



(10) **DE 601 07 928 T3** 2013.02.28

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 261 660 B2**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 07 928.0**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB01/00721**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 90 7891.4**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/062833**
(86) PCT-Anmeldetag: **21.02.2001**
(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **30.08.2001**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.12.2002**
(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **22.12.2004**
(97) Veröffentlichungstag
des geänderten Patents beim EPA: **21.11.2012**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.02.2013**

(51) Int Cl.: **C08J 3/20** (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/134 (2006.01)
C08K 5/52 (2006.01)
C08K 5/34 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01)
C08L 23/02 (2006.01)

Patentschrift wurde im Einspruchsverfahren geändert

(30) Unionspriorität:
0004043 **21.02.2000** **GB**

(73) Patentinhaber:
Borealis Technology Oy, Porvoo, FI

(74) Vertreter:
Kador & Partner, 80469, München, DE

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

(72) Erfinder:
**FATNES, Anne, Marie, N-3960 Stathelle, NO;
OYSAED, Harry, N-3960 Stathelle, NO; FROHAUG,
Astrid, N-3960 Stathelle, NO; JAMTVEDT, Svein,
N-3960 Stathelle, NO; HOFFMANN, Kurt, CH-4002
Basel, CH**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUM BEISCHLAG VON ADDITIVEN ZU POLYMERTeilCHEN**

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formprodukten aus Polyolefinpolymeren, insbesondere das Formen eines partikelförmigen Polymermaterials durch Rotationsformverfahren, und das partikelförmige Polymermaterial. Diese Produkte können in der Lebensmittelindustrie verwendet werden.

[0002] Das Rotationsformen ist ein Formgebungsverfahren für Polymere, das für die Herstellung von großen Polymerprodukten, insbesondere Behältern, besonders geeignet ist. Es unterscheidet sich völlig von anderen herkömmlichen Formgebungsverfahren, wie dem Spritzgießen oder dem Blasformen. Eine Form wird mit Polymerpulver gefüllt, verschlossen und in einen Ofen gegeben, in dem sie gedreht wird, so daß das Polymerpulver auf der Oberfläche der Form verteilt wird. Nachdem das Polymer geschmolzen ist und auf der Oberfläche der Form eine Schicht gebildet hat, wird die Form abgekühlt. Das Rotationsformen ist z. B. bei Oliveira et al. in J. Materials Sci. 31: 2227–2240 (1996), Bawiskar et al. in Polymer Engineering and Science 34: 815–820 (1994) und Bruins, "Basic Principles of Rotational Moulding", Gordon and Breach, NY, 1971 beschrieben.

[0003] Das beim Rotationsformen verwendete Polyolefinpolymerpulver, z. B. ein Polypropylen oder noch allgemeiner ein Polyethylen, erfordert das Vorhandensein von Stabilisatoren, einschließlich UV-Stabilisatoren, um den Abbau zwischen dem Zeitpunkt, zu dem das Polymer erzeugt wird, und dem, zu dem es geformt wird, zu verhindern. Stabilisatoren sind auch bei der Verhinderung des Abbaus während des Rotationsformverfahrens und im schließlich durch Rotationsformen erzeugten Gegenstand entscheidend. Der Zusatz eines Stabilisators zu den Polymerpartikeln erfolgt normalerweise, indem Polymer und Stabilisatoren in einem Extrudermischer gemischt werden, der eine Scherkraft anwendet, um die Komponenten zu mischen und das Polymer zu schmelzen. Das Extrudat wird dann gemahlen, wodurch ein Preßpulver mit der geeigneten Partikelgröße erzeugt wird. Ein solches Verfahren ist jedoch sehr energieaufwendig, und es kann zu einer gegenseitigen Verunreinigung kommen.

[0004] Eine andere Methode zur Herstellung eines stabilisierten Preßpulvers könnte z. B. sein, die Stabilisatoren einfach mit dem partikelförmigen Olefinpolymer zu mischen, das bereits die geeignete Partikelgröße für das Rotationsformen hat, indem z. B. flüssige Stabilisatoren oder Stabilisatorlösungen auf das partikelförmige Polymer gesprüht werden und/oder die partikelförmigen Stabilisatoren einfach in das partikelförmige Polymer eingemischt werden. Das hat jedoch bis jetzt zu inakzeptablen Ablagerungen des UV-Stabilisators auf der Oberfläche der beim Rotationsformen verwendeten Form geführt.

[0005] Es wurde nunmehr überraschenderweise festgestellt, daß beim Beimengen in der Schmelze ein bestimmtes Gemisch von Zusätzen verwendet werden kann, ohne daß inakzeptable Ablagerungen des UV-Stabilisators auf der Oberfläche der Form auftreten, die bei der Formgebung durch Rotationsformen verwendet wird. Diese Gemische müssen sehr homogen sein, und ohne an eine Theorie gebunden sein zu wollen, wird in Betracht gezogen, daß die nachstehend beschriebenen Gemische eine bessere Löslichkeit und Kompatibilität mit Polymeren, wie Polyethylen, aufweisen, womit sie folglich überraschenderweise das direkte Rotationsformen des Polymerpulvers ohne die Erzeugung einer Ablagerung ermöglichen.

[0006] Nach einem Gesichtspunkt gibt die Erfindung folglich ein Verfahren zur Herstellung eines Polymerpreßpulvers für das Rotationsformen an, wobei das Verfahren umfaßt:

- (i) Gewinnen einer Vielzahl von Polyolefinpolymerpartikeln mit einer mittleren Partikelgröße von 1 bis 2000 µm;
- (ii) Erwärmen eines Gemischs von:
 - A) zumindest einem phenolischen Antioxidans, das vorzugsweise ausgewählt ist aus [Octadecyl-3-(3',5'-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat] (z. B. Irganox 1076®) oder [Pentaerythrityltetrakis(3-(3',5'-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (z. B. Irganox 1010®);
 - B) zumindest einem Antioxidans aus einem organischen Phosphit oder Phosphonit, das vorzugsweise ausgewählt ist aus [Bis(2-methyl-4,6-bis(1,1-dimethylethyl)phenyl)phosphorsäureethylester] (z. B. Irgafos 38®) [Tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphit] (z. B. Irgafos 168®), Trisnonylphenylphosphat, [Tetrakis-(2,4-di-t-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit] (z. B. Irgafos P-EPQ®) oder [Phosphorsäure-cyclischer butylethylpropandiol-2,4,6-tri-t-butylphenylester] (z. B. Ultrinox 641®).
 - C) zumindest einem UV-Stabilisator;
 - D) einem Verdünnungsmittel; und gegebenenfalls
 - E) einem Metallstearat;

vorzugsweise unter einer inerten Atmosphäre auf eine Temperatur zwischen 20 und 200°C;

(iii) Aufbringen des Gemischs auf die Polyolefinpolymerpartikel; und gegebenenfalls

(iv) Mischen eines Metallstearats mit den entstandenen Polyolefinpolymerpartikeln, falls die Komponente E in diesem Gemisch nicht vorhanden war.

[0007] Nach einem weiteren Gesichtspunkt stellt die Erfindung ein Polymerpreßpulver zum Rotationsformen bereit, das nach einem Verfahren erhalten werden kann, wie es vorstehend beschrieben worden ist.

