



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 046 565 A1** 2008.04.03

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 046 565.2**

(22) Anmeldetag: **30.09.2006**

(43) Offenlegungstag: **03.04.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C09K 3/16** (2006.01)

**C08J 3/22** (2006.01)

**C08J 9/00** (2006.01)

**C08L 23/02** (2006.01)

(71) Anmelder:  
**Clariant International Limited, Muttenz, CH**

(74) Vertreter:  
**Mikulecky, K., Dipl.-Chem. Dr.phil.nat., Pat.-Ass.,  
60326 Frankfurt**

(72) Erfinder:  
**Kling, Reinhold, Dipl.-Ing., 86368 Gersthofen, DE;  
Kolditz, Pirko, 22145 Hamburg, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Hochgeladene Antistatikmasterbatche zur Herstellung von Kunststoffen mit reduzierter elektrostatischer Aufladung**

(57) Zusammenfassung: Wirkstoffmittelzusammensetzung, enthaltend hohen Anteil flüssiger oder leicht fließender Wirkstoffe wie Antistatikas und ein oder mehrere Polyolefinwachse, wobei der mengenmäßig größere Anteil ein Metalloccenwachs darstellt und wobei die weiteren Wachse polare oder unpolare Nicht-Metalloccen-Polyolefinwachse sind. Alle Polyolefinwachse machen zusammen mindestens 15 Gew.-% der Rezeptur aus und schmelzen zwischen 80 und 170°C. Der erfindungsgemäße Antistatikmasterbatch ist staubreduziert und wird für die Masterbatchproduktion verwendet.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung und Verwendung hochgeladener Wirkstoffmasterbathe zur Herstellung von Kunststoffteilen mit hoher Qualität, die eine reduzierte elektrostatische Aufladung besitzen, was zu einer geringeren Verschmutzung führt. Durch die Zugabe solcher Antistatikwirkstoffbathe wird die Zellstruktur von geschäumten Kunststoffteilen deutlich verbessert, was zu einer höheren Belastbarkeit der Bauteile führt Und dies bei einem verringerten Gewicht.

**[0002]** Die Erfindung betrifft insbesondere die Verwendung von copolymeren niedermolekularen Wachsen für die Herstellung solcher Masterbathe, wobei die Wachse mittels Metallocen-Katalysatoren hergestellt werden, die einen niederen Tropfpunkt, eine hohe Transparenz und geringe Viskosität aufweisen. Durch die Verwendung dieser Wachse wird die Einarbeitung der Antistatika deutlich erleichtert, die Prozesstemperaturen können deutlich niedriger gehalten werden. Außerdem ist eine deutlich höhere Beladung als bisher üblich möglich und auf einen polymeren Träger kann verzichtet werden.

**[0003]** Beim Herstellen des Masterbatches kann trotz dieser hohen Beladung eine Stranggranulierung eingesetzt werden, die für viele Masterbatchproduzenten die übliche Verfahrensweise darstellt. Es kann aber auch in bestimmten Fällen eine Unterwassergranulierung verwendet werden.

**[0004]** Um die hohe elektrostatische Aufladung von Kunststoffen zu reduzieren, werden üblicherweise Antistatika in Form von Masterbatchen, dies ist die Darreichung des Wirkstoffes in einer höheren Konzentration, dem Kunststoff zugegeben. Die im Extrusionsverfahren hergestellten Antistatikkonzentrate weisen Antistatik-Gehalte im Bereich von 5 bis 20 Gew.-% auf und enthalten gelegentlich neben einem polymeren Träger einen geringen Anteil von Polyolefin- oder Amidwachsen, die den Einarbeitungsprozess der Mittel in die Kunststoffmatrix unterstützen und die Gleitwirkung des Masterbatches und des Endmaterials verbessern. Ebenfalls können den Antistatikmasterbatchen geringe Mengen an Füllstoffen zugegeben werden, die die Aufnahme der niederschmelzenden oder flüssigen Produkte verbessern.

**[0005]** An derartige Konzentrate werden in der Technik hohe Anforderungen gestellt: Die eingearbeiteten Antistatikprodukte sollten optimal verteilt sein, sie sollen nur begrenzt an der Oberfläche vorliegen, damit es zu geringen Verklumpungstendenzen kommt, bei einer möglichst hohen Dosierung, um die Rohstoffkosten möglichst gering zu halten.

**[0006]** Die Herstellung staubfreier, granulat- und pulverförmiger hochgeladener Antistatikmasterbathe und -präparationen erfolgt zurzeit im Stand der Technik mit einstufigen oder mehrstufigen Verfahren: Für die Antistatikmasterbathe werden alle Komponenten kalt gemischt und die Zugabe erfolgt über den Haupteinzug des Extruders. Oder die wachsartigen oder polymeren Formulierungsanteile werden über den Haupteinzug des Extruders zugeführt, die Zugabe der Antistatika, die pulverförmig oder flüssig sind, erfolgt über entsprechende Sidefeeder an der Maschine.

**[0007]** Im Anschluss daran kann eine Schmelzemischung in einem geeigneten Extruder, in einem Knetern oder Kompaktator durchgeführt werden. Daran schließt sich eine Granulierung, Vermahlung oder Versprühung an.

**[0008]** Eine Kaltmischung besteht aus geeigneten Polymerträgern, wie Polyethylen, Polypropylen oder Ethylvinylazetatcopolymer und ähnlichen und kann zusätzlich Dispergierhilfsmitteln wie Wachsen, Fettsäurederivaten, Stearaten etc. enthalten. Der Nachteil dieser Polymermischungen ist, dass der Polymeranteil eine höhere Zugabe kurzkettiger Komponenten nur bedingt erlaubt. Wird der Sättigungsbereich überschritten, und dies kann oftmals bereits unterhalb von 10% sein, kommt es zu einer Separierung von Polymer und dem Antistatika.

**[0009]** Die JP 05098096 beschreibt die Verwendung eines amorphen  $C_3H_6$  Polymers, mit einer Schmelzeviskosität von 500-3500 cP bei 180°C, in das 5-30% Antistatikas eingearbeitet werden.

**[0010]** Die JP 63030546 beschreibt den Einsatz eines Gemisches von amorphen und kristallinen Polypropylen und die Zugabe eines Antistatikas von 5-25%.

**[0011]** Das CN 1033063 beschreibt die Herstellung eines PP Masterbatches, das 10-30% eines Antistatikproduktes enthält und bei 130-230°C produziert wurde.

**[0012]** Die JP 06322140 beschreibt eine Mischung von Thermoplasten, Tensiden und pulverförmigen Oxiden.

**[0013]** Die CN 1616531 beschreibt eine Polyethylen Compound mit Antistatikus und Flammschutzmitteln. Der Polyethylengehalt liegt bei 20-45%, der Antistatikmasterbatches des Polyethylens bei 30-40% und ein Flammschutzmasterbatch von 25-40%

**[0014]** Die EP 1644432 beschreibt einen Träger für wässrige Medien, der als Superabsorber für Polymeradditive eingesetzt werden kann. Das Produkt weist ein hydrophobes, offenes Gefüge auf.

**[0015]** Antistatikmasterbatche, die einen hohen Wirkstoffgehalt aufweisen, haben einen hochporösen polyolefinischen Träger. In einem speziellen Verfahrensschritt wird in einer temperierbaren Vakuumkammer der flüssige Wirkstoff in das Material eingesaugt. Dieses spezielle Verfahren ist mit hohen Rohstoff- und Prozesskosten verbunden.

**[0016]** Übliche Antistatikmasterbatche weisen eine Ladung um die 10-20% auf, da höhere Ladungen zu starken Viskositätsunterschieden führen, die Einarbeitung nicht mehr gleichmäßig und die Strangfestigkeit der produzierten Masterbatche gering ist. Stranggranulierung ist bei Masterbatchfirmen Stand der Technik, dieses Equipment kann für die hochgeladenen Antistatikmasterbatche eingesetzt werden.

**[0017]** Eine Möglichkeit den Wirkstoffgehalt im Masterbatch zu erhöhen, wäre theoretisch der Einsatz spezieller Polymere, die leicht fließen, einen höheren Antistatikgehalt erlauben, bei tieferen Temperaturen gut verarbeitbar und gut verträglich zu unterschiedlichen Polymeren sind. Polymere, die aber dieses Eigenschaftsbild aufweisen, haben höhere Einstandskosten, was deren Einsatz wiederum unwirtschaftlich macht.

**[0018]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, Antistatikmasterbatche für die Polymerverarbeitung mit einem möglichst hohen Anteil an flüssigen, niedrig schmelzenden oder niederviskosen Antistatika beladen zu können, damit die Herstellung von Kunststoffbauteilen mit geringer elektrostatischer Aufladung und oder feiner Zellstruktur ökonomisch und ökologisch vorteilhaft bewerkstelligt werden kann und so Produkte von hochwertiger Qualität erzeugt werden können.

**[0019]** Auf einen polymeren Träger soll dabei weitestgehend verzichtet werden, wodurch zum einen Antistatikmasterbatche mit einem deutlich höheren Wirkstoffgehalt möglich sind und zum anderen die gefertigten Masterbatche in deutlich mehr verschiedene Polymere, mit 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 den Polymere ermöglichen, was eine feinere Zellstruktur zur Folge hat.

**[0020]** Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, indem die Antistatikkomponenten in ein Metalloccen Wachs, in ein Gemisch aus Metalloccen Wachsen, in ein Metalloccen-Ziegler Wachsgemisch oder in ein Wachs-Polymergemisch eingearbeitet werden. Hauptbestandteil des Wachsträgers ist ein Metalloccenwachs. Metalloccenwachse sind Wachse, die in Gegenwart von Metalloccenen als Katalysator hergestellt wurden. Die so hergestellte Antistatikzusammensetzung wird durch Extrusion zu einem Antistatik Masterbatch compoundiert.

**[0021]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Antistatikmasterbatch, der eingangs genannten Art, enthaltend

- i) ein oder mehrere fein verteilte Antistatika
- ii) ein oder mehrere Metalloccen-Polyolefinwachse
- iii) ein oder mehrere Wachse ausgewählt aus polaren und unpolaren Nicht-Metalloccen-Polyolefinwachsen und
- iv) ggf. ein oder mehrere Copolymere des Ethylens

deren kennzeichnendes Merkmal darin zu sehen ist, dass das Antistatika in einer Menge von 10-80% und mindestens 20 Gew.-% Wachs enthält, bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht des Masterbatches, wobei das Wachs zu mindestens 50 Gew.-% Polypropylen-Metalloccenwachs enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht des Wachsanteils.

**[0022]** Das erfindungsgemäße Masterbatch weist damit einen besonders hohen Antistatik- und Füllstoffanteil auf, es besitzt eine sehr gute Verträglichkeit mit den Einsatzpolymeren und schließt weitestgehend negative Beeinträchtigungen der mechanischen Eigenschaften aus.

**[0023]** Die Metallocenwachse ii.) und iii.) bzw. das Copolymere des Ethylens iv) schmelzen bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 170°C. Das Metallocen-Polyolefinwachs besitzt einen Tropfpunkt zwischen 80 und 170°C und eine Schmelzeviskosität, 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 10000 mPa·s.

**[0024]** Erfindungsgemäß bevorzugte Antistatikamasterbatche enthalten 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 75 Gew.-%, eines oder mehrerer Antistatika, insbesondere ausgewählt aus organischen oder anorganischen Produkten, wie z.B. Alkyl-Amine, Glycerol Monostearats, Polyglycerole, Alkyl-Sulfonate oder eines sonstigen Antistatikmittels und 20 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 85 Gew.-%, des Metallocen-Polyolefinwachses, 0,1 bis 30% Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 25 Gew.-% einer oder mehrerer Nicht-Metallocenwachse und/oder Copolymere des Ethylens. Zusätzlich kann das erfindungsgemäß bevorzugte Masterbatch noch geringe Mengen Füllstoffe oder Additive in einer Menge zwischen 0 bis 15 Gew.-% enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht des Masterbatches.

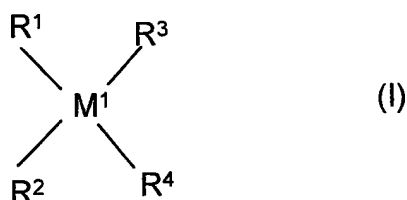
**[0025]** Die in Gegenwart von Metallocen als Katalysator hergestellten Wachse sind Copolymerwachse aus Propylen und 0,1 bis 50% Ethylen und/oder 0,1 bis 50% mindestens eines verzweigten oder unverzweigten 1-Alkens mit 4 bis 20 C-Atomen mit einem Tropfpunkt (Ring/Kugel) zwischen 80 und 170°C.

**[0026]** Die in Gegenwart von Metallocen als Katalysator hergestellten Metallocenwachse sind weitgehend oder vollkommen amorph und können zusätzlich bei Bedarf polar modifiziert sein.

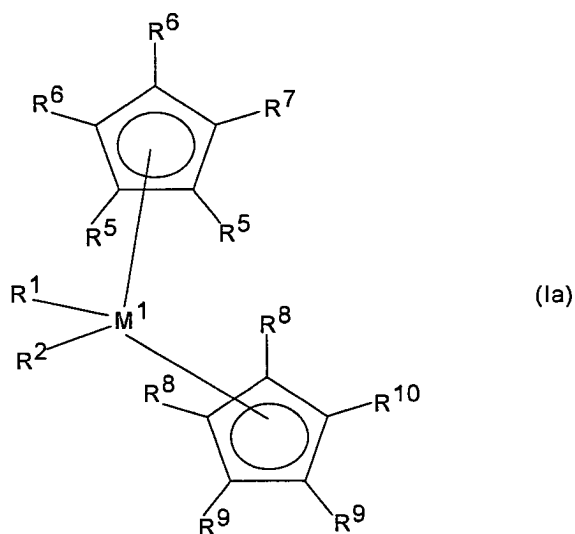
**[0027]** Die Nicht-Metallocen-Polyolefinwachse werden erfindungsgemäß ausgewählt aus unpolaren oder oxidierten Wachsen, die einen Tropfpunkt unter 135°C und eine Viskosität von kleiner als 30000 mPa·s (gemessen bei 140°C) besitzen.

**[0028]** 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 Nicht-Metallocen-Polyolefinwachse eine gewichtsmittlere Molmasse Mw zwischen 1000 und 20 000 g/mol und eine zahlenmittlere Molmasse Mn zwischen 500 und 15000 g/mol auf.

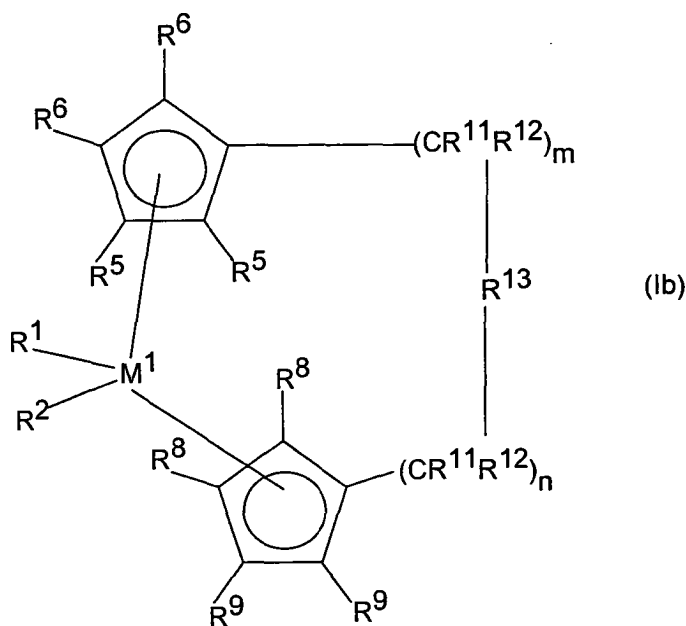
**[0029]** Für die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Metallocen-Polyolefinwachse werden Metallocenverbindungen der Formel I eingesetzt.



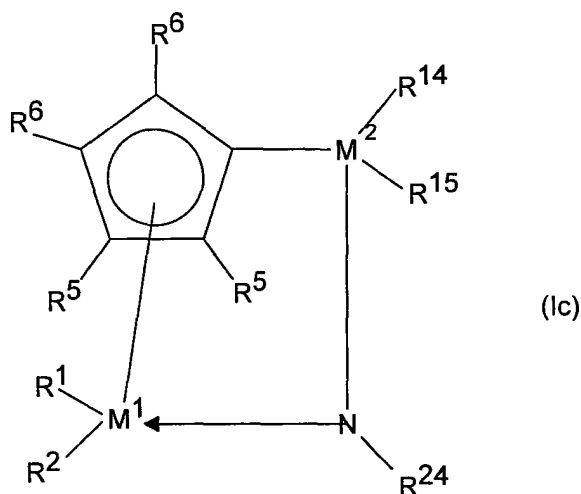
**[0030]** Diese Formel umfasst auch Verbindungen der Formel Ia,



der Formel Ib



und der Formel Ic



**[0031]** 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.

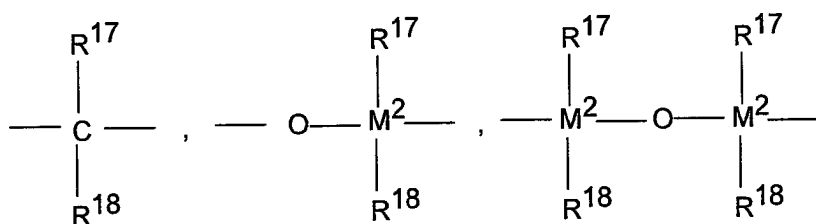
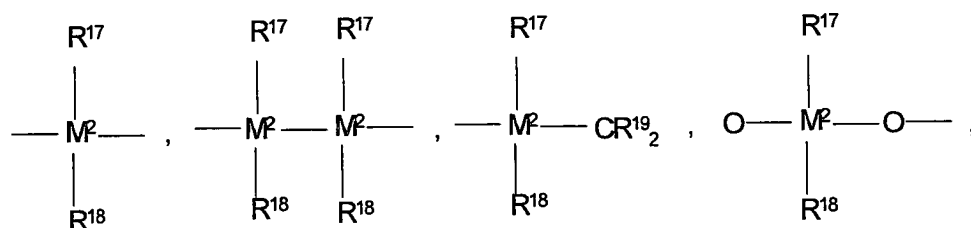
**[0032]**  $R^1$  und  $R^2$  sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine  $C_1-C_{10}$ , vorzugsweise  $C_1-C_3$ -Alkylgruppe, insbesondere Methyl, eine  $C_1-C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_1-C_3$ -Alkoxygruppe, eine  $C_6-C_{10}$ , vorzugsweise  $C_6-C_8$ -Arylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_6-C_8$ -Aryloxygruppe, eine  $C_2-C_{10}$ , vorzugsweise  $C_2-C_4$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7-C_{40}$ -, vorzugsweise  $C_7-C_{10}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_7-C_{40}$ -, vorzugsweise  $C_7-C_{12}$ -Alkylarylgruppe, eine  $C_8-C_{40}$ -, vorzugsweise  $C_8-C_{12}$ -Arylalkenylgruppe oder ein Halogen-, vorzugsweise Chloratom.

**[0033]**  $R^3$  und  $R^4$  sind gleich oder verschieden und bedeuten einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom  $M^1$  eine Sandwichstruktur bilden kann. Bevorzugt sind  $R^3$  und  $R^4$  Cyclopentadienyl, Indenyl, Tetrahydroindenyl, Benzoindenyl oder Fluorenyl, wobei die Grundkörper noch zusätzliche Substituenten tragen oder miteinander verbrückt sein können. Außerdem kann einer der Reste  $R^3$  und  $R^4$  ein substituiertes Stickstoffatom sein, wobei  $R^{24}$  die Bedeutung von  $R^{17}$  hat und vorzugsweise Methyl, tert.-Butyl oder Cyclohexyl ist.

**[0034]**  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  und  $R^{10}$  sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, vorzugsweise ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom, eine  $C_1-C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_1-C_4$ -Alkylgruppe, eine  $C_6-C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_6-C_8$ -Arylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_1-C_3$ -Alkoxygruppe, einen  $-NR^{16}_2$ -,  $-SR^{16}$ -,  $-OSiR^{16}_3$ -,  $-SiR^{16}_3$ - oder  $-PR^{16}_2$ -Rest, worin  $R^{16}$  eine  $C_1-C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_1-C_3$ -Alkylgruppe oder

$C_6-C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_6-C_8$ -Arylgruppe oder im Falle Si oder P enthaltender Reste auch ein Halogenatom, vorzugsweise Chloratom ist oder je zwei benachbarte Reste  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  oder  $R^{10}$  bilden mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring. Besonders bevorzugte Liganden sind die substituierten Verbindungen der Grundkörper Cyclopentadienyl, Indenyl, Tetrahydroindenyl, Benzoindenyl oder Fluorenyl.

[0035]  $R^{13}$  ist



= $BR^{17}$ , = $AIR^{17}$ , -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO<sub>2</sub>, = $NR^{17}$ , =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  $C_6-C_8$ -Arylgruppe, eine  $C_1-C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_1-C_4$ -Alkoxy-, insbesondere Methoxygruppe, eine  $C_2-C_{10}$ -, vorzugsweise  $C_2-C_4$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7-C_{40}$ -, vorzugsweise  $C_7-C_{10}$ -Aralkylgruppe, eine  $C_8-C_{40}$ -, vorzugsweise  $C_8-C_{12}$ -Arylalkenylgruppe oder eine  $C_7-C_{40}$ -, vorzugsweise  $C_7-C_{12}$ -Alkylarylgruppe bedeuten, oder  $R^{17}$  und  $R^{18}$  oder  $R^{17}$  und  $R^{19}$  bilden jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring.

[0036]  $M^2$  ist Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium und Germanium.  $R^{13}$  ist vorzugsweise = $CR^{17}R^{18}$ , = $SiR^{17}R^{18}$ , = $GeR^{17}R^{18}$ , -O-, -S-, =SO, = $PR^{17}$  oder = $P(O)R^{17}$ .

[0037]  $R^{11}$  und  $R^{12}$  sind gleich oder verschieden und haben die für  $R^{17}$  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.

[0038]  $R^{14}$  und  $R^{15}$  haben die Bedeutung von  $R^{17}$  und  $R^{18}$ .

[0039] Beispiele für geeignete Metallocene sind:

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,  
 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,  
 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,  
 Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid,  
 Biscyclopentadienylzirkoniumdibenzyl,  
 Biscyclopentadienylzirkoniumdimethyl,  
 Bistetrahydroindenylzirkoniumdichlorid,  
 Dimethylsilyl-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,  
 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,  
 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,  
 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,  
 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  
 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.

**[0040]** 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-Bistrifluormethylphenyl, Mesityl, Xylyl oder Toluyl.

**[0041]** 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.

**[0042]** 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.

**[0043]** 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.

**[0044]** Die erfindungsgemäßen Antistatikmasterbatches können wie bereits vorher erwähnt zusätzlich noch Füllstoffe wie Kieselsäure; Zeolite, Silikate, wie Aluminiumsilikate, Natriumsilikat, Calciumsilikate, Kreide, Talkum oder auch Hilfsmittel wie Stearate, Treibmittel, Peroxide, Antioxidantien, UV Absorber und HALS Produkte, Slip-, Antifogging-, Antikondensationsmittel und/oder Suspensionsstabilisatoren, enthalten.

**[0045]** Als Antistatika kommen Glycerol Stearate, Glycerol Monostearate, Alkyl-Amine, Alkoxylierte Fettsäu-

regemische, Ethoxylated Amine, Alkyl Sulfonate, Glycerol Ester oder Elends davon zum Einsatz.

**[0046]** Der erforderliche Anteil an Metallocenwachsen sowie deren Zusammensetzung ist abhängig von der Additiv-Matrix-Wechselreaktion, von der Oberflächenstruktur des Antistatikas, von der Oberflächenstruktur des Fertigartikels, von der gewünschten Zellstruktur, von den gewünschten optischen Eigenschaften, der Migration des Antistatikas aus dem Granulat sowie von der gewünschten Endprodukt-Einsatzmenge.

**[0047]** Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Antistatikmasterbatches werden

a) die Einzelkomponenten kalt gemischt oder

b) es kann auf eine Mischung der Komponenten verzichtet werden, wenn an der Maschine eine direkte Ein-  
arbeitung des Wirkstoffes möglich ist

und das anschließend die Homogenisierung der Einzelbestandteile in einem Extruder erfolgt.

**[0048]** Das Vormischen der Einzelkomponenten ist eine wichtige Voraussetzung bei der Produktherstellung und kann bei Raumtemperatur in einer geeigneten Mischapparatur erfolgen. Die erste Phase dauert etwa 3 bis 10 min, vorzugsweise 5 bis 7 mm.

**[0049]** Bei der Batchherstellung auf einer gleichlaufenden Doppelschnecke wird zweckmäßig mit einem auf den hohen Antistatikgehalt abgestimmten Schnecken Aufbau gearbeitet. Das Temperaturbild ist vorzugsweise niedriger als bisher im Stand der Technik angegeben. Zur Herstellung der Masterbatches wird vorteilhaft eine Stranggranulierung eingesetzt, eine Unterwassergranulierung kann aber in besonderen Fällen aber auch zum Einsatz kommen.

**[0050]** Der erfindungsgemäße Antistatikmasterbatch wird zweckmäßiger Weise ebenfalls mit einem am Anfang stehenden Mischprozess gearbeitet. Zunächst wird eine Mischung aus der erfindungsgemäßen Wirkstoffzusammensetzung hergestellt. Die Mischung erfolgt mit entsprechender Mischtechnik. Das Herstellen von Mischungen kann jedoch entfallen, wenn man die Einzelkomponenten einer Rezeptur direkt der Extrusionsanlage zuführt. Die besagte Mischung wird dann mittels einer geeigneten Dosiervorrichtung einer Extrusionsanlage zugeführt.

**[0051]** In der Regel sind dies Ein- oder Zweischneckenextruder, es können aber auch kontinuierliche und diskontinuierliche Knetter oder Kompaktoren Verwendung finden. Die anschließende Granulierung erfolgt über Strang- und Kopfgranulierung, aber auch Versprühung ist möglich.

**[0052]** Um bestimmte Sondertypen zu erstellen, können auch Präparationen in einem zweiten Extrusionsgang miteinander oder auch mit Kunststoff verschnitten werden.

**[0053]** Der erfindungsgemäße Antistatikmasterbatch weist eine sehr gute Verträglichkeit mit vielen Polymere auf, wie beispielsweise Polyolefine, Polyvinylchlorid (PVC), Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA), Polystyrol (PS), Styrol-Acrylnitril-Copolymere (SAN), Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS), Polycarbonat (PC), Polyamid (PA) sowie einigen Sonderpolymere

Beispiele:

**[0054]** Die erfindungsgemäß eingesetzten, in Tabelle 1 aufgeführten Polyolefine a)-c) wurden durch Copolymerisation von Propylen mit Ethylen mit dem Metallocenkatalysator Dimethylsilylbisindenylzirkoniumdichlorid nach dem in EP A 0 384 264 angegebenen Verfahren (allgem. Vorschrift Bsp. 1-16) hergestellt. Die unterschiedlichen Tropfpunkte und Viskositäten wurden durch Variation des Ethyleneinsatzes und der Polymerisationstemperatur eingestellt. Der Einsatz der Produkte erfolgt in feinkörnigem Zusatz oder aber auch in Granulatform.

Tabelle 1: Eingesetzte Polyolefine Metallocenwachse

	Polyolefin b)	Polyolefin c)
Tropfpunkt (°C)	93	102
Viskosität bei 170°C (mPa·s)	7900	9800

**[0055]** Die Produktkennwerte werden nach folgenden Methoden bestimmt:



Tropfpunkt ISO 2176 //ASTM D 3954 (°C)  
 Viskosität DIN 53018 (mPa·s)  
 Dichte ISO 1183 (g/cccm)  
 Molmasse wird nach GPZ Methode bestimmt

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

	Tropfpunkt [°C]	Viskosität bei 120°C [mPa·s]	Säurezahl [mg KOH/g]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
a)	Ca. 120	Ca. 3000	17	0,92
b)	Ca. 118	Ca. 650	0	0,92

Copolymer des Ethylens

Erweichungspunkt [°C]	Schmelzpunkt [°C]	Viskosität MFR 190°C/2, 16kg ca. 5-10 g/10 min	Comonomer Et-Acrylat %	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
ca. 50-60	ca. 85-98		ca. 15-20	ca. 0,94

**[0056]** Der Einsatz erfolgt im feinkörnigen Zustand (gesprüht oder gemahlen), oder aber auch in Granulatform. Der erfindungsgemäße Antistatikmasterbatch wurde wie nachfolgend beschrieben hergestellt:

Als Mischung für die Extrusion:

Mischer: Hentschelmischer, Inhalt 5 Liter

Ansatz: entsprechend den nachstehend aufgeführten Beispielen

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

**[0057]** Nachfolgend erfolgte die Extrusion auf einer gleichlaufenden Doppelschnecke mit nachgeschalteter Stranggranulierung.

**[0058]** Teilweise erfolgte die Antistatikproduktzugabe direkt über Sidefeeder am Extruder, auf die Vormischung konnte dadurch verzichtet werden (Beispiel 1, 3 und 7).

**[0059]** Granulatgröße im Durchmesser 0,8 bis 3 mm.

Herstellungsbeispiele:

**[0060]** In den nachfolgenden Beispielen wurden nach vorstehend beschriebenen Verfahren folgende Antistatikzusammensetzungen hergestellt. Als Metalloccenwachs wurde jeweils das vorstehende beschriebene Wachs eingesetzt:

- 1) 70 Gew.-% GMS,  
30 Gew.-% Metalloccenwachs B
- 2) 40 Gew.-% Alkyl-Sulfonat  
60 Gew.-% Metalloccenwachs B
- 3) 30 Gew.-% Sorbitanester  
70 Gew.-% Metalloccenwachs B
- 4) 30 Gew.-% Sorbitanester  
60 Gew.-% Metalloccenwachs B  
10 Gew.-% unpolares PE Wachs
- 5) 30 Gew.-% Alkylamine  
70% Metalloccenwachs C
- 6) 40 Gew.-% Alkylamine  
60% Metalloccenwachs B
- 7) 30 Gew.-% Alkylamine  
55 Gew.-% Metalloccenwachs C  
15 Gew.-% Copolymer des Ethylens

## Anwendungsbeispiele:

**[0061]** Die Additivmasterbatchzusammensetzungen gemäß Herstellungsbeispielen 1 bis 7 wurden angebatcht und in einer gleichlaufenden Doppelschnecke mit einem speziellen Schneckenaufbau sowie mit einem niederen Temperaturbild zu Masterbatches hergestellt werden, die in unterschiedlichen Polymeren zu einer Qualitätsverbesserung führen, dies kann eine reduzierte elektrostatische Aufladung, eine bessere Zellstruktur, oder auch ein besseres Gleitverhalten sein.

**Patentansprüche**

1. Hochgeladenes Antistatikmasterbatch, zum Einsatz bei der Herstellung von Kunststoffen zur Reduzierung der Oberflächenladung oder zur Zellregulierung, enthaltend

i) ein oder mehrere fein verteilte Antistatika

ii) ein oder mehrere Metallocen-Polyolefinwachse,

iii) ein oder mehrere Wachse ausgewählt aus polaren und unpolaren Nicht-Metallocen-Polyolefinwachsen und

iv) gegebenenfalls ein oder mehrere Copolymere des Ethylens

**dadurch gekennzeichnet**, dass es Antistatika in einer Menge von 10-80% und mindestens 20% Gew.-% Wachse enthält, bezogen jeweils auf das Gesamtgewicht des Masterbatches, wobei das Wachs zu mindestens 50 Gew.-% Polypropylen-Metallocenwachs enthält, bezogen auf das Gesamtgewicht des Wachsanteils.

2. Masterbatch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Wachse bzw. das Copolymere des Ethylens der Komponenten ii) iii) und iv) bei einer Temperaturen im Bereich von 50 bis 170°C schmelzen.

3. Wirkmittelzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallocen-Polyolefinwachs einen Tropfpunkt zwischen 80 und 170°C besitzt und eine Schmelzviskosität, gemessen bei einer Temperatur von 170°C, zwischen 40 und 80 000 mPa·s, vorzugsweise von 45 bis 35 000 mPa·s, insbesondere von 50 bis 10 000 mPa·s.

4. Masterbatch nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es 20 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 85 Gew.-%, des Metallocen-Polyolefinwachses, 0,1 bis 30% Gew.%, vorzugsweise 0,5 bis 25 Gew.-% einer oder mehrerer Nicht-Metallocenwachse und/oder Copolymere des Ethylens, 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 75 Gew.-% eines oder mehrerer Antistatika, und 0 bis 15 Gew.-% üblicher Füllstoffe oder Additive enthält.

5. Masterbatch nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das eine oder die mehreren Antistatika aus anorganischen und organischen Produkten ausgewählt wurden.

6. Masterbatch nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, dass es eines oder mehrere Antistatikus enthält, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Alkyl-Amine, Glycerol Monostearats, Polyglycerole, Alkyl-Sulfonate oder eines sonstigen Antistatikmittels und Mischungen daraus.

7. Masterbatch nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass ein oder mehrere Nicht-Metallocen-Polyolefinwachse ausgewählt sind, aus unpolaren oder oxidierten Wachsen, die einen Tropfpunkt unter 135°C und eine Viskosität von kleiner als 30000 mPa·s (gemessen bei 140°C) besitzen.

8. Masterbatch nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie neben dem überwiegend oder vollständig amorphen Polyolefine-Metallocenwachs 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.

9. Masterbatch nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine sehr gute Verträglichkeit mit Polymeren besitzt, insbesondere mit Polyolefinen, Polyvinylchlorid (PVC), Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA), Polystyrol (PS), Styrol-Acrylnitril-Copolymere (SAN), Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS), Polycarbonat (PC), Polyamid (PA) sowie einigen Sonderpolymere eingesetzt.

10. Verwendung eines Masterbatches nach einem oder nach mehreren der Ansprüche 1 bis 9 zum Herstellen von antistatisch ausgerüsteten oder geschäumten Kunststoffteilen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen