

(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
3. April 2008 (03.04.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/037445 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08J 3/22 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/008366

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. September 2007 (26.09.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 046 566.0
30. September 2006 (30.09.2006) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **CLARIANT INTERNATIONAL LTD**
[DE/DE]; Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz 1 (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KLING, Reinhold**
[DE/DE]; Schumannstrasse 19, 86368 Gersthofen (DE).
WEGNER, Jan-Erik [DE/DE]; Ahrensburger Strasse 89,
22041 Hamburg (DE).

(74) Anwälte: **HUETTER, Klaus** usw.; Clariant Produkte
GmbH, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, 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, PG, PH, PL,
PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: TEMPERATURE-SENSITIVE ACTIVE INGREDIENT COMPOSITIONS FOR REDUCING THE DENSITY OF PLASTICS

(54) Bezeichnung: TEMPERATUREEMPFINDLICHE WIRKSTOFFZUSAMMENSETZUNGEN ZUR DICHTEVERRINGE-
RUNG IN KUNSTSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to an active ingredient composition which has a high content in thermosensitive foaming agents and one or more polyolefin resins, the portion which is larger in quantity being a metallocene resin and optionally the remaining resins being polar or nonpolar nonmetallocene polyolefin resins. All polyolefin resins add up to at least 10% by weight of the formulation and have a melting point between 80 and 170°C. The reduced dust active ingredient composition according to the invention is used for the masterbatch production of foamed plastics.

(57) Zusammenfassung: Wirkstoffzusammensetzung, enthaltend einen hohen Anteil thermisch empfindlicher Treibmittel und eines oder mehrere Polyolefinwachse, wobei der mengenmäßig größere Anteil ein Metallocenwachs darstellt und wobei optional die weiteren Wachse polare oder unpolare Nicht-Metallocen-Polyolefinwachse sind. Alle Polyolefinwachse machen zusammen mindestens 10 Gew.-% der Rezeptur aus und schmelzen zwischen 80 und 170°C. Die erfindungsgemäße Wirkstoffzusammensetzung ist staubreduziert und wird für die Herstellung von geschäumten Kunststoffen verwendet.

WO 2008/037445 A1

Beschreibung

Temperaturrempfindliche Wirkstoffzusammensetzungen zur Dichteverringering in Kunststoffen

5

Die vorliegende Erfindung betrifft hoch beladene, temperaturrempfindliche Wirkstoffzusammensetzungen, die Treibmittel enthalten, die in Kunststoffen zu einer Dichteverringering führen.

10 Kunststoffe werden üblicherweise unter Verwendung von Treibmittelmasterbatches geschäumt. Die im Extrusionsverfahren hergestellten Treibmittelmasterbatches, weisen Treibmittelgehalte im Bereich von 10 bis 75 Gew.-% auf und enthalten oftmals neben einem polymeren Träger einen hohen Anteil von polyolefinischen Wachsen, die den Einarbeitungsprozess der Mittel in
15 die Kunststoffmatrix unterstützen und für eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Treibmittel sorgen.

An derartige Konzentrate werden in der Technik hohe Anforderungen gestellt: Die Treibmittel sollten optimal verteilt sein, die Ausbildung einer möglichst feinen
20 Zellstruktur wird gefordert, der Träger soll optimal mit dem Polymer verträglich sein und vor allem soll ein vorzeitiges Aufschäumen in der Verarbeitungsmaschine verhindert werden.

Für die Herstellung von staubfreien, granulat- und pulverförmigen
25 Treibmittelmasterbatches und -präparationen sind zurzeit folgende einstufige oder mehrstufige Verfahren bekannt.

Oftmals wird eine Kaltmischung, die aus einem geeigneten Polymerträgern, wie Polyethylen, Polypropylen oder Ethylenvinylacetatcopolymer oder ähnlichen
30 Polymeren besteht und zusätzlich Dispergierhilfsmitteln wie Wachse, Fettsäurederivate, Stearate etc. enthalten kann, verwendet. Der Nachteil dieser Polymermischungen ist, dass durch den polymeren Anteil die kritische Massetemperatur der Treibmittel leicht überschritten wird und damit die

Zersetzungstemperatur des Treibmittels erreicht bzw. überschritten wird. Die Verträglichkeit zu unterschiedlichen Polymeren ist stark limitiert.

In JP 10212372 wird die Herstellung eines expandierbaren Masterbatches beschrieben, dass aus einem klebefreien Polymer besteht, das durch einen Katalysator hergestellt wird. Der verwendete Katalysator kann ein Verbund von Katalysatoren der Gruppe 4 sein. Der eingesetzte Anteil der expandierbaren Microsphärenprodukte betrug 30 %.

10 US 5,611,962 bzw. CA 2135600 beschreibt die Herstellung von chemischen Treibmittelkonzentraten auf Basis von Polymeren, deren Schmelzpunkt oberhalb von 149 °C liegt.

15 US 4,632,942 bzw. EP 0 143 545 beschreibt die Beschaffenheit von Trägerpolymeren zur Herstellung von Treibmittelkonzentraten

Alle bisher in der Praxis eingesetzten Treibmittelpräparationen müssen dann, wenn sie einen hohen Treibmittelgehalt von mehr als 40 % aufweisen, mit einem relativ aufwändigen Prozessequipment wie z.B. einer Unterwassergranulierung hergestellt werden. Durch die hohe Beladung wird nämlich die Strangfestigkeit der produzierten Masterbatche geringer. Stranggranulierungen ist bei Masterbatchfirmen Stand der Technik. Eine Möglichkeit der Verbesserung, wäre theoretisch der Einsatz spezieller Polymere, die leicht fließen, die bei tieferen Temperaturen verarbeitbar sind, um ein vorzeitiges Anspringen des Treibmittels zu vermeiden, und die gut verträglich zu unterschiedlichen Polymeren wären. Polymere, die dieses Eigenschaftsbild aufweisen, haben aber höhere Einstandskosten.

30 Für die Unterwassergranulierung und die dafür notwendigen Ausrüstungen sind in der Regel größere Produktionsmengen notwendig, um zu wirtschaftlichen Herstellkosten zu kommen. Spezielle, auf individuelle Kundenwünsche abgestimmte Treibmittel enthaltende Wirkstoffzusammensetzungen sind daher

aufwändig und können nicht mit den gleichen, hohen Konzentrationen wie üblich hergestellt werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, Treibmittel enthaltende
5 Wirkstoffzusammensetzungen für die Polymerverarbeitung mit einem möglichst
hohen Anteil unterschiedlichster Treibmittel beladen zu können, damit die
Herstellung von geschäumten Plastomeren und Elastomeren ökonomisch und
ökologisch vorteilhaft mit einer einheitlichen Wirkstoffzusammensetzung oder
-präparation bewerkstelligt werden kann und so Produkte von hochwertiger
10 Qualität liefert.

Auf einen polymeren Träger soll dabei weitestgehend verzichtet werden, wodurch
zum einen Präparationen mit einem deutlich höheren Wirkmittelsubstanzgehalt
möglich sind und zum anderen diese in deutlich mehr verschiedene Polymere, mit
15 unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung, als bisher, eingesetzt werden
können, da weniger Verträglichkeitsprobleme aufgrund der hohen Beladung
vorliegen. Der Wachsträger soll zudem eine leichtere Einarbeitung und
Dispergierung in die Polymere ermöglichen, was eine feinere Zellstruktur oder
eine einheitlichere Molekular bzw. Molekulargewichtsverteilung zur Folge hat.

20

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem die Treibmittelkomponenten
in ein Metallocenwachs oder ein Gemisch von Metallocenwachs mit Zieglerwachs
oder ein Wachs - Polymergemisch eingearbeitet werden. Hauptbestandteil des
Wachsträgers ist ein Metallocenwachs. Metallocenwachse oder Metallocen-
25 Polyolefinwachse sind definitionsgemäß Wachse, die in Gegenwart von
Metallocenen als Katalysator hergestellt werden. Die so hergestellte
Zusammensetzung wird durch Extrusion zu der erfindungsgemäßen
Wirkstoffzusammensetzung compoundiert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine Wirkstoffzusammensetzung oder -präparation der eingangs genannten Art enthaltend

- i) ein oder mehrere fein verteilte Treibmittel,
 - ii) ein oder mehrere Metallocen-Polyolefinwachse,
 - 5 iii) optional ein oder mehrere Wachse ausgewählt aus polaren und unpolaren Nicht-Metallocen-Polyolefinwachsen und
 - iv) gegebenenfalls ein oder mehrere Homo- und/oder Copolymere des Ethylens und/oder Propylens,
- wobei das Treibmittel in einer Menge von wenigstens 5 bis 90 Gew.-% und das
- 10 Polyolefinwachs ii) zu mindestens 10 Gew.-% in der Zusammensetzung enthalten sind.

Vorzugsweise enthält der Wachsanteil mindestens 50 Gew.-% Polypropylen-Metallocenwachs, bezogen auf das Gewicht des Wachsanteils.

15

Die erfindungsgemäße Wirkstoffzusammensetzung weist damit einen besonders hohen Treibmittel- und Füllstoffanteil auf, besitzt eine sehr gute Verträglichkeit mit den Einsatzpolymeren und schließt weitestgehend negative Beeinträchtigungen der mechanischen Eigenschaften im Endprodukt aus.

20

Die Metallocenwachse weisen eine Schmelzviskosität, gemessen bei einer Temperatur von 170 °C, im Bereich von 40 bis 80 000 mPa·s, vorzugsweise von 45 bis 35 000 mPa·s, besonders bevorzugt von 50 bis 10 000 mPa·s auf.

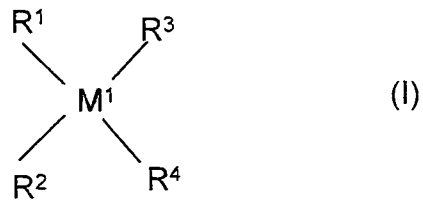
- 25 Alle wachsartigen Bestandteile der Wirkstoffzusammensetzung schmelzen im Temperaturbereich zwischen 80 und 170 °C.

Erfindungsgemäß bevorzugte Wirkstoffzusammensetzungen enthalten 5 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 85 Gew.-%, eines organischen oder

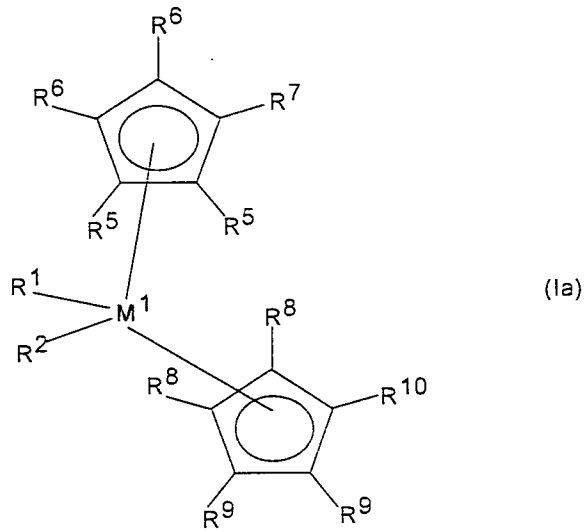
30 anorganischen Treibmittels und 7 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 7,5 bis 75 Gew.-%, des Metallocen-Polyolefinwachses, 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 25 Gew.-%, eines oder mehrerer Nicht-Metallocenwachse und/oder Homo- und/oder Copolymere des Ethylens und/oder Propylens. Zusätzlich kann

die erfindungsgemäße Präparation bei Bedarf noch Füllstoffe oder Additive in einer Menge von 0 bis 30 Gew.-% enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

- 5 Die in Gegenwart von Metallocen als Katalysator hergestellten Wachse sind vorzugsweise Copolymerwachse aus Propylen und 0,1 bis 50 % Ethylen und/oder 0,1 bis 50 % mindestens eines verzweigten oder unverzweigten 1-Alkens mit 4 bis 20 C-Atomen mit einem Tropfpunkt (Ring/Kugel) zwischen 80 und 170 °C.
- 10 Die in Gegenwart von Metallocen als Katalysator hergestellten Metallocenwachse sind weitgehend oder vollkommen amorph und können zusätzlich bei Bedarf polar modifiziert sein. Weitgehend im Sinne der Erfindung bedeutet mindestens 80 wt%, bevorzugt mindestens 90 wt%, besonder bevorzugt mindestens 95 wt%, speziell mindestens 99 wt%.
- 15 Als Nicht-Metallocen-Polyolefinwachse sind zum einen besonders Ethylvinylazetat Wachse mit einem Tropfpunkt zwischen 90 und 120°C, einem Vinylacetatgehalt von 1 bis 30 % und einer Viskosität von 50 bis 3 000 mPa·s, vorzugsweise von 50 bis 1 500 mPa·s, gemessen bei einer Temperatur von
- 20 140 °C, als auch unpolare, aber auch polare Nicht-Metallocene-Wachse mit einem Tropfpunkt im Bereich von 90 bis 120°C und einer Viskosität von kleiner als 30 000 mPa·s, vorzugsweise kleiner als 15 000 mPa·s, gemessen bei einer Temperatur von 140 °C, geeignet.
- 25 Als Nicht-Metallocen-Polyolefinwachse kommen Homopolymerisate des Ethylens oder höherer 1-Olefine mit 3 bis 10 C-Atomen oder deren Copolymerisate untereinander in Frage. Bevorzugt weisen die Polyolefinwachse eine gewichtsmittlere Molmasse M_w zwischen 1000 und 20 000 g/mol und eine zahlenmittlere Molmasse M_n zwischen 500 und 15 000 g/mol auf.
- 30 Für die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Metallocen-Polyolefinwachse werden Metallocenverbindungen der Formel I eingesetzt.

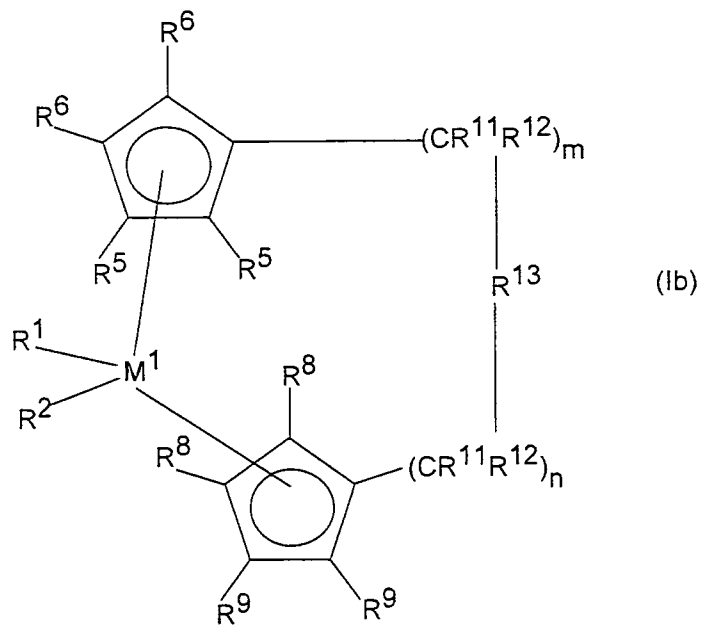


Diese Formel umfasst auch Verbindungen der Formel Ia,

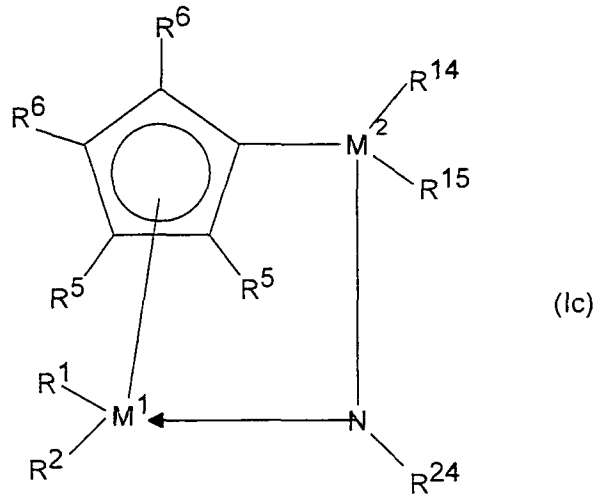


5

der Formel Ib



und der Formel Ic



- 5 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.