[0008] Nach einem weiteren Gesichtspunkt gibt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Polymerformgegenstandes an, wobei das Verfahren umfaßt:

(i) Gewinnen einer Vielzahl von Polyolefinpolymerpartikeln mit einer mittleren Partikelgröße von 1 bis 2000 µm;

(ii) Erwärmen eines Gemischs von:

A) zumindest einem phenolischen Antioxidans;

B) zumindest einem Antioxidans aus einem organischen Phosphit oder Phosphonit;

C) zumindest einem UV-Stabilisator, ausgewählt aus [1,6-Hexandiamin, N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)-, Polymer mit 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin, Reaktionsprodukten mit N-Butyl-1-butanamin und N-Butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinamin] (z. B. Chimassorb 2020®) [Poly((6-morpholino-s-triazin-2,4-diyl)(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino)hexamethylen(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino)] (z. B. Cyasorb UV 3346®); und [Poly((6-((1,1,3,3-tetramethylbutyl)amino)-1,3,5-triazin-2,4-diyl)(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino)-1,6-hexandiyl((2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino)] (z. B. Chimassorb 944®);

D) einem Verdünnungsmittel; und gegebenenfalls

E) einem Metallstearat;

auf eine Temperatur zwischen 20 und 200°C;

(iii) Aufbringen des Gemischs auf die Polyolefinpolymerpartikel; gegebenenfalls

(iv) Mischen eines Metallstearats mit den entstandenen Polyolefinpolymerpartikeln, falls die Komponente E in diesem Gemisch nicht vorhanden war; und

(v) Rotationsformen der Partikel.

[0009] Die Komponenten A bis D und gegebenenfalls E können in irgendeinem geeigneten Gefäß gemischt werden, werden jedoch vorzugsweise in einem Chargenmischer oder kontinuierlichen Mischer gemischt, um sicherzugehen, daß es zu einer hervorragenden Vermischung kommt. Zu geeigneten Mischvorrichtungen gehören Forberg-, Idecon- und Lodige-Mischer. Das Gemisch der Komponenten liegt bei 100°C vorzugsweise im flüssigen Zustand, z. B. geschmolzen oder in Lösung, vor und wird vorzugsweise bei 100 bis 200°C auf das Polymerpulver gesprüht. Bei diesem Verfahren ist es bevorzugt, daß die flüssige Stabilisatorzusammensetzung, die die Komponenten A bis D und gegebenenfalls E umfaßt, auf eine Temperatur im Bereich von 90 bis 140°C, stärker bevorzugt von 100 bis 130°C, erhitzt wird.

[0010] Das Polymerpulver, auf das das Gemisch aufgebracht wird, z. B. gesprüht wird, sollte vorzugsweise eine Temperatur von 20 bis 80°C, z. B. 60 bis 75°C, haben und sollte vorzugsweise in einem Mischer zirkulieren, wenn das Sprühen erfolgt. Dies sichert eine gleichmäßige Verteilung der flüssigen stabilisierenden Lösung auf den Polymerpartikeln. Das Sprühen kann direkt, z. B. durch eine vorgewärmte Sprühdüse, oder indirekt erfolgen, indem z. B. ein Strom der Flüssigkeit auf einen Verteiler gerichtet wird. Das Gemisch der Komponenten A bis D und gegebenenfalls E muß eine Flüssigkeit sein, wenn das Sprühen erfolgt.

[0011] Die inerte Atmosphäre kann von einem herkömmlichen Inertgas, wie einem Edelgas oder vorzugsweise Stickstoff, bereitgestellt werden.

[0012] Das gemäß dieser Erfindung verwendete Preßpulver kann nach irgendeinem geeigneten Verfahren erhalten werden, muß jedoch eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 2000 µm aufweisen. Die Polymerpartikel haben vorzugsweise eine mittlere Größe der Polymerpartikel (wie sie z. B. mit einem Partikelgrößenprüfgerät, wie einem Malvern-Prüfgerät, bestimmt wird) von 50 bis 1000 µm, insbesondere von 100 bis 500 µm. Die Partikelgrößenverteilung ist vorzugsweise derart, daß:

D (v, 0,5) zwischen 100 und 500 µm liegt

D (v, 0,1) zwischen 50 und 300 µm liegt

D (v, 0,9) zwischen 300 und 1000 µm liegt, besonders bevorzugt liegen

D (v, 0,5) zwischen 200 und 400 µm,

D (v, 0,1) zwischen 100 und 200 µm und

D (v, 0,9) zwischen 400 und 600 µm.

[0013] $D(v, 0,5)$ bedeutet den Partikeldurchmesser, unter den 50 Vol.-% der Partikel fallen; in ähnlicher Weise ist $D(v, 0,1)$ der Partikeldurchmesser, unter den 10 Vol.-% der Partikel fallen). Diese Auswahl der Größe und Einheitlichkeit der Partikel sichert die Gleichmäßigkeit beim entstehenden rotationsgeformten Produkt.

[0014] Polymerpartikel mit der geeigneten Größe können nach Verfahren, wie Mahlen, Extrudieren und Granulieren, erhalten werden oder indem einfach Polymerpartikel direkt synthetisiert werden, die eine geeignete Partikelgröße aufweisen.

[0015] Bei verschiedenen Polyolefinpolymeren unterscheidet sich die optimale Partikelgröße etwas. Als Beispiel für Polyethylene mit einer MFR_2 von 1 bis 40 und einer Dichte von 920 bis 950 kg/m³ beträgt die optimale Partikelgröße jedoch im allgemeinen 100 bis 600 µm. Wenn die Partikelgröße zu hoch ist, sind die Schmelzeigenschaften beim Rotationsformen schlecht, was zu Formprodukten führt, die die mechanischen Standards nicht erreichen. Wenn die Partikelgröße andererseits zu gering ist, hat das Pulver schlechte Fließeigenschaften und verteilt sich nicht gleichmäßig in der Form.

[0016] Die verwendeten Polymere haben vorzugsweise eine enge Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n , um einen relativ deutlichen Schmelzpunkt und folglich eine gleichmäßige Verteilung in der Form zu sichern. Die M_w/M_n -Werte liegen vorzugsweise im Bereich von 2 bis 10, insbesondere von 2 bis 5. Die Polymere sollten vorzugsweise einen Schmelzpunkt von 100 bis 180°C, stärker bevorzugt von 120 bis 130°C, bei einem Schmelzbereich von weniger als 20°C aufweisen.

[0017] Das partikelförmige Polyolefinpolymer hat vorzugsweise eine sehr homogene Molekülstruktur, die als enger Schmelzbereich in der durch Kalorimetrie mit Differentialabtastung erhaltenen Kurve und als sehr gleichmäßige Kristallstruktur bei Mikrographieuntersuchungen zu erkennen ist. Dies sichert, daß das Pulver gleichmäßig schmilzt und daß das Formprodukt sehr homogen ist.

[0018] Um zu sichern, daß die beim Rotationsformen verwendeten Formen mit ausreichend Polymer beschickt werden können, um Formgegenstände mit angemessener Wanddicke herzustellen, ist es auch erwünscht, daß das Preßpulver einen Schüttdichte von mindestens 300 kg/m³, stärker bevorzugt mindestens 330 kg/m³, z. B. 330 bis 500 kg/m³, insbesondere 450 bis 490 kg/m³, aufweist.

[0019] Die Dichte des Polymers liegt geeigneterweise im Bereich von 800 bis 1000 kg/m³, insbesondere von 850 bis 950 kg/m³. Bei Polyethylen liegt die Dichte vorzugsweise bei 920 bis 950 kg/m³, stärker bevorzugt bei 930 bis 940 kg/m³. Bei Polypropylenen beträgt die Dichte vorzugsweise 880 bis 950 kg/m³, stärker bevorzugt 890 bis 910 kg/m³.

[0020] Das Polymer hat vorzugsweise eine Schmelzfließrate MFR_2 von 1 bis 30 g/10 min, stärker bevorzugt von 2 bis 20 g/10 min. Bei Polyethylenen beträgt die MFR_2 vorzugsweise 2 bis 10 g/10 min, stärker bevorzugt 5 bis 7,5 g/10 min. Bei Polypropylenen beträgt die MFR_2 vorzugsweise 10 bis 20 g/10 min, stärker bevorzugt 12 bis 18 g/10 min.

[0021] Das Polymerpreßpulver weist vorzugsweise einen Fluß im trockenen Zustand von 10 bis 40 s/100 g, stärker bevorzugt von 15 bis 30 s/100 g auf.

[0022] Die gemäß dieser Erfindung verwendeten Polymere sind vorzugsweise Homopolymere oder Copolymere von α -Olefinen, insbesondere Polymere, die von einem C_{2-4} - α -Olefin, insbesondere Propylen und insbesondere Ethylen, abgeleitet sind, gegebenenfalls zusammen mit einem oder mit mehreren Comonomeren, die z. B. aus Mono- oder Dienen, wie C_{2-14} -Mono- oder -Dienen, insbesondere C_{2-8} - α -Olefinen, ausgewählt sind. Vorzugsweise stammen mindestens 50 Gew.-% der Polymerstruktur von einem C_{2-4} - α -Olefin.

[0023] Solche Polymere können nach herkömmlichen Olefinpolymerisationsverfahren, z. B. unter Verwendung von Ziegler-Natta- oder Metallocenkatalysatoren oder Chromkatalysatoren, und Polymerisationsverfahren, wie einem Gasphasen-, Suspensions- und Lösungsverfahren, insbesondere Suspensionsverfahren hergestellt werden. Typischerweise können Gasphasenreaktoren, Reaktoren mit geschlossenem Kreis und Behälterreaktoren verwendet werden. Es wurde jedoch festgestellt, daß Polyolefinpolymerpartikel mit der für die Herstellung des Preßpulvers geeigneten Größe leicht hergestellt werden können, wenn getragene Katalysatoren, insbesondere Katalysatoren verwendet werden, die poröse Partikel umfassen, die mit dem Katalysator, z. B. dem Reaktionsprodukt eines Metallocens und eines Aluminioxans, beladen sind.

[0024] Solche getragene Katalysatoren können z. B. hergestellt werden, indem eine Aufschlammung von einem partikelförmigen Träger, einem Metallocen, einem Aluminioxan und einem Lösungsmittel erzeugt wird, das überschüssige Lösungsmittel abgelassen wird, der Überschuß von Metallocen/Aluminioxan abgespült wird und das Trocknen vorgenommen wird. Solche Verfahren zur Herstellung eines Katalysatorträgers sind auf diesem Fachgebiet bekannt.

[0025] Das Katalysatorträgermaterial, das verwendet wird, um einen Katalysator für die Olefinpolymerisation zu tragen, ist geeigneterweise ein anorganisches oder organisches Material, z. B. ein anorganisches Oxid, wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumdioxid, oder ein anorganisches Halogenid, wie Magnesiumchlorid, oder ein Polymer, wie ein Acrylat oder Methacrylat. Das Trägermaterial, wenn es anorganisch ist, wird vor dem Imprägnieren des Katalysators vorzugsweise einer Wärmebehandlung (Kalzinieren) unterzogen, z. B. mittels einer Periode der Wärmebehandlung in einer trockenen, nichtreduzierenden (z. B. sauerstoffhaltigen) Atmosphäre, wie Luft, bei einer Temperatur von mindestens 200°C, vorzugsweise mindestens 400°C und besonders bevorzugt mindestens 600°C, während eines Zeitraums von 0,5 bis 50 Stunden, z. B. 2 bis 30 Stunden, vorzugsweise 10 bis 20 Stunden. Das Trägermaterial hat vor dem Kalzinieren geeigneterweise eine Oberfläche von 20 bis 500 ml/g (BET-Methode), eine Porosität von 0,2 bis 3,5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 10 bis 200 µm.

[0026] Der Katalysator, mit dem das Trägermaterial imprägniert ist, kann irgendein Polymerisationskatalysator sein, obwohl er vorzugsweise ein Ziegler-Natta-Katalysator (d. h. eine Kombination einer Verbindung eines Übergangsmetalls (z. B. Ti, V oder Cr) und einer Aluminiumverbindung), ein Pyrazolyl-Katalysator (wie er z. B. in WO 97/17379, US-A-4808680, EP-A-482934, US-A-5312394 oder EP-A-617052 beschrieben ist) oder ein Metallocenkatalysator ist.

[0027] Beispiele geeigneter Katalysatoren sind aus folgenden Dokumenten bekannt: EP-A-206794, EP-A-22595, EP-A-420436, EP-A-347128, EP-A-551277, EP-A-648230, WO 94/03506, WO 96/28479, US-A-5057475, EP-A-672688, EP-A-368644, EP-A-491842, EP-A-614468, EP-A-705281, WO 93/19103, WO 95/07939, WO 97/29134, WO 98/02470, WO 95/12622, US-A-5086135, US-A-5455214, WO 97/32707, EP-A-519237, EP-A-518092, EP-A-444474, EP-A-416815, EP-A-62979, EP-A-284708, EP-A-354893, EP-A-567952 und EP-A-661300.

[0028] Bei auf Metallocen basierenden Katalysatoren ist das katalytisch wirksame Metall vorzugsweise ein Übergangsmetall oder ein Lanthanid, insbesondere ein Metall der Gruppe 4, 5 oder 6, z. B. Ti, Zr oder Hf. Zu solchen Metallocenen gehören ein über eine η-Bindung bindender Ligand, z. B. ein gegebenenfalls substituierter, gegebenenfalls kondensierter homo- oder heterocyclischer Cyclopentadienyl-Ligand, vorzugsweise mit 1, 2 oder 3 über eine η-Bindung bindenden Gruppen, die das Metall koordinativ binden (der Begriff Metallocen wird oft verwendet, um Komplexe zu bezeichnen, bei denen ein Metall durch über eine η-Bindung bindende Gruppen koordinativ gebunden ist – hier wird er jedoch in seinem weiteren Sinne benutzt, um Komplexe abzudecken, bei denen das Metall durch eine oder mehrere über eine η-Bindung bindenden Gruppen, d. h. Gruppen gebunden ist, die für die Komplexbildung mit dem Metall ihre π-Orbitale benutzen). Zu Beispielen solcher über eine η-Bindung bindende Liganden gehören Cyclopentadienyl-, Indenyl-, Tetrahydroindenyl-, Fluorenyl- und Octahydrofluorenyl-Liganden und überbrückte Dimere, bei denen solche η-Liganden z. B. über eine Kette mit 1, 2, 3 oder 4 Atomen (die z. B. Kettenatome in Form von C, N, O, S, Si oder P enthält – z. B. eine Ethylen- oder Si(CH₃)₂-Gruppe) an einen weiteren derartigen η-Liganden gebunden ist.

[0029] Der Metallocenkatalysator kann somit z. B. die Formel I haben



worin Cp ein kondensierter oder nicht-kondensierter homo- oder heterocyclischer Cyclopentadienyl-η-Ligand ist;

R' ein Hydrocarbyl-, Hydrocarbyloxy-, Hydrocarbylsilyoxy- oder Hydrocarbylgermyloxyrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist oder ein R' ein Brückenrest an einen weiteren kondensierten oder nicht-kondensierten homo- oder heterocyclischen Cyclopentadienyl-η-Ligand ist, wobei der Brückenrest vorzugsweise eine Kette mit 1, 2, 3 oder 4 Atomen zwischen den cyclischen Gruppen, z. B. mit Kettenatomen in Form von C, N, O, S, P oder Si, insbesondere C und/oder Si, z. B. eine Ethylengruppe, bereitstellt;

k 0 oder eine ganze Zahl mit dem Wert 1, 2, 3, 4 oder 5 ist;

M ein Metall der Gruppe 4, 5 oder 6 ist;

X ein Halogenatom ist;

R Wasserstoff oder ein Hydrocarbyl- oder Hydrocarbyloxyrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ist;

m die ganze Zahl 1, 2 oder 3 ist;
 n und q 0 oder die ganze Zahl 1, 2 oder 3 sind; und
 die Summe von m, n und q der Koordinationsstufe entspricht, die für
 M in der vorliegenden Oxidationsstufe möglich ist.

[0030] Das Metallocen enthält vorzugsweise mindestens eine Cp-Gruppe, die vom unsubstituierten Cyclopentadienyl verschieden ist, das heißt, daß das Metallocen vorzugsweise ein "substituiertes Metallocen" ist.

[0031] Besonders bevorzugt ist das Metallocen ein überbrücktes Bisindenyl-Metallocen.

[0032] Es sind viele Metallocenkatalysatoren bekannt, wie sie z. B. in den vorstehend genannten Patentveröffentlichungen und den Patentveröffentlichungen von Exxon, Mobil, BASF, DOW, Fina, Hoechst und Borealis, z. B. EP-A-206749 usw., beschrieben sind.

[0033] Zu typischen Beispielen geeigneter Metallocene gehören folgende: Cyclopentadienyl, Indenyl, Fluorenyl, Pentamethylcyclobutadienyl, Methylcyclopentadienyl, 1,3-Dimethylcyclopentadienyl, i-Propylcyclopentadienyl, 1,3-Di-i-propylcyclopentadienyl, n-Butylcyclopentadienyl, 1,3-Di-n-butylcyclopentadienyl, t-Butylcyclopentadienyl, 1,3-Di-t-butylcyclopentadienyl, Trimethylsilylcyclopentadienyl, 1,3-Ditrimethylsilylcyclopentadienyl, Benzylcyclopentadienyl, 1,3-Dibenzylcyclopentadienyl, Phenylcyclopentadienyl, 1,3-Diphenylcyclopentadienyl, Naphthylcyclopentadienyl, 1,3-Dinaphthylcyclopentadienyl, 1-Methylindenyl, 1,3,4-Trimethylcyclopentadienyl, 1-i-Propylindenyl, 1,3,4-Tri-i-propylcyclopentadienyl, 1-n-Butylindenyl, 1,3,4-Tri-n-butylcyclopentadienyl, 1-t-Butylindenyl, 1,3,4-Tri-t-butylcyclopentadienyl, 1-Trimethylsilylindenyl, 1,3,4-Tritrimethylsilylcyclopentadienyl, 1-Benzylindenyl, 1,3,4-Tribenzylcyclopentadienyl, 1-Phenylindenyl, 1,3,4-Triphenylcyclopentadienyl, 1-Naphthylindenyl, 1,3,4-Trinaphthylcyclopentadienyl, 1,4-Dimethylindenyl, 1,4-Di-i-propylindenyl, 1,4-Di-n-butylindenyl, 1,4-Di-t-butylindenyl, 1,4-Ditrimethylsilylindenyl, 1,4-Dibenzylindenyl, 1,4-Diphenylindenyl, 1,4-Dinaphthylindenyl, Methylfluorenyl, i-Propylfluorenyl, n-Butylfluorenyl, t-Butylfluorenyl, Trimethylsilylfluorenyl, Benzylfluorenyl, Phenylfluorenyl, Naphthylfluorenyl, 5,8-Dimethylfluorenyl, 5,8-Di-i-propylfluorenyl, 5,8-Di-n-butylfluorenyl, 5,8-Di-t-butylfluorenyl, 5,8-Ditrimethylsilylfluorenyl, 5,8-Dibenzylfluorenyl, 5,8-Diphenylfluorenyl und 5,8-Dinaphthylfluorenyl.

[0034] Die Katalysatoren können die Verwendung eines Cokatalysators oder Aktivators für den Katalysator erfordern. Als Cokatalysatoren sind Borverbindungen bevorzugt, und Aluminosane stärker bevorzugt, insbesondere die C₁₋₁₀-Alkylaluminosane und besonders bevorzugt Methylaluminosan (MAO).

[0035] Diese Aluminosane können als einziger Cokatalysator verwendet werden oder können in einer anderen Ausführungsform zusammen mit anderen Cokatalysatoren verwendet werden. Somit können neben oder zusätzlich zu den Aluminosanen andere einen kationischen Komplex bildende Aktivatoren für den Katalysator verwendet werden. In diesem Zusammenhang können Silber- und Borverbindungen genannt werden, die auf diesem Fachgebiet bekannt sind. Diese Aktivatoren sollten mit dem Metallocen oder Pyrazolylkomplex reagieren, wodurch ein organometallisches Kation und ein nicht koordinativ bindendes Anion erzeugt wird (siehe z. B. die Erläuterung zu nicht koordinativ bindenden Anionen J⁻ in EP-A-617052 (Asahi)).

[0036] Aluminosan-Cokatalysatoren sind bei Hoechst in WO 94/28034 beschrieben. Diese sind lineare oder cyclische Oligomere mit bis zu 40, vorzugsweise 3 bis 20 Struktureinheiten -[Al(R")O]- (worin R" Wasserstoff, eine C₁₋₁₀-Alkylgruppe (vorzugsweise Methyl) oder C₆₋₁₈-Arylgruppe oder Gemische davon ist).

[0037] Wenn ein Cokatalysator verwendet wird, kann er getrennt verwendet werden, stärker bevorzugt wird er jedoch ebenfalls auf das poröse Trägermaterial geladen. In diesem Fall ist es bevorzugt, daß der Katalysator und der Cokatalysator in der flüssigen Phase reagieren können und das Reaktionsprodukt auf den Träger aufgebracht wird.

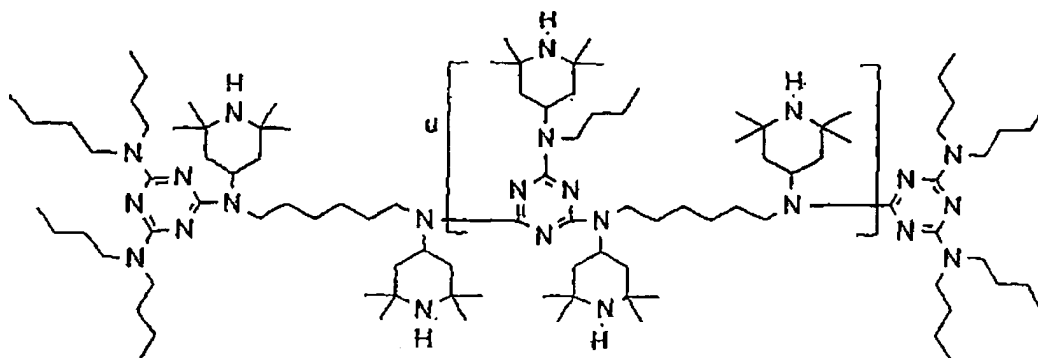
[0038] Besonders bevorzugte Polymerpartikel können hergestellt werden, wenn dem Verfahren gefolgt wird, daß in WO 00/22011 beschrieben ist. Wenn ein mechanisch verwirbelter, poröser, partikelförmiger Träger folglich mit einem geeigneten Katalysator und einem Cokatalysator imprägniert wird und das Monomer (die Monomere) polymerisiert wird (werden), werden ideale Polymerpartikel für das Rotationsformen erhalten.

[0039] Der UV-Stabilisator oder das Stabilisatorgemisch, der bzw. das in der vorliegenden Erfindung verwendet wird, sollte mit dem Polymer kompatibel sein, sollte einen relativ niedrigen Schmelzpunkt und/oder eine gute Kompatibilität mit dem Additivgemisch aufweisen. Folglich sind UV-Stabilisatoren bevorzugt, die im Polymer (z. B. Polyethylen) löslich oder teilweise löslich sind. Es ist auch bevorzugt, wenn die UV-Stabilisatoren für

die Verwendung in Polyolefinen zugelassen sind, die in Kontakt mit Lebensmitteln kommen. Bevorzugte UV-Stabilisatoren sind Lichtstabilisatoren aus einem gehindertem Amin mit hohem Molekulargewicht, z. B. jene mit einem Molekulargewicht von 1500 bis 4000, vorzugsweise 2000 bis 3000.

[0040] Die UV-Stabilisatoren sind [1,6-Hexandiamin, N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny), Polymer mit 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin, Reaktionsprodukte mit N-Butyl-1-butanamin und N-Butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinamin] (z. B. Chimassorb 2020) Poly((6-morpholino-s-triazin-2,4-diyl)(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino)hexamethylen(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino)] (z. B. Cyasorb UV 3346) oder Poly((6-((1,1,3,3-tetramethylbutyl)amino)-1,3,5-triazin-2,4-diyl)(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino)-1,6-hexandiyl((2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino)] (z. B. Chimassorb 944).

[0041] Als UV-Stabilisator ist ein [1,6-Hexandiamin-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-Polymer mit 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin, Reaktionsprodukte mit N-Butyl-1-butanamin und N-Butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinamin] besonders bevorzugt. Die Strukturen der meisten dieser Stabilisatoren sind im nachfolgenden Schema erläutert.

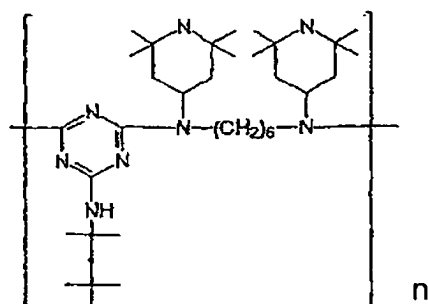


CAS-Nr. 192268-64-7

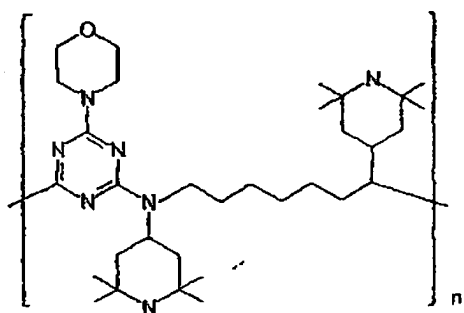
Bezeichnung: 1,6-Hexandiamin-N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-Polymer mit 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin, Reaktionsprodukte mit N-Butyl-1-butanamin und N-Butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinamin

[0042]

CAS-Nr. 71878-19-8



Bezeichnung: Poly((6-((1,1,3,3-tetramethylbutyl)amino)-1,3,5-triazin-2,4-diyl)(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino)-1,6-hexandiyl((2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino))-



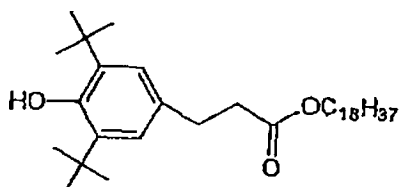
CAS-Nr. 82451-48-7

Bezeichnung: Poly((6-morpholino-s-triazin-2,4-diyl)(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino)hexamethylen(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino))

[0043] Chimassorb 2020 und Chimassorb 944 sind von Ciba Specialty Chemicals erhältlich. Cysorb 3346 ist von Cytec oder von Everlight (Taiwan) erhältlich, wo es unter der Handelsbezeichnung Eversorb 92 vertrieben wird.

[0044] Neben dem UV-Stabilisator weist das gemäß dieser Erfindung verwendete Polymerpreßpulver Materialien auf, die den Abbau des Polyolefinpolymers hemmen können, d. h. Antioxidantien und Säure neutralisierende Mittel auf.

[0045] Das phenolische Antioxidans sollte für die Verwendung bei Polyolefinen zugelassen sein, die in Kontakt mit Lebensmitteln stehen, und ist vorzugsweise [Octadecyl-3-(3',5'-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat] (z. B. Irganox 1076) oder [Pentaerythrityl-tetrakis(3-(3',5'-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (z. B. Irganox 1010). Es kann auch ein Gemisch dieser Verbindungen verwendet werden. Irganox 1010 und Irganox 1076 sind von Ciba Specialty Chemicals erhältlich. Great Lakes Chemicals vertreibt diese Verbindungen ebenfalls, wobei sie unter der Handelsbezeichnung Alkanox 20 bzw. Alkanox 240 gehandelt werden. Das phenolische Antioxidans ist besonders bevorzugt [Octadecyl-3-(3',5'-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat]. Die Strukturen dieser Verbindungen sind nachstehend gezeigt.

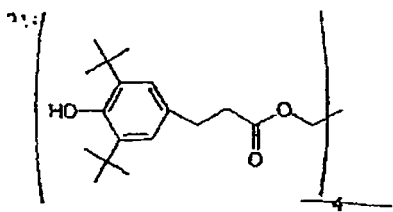


CAS-Nr. 2082-79-3

Bezeichnung: Octadecyl-3-(3',5'-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat

[0046]

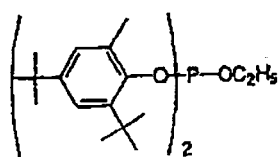
CAS-Nr. 6683-19-8



Bezeichnung: Pentaerythrityl-tetrakis(3-(3',5'-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat

[0047] Das Antioxidans aus einem organischen Phosphit oder Phosphonit sollte für die Verwendung bei Polyolefinen zugelassen sein, die mit Lebensmitteln in Kontakt kommen, und kann [Bis(2-methyl-4,6-bis(1,1-dimethylethyl)phenyl)phosphorsäureethylester] (z. B. Irgafos 38), Trisnonylphenylphosphat, [Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit] (z. B. Irgafos 168), [Tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit] (z. B. Irgafos P-EPQ) oder [Phosphorsäure-cyclischer butylethylpropandiol-2,4,6-tri-tert-butylphenylester] (z. B. Ultrinox 641) sein. Der Irgafos-Bereich ist von Ciba Specialty Chemicals erhältlich, und Ultrinox 641 ist von GE Specialty Chemicals erhältlich. Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit wird auch unter den Handels-

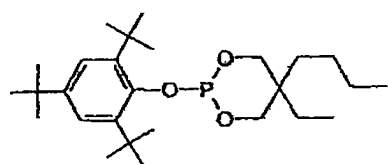
bezeichnungen Alkanox 24–44 von Great Lakes Chemicals und Sandostab P-EPQ von Clariant vertrieben. Irgafos 38, Irgafos P-EPQ und Ultrinox 641 sind bevorzugt. Besonders bevorzugt ist das Antioxidans aus einem organischen Phosphit Bis(2-methyl-4,6-bis(1,1-dimethylethyl)phenyl)phosphorsäureethylester. Die Strukturen dieser Verbindungen sind nachstehend gezeigt.



CAS-Nr. 14560-60-8

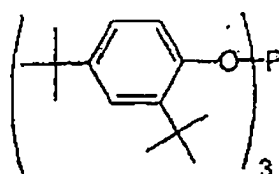
Bezeichnung: Bis(2-methyl-4,6-bis(1,1-dimethylethyl)phenyl)phosphorsäureethylester

[0048]



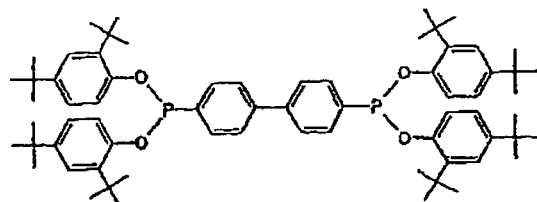
CAS-Nr. 161717-32-4

Bezeichnung: Phosphorsäure-cyclischer butylethylpropandiol-2,4,6-tri-t-butylphenylester



CAS-Nr. 31570-04-4

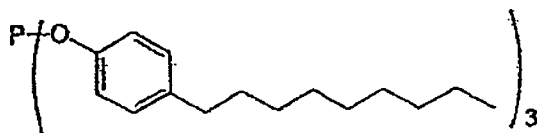
Bezeichnung: Tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphit



CAS-Nr. 38613-77-3

119345-01-6

Bezeichnung: Tetrakis-(2,4-di-t-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit



CAS-Nr. 28523-78-4

Bezeichnung: Trisnonylphenylphosphit

[0049] Zu Beispielen der Säure neutralisierenden Mittel gehören Metallstearate, besonders bevorzugt Zn-stearat oder Ca-stearat. Das Stearat kann als feines Pulver den beschichteten Polymerpartikeln zugemischt werden oder kann als Teil des Additivgemischs auf dem Polymerpulver aufgetragen werden.

[0050] Geeignete Verdünnungsmittel sind Mineralöl, Siliconöl, Wachse, z. B. Polyethylenwachs, epoxidiertes Sojabohnenöl, antistatische Mittel, Glycerylmonocarbonsäureester und N,N-Bis(2-hydroxyethyl)dodecanamid. Besonders bevorzugt ist das Verdünnungsmittel ein Mineralöl oder N,N-Bis(2-hydroxyethyl)dodecanamid. N,N-Bis(2-hydroxyethyl)dodecanamid wirkt vermutlich nicht nur als Verdünnungsmittel sondern auch als antista-

tisches Mittel, was für das Rotationsformen und bei rotationsgeformten Gegenständen vorteilhaft sein kann. Die Verwendung von N,N-Bis(2-hydroxyethyl)dodecanamid kann auch den Oberflächenglanz verbessern.

[0051] Das Polymerpreßpulver sollte vorzugsweise umfassen: 0,01 bis 0,2 Gew.-%, z. B. 0,1 bis 0,2 Gew.-% eines Antioxidans aus einem organischen Phosphit oder Phosphonit, 0,01 bis 0,5 Gew.-%, z. B. 0,1 bis 0,3 Gew.-% phenolisches Antioxidans, 0,01 bis 2 Gew.-%, z. B. 0,1 bis 1 Gew.-% UV-Stabilisator, 0,01 bis 0,5 Gew.-%, z. B. 0,1 bis 0,3 Gew.-% Metallstearat und 0,02 bis 3 Gew.-%, z. B. 0,1 bis 1 Gew.-% Verdünnungsmittel.

[0052] Neben dem (den) Stabilisator(en) kann das Preßpulver mit anderen Zusätzen z. B. Gleitmitteln, Beschlagverhinderungsmittel, antistatische Mittel, Klärmittel, Keimbildner, Blähmittel, Weichmacher, Flammhemmstoffe usw. enthalten. Wenn die rotationsgeformten Gegenstände, die unter Verwendung des Polymerpreßpulvers hergestellt werden, für die Verwendung in der Lebensmittelindustrie gedacht sind, haben vorzugsweise alle Bestandteile des Pulvers für das Rotationsformen eine Qualität, die für Lebensmittelkontaktzwecke zugelassen ist.

[0053] Das Rotationsformen unter Verwendung des erfindungsgemäßen Preßpulvers kann herkömmlich erfolgen, z. B. unter Verwendung einer handelsüblichen Rotationsformvorrichtung. Die Ofentemperatur und die Härtezeit im Ofen können entsprechend der Schmelzeigenschaften des Polymers und der Dicke des Gegenstandes ausgewählt werden, der erzeugt wird.

[0054] Das erfindungsgemäße Polymerpreßpulver kann als einzige Polymerkomponente für das Rotationsformen verwendet werden oder kann mit anderen Polymeren kombiniert werden.

[0055] Die Erfindung wird anhand der folgenden nicht begrenzenden Beispiele weiter erläutert.

Beispiel 1

[0056] Ein Polyethylenpulver (Schüttdichte 460 bis 480 kg/m³, MFR₂ 5,9 bis 6,8 g/10 min und Partikelgrößenverteilung: 600 µm max. 0%, 500 µm max. 5%, 425 µm max. 5–30%, 300 µm max. 20–40%, 212 µm max. 15–35%, 150 µm max. 8 – 20%, < 150 µm max. 10%) wird durch eine mit Metallocen katalysierte Polymerisation von Ethylen und 1-Hexen als Comonomer erhalten.

Beispiel 2

PE Pulver von Beispiel 1	~ 10 kg (bis 100 Gew.-%)
Irganox 1076	6 g
Irgafos 38	12 g
Chimassorb 2020	17 g
Ondina 941®, weißes Mineralöl	38 g
Zinkstearat	18 g

[0057] Irganox 1076 (6 g), Irgafos 38 (12 g), Chimassorb 2020 (17 g) wurden zusammen mit dem Mineralöl Ondina 941 (38 g, von Shell Oil Company erhältlich) unter einer Stickstoffatmosphäre auf 100 bis 130°C erhitzt. In einem Mischer mit einem mechanisch verwirbelten Bett, z. B. einem Forberg-Mischer, wurden die heißen Zusätze auf das zirkulierende Polyethylenpulver gesprüht, das wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt worden war, wobei das Pulver eine Temperatur von 60°C hatte. Zinkstearatpulver wurde zugesetzt, und das Gemisch wurde weitere fünf Minuten vermengt.

Beispiel 3

Rotationsformen

[0058] Das Preßpulver von Beispiel 2 wurde mit einer Rotationsformvorrichtung Rotospeed E-60 Express geformt. Auf der Form gab es keine Ablagerung des UV-Stabilisators (visuelle Prüfung der Form und FT-IR-Analyse), und die Formprodukte wiesen eine befriedigende Kerbschlagzähigkeit und UV-Beständigkeit auf.

[0059] Die Rotationsformvorrichtung war eine Shuttle-Maschine mit einem gekrümmten Arm, die mit einem 44 kW Propangasbrenner, einem 10000 cfm (283 m³/min) Zirkulationslüfter, einem 750 cfm (21 m³/min) Absauggebläse und zwei 3350 cfm (95 m³/min) zwangskühlenden Luftgebläsen ausgestattet war. Die angewendete Ofentemperatur betrug 280°C, bei einer Ofenzeit von 14 Minuten und einer Kühlzeit von 16 Minuten.

[0060] Die verwendete Form war eine Kastenform aus Aluminium mit einem Volumen von etwa 7,4 l. Das Rotationsverhältnis betrug 9:1,4, und die Rotationsraten betrugen 9/mm und 1,4/min. Die Preßpulverbeschickung betrug 700 g, was eine Wanddicke von etwa 4 mm ergibt.

[0061] Selbst nach zehn aufeinanderfolgenden Formungen konnten keine Ablagerungen in der Form entdeckt werden.

[0062] Die wie in Beispiel 3 hergestellten rotationsgeformten Gegenstände wurden mit einem herkömmlichen Pulver für das Rotationsformen (RM8343, von Borealis) verglichen. Die Schmelzfließrate und die Kerbschlagzähigkeitseigenschaften waren vergleichbar.

[0063] Das mit Zusätzen versehene Polymerpulver wurde 150 Tage bei 23°C und 50% Feuchte bzw. 50°C und 95% Feuchte aufbewahrt. Die Analyse der Zusätze zeigte, daß die Hydrolysebeständigkeit gut war (keine Reaktion, kein Hydrolyse der Zusätze). Die Schmelzfließrate des Pulvers änderte sich nicht.

Beispiel 4

PE Pulver von Beispiel 1	10 kg (bis 100 Gew.-%)
Irganox 1076	6 g
Irgafos 38	12 g
Chimassorb 2020	17 g
Ondina 941, weißes Mineralöl	38 g
Zinkstearat	18 g

[0064] Irganox 1076 (6 g), Irgafos 38 (12 g), Chimassorb 2020 (17 g), Zn-stearat (18 g) wurden zusammen mit dem Mineralöl Ondina 941 (38 g, von Shell Oil Company erhältlich) unter einer Stickstoffatmosphäre auf 120 bis 140°C erhitzt. In einem Mischer mit einem mechanisch verwirbelten Bett, z. B. einem Forberg-Mischer, wurden die heißen Zusätze auf das zirkulierende Polyethylenpulver gesprüht, das wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt worden war, wobei das Pulver eine Temperatur von 60°C hatte. Das Gemisch wurde weitere fünf Minuten vermengt.

Beispiel 5

[0065]

Einfluß des UV-Stabilisators auf die Eigenschaften eines rotationsgeformten Gegenstandes

PE Pulver von Beispiel 1	10 kg (bis 100 Gew.-%)
Irganox 1076	6 g – (600 ppm)
Irgafos 38	12 g – (1200 ppm)
UV-Stabilisator	20 g – (2000 ppm)
Ondina 941, weißes Mineralöl	47 g – (4700 ppm)

[0066] Irganox 1076, Irgafos 38, der UV-Stabilisator, Zn-stearat wurden zusammen mit dem Mineralöl Ondina 941 unter einer Stickstoffatmosphäre auf 120 bis 140°C erhitzt. In einem Mischer mit mechanisch verwirbelten Bett, z.B. einem Forberg-Mischer, wurden die heißen Zusätze auf das zirkulierende Polyethylenpulver gesprüht, das wie in Beispiel 1 hergestellt worden war, wobei das Pulver eine Temperatur von 60°C aufwies. Zinkstearatpulver (9 g) wurde zugesetzt, und das Gemisch wurde weitere fünf Minuten vermengt. Das Gemisch wurde weitere fünf Minuten vermengt. Das Rotationsformen erfolgte wie in Beispiel 3 beschrieben.

[0067] Der Vergilbungsgrad der entstehenden Gegenstände wurde gemessen.

[0068] Der Prozentsatz der nach 3000 Stunden in einem Bewitterungsapparat C165 erhalten gebliebenen mechanischen Eigenschaften wurde gemäß ISO 4892 gemessen.

UV-Stabilisator	YI ₀	Reißdehnung ISO 527-5A
Chimassorb 2020	-6,5	erhalten gebliebene mechanische Eigenschaften nach 3000 Stunden im WOM 65%
Cyasorb 3364	-6,8	erhalten gebliebene mechanische Eigenschaften nach 3000 Stunden im WOM 70%

Beispiel 6

[0069]

Einfluß der Phosphite/Phosphonite auf die Eigenschaften eines rotationsgeformten Gegenstandes

PE Pulver von Beispiel 1	10 kg (bis 100 Gew.-%)
Irganox 1076	6 g – (600 ppm)
Phosphit	12 g – (1200 ppm)
Chimassorb 2020	20 g – (2000 ppm)
Ondina 941, weißes Mineralöl	47 g – (4700 ppm)
Zinkstearat	9 g – (900 ppm)

[0070] Rotationsgeformte Gegenstände wurden nach dem in Beispiel 5 beschriebenen Versuchsverfahren hergestellt.

[0071] Es wurde der Vergilbungsgrad der entstehenden Gegenstände gemessen.

Phosphit	YI ₀
Irgafos 38	-6,5
Irgafos P-EPQ	-7,7
Ultranox 641	-7,8

[0072] Die YI-Werte für rotationsgeformte Gegenstände, die in den Beispielen 5 und 6 hergestellt worden waren, sind geringer als die mit herkömmlichen rotationsgeformten Gegenständen verbundenen. Die festgestellten Werte der mechanischen Eigenschaften sind mit denen herkömmlicher rotationsgeformter Gegenstände vergleichbar, was zeigt, daß das erfindungsgemäße Verfahren die mechanischen Eigenschaften nicht nachteilig beeinflußt.

Beispiel 7

PE Pulver von Beispiel 1	~ 10 kg (bis 100 Gew.-%)
Irganox 1076	6 g
Irgafos 38	12 g
Chimassorb 2020	17 g
Dimodan PVP®	47 g
Zinkstearat	9 g

[0073] Irganox 1076 (6 g), Irgafos 38 (12 g), Chimassorb 2020 (17 g) wurden zusammen mit Dimodan (47 g, von Danisco Cultor erhältlich) unter einer Stickstoffatmosphäre auf 100 bis 130°C erhitzt. In einem Mischer mit einem mechanisch verwirbelten Bett, z. B. einem Forberg-Mischer, wurden die heißen Zusätze auf das zirkulierende Polyethylenpulver gesprüht, das wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt worden war, wobei das Pulver eine Temperatur von 60°C aufwies. Zinkstearatpulver wurde zugesetzt, und das Gemisch wurde weitere fünf Minuten vermengt.

Beispiel 8

PE Pulver von Beispiel 1	~ 10 kg (bis 100 Gew.-%)
Irganox 1076	6 g
Irgafos 38	12 g
Chimassorb 2020	17 g
Armostat 2000®	47 g
Zinkstearat	9 g

[0074] Irganox 1076 (6 g), Irgafos 38 (12 g), Chimassorb 2020 (17 g) wurden zusammen mit Armostat (47 g, von Akzo Nobel erhältlich) unter einer Stickstoffatmosphäre auf 90°C erhitzt. In einem Mischer mit einem mechanisch verwirbelten Bett, z. B. einem Forberg-Mischer, wurden die heißen Zusätze auf das zirkulierende Polyethylenpulver gesprüht, das wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt worden war, wobei das Pulver eine Temperatur von 60°C aufwies. Zinkstearatpulver wurde zugesetzt, und das Gemisch wurde weitere fünf Minuten vermengt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Polymerpreßpulvers für das Rotationsformen, wobei das Verfahren umfaßt:

(i) Gewinnen einer Vielzahl von Polyolefinpolymerpartikeln mit einer mittleren Partikelgröße von 1 bis 2000 µm;

(ii) Erwärmen eines Gemischs von:

A) zumindest einem phenolischen Antioxidans;

B) zumindest einem Antioxidans aus einem organischen Phosphit oder Phosphonit;

C) zumindest einem UV-Stabilisator, ausgewählt aus [1,6-Hexandiamin, N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)-, Polymer mit 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin, Reaktionsprodukten mit N-Butyl-1-butanamin und N-Butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinamin],

[Poly((6-morpholino-s-triazin-2,4-diyl)(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino)hexamethylen(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino)]; oder

[Poly((6-((1,1,3,3-tetramethylbutyl)amino)-1,3,5-triazin-2,4-diyl)(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino)-1,6-hexandiyl((2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino)];

D) einem Verdünnungsmittel; und gegebenenfalls

E) einem Metallstearat;

auf eine Temperatur zwischen 20 und 200°C;

(iii) Aufbringen des Gemischs auf die Polyolefinpolymerpartikel; und gegebenenfalls

(iv) Mischen eines Metallstearats mit den entstandenen Polyolefinpolymerpartikeln, falls die Komponente E in diesem Gemisch nicht vorhanden war.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das zumindest eine phenolische Antioxidans ausgewählt ist aus [Octadecyl-3-(3',5'-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat] oder [Pentaerythrityl-tetrakis(3-(3',5'-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat)].

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das zumindest eine Antioxidans aus einem organischen Phosphit oder Phosphonit ausgewählt ist aus [Bis(2-methyl-4,6-bis(1,1-dimethylethyl)phenyl)phosphorsäureethylester], [Tris(2,4-di-t-butylphenyl)phosphit], Trisnonylphenylphosphat, [Tetrakis-(2,4-di-t-butylphenyl)-4,4'-biphenylendiphosphonit] oder [Phosphorsäure-cyclischem butylethylpropandiol, 2,4,6-Tri-t-butylphenylester].

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Polyolefinpolymerpartikel Partikel aus einem Polyethylen- oder Polypropylenhomo- oder -copolymer sind.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der UV-Stabilisator [1,6-Hexandiamin, N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)-, Polymer mit 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin, Reaktionsprodukte mit N-Butyl-1-butanamin und N-Butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinamin] ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das phenolische Antioxidans [Octadecyl-3-(3',5'-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat] ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das zumindest eine Antioxidans aus einem organischen, Phosphit oder Phosphonit [Bis(2-methyl-4,6-bis(1,1-dimethylethyl)phenyl)phosphorsäureethylester] ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Metallstearat Zinkstearat ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Verdünnungsmittel ausgewählt ist aus Mineralöl, Siliconöl, Wachsen, epoxidiertem Sojabohnenöl, antistatischen Mitteln, Glycerylmonocarbonsäureester und N, N-Bis(2-hydroxyethyl)dodecanamid.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Gemisch 0,01 bis 0,2 Gew.-% Antioxidans aus einem organischen Phosphit oder Phosphonit, 0,01 bis 0,5 Gew.-% phenolisches Antioxidans, 0,01 bis 2 Gew.-% UV-Stabilisator, 0,01 bis 0,5 Gew.-% Metallstearat und 0,02 bis 3 Gew.-% Verdünnungsmittel umfaßt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei alle Komponenten des Gemischs für den Kontakt mit Lebensmitteln zugelassen sind.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Polyolefinpolymerpartikel eine mittleren Partikelgröße von 100 bis 500 µm aufweisen.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei die Polyolefinpolymerpartikel eine Schüttdichte von 300 bis 500 kg/m³ haben.
14. Polymerpreßpulver für das Rotationsformen, das nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 erhalten werden kann.
15. Verfahren zur Herstellung eines Polymerformgegenstandes, wobei das Verfahren umfaßt:
 - (i) Gewinnen einer Vielzahl von Polyolefinpolymerpartikeln mit einer mittleren Partikelgröße von 1 bis 2000 µm;
 - (ii) Erwärmen eines Gemischs von:
 - A) zumindest einem phenolischen Antioxidans;
 - B) zumindest einem Antioxidans aus einem organischen Phosphit oder Phosphonit;
 - C) zumindest einem UV-Stabilisator, der ausgewählt ist aus [1,6-Hexandiamin, N,N'-Bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)-, Polymer mit 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin, Reaktionsprodukten mit N-Butyl-1-butanamin und N-Butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinamin],
[Poly((6-morpholino-s-triazin-2,4-diyl)(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino)hexamethylen(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino)]; oder
[Poly((6-((1,1,3,3-tetramethylbutyl)amino)-1,3,5-triazin-2,4-diyl)(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino)-1,6-hexandiyl((2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino)];
 - D) einem Verdünnungsmittel; und gegebenenfalls
 - E) einem Metallstearat;auf eine Temperatur zwischen 20 und 200°C;
 - (iii) Aufbringen des Gemischs auf die Polyolefinpolymerpartikel; gegebenenfalls
 - (iv) Mischen eines Metallstearats mit den entstandenen Polyolefinpolymerpartikeln, falls die Komponente E in diesem Gemisch nicht vorhanden war; und
 - (v) Rotationsformen der Partikel.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen