

(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  
7. September 2001 (07.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/64800 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09D 17/00,  
C08J 3/22

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/01668

(22) Internationales Anmeldedatum:  
15. Februar 2001 (15.02.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 09 752.9 1. März 2000 (01.03.2000) DE  
100 63 423.0 20. Dezember 2000 (20.12.2000) DE

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOHNER, Gerd  
[DE/DE]; Adolf-von-Bayer-Strasse 26, 86368 Gersthofen  
(DE). BOTT, Rainer [DE/DE]; Bürgermeister-Aurnham-  
mer-Strasse 20, 86199 Augsburg (DE). HESS, Reiner  
[DE/DE]; Walter-Kollp-Strasse 7, 86368 Gersthofen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CN, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50,  
65929 Frankfurt am Main (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.



**WO 01/64800 A1**

(54) Title: DISPERSION OF PIGMENTS IN POLYOLEFINS

(54) Bezeichnung: DISPERGIERUNG VON PIGMENTEN IN POLYOLEFINEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of polyolefin waxes, which are produced by means of metallocene catalysis, for dispersing pigments in plastics.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von mittels Metallocenkatalyse hergestellten Polyolefinwachsen zur Dispergierung von Pigmenten in Kunststoffen.

## Dispergierung von Pigmenten in Polyolefinen

- 5 Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur verbesserten Herstellung eines Färbemittels, bestehend aus mindestens einem Farbgeber, welcher sehr fein in einem schmelzbaren Basismaterial (Matrix) verteilt wird, das bei Raumtemperatur fest ist, sowie auf die Verwendung von Polyolefin-Wachsen, die mit Hilfe von Metallocen-Katalysatoren hergestellt wurden, zur Verbesserung  
10 der Dispergierung des Färbemittels in einer Polyethylenmatrix zur Herstellung von Polyethylen-(LD)-Folien.

Färbemittel wie beispielsweise Pigment-Präparationen sind zur Herstellung von Masterbatches geeignet. Ein Masterbatch ist ein granulatförmiges, staubfreies  
15 Konzentrat eines plastomeren oder elastomeren Kunststoffes mit einem hohen Anteil eines Färbemittels. Masterbatches werden zur Färbung von Kunststoffen eingesetzt, wobei sie dem zu färbenden Kunststoff vor der Verarbeitung, z.B. im Spritzguss oder vor der Extrusion, zugesetzt werden. Die direkte Färbung von Kunststoffen mit reinen Farbstoffen vor der Verarbeitung hat sich technisch als  
20 nachteilig erwiesen, weil

- a) die Verteilung des Färbemittels und damit die erreichte Farbintensität (Farbstärke) unzureichend ist, und
- b) die Gesundheitsrisiken durch Färbemittelfeinstäube nicht abzuschätzen  
25 sind, und
- c) die Kosten zur Apparatesäuberung nach dem Färbemittleinsatz oder bei Wechsel des Färbemittels sehr hoch sind.

Es sind verschiedene Verfahren zur Herstellung von Masterbatches bekannt und  
30 beschrieben. Folgende Prozesse sind bei der Herstellung von Masterbatches technisch üblich:

- a) die Heißmischung einer geeigneten Matrix (Polymere wie PVC oder Ethylen-Vinylacetat, auch LDPE) mit dem Färbemittel

- b) Extrusion und Kneten mit anschließender Vermahlung des Farbkonzentrates, oder
- c) Extrusion und anschließende Feinsprühung oder Heißabschlag an der Lochplatte.

5

Im Folgenden wird ein Überblick über den derzeitigen Stand der Technik bei Herstellung von staubfreien, pulver- oder granulatförmigen Farbstoff oder Pigmentkonzentraten gegeben.

- 10 WO-93/10192 beschreibt die Herstellung von Fluoreszenz-Pigment-Konzentraten unter Einsatz des Pigments, eines Polymers, das entweder ein Polyester, ein Melamin-Formaldehyd-Harz oder ein Triazin-Formaldehyd-Harz sein kann, eines Fluoreszenz-Farbstoffes und eines Copolymers aus Ethylen und Kohlenmonoxid als Dispergierhilfsmittel. Eine als Basisrezeptur angegebene Mischung enthält hier
- 15 0 bis 46 % Polyethylen, 35 % Fluoreszenzpigment, 10 % Füller, 2 % Titandioxid, 2 % Silcron® G-100 und 5 bis 51 % des wachsartigen Dispergierhilfsmittels, eines Copolymeren aus Kohlenmonoxid und Ethylen. Diese wachsartigen Dispergierhilfsmittel erhalten zwar durch ihren Kohlenmonoxid-Gehalt eine polare Funktionalität, die das Benetzen des Pigments erleichtert, diese Funktionalität ist
- 20 aber von Nachteil, wenn man die Thermostabilität des entstehenden Pigmentkonzentrates betrachtet. Pigmentkonzentrate sind bei ihrer Herstellung und bei der anschließenden Verarbeitung, besonders bei mehrfacher Extrusion hohen Temperaturbelastungen ausgesetzt, d.h. eine zunehmende Eigenfarbe des Dispergierhilfsmittels unter dieser Temperaturbelastung ist hier ein technischer
- 25 Nachteil.

- EP-A-0 705 875 beschreibt einen universellen Masterbatch zur Zugabe von Füllern und speziell von Pigmenten zu Polymeren, der zu maximal 85 % aus einem Füller (z.B. Ruß, Titandioxid oder Ultramarin-Blau) besteht und zu maximal
- 30 25 % aus einem Viskositätseinstellungs-Hilfsmittel, nämlich entweder Ethylen-bis-stearylamid (EBS-Wachs), Polybutylen oder Hotmelt-Acrylaten und einer dritten Komponente, die den Rest des Gemisches ausmacht, nämlich Styrol-Butadien-Block-Copolymere. Das Gemisch enthält darüber hinaus noch als

Verarbeitungshilfsmittel entweder ein Metall-Stearat oder Stearinsäure, andere organische Stearate oder ein Fluorelastomer, insgesamt maximal 2 Gew.-%.

Weiterhin ist noch ein Antioxidans im Gemisch enthalten. Der anorganische Pigmentanteil liegt bei 30 bis 60 %. Die Mischungen sind relativ komplex, als

5 Qualitätskriterien werden die mechanischen Eigenschaften der Endprodukte angezogen, ohne auf wichtige weitere Details wie Verarbeitungseigenschaften, Klebrigkeit, Migration oder Bedruckbarkeit des Endartikels einzugehen.

Bekanntermaßen lassen Stearate, wie auch EBS-Wachs als Hilfsmittel bei der Herstellung von Pigmentkonzentraten wegen ihrer hohen Tendenz zur Migration

10 bei den o.g. Temperaturbelastungen deutlich zu wünschen übrig. Auch ist durch die Vielzahl an Komponenten geringen Anteilen der Ansatz zu Fehlermöglichkeiten bei Herstellung und Weiterverarbeitung vorhanden.

EP-A-0 902 045 beschreibt eine Masterbatch-Zusammensetzung, die verbesserte

15 Färbereigenschaften bei Thermoplasten ergibt, indem ein pigmenthaltiger Masterbatch eingesetzt wird. Die beschriebene Masterbatch-Zusammensetzung enthält ein mit Hilfe von Metallocen-Kontakt hergestelltes Polymer, das durch gute Verträglichkeit mit dem Pigment dessen Dispergierung verbessert soll. Für ein granuliertes Farbmasterbatch liegt der Pigmentanteil bei maximal 80 %, ohne ein  
20 konkretes Beispiel zu nennen. Der Polymergehalt liegt bei maximal 20 % eines mit Hilfe eines Metallocen-Kontakts hergestellten Polymers mit einer Uneinheitlichkeit von max. 3,5. Darüber hinaus enthält die Schrift noch Hinweise auf den Zusatz von weiteren Hilfsmitteln, wie z.B. Antistatika, Antiblock-Additiven und Weichmachern.

25

Im Stand der Technik wurde das Verfahren zur Herstellung von Farbkonzentraten nicht in zufriedenstellender Weise offenbart, denn Qualitätskriterien wie Farbstärke oder Filterwert bleiben unbeachtet. Es ist mithin nicht zu erkennen, wie und in welchem Umfang die als Vorteil genannte bessere Dispergierung von

30 Pigmenten sich auf solche Qualitätskriterien auswirkt.

Die vorliegender Erfindung zugrunde liegende Aufgabe bestand somit darin, durch geeignete Wahl von Komponenten aus der Gruppe der im folgenden

ausgeführten Gruppe von Polyolefinwachsen eine Verbesserung der Dispergierung von Pigmenten, insbesondere organischen Pigmenten, in Polyethylen als Matrix zur Herstellung von Folien zu erzielen.

- 5    Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass durch Metallocenkatalyse erhaltene Wachse eine sehr gute Dispergierung von Pigmenten in Polymeren bewirken, und daher zur Herstellung von Masterbatches gut geeignet sind.

Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung von mittels

- 10   Metallocenkatalysatoren synthetisierten Polyolefinwachsen als Dispergierhilfsmittel für Pigmente in einer Kunststoff-Matrix.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Masterbatches durch Abmischung eines Polymers mit einem Färbemittel,

- 15   gekennzeichnet durch die Zumischung mindestens eines durch Metallocenkatalyse erhaltenen Polyolefinwachses.

Als Polyolefinwachse kommen Homopolymerisate des Ethylens oder Copolymerisate des Ethylens mit einem oder mehreren Olefinen in Frage. Als

- 20   Olefine werden lineare oder verzweigte Olefine mit 3-18 C-Atomen, vorzugsweise 3-6 C-Atomen, eingesetzt. Beispiele hierfür sind Propen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen oder 1-Octadecen, weiterhin Styrol. Bevorzugt sind Copolymere des Ethylens mit Propen oder 1-Buten. Die Copolymere bestehen zu 70 bis 99,9, bevorzugt zu
- 25   80 bis 99 Gew.-% aus Ethylen.

Besonders gut geeignet sind Polyolefinwachse mit einem Tropfpunkt zwischen 90 und 130°C, bevorzugt zwischen 100 und 120°C, einer Schmelzviskosität bei 140°C zwischen 10 und 10000 mPa·s, bevorzugt zwischen 50 und 5000 mPa·s

30   und einer Dichte bei 20°C zwischen 0,89 und 0,98 g/cm<sup>3</sup>, bevorzugt zwischen 0,91 und 0,94 g/cm<sup>3</sup>.

Die Wachse können sowohl als solche als auch in polar modifizierter Form eingesetzt werden. An sich bekannte Möglichkeiten zur Modifikation sind beispielsweise die Oxidation mit Luft oder die Pfropfpolymerisation mit polaren Monomeren, beispielsweise Maleinsäureanhydrid.

5

In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung werden die erfindungsgemäß verwendeten Metallocen-Wachse in Abmischung mit Hilfs- und Zusatzstoffen verwendet, die die Dispergierwirkung der Metallocenwachse verbessern. Solche Hilfs- und Zusatzstoffe umfassen beispielsweise

10

- a) Polyethylenglykol
- b) PE-Wachsen,
- c) PTFE-Wachsen,
- d) PP-Wachsen,
- 15 e) Amidwachsen,
- f) FT-Paraffinen,
- g) Montanwachsen,
- h) natürliche Wachsen,
- i) makro- und mikrokristallinen Paraffinen,
- 20 j) polare Polyolefinwachse, oder
- k) Sorbitanestern
- l) Polyamiden
- m) Polyolefinen
- n) PTFE
- 25 o) Netzmittel
- p) Silikate

30

Bei Zusatzstoff a) handelt es sich um Polyethylenglykol, Molekulargewichtsbereich vorzugsweise 10 bis 50000 Dalton, insbesondere 20 bis 35000 Dalton. Das Polyethylenglykol wird in Mengen von vorzugsweise bis zu 5 Gew.-% der metallocenwachshaltigen Zusammensetzung zugemischt.

Bei Zusatzstoff b) handelt es sich in bevorzugten Ausführungsformen um Polyethylen-Homo- und Copolymerwachse, die nicht mittels Metallocenkatalyse hergestellt wurden, und die ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 700 bis 10.000 g/mol bei einem Tropfpunkt zwischen 80 und 140°C aufweisen.

5

Bei Zusatzstoff c) handelt es sich in bevorzugten Ausführungsformen um Polytetrafluoroethylen mit einem Molekulargewicht zwischen 30.000 und 2.000.000 g/mol, insbesondere zwischen 100.000 und 1.000.000 g/mol.

10 Bei Zusatzstoff d) handelt es sich in bevorzugten Ausführungsformen um Polypropylen-Homo- und Copolymerwachse, die nicht mittels Metallocenkatalyse hergestellt wurden, und die ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 700 bis 10.000 g/mol bei einem Tropfpunkt zwischen 80 und 160°C aufweisen.

15 Bei Zusatzstoff e) handelt es sich in bevorzugten Ausführungsformen um Amidwachse, herstellbar durch Umsetzung von Ammoniak oder Ethylendiamin mit gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren. Bei den Fettsäuren handelt es sich zum Beispiel um Stearinsäure, Talgfettsäure, Palmitinsäure oder Erucasäure.

20 Bei Zusatzstoff f) handelt es sich in bevorzugten Ausführungsformen um FT-Paraffine mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 800 g/mol bei einem Tropfpunkt von 80 bis 125°C.

Bei Zusatzstoff g) handelt es sich vorzugsweise um Montanwachse einschließlich  
25 Säure- und Esterwachsen mit einer Kohlenstoffkettenlänge der Carbonsäure von C<sub>22</sub> bis C<sub>36</sub>. Bei den Esterwachsen handelt es sich vorzugsweise um Umsetzungsprodukte der Montansäuren mit ein oder mehrwertigen Alkoholen mit 2 bis 6 C-Atomen, wie zum Beispiel Ethandiol, Butan-1,3-diol oder Propan-1,2,3-triol.

30

Bei Zusatzstoff h) handelt es sich in einer bevorzugten Ausführungsform um Carnaubawachs oder Candelillawachs.

Bei Zusatzstoff i) handelt es sich um Paraffine und mikrokristalline Wachse, welche bei der Erdölraffination anfallen. Die Tropfpunkte solcher Paraffine liegen vorzugsweise zwischen 45 und 65°C, die solcher mikrokristallinen Wachse vorzugsweise zwischen 73 und 100°C.

5

Bei Zusatzstoff j) handelt es sich in bevorzugten Ausführungsformen um polare Polyolefinwachse, herstellbar durch Oxidation von Ethylen- oder Propylen-Homopolymer- und -Copolymerwachsen oder deren Pfropfung mit Maleinsäureanhydrid. Besonders bevorzugt wird hierfür von Polyolefinwachse mit einem Tropfpunkt zwischen 90 und 165°C, insbesondere zwischen 100 und 160°C, einer Schmelzviskosität bei 140°C (Polyethylenwachse) bzw. bei 170°C (Polypropylenwachse) zwischen 10 und 10000 mPas, insbesondere zwischen 50 und 5000 mPas und einer Dichte bei 20°C zwischen 0,85 und 0,96 g/cm<sup>3</sup> ausgegangen.

15

Bei Zusatzstoff k) handelt es sich in bevorzugten Ausführungsformen um Umsetzungsprodukte von Sorbit (Sorbitol) mit gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren und/oder Montansäuren. Bei den Fettsäuren handelt es sich zum Beispiel um Stearinsäure, Talgfettsäure, Palmitinsäure oder Erucasäure.

20

Bei Zusatzstoff l) handelt es sich um vorzugsweise gemahlene Polyamide, beispielsweise Polyamid-6, Polyamid-6,6 oder Polyamid-12. Die Partikelgrösse der Polyamide liegt vorzugsweise im Bereich von 5-200 µm, insbesondere 10-100 µm.

25

Bei Zusatzstoff m) handelt es sich um Polyolefine, also beispielsweise Polypropylen, Polyethylen oder Copolymere aus Propylen und Ethylen hoher oder niedriger Dichte mit Molgewichten von vorzugsweise 10.000 bis 1.000.000 D, insbesondere 15.000 bis 500.000 D als Zahlenmittel für das Molekulargewicht, deren Partikelgrösse durch Mahlung im Bereich von vorzugsweise 5-200 µm, insbesondere 10-100 µm liegt.

30



Bei Zusatzstoff n) handelt es sich um thermoplastisches PTFE mit einem Molgewicht von vorzugsweise 500.000 – 10.000.000 D, insbesondere 500.000 – 2.000.000 D als Zahlenmittel, dessen Partikelgrösse durch Mahlung im Bereich von vorzugsweise 5-200  $\mu\text{m}$ , insbesondere 10-100  $\mu\text{m}$  liegt.

5

Bei Zusatzstoff o) handelt es sich um amphiphile Verbindungen, welche im Allgemeinen die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten senken. Bei den Netzmitteln handelt es sich zum Beispiel um Alkylethoxylate, Fettalkoholethoxolate, Alkylbenzolsulfonate oder Betaine.

10

Bei Zusatzstoff p) handelt es sich um Silikate, welche nicht als Füllstoff oder Pigment in den Rezepturen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Kieselsäuren oder Talkum eingesetzt.

15 Das Mischungsverhältnis von Bestandteil a) zu den Bestandteilen b) bis p) kann im Bereich von 1 bis 99 Gew.-% a) zu 1 bis 99 Gew.-% b) bis p) variiert werden. Wird eine Mischung aus mehreren der Bestandteile b) bis p) verwendet, so gilt die Mengenangabe für die Summe aus den Mengen dieser Bestandteile.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Wachse in mikronisierter Form für den erfindungsgemäßen Zweck verwendet. Insbesondere bevorzugt ist die Verwendung von Polyolefinwachs und gegebenenfalls zugemischten Hilfs- und Zusatzstoffen als Ultra-Feinstpulver mit einer Partikelgrößenverteilung  $d_{90} < 40 \mu\text{m}$ .

25

Besonders bevorzugt ist die erfindungsgemäße Verwendung von Polyolefinwachsen zur Herstellung von Farbkonzentraten für Polypropylen-Fasern.

30 Metallocenkatalysatoren zur Herstellung der Polyolefinwachse sind chirale oder nichtchirale Übergangsmetallverbindungen der Formel  $M^1L_x$ . Die Übergangsmetallverbindung  $M^1L_x$  enthält mindestens ein Metallzentralatom  $M^1$ , an das mindestens ein  $\Pi$ -Ligand, z.B. ein Cyclopentadienylligand gebunden ist. Darüber hinaus können Substituenten, wie z.B. Halogen-, Alkyl-, Alkoxy- oder

Arylgruppen an das Metallzentralatom  $M^1$  gebunden sein.  $M^1$  ist bevorzugt ein Element der III., IV., V. oder VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente, wie Ti, Zr oder Hf. Unter Cyclopentadienylligand sind unsubstituierte

Cyclopentadienylreste und substituierte Cyclopentadienylreste wie

- 5 Methylcyclopentadienyl-, Indenyl-, 2-Methylindenyl-, 2-Methyl-4-phenylindenyl-, Tetrahydroindenyl- oder Octahydrofluorenylreste zu verstehen. Die  $\Pi$ -Liganden können verbrückt oder unverbrückt sein, wobei einfache und mehrfache Verbrückungen - auch über Ringsysteme - möglich sind. Die Bezeichnung Metallocen umfasst auch Verbindungen mit mehr als einem Metallocenfragment, 10 sogenannte mehrkernige Metallocene. Diese können beliebige Substitutionsmuster und Verbrückungsvarianten aufweisen. Die einzelnen Metallocenfragmente solcher mehrkernigen Metallocene können sowohl gleichartig als auch voneinander verschieden sein. Beispiele für solche mehrkernigen Metallocene sind z.B. beschrieben in EP-A-632 063.

15

Beispiele für allgemeine Strukturformeln von Metallocenen sowie für deren Aktivierung mit einem Cokatalysator sind u.a. in EP-A-571 882 gegeben.

Beispiele:

- 20 Die Schmelzviskositäten der nachfolgend verwendeten Wachse wurden mit einem Rotationsviskosimeter entsprechend DGF-M-III 8 (57), die Tropfpunkte entsprechend DGF-M-III 3(75) (Normen der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft), die Dichten entsprechend DIN 53479 ermittelt. Zur Definition der Qualität der Dispergierung eines Pigments in der 25 Polyolefinmatrix wird in der Folge der Filterwert verwandt, der wie folgt definiert ist:

$$D_F = (p_{\max} - p_0) / m_{\text{pigment}}$$

- Der Filterwert nach dieser Definition gibt also das Ausmaß des Druckanstieges 30 durch Filtration einer bestimmten dispergierten Pigmentmenge wieder, mithin also das Maß der "Blockierung" des Filters durch undispergiertes oder schlecht dispergiertes Pigment, bezogen auf die eingesetzte Pigmentmenge.

Bei der Herstellung der beispielegemäßen Pigmentmasterbatches wird ein Henschel-Mischer FM 10 eingesetzt, der typischerweise 4 bis 10 Minuten (bei Raumtemperatur) mit 600 bis 1500 Umdrehungen/min für eine statistische Verteilung der Einsatzkomponenten sorgt. Die eigentliche Dispergierung

- 5 (typischerweise einer in einer iPP-Matrix) findet in einem gleichläufigen Zweischneckenextruder mit einer Verfahrensteillänge von 30 bis 48 D statt, der mit einem Temperaturprofil von 30 bis 230°C (Einzug -> Düse) arbeitet. Die Umdrehungszahl liegt zwischen 100 bis 550 Umdrehungen/Minute, es wird mit einem Durchsatz von 4 bis 30 kg/h gearbeitet.

10

In der folgenden Tabelle werden die Beispiele bei erfindungsgemäßigem Vorgehen, bzw. Vergleichsbeispiele nach dem Stand der Technik, dargestellt:

| Rezepturbe-<br>standteil | 1                                | 2                            | 3                            | 4<br>(Vergleich)             | 5<br>(Vergleich)             | 6<br>(Vergleich)             |
|--------------------------|----------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Polyolefin-<br>Wachs     | HBM 418/2                        | HBM 352/2                    | HBM C2-ox                    | Hiwax <sup>®</sup> 420       | Luwax <sup>®</sup> A         | AC 629                       |
| Hersteller               | Clariant                         | Clariant                     | Clariant                     | Mitsui                       | BASF                         | Allied<br>Signal             |
| Typ                      | Metallocen                       | Metallocen                   | Metallocen                   | Ziegler-PE                   | LD-PE                        | Ox. LD-PE                    |
| Gehalt                   | 30 % (wt.)                       | 30 % (wt.)                   | 30 % (wt.)                   | 30 % (wt.)                   | 30 % (wt.)                   | 30 % (wt.)                   |
| Pigment                  | 30 %<br>Pigment<br>Blue 15:1     | 30 %<br>Pigment<br>Blue 15:1 | 30 %<br>Pigment<br>Blue 15:1 | 30 %<br>Pigment<br>Blue 15:1 | 30 %<br>Pigment<br>Blue 15:1 | 30 %<br>Pigment<br>Blue 15:1 |
| Polyolefin               | Escorene <sup>®</sup><br>LL 6101 | Escorene<br>LL 6101          | Escorene<br>LL 6101          | Escorene<br>LL 6101          | Escorene<br>LL 6101          | Escorene<br>LL 6101          |
| Filterwert               | 3,4                              | 3,6                          | 3,4                          | 4,6                          | 4,8                          | 4,6                          |

## Patentansprüche

1. Verwendung von mittels Metallocenkatalysatoren synthetisierten Polyolefinwachsen als Dispergierhilfsmittel für Pigmente in einer Kunststoff-Matrix.  
5
2. Verwendung gemäß Anspruch 1, worin das Polyolefinwachs aus Olefinen mit 3 bis 6 C-Atomen oder aus Styrol abgeleitet ist.
3. Verwendung gemäß Anspruch 1 und/oder 2, worin das Polyolefinwachs  
10 einen Tropfpunkt von 90 bis 130°C, eine Schmelzviskosität bei 140°C von 10 bis 10000 mPa·s und eine Dichte von 0,89 bis 0,98 g/cm<sup>3</sup> aufweist.
4. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, worin die Polyolefinwachse polar modifiziert sind.  
15
5. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, worin die Polyolefinwachse in Abmischung mit einem oder mehreren Hilfs- und Zusatzstoffen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
  - a) Polyethylenglykol
  - 20 b) PE-Wachse,
  - c) PTFE-Wachse,
  - d) PP-Wachse,
  - e) Amidwachse,
  - f) FT-Paraffine,
  - 25 g) Montanwachse,
  - h) natürliche Wachse,
  - i) makro- und mikrokristalline Paraffine,
  - j) polare Polyolefinwachse,
  - k) Sorbitanester,
  - 30 l) Polyamide,
  - m) Polyolefine,
  - n) PTFE,

im Gewichtsverhältnis Polyolefinwachs:Hilfs- und Zusatzstoff 1:99 bis 99:1 vorliegen.

6. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin
- 5 Polyolefinwachs und gegebenenfalls die zugemischten Hilfs- und Zusatzstoffe als Ultra-Feinstpulver mit einer Partikelgrößenverteilung  $d_{90} < 40 \mu\text{m}$  vorliegen.
7. Verfahren zur Herstellung eines Masterbatches durch Abmischung eines Polymers mit einem Färbemittel, gekennzeichnet durch die Zumischung
- 10 mindestens eines durch Metallocenkatalyse erhaltenen Polyolefinwachses.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/01668

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C09D17/00 C08J3/22

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)

IPC 7 C09D 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, PAJ, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| P,X        | EP 1 013 672 A (CLARIANT GMBH)<br>28 June 2000 (2000-06-28)<br>page 6, line 26 - line 37; claim 6<br>---   | 1-7                   |
| X          | EP 0 902 045 A (PROCTER & GAMBLE)<br>17 March 1999 (1999-03-17)<br>cited in the application<br>column 1, line 48-50; claims 1,10;<br>examples<br>--- | 1-7                   |
| X          | EP 0 719 802 A (HOECHST AG)<br>3 July 1996 (1996-07-03)<br>page 7, line 27,28<br>---<br>-/--   | 1,7                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 May 2001

Date of mailing of the international search report

21/05/2001

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

Ellrich, K

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/01668

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| X          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 1997, no. 02,<br>28 February 1997 (1997-02-28)<br>& JP 08 269140 A (MITSUI PETROCHEM IND<br>LTD), 15 October 1996 (1996-10-15)<br>(cf. WPI-Derwent abstract)<br>abstract | 1-4                   |
| X          | EP 0 890 584 A (CLARIANT GMBH)<br>13 January 1999 (1999-01-13)<br>page 2, line 43-45<br>-----  | 1-3,7                 |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/01668

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)   | Publication<br>date  |
|---|---------------------|--|--|
| EP 1013672 A                              | 28-06-2000          | DE 19860174 A<br>CN 1257877 A<br>JP 2000191724 A   | 29-06-2000<br>28-06-2000<br>11-07-2000   |
| EP 0902045 A                              | 17-03-1999          | AU 9477098 A<br>BR 9812766 A<br>CN 1278280 T<br>EP 1021481 A<br>WO 9912997 A   | 29-03-1999<br>12-12-2000<br>27-12-2000<br>26-07-2000<br>18-03-1999   |
| EP 0713802 A                              | 03-07-1996          | DE 4446923 A<br>AU 4061195 A<br>BR 9506122 A<br>CZ 9503473 A<br>DE 59508314 D<br>ES 2146704 T<br>JP 8231640 A<br>SK 163695 A<br>ZA 9510962 A | 04-07-1996<br>04-07-1996<br>23-12-1997<br>17-07-1996<br>15-06-2000<br>16-08-2000<br>10-09-1996<br>05-02-1997<br>08-07-1996 |
| JP 08269140 A                             | 15-10-1996          | NONE   |  |
| EP 0890584 A                              | 13-01-1999          | DE 19729833 A<br>JP 11100413 A<br>US 6143846 A   | 14-01-1999<br>13-04-1999<br>07-11-2000   |



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. lationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01668

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D17/00 C08J3/22

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D 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, PAJ, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| P,X        | EP 1 013 672 A (CLARIANT GMBH)<br>28. Juni 2000 (2000-06-28)<br>Seite 6, Zeile 26 - Zeile 37; Anspruch 6<br>---   | 1-7                |
| X          | EP 0 902 045 A (PROCTER & GAMBLE)<br>17. März 1999 (1999-03-17)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Spalte 1, Zeile 48-50; Ansprüche 1,10;<br>Beispiele<br>--- | 1-7                |
| X          | EP 0 719 802 A (HOECHST AG)<br>3. Juli 1996 (1996-07-03)<br>Seite 7, Zeile 27,28<br>---   | 1,7                |
|            | ---<br>-/--<br>---  |                    |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* 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

\*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

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Mai 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

21/05/2001

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

Ellrich, K

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In. ationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01668

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 1997, no. 02,<br>28. Februar 1997 (1997-02-28)<br>& JP 08 269140 A (MITSUI PETROCHEM IND<br>LTD), 15. Oktober 1996 (1996-10-15)<br>(cf. WPI-Derwent abstract)<br>Zusammenfassung<br>--- | 1-4                |
| X          | EP 0 890 584 A (CLARIANT GMBH)<br>13. Januar 1999 (1999-01-13)<br>Seite 2, Zeile 43-45<br>-----   | 1-3,7              |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/01668

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie  | Datum der<br>Veröffentlichung  |
|--|-------------------------------|--|--|
| EP 1013672 A                                       | 28-06-2000                    | DE 19860174 A<br>CN 1257877 A<br>JP 2000191724 A   | 29-06-2000<br>28-06-2000<br>11-07-2000   |
| EP 0902045 A                                       | 17-03-1999                    | AU 9477098 A<br>BR 9812766 A<br>CN 1278280 T<br>EP 1021481 A<br>WO 9912997 A   | 29-03-1999<br>12-12-2000<br>27-12-2000<br>26-07-2000<br>18-03-1999   |
| EP 0719802 A                                       | 03-07-1996                    | DE 4446923 A<br>AU 4061195 A<br>BR 9506122 A<br>CZ 9503473 A<br>DE 59508314 D<br>ES 2146704 T<br>JP 8231640 A<br>SK 163695 A<br>ZA 9510962 A | 04-07-1996<br>04-07-1996<br>23-12-1997<br>17-07-1996<br>15-06-2000<br>16-08-2000<br>10-09-1996<br>05-02-1997<br>08-07-1996 |
| JP 08269140 A                                      | 15-10-1996                    | KEINE  |  |
| EP 0890584 A                                       | 13-01-1999                    | DE 19729833 A<br>JP 11100413 A<br>US 6143846 A   | 14-01-1999<br>13-04-1999<br>07-11-2000   |