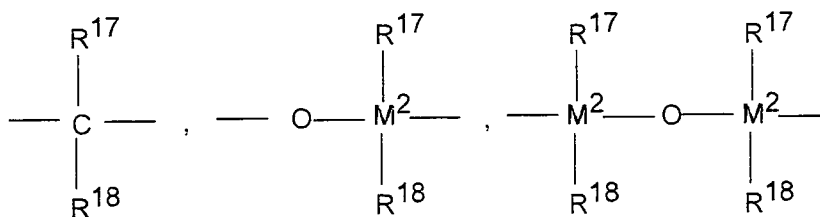
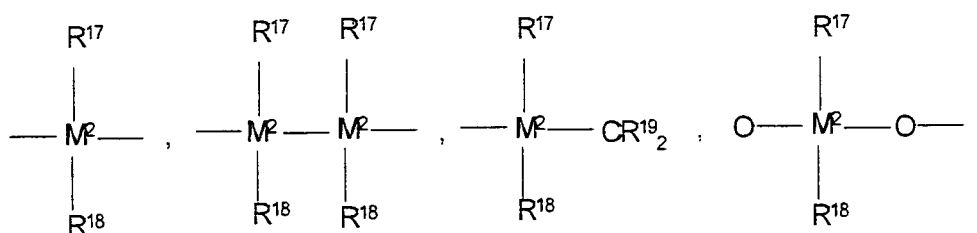
- R^1 und R^2 sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine
- 10 C_1-C_{10} , vorzugsweise C_1-C_3 -Alkylgruppe, insbesondere Methyl, eine C_1-C_{10} , vorzugsweise C_1-C_3 -Alkoxygruppe, eine C_6-C_{10} , vorzugsweise C_6-C_8 -Arylgruppe, eine C_6-C_{10} , vorzugsweise C_6-C_8 -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
- 15 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,
- 20 Indenyl, Tetrahydroindenyl, Benzoidenyl 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, Benzindenyl oder Fluorenyl.

R^{13} ist

15



20

- $=BR^{17}, =AIR^{17}, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO_2, =NR^{17}, =CO, =PR^{17}$ oder $=P(O)R^{17}$, wobei R^{17}, R^{18} und R^{19} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, vorzugsweise ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom, eine C_1-C_{30} -, vorzugsweise C_1-C_4 -Alkyl-, insbesondere Methylgruppe, eine C_1-C_{10} -Fluoralkyl-, vorzugsweise CF_3 -Gruppe, eine C_6-C_{10} -Fluoraryl-, vorzugsweise Pentafluorphenylgruppe, eine C_6-C_{10} -, vorzugsweise
- 25

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
 5 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
 10 =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.

15

R¹⁴ und R¹⁵ haben die Bedeutung von R¹⁷ und R¹⁸.

Beispiele für geeignete Metallocene sind:

- 20 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,
 25 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,
 30 Bis(alkylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
 Bis(alkylindenyl)zirkoniumdichlorid,
 Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
 Bis(indenyl)zirkoniumdichlorid,

- Bis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(octadecylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
5 Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Biscyclopentadienylzirkoniumdibenzyl,
Biscyclopentadienylzirkoniumdimethyl,
Bistetrahydroindenylzirkoniumdichlorid,
Dimethylsilyl-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,
10 Dimethylsilyl-bis-1-(2,3,5-trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
Dimethylsilyl-bis-1-(2,4-dimethyl-cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,
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,
15 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,
20 Dimethylsilyl-bis-1-tetrahydroindenylzirkoniumdichlorid,
Diphenylmethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,
Diphenylsilyl-bis-1-indenylzirkoniumdichlorid,
Ethylen-bis-1-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)zirkoniumdichlorid,
Ethylen-bis-1-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid,
25 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
30 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.

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 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 und R^{21} für Phenyl, Pentafluorphenyl, 3,5-Bis-trifluormethylphenyl, Mesityl, Xylyl oder Toly.

Zusätzlich ist häufig eine dritte Komponente erforderlich, um einen Schutz von polaren Katalysator-Giften aufrecht zu erhalten. Hierzu sind aluminiumorganische Verbindung wie z.B. Triethylaluminium, Tributylaluminium und andere sowie Mischungen geeignet.

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.

Hierbei wurden die Schmelzviskositäten nach DIN 53019 mit einem Rotationsviskosimeter, die Tropfpunkte nach DIN 51801/2, die Erweichungspunkte Ring/Kugel nach DIN EN 1427 bestimmt. Die Tropfpunktbestimmung erfolgt mit einem Tropfpunktgerät nach Ubbelohde gemäß DIN 51801/2, der Erweichungspunkt Ring/Kugel nach DIN EN 1427.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können wie bereits vorher erwähnt zusätzlich noch Füllstoffe wie Silikate, Kieselsäuren, Zeolithe, wie Aluminiumsilikate, Natriumsilikate, Calciumsilikate, Kreide, Talkum, oder auch Hilfsstoffe, wie Antistatika, Stearate, Antioxidantien, Slipmittel und/oder

Suspensionsstabilisatoren, Farbmittel, Flammschutzmittel, Antiblockmittel, Kali und Erdkali-Oxide, enthalten.

Als Treibmittel kommen zum Beispiel Azodicarbonamide, Nitrosoverbindungen, 5 Hydrazide und Citronensäure sowie Citronensäurederivate, -salze und -ester, Natriumhydrogencarbonat oder Mischungen daraus in Einsatz. Am häufigsten werden sogenannte modifizierte Azodicarbonamide eingesetzt, das sind Azodicarbonamide in Verbindung mit Kickern, wie ZnO, Zinkstearat, oder Bleisalzen. Möglich sind aber auch Kombinationen mit organischen Substanzen, 10 wie Säuren und Basen. Andere exotherme Treibmittel wären 4,4'-Oxybis (Benzolsulfonylhydrazid), 5-Phenyltetrazol, p-Toluylensulfonylsemicarbazid oder p-Toluylensulfonylhydrazid, die vorteilhaft zum Einsatz kommen können. Eine weitere Möglichkeit für Treibmittel sind leicht siedende Flüssigkeiten, wie Isopentan oder Isooctan, sowie mit Gasen oder leicht siedenden Flüssigkeiten 15 gefüllte Microsphären mit polymerer Hülle.

Der erforderliche Anteil an Metallocenwachsen ist abhängig von der Additiv-Matrix-Wechselreaktion, von der Oberflächenstruktur des Treibmittels, von der Oberflächenstruktur des Fertigartikels, von der gewünschten Zellstruktur, von der 20 Starttemperatur (Entgasungstemperatur) des eingesetzten Treibmittels sowie von der gewünschten Endprodukt-Einsatzmenge.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Herstellen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung durch Zusammengeben der 25 Einzelbestandteile und anschließender Homogenisierung im Extruder oder Knetter. Das Vormischen der Einzelkomponenten ist dabei bei der Herstellung der Zusammensetzung bevorzugt und kann in einer geeigneten Mischapparatur erfolgen. Gegebenenfalls können aber auch weitere Additive erst später über eine Seitendosierung in fester oder flüssiger Form zugegeben werden

30

Die eingesetzten Rohstoffe können in verschiedenster Form vorliegen. Die Wachse, wie auch die weiteren Zusatzstoffe und Additive können z.B. als

Granulat, Schuppe, Pulver oder Feinstpulver in der Mischung enthalten sein, während die Treibmittel zusätzlich auch noch in flüssig Form vorliegen können.

Für die Herstellung von staubfreien, granulat- und pulverförmigen hochgeladenen
5 Wirkstoffzusammensetzungen sind zurzeit folgende einstufige oder mehrstufige Verfahren bekannt:

Es können alle Komponenten kalt gemischt werden und die Zugabe erfolgt über den Haupteinzug eines Extruders oder die wachsartigen / polymeren
10 Formulierungsanteile werden über den Haupteinzug des Extruders zugeführt, die pulverförmigen oder flüssigen Treibmittel werden über entsprechende Seitenbeschickungen in die Maschine eingebracht. Im Anschluss daran kann eine Schmelzmischung in einem geeigneten Extruder oder in Knetern durchgeführt werden. Daran schließt sich eine Granulierung, Vermahlung oder Versprühung an.

15 Eine Kaltmischung besteht aus geeigneten Polymerträgern, wie beispielsweise Polyethylen, Polypropylen oder Ethylenvinylacet. Der Nachteil solcher Polymermischungen ist die oft begrenzte Verträglichkeit einzelner Komponenten, wobei es zu einer Separierung von Polymer und den Zusatzstoffen wie den
20 Treibmitteln kommen kann.

Bei der Mischung bei erhöhter Temperatur kann die Wärmeenergie über Friktion, über separate Aufheizung des Mischtroges oder auf beide Weisen eingebracht werden.

25 Bei der Herstellung der Zusammensetzung auf dem Extruder wird vorzugsweise mit einem auf den hohen Wirkstoffgehalt abgestimmten Schneckenaufbau gearbeitet. Das Temperaturprofil ist vorzugsweise niedriger als im der Stand der Technik angegeben. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen
30 Zusammensetzungen wird vorteilhaft eine Stranggranulierung eingesetzt, eine Unterwassergranulierung oder Heißabschlag kann aber auch zum Einsatz kommen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen führen bei teilsynthetischen oder synthetischen Polymeren zu einer Dichteverringerung und werden daher insbesondere für die Herstellung von geschäumten Kunststoffen oder Kunststoffgegenständen verwendet.

5

Im Gegensatz zu den im Stand der Technik beschriebenen Treibmittel enthaltenden Zusammensetzungen können mit dem erfindungsgemäßen Produkten eine breite Auswahl von Polymeren geschäumt werden. Als Beispiele zu nennen sind :
Polyolefine und Copolymere des PE, Polyvinylchlorid (PVC) als Hart-PVC oder als
10 weichgemachtes PVC, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA), Polystyrol (PS),
Styrol-Acrylnitril-Copolymere (SAN), Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS),
Poly-ethylenglykol-terephthalat (PET), Poly-butylenglykol-terephthalat (PBT) und
deren Copolyester, Polycarbonat (PC), Kautschuk, Butylkautschuk, Bitumen sowie
Blends wie PC/ABS (Acrylnitril-Styrol-Acrylat-Terpolymer), PC/PBT oder PC/ASA
15 und PMMA (Polymethylmethacrylat) , sowie thermoplastische Polyurethane (TPU)
sowie einige Sonderpolymere.

Nach Abmischung mit dem Polymer und Erreichung der erforderlichen
Sollkonzentration können die Kunststoffmischungen dann zu den gewünschten
20 Endprodukten weiterverarbeitet werden.

Ausführungsbeispiele

In den nachfolgenden Ausführungsbeispielen wurde jeweils ein Metallocenwachs oder ein Metallocenwachsgemisch, hergestellt aus den Metallocen-PP Wachsen, polar bzw. unpolaren Nicht-Metallocen-PE Wachsen und Copolymeren des Ethylens, mit folgenden Stoffparametern eingesetzt (siehe unten). Der Einsatz der Produkte erfolgt in feinkörnigem Zustand.

Die erfindungsgemäß eingesetzten, in Tabelle 1 aufgeführten Polyolefine a)-d) wurden durch Copolymerisation von Propylen mit Ethylen mit dem Metallocenkatalysator Dimethylsilylbisindenylzirkoniumdichlorid nach dem in EP-A-0 384 264 angegebenen Verfahren (allgem. Vorschrift Beispiele 1 bis 16) hergestellt. Die unterschiedlichen Erweichungspunkte und Viskositäten wurden durch Variation des Ethyleneinsatzes und der Polymerisationstemperatur eingestellt.

Tabelle 1: Eingesetzte Polyolefine

	Polyolefin a)	Polyolefin b)	Polyolefin c)	Polyolefin d)
Erweichungs-/Tropfpunkt (°C)	83 ¹⁾	92 ²⁾	93 ²⁾	102 ²⁾
Viskosität bei 170°C (mPa·s)	280	2900	7900	9800

¹⁾ Tropfpunkt

²⁾ Erweichungspunkt

Oxidiertes, polares PE-Wachs a) oder unpolares PE-Wachs b):

	Tropfpunkt [°C]	Viskosität bei 120°C [mPa·s]	Säurezahl [mg KOH/g]	Dichte [g/cm ³]
a)	ca. 105	ca. 300	17	0,92
b)	ca. 118	ca. 650	0	0,92

5 Copolymer des Ethylens:

Erweichungs- punkt [°C]	Schmelzpunkt [°C]	Viskosität MFR 190°C/2,16 kg	Comonomer Et-Acrylat %	Dichte [g/cm ³]
ca. 50 - 60	ca. 70 - 110	ca. 0,5 – 500 g/ 10 min	ca. 9 - 25	ca. 0,94

Der Einsatz erfolgt in feinkörnigem Zustand (gesprüht oder gemahlen), aber auch
10 Granulatform ist möglich (bei getrennter Zugabe der Einzelkomponenten an der Maschine).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffzusammensetzungen wurden wie nachfolgend beschrieben hergestellt:

15 Als Mischung für die Extrusion:

Mischer: Henschelmischer, Inhalt 5 Liter

Ansatz: entsprechend den nachstehend aufgeführten Beispielen

Vormischen: Ansatz ca. 2 bis 4 min. bei U = 600 /min

20 Nachfolgend erfolgte die Extrusion auf einer gleichlaufenden Doppelschnecke mit nachgeschalteter Stranggranulierung.

Granulatgröße im Durchmesser 0,8 bis 3 mm.

Oder für den Einsatz als staubfreie Mischungen:

Mischer: Heiz- Kühlmischkombination, Inhalt 5 Liter

Ansatz: entsprechend den nachstehend aufgeführten Beispielen

5 Vormischen: Ansatz ca. 2 min. bei $U = 350 /\text{min}$

Mischstufe 1) und 2) und Kühlphase

1. Phase: $U = 3100 \text{ min}^{-1}$ $T = 50 \text{ °C} - 60 \text{ °C}$

Mischzeit: ca. 3 min bis 7 min

10 2. Phase: $U = 1500 \text{ min}^{-1}$ $T = 65 \text{ °C} - 85 \text{ °C}$

Mischzeit: ca. 2 min bis 3 min

Kühlmischung: auf $20 - 30 \text{ °C}$

Mischzeit: 5 min bis 10 min
bei $U = 360 \text{ min}^{-1}$

15

Der Energieeintrag erfolgte ausschließlich über Friktion. Die so entstandene Mischung hatte eine durchschnittliche Körnungsgröße von kleiner 1 mm.

Herstellungsbeispiele 1 bis 4:

20

In den nachfolgenden Beispielen wurden nach vorstehend beschriebenem Verfahren folgende Präparationen hergestellt. Als Metalloccenwachs wurde jeweils das vorstehende beschriebene Wachs eingesetzt:

25 1) 70 Gew.-% Hydrocerol CF (Zersetzungstemperatur ca. 125°C),
20 Gew.-% Metalloccenwachs c)
10 Gew.-% oxidiertes PE-Wachs a)

30 2) 70 Gew.-% Hydrocerol CF (Zersetzungstemperatur ca. 125°C)
20 Gew.-% Metalloccenwachs d)
10 Gew.-% unpolares PE Wachs b)

- 3) 70 Gew.-% Hydrocerol CF (Zersetzungstemperatur ca. 125°C)
30 Gew.-% Metallocenwachs b)
- 4) 70 Gew.-% Hydrocerol CF (Zersetzungstemperatur 125°C)
5 20 Gew.-% Metallocenwachs a)
10 Gew.-% Copolymer des Ethylens

Anwendungsbeispiele:

10

Die Wirkstoffzusammensetzungen gemäß den Herstellungsbeispielen 1 bis 4 wurden kalt angebatcht und in einer gleichlaufenden Doppelschnecke mit einem niederen Temperaturbild in unterschiedlichen Polymeren zu deren Dichteverringung verwendet. Als Ergebnis war eine homogene Schaumstruktur zu beobachten, wobei gleichzeitig eine nachteilige Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften der Polymere durch den Einsatz der Präparationen nicht gefunden wurde.

15

Patentansprüche:

1. Wirkstoffzusammensetzung enthaltend
- 5 i) ein oder mehrere fein verteilte Treibmittel,
ii) ein oder mehrere Metallocen-Polyolefinwachse,
iii) optional ein oder mehrere Wachse ausgewählt aus polaren und unpolaren Nicht-Metallocen-Polyolefinwachsen und
iv) gegebenenfalls ein oder mehrere Homo- und/oder Copolymere des
10 Ethylens und/oder Propylens,
wobei das Treibmittel in einer Menge von wenigstens 5 bis 90 Gew.-% und das Polyolefinwachs ii) zu mindestens 10 Gew.-% in der Zusammensetzung enthalten sind.
- 15 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Wachsanteil mindestens 50 Gew.-% Polypropylen-Metallocenwachs, bezogen auf das Gewicht des Wachsanteils, enthält.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet,
20 dass die Wachse bzw. die Homo- und/oder Copolymere des Ethylens und/oder Propylens der Komponenten ii), iii) und iv) bei einer Temperatur im Bereich von 80 bis 170 °C schmelzen.
4. Zusammensetzung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3
25 dadurch gekennzeichnet, dass das Metallocen-Polyolefinwachs einen Tropfpunkt im Temperaturbereich zwischen 80 und 170 °C besitzt und eine Schmelzviskosität, gemessen bei einer Temperatur von 170 °C, im Bereich von 40 bis 80 000 mPa·s, vorzugsweise von 45 bis 35 000 mPa·s, insbesondere von 50 bis 10 000 mPa·s.
- 30 5. Zusammensetzung nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass diese 7 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 7,5 bis 75 Gew.-%, eines Metallocen-Polyolefinwachses, 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 25 Gew.-%, eines oder mehrerer Nicht-Metallocenwachse und/oder

Homo- und/oder Copolymere des Ethylens und/oder Propylen, 5 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 85 Gew.-%, eines oder mehrerer Treibmittel, und 0 bis 30 Gew.-% übliche Füllstoffe oder Additive enthält.

- 5 6. Zusammensetzung nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Treibmittel aus organischen und anorganischen Produkten ausgewählt sind.
7. Zusammensetzung nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 6,
10 dadurch gekennzeichnet, dass diese ein oder mehrere endotherme oder exotherme Treibmittel enthält, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Azodicarbonamide, Nitrosoverbindungen, Hydrazide und Citronensäuren sowie Citronensäurederivate,-salze und -ester und Natriumhydrogencarbonat oder Mischungen daraus, sowie mit Gasen oder leicht siedenden Flüssigkeiten wie
15 Isopentan oder Isooctan, gefüllte Microsphären mit polymerer Hülle.
8. Zusammensetzung nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass diese als Treibmittel modifizierte Azodicarbonamide, vorzugsweise Azodicarbonamide in Verbindung mit Kickern,
20 wie ZnO, Zinkstearat, oder Bleisalzen enthält oder dass es als Treibmittel Kombinationen mit organischen Substanzen, wie Säuren und Basen oder andere exotherme Treibmittel wie 4,4'-Oxybis (Benzolsulfonylhydrazid), 5-Phenyltetrazol, p-Toluylensulfonylsemicarbazid oder p-Toluylensulfonylhydrazid enthält.
- 25 9. Zusammensetzung nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass diese ein oder mehrere Nicht-Metallocen-Polyolefinwachse ausgewählt aus oxidierten und nicht oxidierten Wachsen enthält, die einen Tropfpunkt unter 135 °C und eine Viskosität von kleiner als 30 000 mPa·s, gemessen bei 140 °C, besitzen.
- 30 10. Zusammensetzung nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass diese neben dem Metallocen-Polyolefinwachs ein oder mehrere Metallocen-Copolymerwachse aus Propylen und 0,1 bis 50 Gew.-%

eines oder mehrerer weiterer Monomere ausgewählt aus Ethylen und verzweigten oder unverzweigten 1-Alkenen mit 4 bis 20 Kohlenstoffatomen enthält.

11. Zusammensetzung nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis
5 10, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine sehr gute Verträglichkeit mit Polymeren besitzt, insbesondere mit Polymeren aus der Gruppe: Polyolefine, Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren (EVA), Polystyrol (PS), Styrol-Acrylnitril-Copolymere (SAN), Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS), Polyvinylchlorid (PVC), Polyamid (PA), Poly-ethylenglykol-terephthalat (PET), Poly-butylenglykol-terephthalat (PBT) und deren Copolyestern sowie Polycarbonat (PC) sowie einige
10 Sonderpolymere.

12. Verfahren zum Herstellen einer Zusammensetzung nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die
15 Einzelkomponenten kalt gemischt werden und anschließend die Homogenisierung der Einzelbestandteile in einem Extruder oder Knetter erfolgt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Edukte als Granulat, Schuppen, Pulver oder als Feinkornmischung eingesetzt werden.
20

14. Verfahren nach Anspruch 12 und/oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Treibmittel auch in flüssiger Form eingesetzt werden können.

15. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 12 bis
25 14, dadurch gekennzeichnet, dass im Anschluss an die Homogenisierung eine Granulierung über Strang- und Kopfgranulierung oder über Heißabschlag oder Unterwassergranulierung erfolgt.

16. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem oder nach mehreren
30 der Ansprüche 1 bis 11 zum Herstellen von geschäumten Kunststoffteilen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/008366

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08J/22

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)
C08J

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97/07907 A (ASTRO VALCOUR INC [US]) 6 March 1997 (1997-03-06) page 1, line 4 - page 10, line 9; claims -----	1-16
Y	EP 0 890 584 A (CLARIANT GMBH [DE]) 13 January 1999 (1999-01-13) page 2, line 18 - page 5, line 34; claims; examples -----	1-16
X	WO 97/16476 A (HOECHST AG [DE]; HATKE WILFRIED [DE]; HELMER METZMANN FREDDY [DE]; JAC) 9 May 1997 (1997-05-09) page 2, paragraph 3 - page 3, paragraph 1 page 17, paragraph 2 - page 20, paragraph 3 claims; examples 20-23 ----- -/--	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 Dezember 2007

Date of mailing of the international search report

02/01/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Otegui Rebollo, Juan

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/008366

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 260 445 A (GEN ELECTRIC [US]) 23 March 1988 (1988-03-23) page 2, lines 4-9 page 3, lines 15-44 page 7, lines 18-45; claims; examples -----	1-16
Y	US 2002/198122 A1 (NITZSCHE NORMAN E [US]) 26 December 2002 (2002-12-26) paragraphs [0002], [0006] - [0062]; claims -----	1-16
Y	US 2004/214927 A1 (NITZSCHE NORMAN E [US]) 28 October 2004 (2004-10-28) paragraphs [0006] - [0053]; claims; example -----	1-16
Y	CLARIANT: LICOCENE GRADES - THE "DESIGNER WAXES", [Online] July 2006 (2006-07), pages 1-2, XPO02461549 Retrieved from the Internet: URL:pa.clariant.com/.../DAB400E_0706_FL_Li coceneGrades.pdf/\$FILE/DAB400E_0706_FL_Li coceneGrades.pdf> [retrieved on 2007-12-06] the whole document -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/008366

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 9707907	A	06-03-1997	AT 252427 T	15-11-2003
			AU 6953396 A	19-03-1997
			CA 2230093 A1	06-03-1997
			DE 19681536 T0	23-09-1999
			DE 69630454 D1	27-11-2003
			DE 69630454 T2	06-05-2004
			EP 0846035 A1	10-06-1998
			ES 2210387 T3	01-07-2004
			GB 2319985 A	10-06-1998
			JP 2001519835 T	23-10-2001
			US 5895614 A	20-04-1999
EP 0890584	A	13-01-1999	DE 19729833 A1	14-01-1999
			ES 2176859 T3	01-12-2002
			JP 11100413 A	13-04-1999
			US 6143846 A	07-11-2000
WO 9716476	A	09-05-1997	CN 1202188 A	16-12-1998
			DE 19619813 A1	20-11-1997
			EP 0858476 A1	19-08-1998
			JP 11514680 T	14-12-1999
			US 6239187 B1	29-05-2001
EP 0260445	A	23-03-1988	JP 1865856 C	26-08-1994
			JP 5073131 B	13-10-1993
			JP 63113036 A	18-05-1988
			US 4695594 A	22-09-1987
US 2002198122	A1	26-12-2002	US 2002198121 A1	26-12-2002
US 2004214927	A1	28-10-2004	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/008366

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08J3/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08J

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97/07907 A (ASTRO VALCOUR INC [US]) 6. März 1997 (1997-03-06) Seite 1, Zeile 4 - Seite 10, Zeile 9; Ansprüche	1-16
Y	EP 0 890 584 A (CLARIANT GMBH [DE]) 13. Januar 1999 (1999-01-13) Seite 2, Zeile 18 - Seite 5, Zeile 34; Ansprüche; Beispiele	1-16
X	WO 97/16476 A (HOECHST AG [DE]; HATKE WILFRIED [DE]; HELMER METZMANN FREDDY [DE]; JAC) 9. Mai 1997 (1997-05-09) Seite 2, Absatz 3 - Seite 3, Absatz 1 Seite 17, Absatz 2 - Seite 20, Absatz 3 Ansprüche; Beispiele 20-23	1-16
	----- -/-- -----	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

- | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *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) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist | <ul style="list-style-type: none"> *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 *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *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 *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
10. Dezember 2007	02/01/2008

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Otegui Rebollo, Juan
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/008366

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 260 445 A (GEN ELECTRIC [US]) 23. März 1988 (1988-03-23) Seite 2, Zeilen 4-9 Seite 3, Zeilen 15-44 Seite 7, Zeilen 18-45; Ansprüche; Beispiele -----	1-16
Y	US 2002/198122 A1 (NITZSCHE NORMAN E [US]) 26. Dezember 2002 (2002-12-26) Absätze [0002], [0006] - [0062]; Ansprüche -----	1-16
Y	US 2004/214927 A1 (NITZSCHE NORMAN E [US]) 28. Oktober 2004 (2004-10-28) Absätze [0006] - [0053]; Ansprüche; Beispiel -----	1-16
Y	CLARIANT: LICOCENE GRADES - THE "DESIGNER WAXES", [Online] Juli 2006 (2006-07), Seiten 1-2, XP002461549 Gefunden im Internet: URL:pa.clariant.com/.../DA8400E_0706_FL_Li coceneGrades.pdf/\$FILE/DA8400E_0706_FL_Li coceneGrades.pdf> [gefunden am 2007-12-06] das ganze Dokument -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2007/008366

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9707907	A	06-03-1997	AT 252427 T	15-11-2003
			AU 6953396 A	19-03-1997
			CA 2230093 A1	06-03-1997
			DE 19681536 T0	23-09-1999
			DE 69630454 D1	27-11-2003
			DE 69630454 T2	06-05-2004
			EP 0846035 A1	10-06-1998
			ES 2210387 T3	01-07-2004
			GB 2319985 A	10-06-1998
			JP 2001519835 T	23-10-2001
			US 5895614 A	20-04-1999
EP 0890584	A	13-01-1999	DE 19729833 A1	14-01-1999
			ES 2176859 T3	01-12-2002
			JP 11100413 A	13-04-1999
			US 6143846 A	07-11-2000
WO 9716476	A	09-05-1997	CN 1202188 A	16-12-1998
			DE 19619813 A1	20-11-1997
			EP 0858476 A1	19-08-1998
			JP 11514680 T	14-12-1999
			US 6239187 B1	29-05-2001
EP 0260445	A	23-03-1988	JP 1865856 C	26-08-1994
			JP 5073131 B	13-10-1993
			JP 63113036 A	18-05-1988
			US 4695594 A	22-09-1987
US 2002198122	A1	26-12-2002	US 2002198121 A1	26-12-2002
US 2004214927	A1	28-10-2004	KEINE	