



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 22 399 T2** 2008.06.05

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 383 831 B1**

(51) Int Cl.⁸: **C08K 5/098** (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 22 399.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/06449**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 757 776.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/079312**

(86) PCT-Anmeldetag: **05.03.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **10.10.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.01.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **12.09.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **05.06.2008**

(30) Unionspriorität:
820578 **29.03.2001** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(73) Patentinhaber:
Milliken & Co., Spartanburg, S.C., US

(72) Erfinder:
DOTSON, Darin L., Spartanburg, SC 29301, US

(74) Vertreter:
HOFFMANN & EITLE, 81925 München

(54) Bezeichnung: **DINATRIUMHEXAHYDROPHthalatsalzzusammensetzungen und derartige Zusammensetzungen enthaltende nukleierte Polymere**

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

Gebiet der Erfindung

[0001] Diese Erfindung betrifft Zusammensetzungen, umfassend spezifische Dinatriumsalze von Hexahydrophthalsäure (HHPA) in Kombination mit Säurefängern (wie organische Calciumsalze oder Dihydrotalcitkomplexe), die für hoch erwünschte und effektive Nukleierungseigenschaften in polymeren Gegenständen (wie Polyolefine) sorgen. Überraschenderweise sorgt eine solche Kombination aus einem Dinatrium-HHPA-Salz und einem Säurefänger für hohe Kristallisationstemperaturen, eine geringe Trübung und hohe Elastizitätsmodule des fertigen polymeren Produkts. Andere Natriumsalzipolymerenukleierungsmittel (wie z.B. Natriumbenzoat und Na-11) reagieren schädlicherweise mit organischen Calciumsalz-Säurefängern, so dass in Kombination mit Calciumsalzen (wie z.B. Calciumstearat) charakteristisch hohe Kristallisationstemperaturen drastisch reduziert werden. Auch Natriumbenzoat führt, wenn es mit Dihydrotalcit (DHT4-A)-Säurefängern kombiniert wird, zu extrem hohen Trübungsniveaus in dem fertigen Zielpolymergegenstand, während die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen die Trübung überraschenderweise reduzieren. Die fertigen Polymergegenstände, die diese erfindungsgemäße Zusammensetzung umfassen, sind in dieser Erfindung ebenso vorgesehen.

Hintergrund des Standes der Technik

[0002] Der hierin verwendete Begriff „Thermoplast“ soll ein polymeres Material bezeichnen, das bei Aussetzung ausreichender Wärme schmilzt, bei ausreichender Kühlung seinen verfestigten Zustand jedoch beibehält und sich ohne Verwendung einer Form oder eines ähnlichen Gegenstandes nicht vorher verformt. Insbesondere soll der Begriff eigentlich auch Polymere umfassen, die unter eine solche breite Definition fallen und darüber hinaus entweder eine kristalline oder semikristalline Morphologie beim Abkühlen nach der Schmelzbildung aufweisen. Besondere Typen von Polymeren, die unter einer solchen Definition vorgesehen sind, schließen ohne Einschränkung Polyolefine (wie z.B. Polyethylen, Polypropylen, Polybutylen und jede Kombination davon), Polyamide (wie z.B. Nylon), Polyurethane, Polyester (wie z.B. Polyethylenterephthalat) und dergleichen (sowie jegliche Kombinationen davon) ein.

[0003] Thermoplaste wurden in einer Vielzahl von Endverwendungen, einschließlich Lagerungsbehälter, medizinische Vorrichtungen, Nahrungsmittelverpackungen, Kunststoffrohren und -rohrleitungen, Regalelementen usw., eingesetzt. Solche Basiszusammensetzungen müssen allerdings gewisse physikalische Eigenschaften aufweisen, um eine weit verbreitete Verwendung zu erlauben. Insbesondere innerhalb der Polyolefine ist z.B. die Gleichmäßigkeit der kristallinen Morphologie eine Notwendigkeit, einen effektiven, haltbaren und vielseitigen Polyolefingegenstand bereitzustellen. Um solche wünschenswerten physikalischen Eigenschaften zu erzielen, ist es bekannt, dass gewisse Verbindungen und Zusammensetzungen für Nukleierungsstellen für Polyolefinkristallwachstum während des Formens oder der Herstellung sorgen. Zusammensetzungen, die solche nukleierenden Verbindungen enthalten, kristallisieren im Allgemeinen bei einer viel höheren Geschwindigkeit als nicht-nukleierte Polyolefine. Diese Kristallisation bei höheren Temperaturen führt zu reduzierten Herstellungszykluszeiten und einer Vielzahl von Verbesserungen der physikalischen Eigenschaften wie z.B. der Steifigkeit als ein Beispiel.

[0004] Solche Verbindungen und Zusammensetzungen, die für schnellere und/oder höhere Polymerkristallisationstemperaturen sorgen, sind daher allgemein als Nukleierungsmittel bekannt. Wie ihr Name vermuten lässt, werden solche Verbindungen eingesetzt, um Nukleierungsstellen für Kristallwachstum während des Abkühlens einer thermoplastischen geschmolzenen Formulierung bereitzustellen. Im Allgemeinen führt die Gegenwart von Nukleierungsstellen zu einer größeren Anzahl von kleineren Kristallen. Als Ergebnis der Bildung kleinerer Kristalle kann auch eine Klärung des Zielthermoplasten erzielt werden, obgleich eine ausgezeichnete Klarheit nicht immer das Ergebnis ist. Je gleichmäßiger und vorzugsweise kleiner die Kristallgröße ist, desto weniger Licht wird gestreut. Auf diese Weise kann die Klarheit des thermoplastischen Gegenstandes selber verbessert werden. Thermoplastische Nukleierungsmittel sind daher sehr wichtig für die Thermoplastindustrie, um für eine verbesserte Klarheit, physikalische Eigenschaften und/oder schnellere Verarbeitung zu sorgen.

[0005] Als Beispiel für einen Typ von Nukleierungsmittel sind Dibenzylidensorbitol (DBS)-Verbindungen bekannt, insbesondere für Polypropylen-Endprodukte. Verbindungen, wie z.B. 1,3-O-2,4-Bis(3,4-dimethylbenzyliden)sorbitol (nachfolgend DMDBS), erhältlich von Milliken Chemical unter dem Handelsnamen Milda[®]3988, sorgt für ausgezeichnete Nukleierungseigenschaften für Zielpolypropylene oder andere Polyolefine. Weitere wohlbekanntes Verbindungen schließen Natriumbenzoat, Natrium-2,2'-methyl-bis-(4,6-di-tert-butylphenyl)phosphat (von Asahi Denka Kogyo K.K., als NA-11 bekannt), Aluminiumbis[2,2'-methyl-bis-(4,6-di-tert-butylphenyl)phosphat] (ebenfalls von Asahi Denka Kogyo K.K., als NA-21 bekannt), Talk

und dergleichen ein. Solche Verbindungen verleihen hohe Polyolefinkristallisationstemperaturen; jedoch weist jede von ihnen ihr eigenes Manko hinsichtlich industrieller Anwendungen im Großmaßstab auf.

[0006] Obgleich z.B. Dinatriumhexahydrophthalat in US Patent Nr. 3,207,739 von Wales als auch in Beck, H.N., „Heterogeneous Nucleating Agents for Polypropylene Crystallization“, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 11, S. 673-685 (1967) als mögliches, wenn auch nicht bevorzugtes Nukleierungsmittel für Polymere gelehrt wird, wenden sich diese Offenbarungen insbesondere Natriumbenzoat und weiteren ähnlichen aromatischen Verbindungen als bessere Nukleierungsmittel zu. Darüber hinaus diskutiert keine der Referenzen die Gegenwart von Säurefängerverbindungen, die sich von den Salzen selber unterscheiden; um überhaupt eine effektive duale Funktion des Säurefängers und des Nukleierungsmittel bereitzustellen, fordern diese Referenzen sehr hohe Zugabemengen solcher Salze zu dem Zielpolymer (in beiden Beispielen des Homopolymerpolypropylen). Es gibt keine Diskussionen über den Einsatz solcher Verbindungen (die von dem bevorzugten Natriumbenzoat zu den möglichen, weniger gewünschten Dinatriumsalzen von cycloaliphatischen Dicarbonsäuren reichen) in Kombination mit jeglichen Säurefängern, um die Menge des in der Polymerschmelze oder dem Fertigerzeugnis vorhandenen Nukleierungsmittels beizubehalten.

[0007] Von großem Interesse für diese Erfindung ist die Kompatibilität von Nukleierungsmitteln mit verschiedenen Säurefängeradditiven, die weit verbreitet in üblichen thermoplastischen (z.B. Polyolefinen, wie Polypropylen, Polyethylen und dergleichen, Polyestern, wie Polyethylenterephthalat) und duroplastischen (z.B. Polyurethanen und dergleichen) Gegenständen verwendet werden. Calciumstearat z.B., das ein sehr populärer, kostengünstiger Säurefänger und Neutralisierer in üblichen Polypropylenformulierungen ist, um das Endprodukt vor einem Angriff von Katalysatorrückständen zu schützen, wird als Komponente in Polypropylen oder anderen Polyolefinformulierungen eingesetzt oder stark erwünscht. Leider ist die Kompatibilität zwischen einem solchen Calciumsalz und Nukleierungsmitteln auf Natriumbasis hoch fragwürdig. Die Verwendung von Natriumbenzoat oder NA-11 ohne einen Säurefänger in Polypropylenzusammensetzungen, obgleich in hohen Mengen, führt zu einer relativ hohen Peakkristallisationstemperatur für eine adäquat effektive Nukleierung. Säurefänger sind allerdings notwendig, um die stabilisierenden Additive, wie z.B. Antioxidantien und Lichtstabilisatoren, vor einem Angriff von sauren Katalysatorrückständen während der Polymerverarbeitung zu schützen. Solche Säurefänger müssen daher vorhanden sein. Wenn Natriumbenzoat oder NA-11 in Kombination mit Calciumstearat (oder anderen organischen Calciumsalzen) hinzugefügt wird, wird die resultierende Polymerkristallisationstemperatur gegenüber der eines Polymers, wenn das Nukleierungsmittel ohne Säurefänger verwendet wird, signifikant (etwa 3-4°C) verringert, wodurch die Nukleierungsfähigkeit von Verbindungen auf Natriumbasis nahezu ineffektiv wird und sicherlich stark unter die für solche Verbindungen erforderliche Leistungsfähigkeit fällt. Wenn allerdings kein Säurefänger verwendet wird, sind wesentlich höhere Verwendungsmengen des Nukleierungsmittels erforderlich, und während das Nukleierungsmittel im Hinblick auf höhere Kristallisationstemperaturen immer noch eine wünschenswerte Leistungsfähigkeit aufweist, wird eine große Menge des aktiven Nukleierungsmittels durch den Säurefänger verbraucht und Ausplatten (plate out) und Schleierbildung treten auf. Hinsichtlich der Calciumstearatkompatibilität ist es nicht genau bekannt, warum dieses Phänomen auftritt, es wird allerdings spekuliert (ohne an eine bestimmte wissenschaftliche Theorie gebunden werden zu wollen), dass Calcium- und Natriumionen ihre Plätze in den entsprechenden Verbindungen austauschen. Daher werden mit der Reduzierung der Menge von Natriumbenzoat und Natriumarylphosphatsalzen in den Zielpolyolefinzusammensetzungen ausnahmslos die Nukleierungsfähigkeiten solcher Verbindungen drastisch reduziert.

[0008] Weitere Probleme, auf die man bei den oben erwähnten Standardnukleierungsmitteln trifft, schließen eine fehlende Bereitstellung von Steifigkeitseigenschaften für den Zielpolyolefingegenstand ein. Wie oben erwähnt, ist die Gleichmäßigkeit in der Polyolefinherstellung das wichtigste für die Herstellung im Großmaßstab. Wenn der resultierende Gegenstand keine adäquate Kristallinität aufweist, leidet der gesamte Gegenstand an fehlender Rigidität und ist daher zu schwach, um einen effektiven Kompositgegenstand für gewisse Verwendungen bereitzustellen.

[0009] Weitere Probleme, auf die man bei den oben erwähnten Standardnukleierungsmitteln trifft, schließen inkonsistente Nukleierung auf Grund von Dispersionsproblemen ein, die zu Steifigkeits- und Stoßfestigkeitsschwankungen in dem Polyolefingegenstand führen. Eine beträchtliche Gleichmäßigkeit in der Polyolefinherstellung ist höchst wünschenswert, da sie zu relativ gleichförmigen fertigen Polyolefingegenständen führt. Wenn der resultierende Gegenstand kein gut dispergiertes Nukleierungsmittel enthält, kann der gesamte Gegenstand selber an einer fehlenden Rigidität und geringen Stoßfestigkeit leiden.

[0010] Des Weiteren ist die Lagerstabilität von Nukleierungsmittelverbindungen und -zusammensetzungen ein weiteres potentielles Problem bei thermoplastischen Nukleierungsmitteln und ist daher ebenso von enor-

mer Wichtigkeit. Da Nukleierungsmittel Verbindungen im Allgemeinen von dem Polyolefinhersteller in Pulver- oder Granulatform bereitgestellt werden und da gleichförmige kleine Partikel der Nukleierungsmittel für die Bereitstellung der erforderlichen gleichmäßigen Dispersion und Leistungsfähigkeit zwingend sind, müssen solche Verbindungen als kleine Partikel während der Lagerung erhalten bleiben. Bestimmte Nukleierungsmittel, wie z.B. Natriumbenzoat, weisen hohe Hygroskopiegrade auf, so dass daraus hergestellte Pulver leicht hydratisieren, was zu einer Partikelagglomeration führt. Solche agglomerierten Partikel können ein weiteres Mahlen oder eine andersartige Verarbeitung zur Deagglomeration erforderlich machen, um die gewünschte gleichmäßige Dispersion innerhalb des Zielthermoplasten zu erreichen. Darüber hinaus kann eine solche ungewollte Agglomeration auf Grund von Hydratation Zufuhr- und/oder Handhabungsproblem verursachen.

[0011] Diese beachtlichen Probleme haben daher zu einem lang ersehnten Bedarf in dem Industriezweig der Polyolefinnukleierungsverbindungen geführt, Verbindungen bereitzustellen, die die oben erwähnten Probleme nicht aufweisen und für ausgezeichnete Peakkristallisationstemperaturen von Zielpolyolefinen selber zu sorgen. Bis heute sind die besten Verbindungen für diesen Zweck die oben erwähnten. Allerdings wurden Nukleierungsmittel, die besonders hohe Peakkristallisationstemperaturen, geringe Hygroskopieeigenschaften, hohe Steifigkeitsfähigkeiten in gewissen Zielpolyolefinen und eine Kompatibilität mit den am meisten gewünschten Polyolefinsäurefängern (wie organische Calciumsalze an wichtigster Stelle) aufweisen, der Polymerindustrie bisher nicht gewährt.

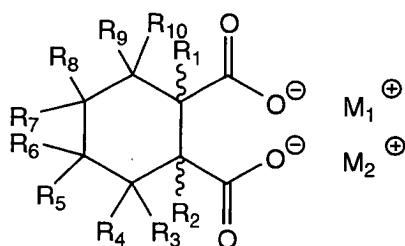
Erfindungsgemäße Ziele

[0012] Ein erfindungsgemäßes Ziel ist es daher, ein Natriumsalznukleierungsmittel und Zusammensetzungen davon bereitzustellen, die eine ausgezeichnete Kompatibilität mit einem Säurefänger in anvisierten thermoplastischen Gegenständen und Formulierungen aufweisen, bereitzustellen. Ein weiteres erfindungsgemäßes Ziel ist es, ein Polyolefinnukleierungsmittel bereitzustellen, das für ausgezeichnete hohe Peakkristallisationstemperaturen und Polypropylengegenständen und -formulierungen sorgt und außerdem eine extrem geringe Hygroskopie aufweist, um eine extrem lagerstabile Additivzusammensetzung zu gewähren. Ein weiteres erfindungsgemäßes Ziel ist es, eine Nukleierungsverbindung bereitzustellen, die sich so mit dem Zielpolyolefin verhält, dass die resultierende kristalline Morphologie im Vergleich mit anderen nukleierten Polypropylengegenständen und -formulierungen, die das Polyolefin enthalten, gleichmäßiger ist und sehr hohe Steifigkeitseigenschaften aufweist. Des Weiteren ist ein erfindungsgemäßes Ziel, eine Nukleierungsverbindung oder -zusammensetzung bereitzustellen, die in verschiedenen Polyolefinmedien für unzählige Endverwendungen verwendet werden können.

[0013] Demzufolge umfasst diese Erfindung Zusammensetzungen mit mindestens einer Säurefängerverbindung und einem Metallsalz, das der Struktur der Formel (I) entspricht

[0014] Zusammensetzung, umfassend mindestens eine Säurefängerverbindung und mindestens ein Metallsalz, das der Struktur der Formel (I)

(I)



entspricht, worin M_1 und M_2 einzeln aus einer Gruppe ausgewählt werden, die aus Natrium und Wasserstoff besteht, worin mindestens eines von M_1 und M_2 Natrium ist, worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} einzeln aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Wasserstoff, C_1 - C_9 -Alkyl, Hydroxy, C_1 - C_9 -Alkoxy, C_1 - C_9 -Alkylenoxy, Amin, C_1 - C_9 -Alkylamin, Halogene (Fluor, Chlor, Brom und Iod) und Phenyl besteht; worin, wenn diese Gruppen Alkyl sind, zwei vicinale oder geminale Alkylgruppen zur Bildung eines carbocyclischen Rings mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen kombiniert werden können; worin die Verbindung in einer cis-Konfiguration vorliegt und worin der Säurefänger eine Verbindung ist, die von der mindestens einen verschieden ist, die der Struktur der Formel (I) entspricht. Beispiele für Säurefänger schließen Calciumstearat, Calciumlactat, Calciumstearyl-2-lactylat, Calciumcarbonat, Calciumhydroxid, Natriumstearat, Lithiumstearat, Zinkstearat, Dehydrotalcit (DHT4-A) und Kieselgur ein. Thermoplastische Zusammensetzungen, die eine solche Kombination von Ver-

bindungen umfassen, sind ebenso in dieser Erfindung eingeschlossen.

[0015] Die erfindungsgemäßen Dinatrium-HHPA-Salz/Säurefänger-Zusammensetzungen sorgen für ausgezeichnete Kristallisationstemperaturen, Steifigkeit und Klarheit in Zielthermoplasten (wie z.B. Polyolefinen). Außerdem weisen solche Verbindungen eine sehr geringe Hygroskopie und daher eine ausgezeichnete Lagerstabilität als pulverförmige oder granulare Formulierungen auf.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0016] Wie oben erwähnt, muss eine Zahl von wichtigen Kriterien erfüllt werden, um eine geeignete Polyolefinnukleierungszusammensetzung, umfassend einen Säurefänger, für industrielle Anwendungen zu entwickeln. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, die Natrium-HHPA-Salze und weitere Säurefänger umfassen, erfüllen all diese wichtigen Erfordernisse sehr gut. Wie oben erwähnt, hydratisieren z.B. Cis-Dinatrium-HHPA-Salze nicht leicht und daher agglomerieren oder klumpen granulare oder pulverförmige Formulierungen aus einem solchen Salz nicht. Die Kostenvorzüge resultierend aus einer solchen Lagerstabilität sind augenscheinlich, da wenig oder keine Notwendigkeit besteht, agglomeriertes Pulver bei der Zufuhr zu Polyolefinherstellungsmaschinen zu trennen. Wie unten detaillierter diskutiert wird, sorgen diese erfindungsgemäßen Natrium-HHPA-Salze darüber hinaus für ausgezeichnete hohe Peakkristallisationstemperaturen in einer Vielzahl von Polyolefinformulierungen, insbesondere in Random-Copolymerpolypropylen (nachfolgen RCP) und Homopolymerpolypropylen (nachfolgen HP). Zusätzlich sorgen solche erfindungsgemäßen Zusammensetzungen für eine außergewöhnliche kristalline Gleichmäßigkeit innerhalb des Zielgegenstandes, wenn sie mit Säurefängern (insbesondere solche aus organischen Calciumsalzen) kombiniert werden, wodurch dem fertigen Polyolefinprodukt hohe Steifigkeitseigenschaften ohne Notwendigkeit von weiteren Füllstoffen und steifigkeitsverleihenden Additiven gewährt werden. Bei jeder dieser Kriterien ist die wichtige Eigenschaft der Natrium-HHPA-Salze das Fehlen einer schädigenden Reaktion in Gegenwart von organischen Calciumsalzsäurefängern, die leicht verfügbar und äußerst kostengünstig sind und daher die am meisten gewünschten Säurefänger zur Verwendung in nukleierten Polyolefinzusammensetzungen und -gegenständen sind. Solch eine Mischung von wünschenswerten Eigenschaften für eine solche erfindungsgemäße Zusammensetzung ist daher völlig unerwartet und unvorhersehbar. Solche Natrium (besonders Dinatrium)-HHPA-Salze stellen daher eine ausgezeichnete Nukleierungsfähigkeit für Polyolefine im industriellen Maßstab insbesondere in Gegenwart von Säurefängern bereit.

[0017] Die Dinatrium-HHPA-Salze werden dem Zielpolyolefin daher in einer Menge von etwa 0,02 bis etwa 2,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,02 bis 1,5 Gew.-%, am meisten bevorzugt 0,05 bis 1,0 Gew.-%, hinzugefügt, um die zuvor erwähnten vorzüglichen Eigenschaften bereitzustellen. Eine Vormischung (Masterbatch), die bis zu 50% oder mehr des aktiven Nukleierungsmittels enthält, kann ebenso vorteilhaft sein, stellt jedoch keine Beschränkung dar. Der erforderliche Säurefänger ist daher in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 1,0 Gew.-% in derselben Formulierung vorhanden. Beispiele für solche Säurefänger sind Calciumstearat, Calciumlactat, Calciumstearoyl-2-lactylat, Lithiumstearat, Aluminiumstearat, Zinkstearat und Natriumstearat und Dihydrotalcit. Weitere optionale Additive in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen oder den daraus hergestellten fertigen Polyolefingegenständen können Weichmacher, Antioxidantien, antimikrobielle Mittel (wie z.B. Verbindungen auf Silberbasis, vorzugsweise Ionenaustauschverbindungen, wie z.B. ALPHASAN®-Antimikrobielle Mittel von Milliken & Company), Antistatika (wie z.B. Stearatester von Glycerin), Stabilisatoren, Ultraviolettabsorber, Flammschutzmittel, Treibmittel und weitere ähnliche Standardpolyolefin-Thermoplast-Additive. Außerdem können weitere Additive in dieser Zusammensetzung vorhanden sein, insbesondere erwähnenswert sind Dispergierhilfsmittel, wie z.B. Polyolefinwachse, Fettsäurewachse (wie Montanwachse), Fettsäureamide und Mineralöle.

[0018] Der Begriff „Polyolefin“ oder „Polyolefinharz“ soll jedes Material umfassen, das mindestens eine Polyolefinverbindung umfasst. Bevorzugte Beispiele schließen isotaktisches und syndiotaktisches Polypropylen, Polyethylen, Poly(4-methyl)penten, Polybutylen und jegliche Mischungen oder Copolymere davon, sowohl Zusammensetzungen hoher als auch Zusammensetzungen niedriger Dichte, ein. Die erfindungsgemäßen Polyolefinpolymere können aliphatische Polyolefine und Copolymere einschließen, die aus mindestens einem aliphatischen Olefin und ein oder mehreren ethylenisch ungesättigten Comonomeren hergestellt werden. Im Allgemeinen werden die Comonomere, wenn vorhanden, in einer kleineren Menge, z.B. etwa 10% oder weniger oder sogar etwa 5% oder weniger, bezogen auf das Gewicht des Polyolefins (z.B. Random-Copolymer Polypropylen oder RCP) bereitgestellt. Solche Comonomere können dazu dienen, die Verbesserung der Klarheit des Polyolefins zu unterstützen, oder sie können dazu beitragen, andere Eigenschaften des Polymers, wie z.B. die Stoßfestigkeit, zu verbessern. Wenn bis zu 25% oder mehr eines Comonomers verwendet wird (wie z.B. ϵ s-Ethylen), wird z.B. die Stoßfestigkeit drastisch erhöht (z.B. Propylen/Ethylen-Impactcopolymer oder ICP).

Andere Polymere oder Kautschuk (wie z.B. EPDM oder EPR) können ebenso mit dem Polyolefin vermischt werden. Weitere Comonomerbeispiele schließen Acrylsäure und Vinylacetat usw. ein. Beispiele für Olefinpolymere, deren Transparenz und Kristallisationstemperatur erfindungsgemäß auf einfache Weise verbessert werden kann, sind Polymere und Copolymere aus aliphatischen Monoolefinen, die zwei bis etwa sechs Kohlenstoffatome enthalten und ein durchschnittliches Molekulargewicht von etwa 10.000 bis etwa 2.000.000, vorzugsweise etwa 30.000 bis etwa 300.000, aufweisen, wie z.B. Polyethylen, lineares Polyethylen niedriger Dichte, isotaktisches Polypropylen (i-PP), syndiotaktisches Polypropylen (s-PP), kristallines Ethylen/Propylen-Copolymer (z.B. RCP und ICP), Poly(1-buten), Poly(4-methyl)penten, Poly(1-hexen), Poly(1-octen) und Poly(vinylcyclohexen), ohne auf diese beschränkt zu werden. Die erfindungsgemäßen Polyolefine können als im Wesentlichen lineare, regelmäßige Polymere beschrieben werden, die wahlweise Seitenketten enthalten können, wie sie z.B. in konventionellen Polyethylen niedriger Dichte (LDPE) gefunden werden. Obgleich Polyolefine bevorzugte Thermoplasten sind, sind die erfindungsgemäßen Nukleierungsmittel nicht für Polyolefine beschränkt und können ebenso Polyester, wie z.B. Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT) und Polyethylenglykolphthalat (PEN), sowie Polyamiden, wie Nylon 6, Nylon 6,6, und weiteren vorteilhafte Nukleierungseigenschaften verleihen. Im Allgemeinen können jegliche thermoplastische Zusammensetzungen mit einem gewissen Grad an kristallinem Gehalt durch die erfindungsgemäße Nukleierungsmittel/Säurefänger-Zusammensetzung verbessert werden.

[0019] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können durch Zugabe des erfindungsgemäßen HHPA-Salzes (oder einer Kombination aus Salzen oder einer Zusammensetzung, umfassend solche Salze) und dem Säurefänger zu dem thermoplastischen Polymer oder Copolymer und lediglich Mischen der resultierenden Zusammensetzung durch jegliche geeignete Mittel erhalten werden. Die Zusammensetzung kann dann durch eine Anzahl von verschiedenen Techniken, einschließlich aber ohne Beschränkung Spritzgießen, Spritzblasformen, Spritzstreckblasformen, Spritzrotationsformen, Extrusion, Extrusionsblasformen, Blattextrusion (Sheet extrusion), Folienextrusion, Gießfolienextrusion, Schaumextrusion, Thermoformen (z.B. zu Folien, Blasfolien, biaxial orientierten Folien), Dünnwandspritzgießen und dergleichen zu einem Fertigerzeugnis verarbeitet und gefertigt werden.

[0020] Die nukleierten Thermoplasten sollen z.B. als medizinische Vorrichtungen, wie z.B. vorgefüllte Spritzen für Retortanwendungen (pre-filled syringes for retort applications), Behälter für intravenöse Zufuhr, und Blutsammelvorrichtungen, Nahrungsmittelverpackungen, Flüssigkeitsbehälter, wie z.B. für Getränke, Arzneien, Shampoos und dergleichen, Kleiderbeutel, Mikrowellengegenstände, Regale, Schranktüren, mechanische Teile, Automobilteile, Blatt, Rohrleitungen und Rohre, rotationsgeformte Produkte, blasgeformte Produkte, Faser(gesponnen oder Fliesstoff), formgepresste Produkte, im Wesentlichen jeder Thermoplast oder Gegenstand, in dem die Wirkungen einer Nukleierung vorteilhaft sein können, eingesetzt werden.

Bevorzugte erfindungsgemäße Ausführungsformen

[0021] Beispiele für besonders bevorzugte HHPA-Salze im Bereich der vorliegenden Erfindung werden im Folgenden dargestellt.

Herstellung von Dinatrium-HHPA-Salzen

Beispiel 1

cis-Dinatrium-HHPA:

[0022] In einen 250 ml-Erlenmeierkolben mit einem Magnetrührer wurden Wasser (100 ml), Natriumhydroxid (10,38 g, 260 mmol) und cis-Hexahydrophthalsäureanhydrid (20 g, 130 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur gerührt, bis sie homogen war, wobei zu diesem Zeitpunkt eine leicht exotherme Reaktion beobachtet wurde. Nach dem Rühren für 3 Stunden wurde die Lösung in Aceton (2 l) geschüttelt, und ein weißer Feststoff wurde nach Saugfiltration gesammelt. Das Trocknen in einem Vakuumofen bei 110 °C ergab 20,9 g (74% als weißes Pulver, Schmelzpunkt > 350 °C). Die IR- und NMR-Analyse waren übereinstimmend mit denen des erwarteten Produkts.

Beispiel 2 (Referenzbeispiel)

trans-Dinatrium-HHPA:

[0023] In einen 1l-Erlenmeyerkolben mit einem Magnetrührer wurden Aceton (500 ml) und trans-1,2-Cyclo-

hexandicarbonsäure 17,2 g (100 mmol) unter Rühren bei Raumtemperatur gegeben. Zu dieser Aufschläm-mung wurde eine Lösung von Natriumhydroxid (18 g, 450 mmol) in Wasser (50 ml) hinzugefügt, wodurch sich ein dicker weißer Niederschlag bildete. Nach dem Rühren für weitere zwei Stunden wurde der weiße Feststoff mittels Saugfiltration gesammelt, mit Aceton (200 ml) und Wasser (20 ml) gewaschen und in einem Vakuumofen bei 100°C getrocknet, um ein weißes Pulver (Trockengewicht = 17,3 g, 80% Ausbeute), Schmp. > 400°C zu ergeben. Die IR- und NMR-Analyse waren übereinstimmend mit denen des erwarteten Produkts.

Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und nukleierten Polyolefine mit solchen Zusammen-setzungen

[0024] Thermoplastische Zusammensetzungen (Platten), die die Verbindungen aus den Beispielen kombi-niert mit bestimmten Säurefängerverbindungen umfassten, wurden hergestellt. Solche Mischungen wurden durch eine einfache Zugabe solcher Verbindungen als individuelle Pulver in einer größeren Mischung formu-liert, die das Zielpolyolefin einschloss. Die Komponenten wurden dann zusammen geschmolzen und während der Extrusion sorgfältig gemischt und anschließend durch Spritzgießen zur Bildung der gewünschten Gegen-stände (in diesem Fall 50 mil-Plaques) weiter verarbeitet. Es sollte erwähnt werden, dass, obgleich pulvrige Formen der Komponenten zur Bildung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung gemischt wurden, auch verdichtete oder extrudierte Pellets, Prills und dergleichen sowie Flüssigkeiten, die die erfindungsgemäßen Zu-sammensetzungen umfassen, für den gewünschten thermoplastischen oder duroplastischen Gegenstand ver-wendet werden können. Auf diese Weise wurden die erfindungsgemäßen Salz/Säurefänger-Zusammenset-zungen gemäß der folgenden Tabelle hergestellt (1 kg-Chargen):

Tabelle für die Homopolymer-Polypropylen-Zusammensetzung

| Komponente | Menge |
|---|-----------------------|
| Polypropylen-Homopolymer (Himont Profax 6301, 12 MFR) | 1000 g |
| Irganox® 1010, Primäres Antioxidans (von Ciba) | 500 ppm |
| Irgafos® 168, Sekundäres Antioxidans (von Ciba) | 1000 ppm |
| Säurefänger (Typ wie unten beschrieben) | wie unten beschrieben |
| Dinatrium-HHPA-Salz | 2500 ppm |

[0025] Das Basisharz (HP) und alle Additive wurden gewogen und dann in einen Welex-Mischer für eine Mi-nute bei 1600 U/min gemischt. Alle Proben wurden dann in einem Killion-Einzelschneckenextruder bei einer angehobenen Temperatur von etwa 204 bis 232°C über 4 Wärmezonen schmelzgemischt. Die Schmelztem-peratur beim Austritt aus der Extruderdüse betrug etwa 246°C. Die Schnecke wies einen Durchmesser von 2,54 cm und ein Länge/Durchmesser-Verhältnis von 24:1 auf. Beim Schmelzen wurde das geschmolzene Po-lymer über 60 Mesh (250 µm)-Sieb gefiltert. Dann wurden Platten aus dem Zielpolypropylen durch Extrusion in einem Arburg-25 Tonnen-Spritzgießer hergestellt. Der Gießer wurde auf eine Temperatur zwischen und 190 und 260°C eingestellt, wobei ein Bereich von 190 bis 240°C bevorzugt wurde, besonders bevorzugt 200 bis 230°C. Die Platten hatten Abmessungen von etwa 51 mm × 76 mm × 1,27 mm, und alle wiesen einen Hoch-glanz auf. Das Formkühlkreislaufwasser wurde auf eine Temperatur von etwa 25°C eingestellt.

[0026] Die Nukleierungsfähigkeiten wurden als Polymerumkristallisationstemperaturen (die die Geschwindig-keit der durch die Gegenwart des Nukleierungsadditivs bereitgestellten Geschwindigkeit der Polymerbildung angeben) durch Schmelzen der Zielplatten, Abkühlen der Platten bei einer Geschwindigkeit von etwa 20°C/Mi-nute und Aufnehmen der Temperatur, bei der die Polymerrückbildung auftritt, gemessen. Die Prüfung des Elas-tizitätsmoduls (dargestellt als 1% Sekantenmodul) wurde an den oben erwähnten Platten unter Verwendung eines MTS Sintech 1/S: 40"-Geräts mit einer Spanne von 49 mm, einer festen Durchbiegungsgeschwindigkeit von 1,28 mm/min, einer nominalen Probendicke von 1,27 mm und einer nominalen Probenbreite von 50 mm in Übereinstimmung mit ASTM D790 durchgeführt. Die Trübungswerte wurden durch das ASTM-Stan-dard-Testverfahren D1003-61 „Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics“ unter Verwendung eines BYK-Gardner XL-211-Trübungsmessgeräts gemessen. Zum Zwecke des Vergleichs von einigen oder allen der oben erwähnten Messungen wurden Kontrollplatten ohne Nukleierungs-additive sowie mit NA-11 und Natriumbenzoat, mit oder ohne Calciumstearat (CS) und DHT4-A, hergestellt. Lithiumstearat (LS) wurde ebenso als Säurefänger in einigen Proben verwendet. Ein Sternchen (*) gibt an, dass keine Messung für diese bestimmte Probe vorgenommen wurde.

Tabelle 1

Nukleierungsleistungsfähigkeit der erfindungsgemäßen Salze der Struktur (I) in Homopolymer-Polypropylen

| | Hinzugefügtes Nukleierungsmittel | Säurefänger | | | 1% Sekantenmodul |
|----------------|----------------------------------|-------------|---------------------|-------------|---------------------------|
| Platte # | Beispiel # von oben | Hinzugefügt | T _c (°C) | Trübung (%) | MPa (Standard-Abweichung) |
| 3 | 1 | CS | 121 | 34 | 2022 (7) |
| 4 | 1 | LS | 118 | 56 | 2049 (12,2) |
| 5 | 1 | DHT4-A | 121 | 38 | 1963 (17,3) |
| 6* | 2 | CS | 120 | 45 | 1945 (9) |
| 7* | 2 | LS | 118 | 60 | 2043 (11,3) |
| 8* | 2 | DHT4-A | 121 | 57 | 2046 (15,4) |
| Vergleich | | | | | |
| 9 | 1 | Kein | 118 | 66 | * |
| 10 | 2 | Kein | 117 | 53 | * |
| 11 | Natriumbenzoat | Kein | 120 | 60 | * |
| 12 | Natriumbenzoat | CS | 116 | 62 | |
| 13 | NA-11 | Kein | 124 | 32 | * |
| 14 | NA-11 | CS | 120 | 48 | * |
| 15 (Kontrolle) | kein | CS | 112 | 64 | 1691 (18) |

*CS = Calciumstearat (800 ppm); LS = Lithiumstearat (800 ppm), DHT4-A = Hydrotalcit (400 ppm).

*Referenzbeispiele

[0027] Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, die die Dinatrium-HHPA-Salze und Säurefänger umfassen, wiesen verglichen mit den Dinatrium-HHPA-Salzen allein beständiger hohe und/oder zumindest erhöhte Peakkristallisationstemperaturen für die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auf. Sowohl die Natriumbenzoat- als auch die NA-11 (Natriumphosphat-Typ)-Nukleierungsmittel weisen drastische Erniedrigungen der Peakkristallisationstemperaturen bei Einführung von Calciumstearat auf. Darüber hinaus wiesen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eine geringere Trübung als die Vergleichsnukleierungsmittel und -zusammensetzungen des Stands der Technik sowie viel höhere Elastizitätsmodule auf.

Hygroskopietest

[0028] Diese Tests wurden an gemahlten Produkten durchgeführt, um eine adäquate Oberfläche zur Feuchtigkeitsaufnahme bereitzustellen. 2 g jeder Probe wurden auf einem Uhrenglas ausgebreitet und sofort nach dem Trocknen in einem Vakuumofen gewogen. Die Proben wurden dann in eine Umgebung mit kontrollierter Feuchtigkeit (65%) gebracht und das Gewicht wurde für 7 Tage täglich aufgenommen. Die prozentuale Gewichtszunahme wurde als prozentuale Feuchtigkeitsaufnahme bei 7 Tagen definiert. Die folgende Tabelle 2 fasst die Ergebnisse zusammen:

Tabelle 2

Hygroskopie der Verbindungen

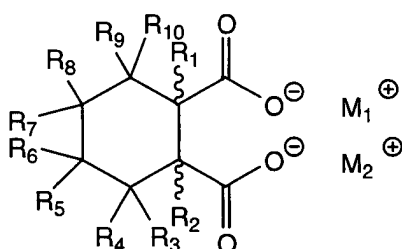
| Beispiel # | % absorbiertes Wasser |
|------------------------------------|-----------------------|
| 1 | 0,45 |
| 2 | 40,00 |
| Natriumbenzoat, Vergleichsbeispiel | 1,20 |

[0029] Folglich wies zumindest die cis-Konfiguration des Dinatrium-HHPA-Salzes eine Verbesserung der Hygroskopie von 67% gegenüber dem zu vergleichenden Natriumbenzoatnukleierungsmittel auf.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, umfassend mindestens eine Säurefänger Verbindung und mindestens ein Metallsalz, das der Struktur der Formel (I)

(I)



entspricht, worin M_1 und M_2 einzeln aus einer Gruppe ausgewählt werden, die aus Natrium und Wasserstoff besteht, worin mindestens eines von M_1 und M_2 Natrium ist, worin R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} einzeln aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Wasserstoff, C_1 - C_9 -Alkyl, Hydroxy, C_1 - C_9 -Alkoxy, C_1 - C_9 -Alkylenoxy, Amin, C_1 - C_9 -Alkylamin, Halogen und Phenyl besteht; worin, wenn diese Gruppen Alkyl sind, zwei vicinale oder geminale Alkylgruppen zur Bildung eines carbocyclischen Rings mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen kombiniert werden können; worin die Verbindung in einer cis-Konfiguration vorliegt und worin der Säurefänger eine Verbindung ist, die von der mindestens einen verschieden ist, die der Struktur der Formel (I) entspricht.

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, worin jedes von R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} Wasserstoff ist und worin der Säurefänger mindestens eine Verbindung ist, die aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Carboxylatsalzen, Dihydrotalceiten und Mischungen davon besteht.

3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 2, worin der Säurefänger mindestens ein C_{12} - C_{24} -Carboxylatsalz ist.

4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 3, worin das Carboxylatsalz aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Natrium, Lithium, Calcium und Zink besteht.

5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, worin das Salz Calciumstearat ist.

6. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, worin die Verbindung cis-Dinatriumhexahydrophthalat ist.

7. Thermoplastischer Gegenstand, umfassend die in Anspruch 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 definierte Zusammensetzung.

8. Thermoplastischer Gegenstand gemäß Anspruch 7, worin das Polymer Polypropylen umfasst.

9. Polymeradditivformulierung, umfassend mindestens eine Zusammensetzung, die in Anspruch 1 definiert ist, worin die Additivzusammensetzung in einer Form vorliegt, die aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus einem Pulver, einem Pellet oder einer Flüssigkeit besteht, und worin die Zusammensetzung außerdem mindestens ein thermoplastisches Polymer und wahlweise mindestens eine Verbindung umfasst, die aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Weichmachern, Säurefängern, Antioxidantien, antimikrobiellen Substanzen,

Flammschutzmitteln, Lichtstabilisatoren, Antistatika, Treibmitteln, Buntpigmenten und jede Kombination von diesen besteht.

10. Polymeradditivformulierung, umfassend mindestens eine Zusammensetzung, die in Anspruch 5 definiert ist, worin die Additivzusammensetzung in einer Form vorliegt, die aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus einem Pulver, einem Pellet oder einer Flüssigkeit besteht, und worin die Zusammensetzung außerdem mindestens ein thermoplastisches Polymer und wahlweise mindestens eine Verbindung umfasst, die aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Weichmachern, Säurefängern, Antioxidantien, antimikrobiellen Substanzen, Flammschutzmitteln, Lichtstabilisatoren, Antistatika, Treibmitteln, Buntpigmenten und jede Kombination von diesen besteht.

11. Polyolefinzusammensetzung, umfassend mindestens eine Polyolefinharzkomponente, mindestens eine Säurefängerverbindung und cis-Dinatriumhexahydrophthalat.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen