponente erforderlich, um einen Schutz gegen Katalysator-Gifte zu gewährleisten. Hierzu sind aluminiumorganische Verbindungen wie z. B. Triethylaluminium, Tributylaluminium und andere sowie Mischungen geeignet.

5

Je nach Verfahren können auch geträgerte Einzentren-Katalysatoren zur Verwendung kommen. Bevorzugt sind Katalysatorsysteme, bei welchen die Restgehalte von Trägermaterial und Cokatalysator eine Konzentration von 100 ppm im Produkt nicht überschreiten.

10

Zur Verbesserung der Transparenz von PP-H können metallocenkatalysierte, unmodifizierte aber auch gepfropfte Polyolefinwachse verwendet werden. Aus Gründen der Verträglichkeit in Polypropylen sind unmodifizierte Polyolefin-Metallocenwachse zu bevorzugen, wobei sich innerhalb dieses Produktbereichs die PP-Metallocenwachse als besonders geeignet herausgestellt haben.

15

Erfindungsgemäß verwendbare Metallocenwachse besitzen ein Molekulargewicht M_n im Bereich von 500 bis 15000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 1000 bis 13 000 und/oder eine Viskosität im Bereich von 30 bis 10000 mPa·s ,

20

vorzugsweise von 50 bis 8000 (gemessen bei 170 °C für PP Wachse und 140 °C für PE (Polyethylen) Wachse). Die Metallocenwachse werden in Konzentrationen im Bereich von 0,1 - 10 Gew. %, vorzugsweise von 1 - 5 Gew. %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, eingesetzt.

25

Bei der Zugabe der im Diagramm 1 dargestellten Metallocenwachse, wie z. B. Licocene® PP 1302, PP 6102, PP 2602, PE 4201 oder PPSI 3262 ist es unerheblich ob es sich um ein isotaktisches, syndiotaktisches oder ataktisches PP-H handelt. Auch ist die Wirkung nicht auf einen bestimmten Viskositätsbereich des PP-H begrenzt, so dass eine Transparenzverbesserung in einem MFI (Melt Flow Index) Bereich von 0,2 - 50 g/10min., insbesondere aber im Bereich von 0,3 - 40 g/10min (bei 230 °C / 2,16 kg) erzielt wird.

30

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polypropylen-Homopolymerwachse mit einer Transparenz $\geq 81\%$ durch Vermischen von Polypropylen-Homopolymerwachsen mit 0,1 bis 10 Gew.% eines oder mehrerer Metallocenwachse mit einem Molekulargewicht M_n im Bereich von 500 bis 15000 g/mol und einer Viskosität im Bereich von 30 bis 10000 mPa·s (bei 170 °C bzw. 140 °C), Aufschmelzen und anschließendes Extrudieren und Granulieren der Mischung.

Das Vormischen der Einzelkomponenten kann dabei von Vorteil sein und kann bei Raumtemperatur in einer geeigneten Mischapparatur erfolgen.

Bei der Mischung kann die Wärmeenergie über Friktion, über separate Aufheizung des Mischtrages oder auf beide Weisen eingebracht werden. Als vorteilhaft wird eine Vortemperierung auf ca. 25 °C angesehen. Höhere Ausgangstemperaturen bei der Heißmischung führen zum Verklumpen des Trägers und zur Bildung von Bodenablagerungen. Ein Kühlen des Mischtrages nach der letzten Mischphase auf die Vortemperatur ist ebenfalls vorteilhaft.

Bei der Herstellung der hochtransparenten PP-Homopolymere wird zweckmäßiger Weise ebenfalls mit einem am Anfang stehenden Mischprozess gearbeitet. Zunächst wird eine Mischung aus den Einzelkomponenten hergestellt. Die Mischung erfolgt mit entsprechender Mischtechnik.

Das Herstellen von Mischungen kann jedoch entfallen, wenn man die Einzelkomponenten einer Rezeptur direkt der Extrusionsanlage zuführt. Die besagte Mischung wird dann mittels einer geeigneten Dosiervorrichtung einer Extrusionsanlage zugeführt. In der Regel sind dies Ein- oder Zweischneckenextruder, es können aber auch kontinuierliche und diskontinuierliche Kneiter oder Kompaktoren Verwendung finden. Die anschließende Granulierung erfolgt über Strang- und Kopfgranulierung, aber auch Versprühung ist möglich.

Die erfindungsgemäßen hochtransparenten Polypropylen-Homopolymere eignen sich insbesondere zur Herstellung von Polypropylen-Artikeln durch Spritzguss,

Extrusion, Tiefzug, Extrusionsblasverfahren, Sinterverfahren, Rotomoulding, Pressen oder im Kalandrierverfahren.

5 Eine verbesserte Transparenz von PP-Homopolymer spielt vorwiegend bei PP Folien in Schichtstärken von 25 - 1000 µm und PP Dickwandartikeln in den Stärkebereichen über 1 mm eine Rolle. Anwendungen sind Folien wie z. B. Abdeckfolien, Schutzfolien, Verpackungsfolien, etc. die mit einem Blasform- oder Kalanderverfahren hergestellt werden, oder aber Behältnisse wie Kanister, Flaschen, Becher, etc. welche z. B. im Tiefzug-, Spritzguss- oder
10 Blasformverfahren hergestellt werden.

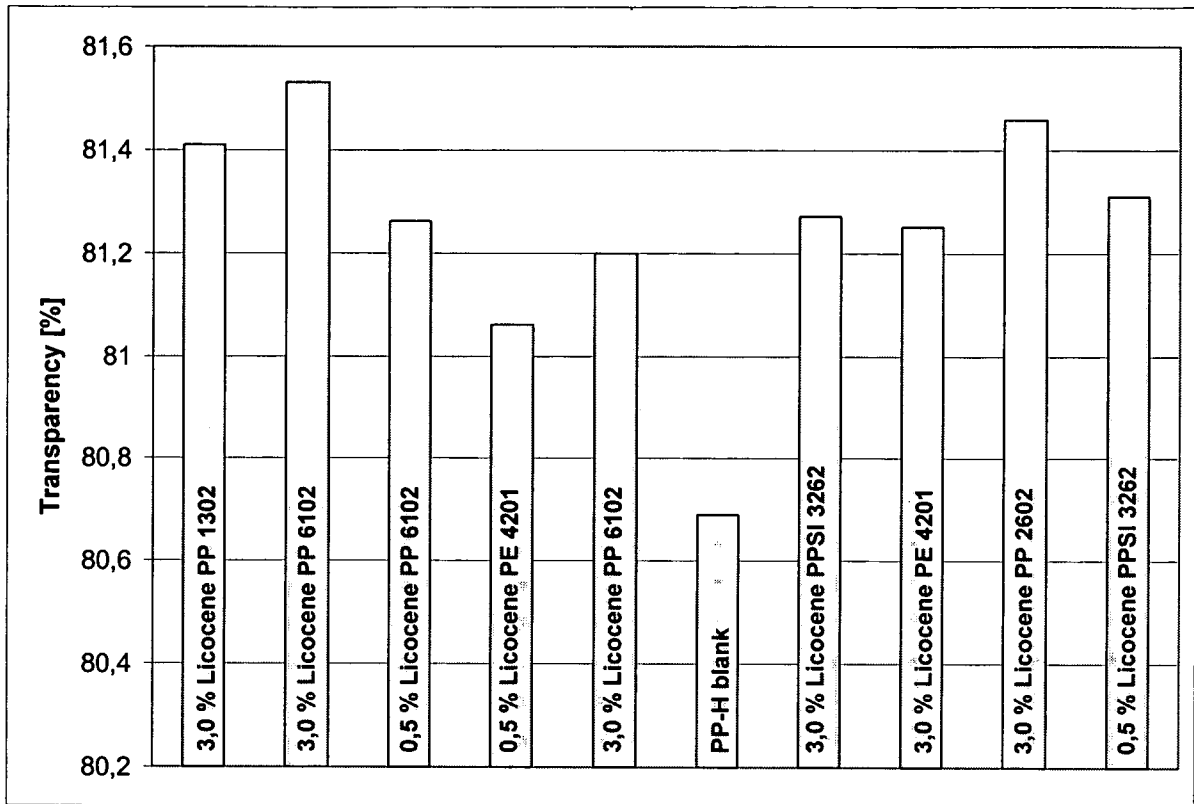
Bei Platten beschränken sich die Anwendungsinteressen überwiegend auf solche, welche durch Extrusion oder Spritzguss hergestellt werden und z. B. für Abdeckungen, Konstruktionszwecke oder als Trägerplatten Verwendung finden.

15

Beispiele:

Die Ergebnisse der in Diagramm 1 dargestellten Studie wurden mit einer regulären
20 PP-H Extrusionstypen (Moplen HF 500 N), MFI 12 (230°/2,16 kg) generiert. Dazu wurden die Additive maschinell mit dem Polymerpulver vermischt und anschließend mit einem gängigen Zweischnellenextruder (Leistritz) einmal extrudiert und granuliert. Dieses Granulat wurde dann zu 1 mm dicken Prüfplatten auf einer Arburg Spritzgussmaschine verspritzt. Die Verarbeitungsbedingungen
25 entsprachen in allen Schritten der für dieses Polymer üblichen Praxis.

Diagramm 1



Zur genaueren Unterscheidung der im Diagramm 1 grafisch dargestellten Ergebnisse, sind in untenstehender Übersicht die Rezepturen tabellarisch zusammengefasst.

30

Tabelle 1

Transparenz [%]	Rezeptur
81,41	3,0 PP 1302
81,53	3,0 PP 6102
81,26	0,5 PP 6102
81,06	0,5 PE 4201
81,20	3,0 PP 6102

Transparenz [%]	Rezeptur
80,69	PP-H blank
81,27	3,0 PPSI 3262
81,25	3,0 PE 4201
81,46	3,0 PP 2602
81,31	0,5 PPSI 3262

Durch die Zugabe von Licocene Wachsen werden keine anderen Veredelungsverfahren bzw. deren Effekte für PP-H beeinträchtigt. Beispielsweise Einfärben mit Pigmenten, Stabilisieren mit Additiven, wie Antioxidantien oder

5 Lichtschutzmittel, Ausrüsten mit Antistatika, etc.

Patentansprüche

1. Polypropylen-Homopolymer mit einer Transparenz ≥ 81 %, enthaltend ein
oder mehrere Metallocen-Polyolefinwachse in einer Konzentration von 0,1 bis
5 10 Gew.%, mit einem Molekulargewicht M_n im Bereich von 500 bis 15000 g/mol
und einer Viskosität im Bereich von 30 bis 10000 mPa·s (bei 170 °C PP bzw.
140 °C PE).
2. Metallocenwachs enthaltendes Polypropylen-Homopolymer nach Anspruch
10 1 dadurch gekennzeichnet, dass dessen Schmelzindex (MFI) im Bereich von
0,2 - 50 g/10min. (bei 230 °C/ 2,16 kg) liegt.
3. Polypropylen-Homopolymer nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass das Molekulargewicht M_n der enthaltenen Metallocenwachse im Bereich von
15 1000 bis 13000 g/mol liegt.
4. Polypropylen-Homopolymer nach mindestens einem der vorigen
Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Viskosität der enthaltenen
Metallocenwachse, gemessen in der Schmelze bei 170 °C (PP) bzw. 140 °C (PE),
20 im Bereich von 50 bis 8000 mPa·s liegt.
5. Polypropylen-Homopolymer nach mindestens einem der vorhergehenden
Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die darin enthaltenen
Metallocenwachse durch direkte Polymerisation der Monomeren, z. B. Propylen
25 und/oder Ethylen, mit Hilfe von Metallocenkatalysatoren hergestellt wurden.
6. Verfahren zur Herstellung von Polypropylen-Homopolymerwachsen mit
einer Transparenz ≥ 81 % durch Vermischen von Polypropylen-
Homopolymerwachsen mit 0,1 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer
30 Metallocenwachse mit einem Molekulargewicht M_n im Bereich von 500 bis
15000 g/mol und einer Viskosität im Bereich von 30 bis 10000 mPa·s (bei 170 °C
bzw. 140 °C), Aufschmelzen und anschließendes Extrudieren und Granulieren der
Mischung.

7. Verwendung von Polypropylen-Homopolymeren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von Polypropylen-Artikeln durch Spritzguss, Extrusion, Tiefzug, Extrusionsblasverfahren, Sinterverfahren, Rotomoulding,
- 5 Pressen oder im Kalandrierverfahren.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/005989

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08L23/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/104689 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]; FELL RAINER [DE]; HOEROLD SEBASTIAN [DE]; ZAEH) 20 September 2007 (2007-09-20) abstract; claims 1-28 examples 56-61	1,6-7
X	US 2006/032765 A1 (MORHARD FRIEDERIKE [IT] ET AL) 16 February 2006 (2006-02-16) abstract; claims 1-11 paragraph [0084]	1,6-7
X	US 2007/080483 A1 (UOSAKI HIROTAKA [JP] ET AL) 12 April 2007 (2007-04-12) abstract; claims 1-16; examples 1,2 ----- -/--	1
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>*Z* document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
13 October 2009	19/10/2009	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Bergmans, Koen	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/005989

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	"Clariant presents additional waxes and colours at RETEC 2005" ADDITIVES FOR POLYMERS, ELSEVIER ADVANCED TECHNOLOGY, vol. 2005, no. 11, 1 November 2005 (2005-11-01), pages 3-4, XP025366530 ISSN: 0306-3747 [retrieved on 2005-11-01] abstract	1-7
A	US 2003/050381 A1 (HOHNER GERD [DE] ET AL) 13 March 2003 (2003-03-13) abstract; claims 1-8	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/005989

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007104689 A1	20-09-2007	AU 2007224516 A1	20-09-2007
		CA 2640056 A1	20-09-2007
		EP 1999166 A1	10-12-2008
		JP 2009530428 T	27-08-2009
		KR 20080102186 A	24-11-2008
US 2006032765 A1	16-02-2006	CN 1784348 A	07-06-2006
US 2007080483 A1	12-04-2007	US 2008064805 A1	13-03-2008
US 2003050381 A1	13-03-2003	CN 1406264 A	26-03-2003
		WO 0164776 A1	07-09-2001
		EP 1274773 A1	15-01-2003
		JP 2003525329 T	26-08-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/005989

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C08L23/12		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08L		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2007/104689 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]; FELL RAINER [DE]; HOEROLD SEBASTIAN [DE]; ZAEH) 20. September 2007 (2007-09-20) Zusammenfassung; Ansprüche 1-28 Beispiele 56-61	1,6-7
X	US 2006/032765 A1 (MORHARD FRIEDERIKE [IT] ET AL) 16. Februar 2006 (2006-02-16) Zusammenfassung; Ansprüche 1-11 Absatz [0084]	1,6-7
X	US 2007/080483 A1 (UOSAKI HIROTAKE [JP] ET AL) 12. April 2007 (2007-04-12) Zusammenfassung; Ansprüche 1-16; Beispiele 1,2	1
----- -/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist	
E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden	
L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist	
O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist	
P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
13. Oktober 2009	19/10/2009	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter: Bergmans, Koen	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/005989

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	"Clariant presents additional waxes and colours at RETEC 2005" ADDITIVES FOR POLYMERS, ELSEVIER ADVANCED TECHNOLOGY, Bd. 2005, Nr. 11, 1. November 2005 (2005-11-01), Seiten 3-4, XP025366530 ISSN: 0306-3747 [gefunden am 2005-11-01] Zusammenfassung -----	1-7
A	US 2003/050381 A1 (HOHNER GERD [DE] ET AL) 13. März 2003 (2003-03-13) Zusammenfassung; Ansprüche 1-8 -----	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/005989

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2007104689 A1	20-09-2007	AU 2007224516 A1	20-09-2007
		CA 2640056 A1	20-09-2007
		EP 1999166 A1	10-12-2008
		JP 2009530428 T	27-08-2009
		KR 20080102186 A	24-11-2008
US 2006032765 A1	16-02-2006	CN 1784348 A	07-06-2006
US 2007080483 A1	12-04-2007	US 2008064805 A1	13-03-2008
US 2003050381 A1	13-03-2003	CN 1406264 A	26-03-2003
		WO 0164776 A1	07-09-2001
		EP 1274773 A1	15-01-2003
		JP 2003525329 T	26-08-2003