



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 28 573 T2 2006.08.10

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 183 308 B1

(51) Int Cl.⁸: C08L 27/12 (2006.01)

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 28 573.9

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US99/21280

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 948 254.0

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2000/069967

(86) PCT-Anmeldetag: 16.09.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 23.11.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 06.03.2002

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 23.11.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 10.08.2006

(30) Unionspriorität:

311107 13.05.1999 US

(73) Patentinhaber:

Dyneon LLC, Oakdale, Minn., US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

DILLON, P., Maria, Saint Paul, US; WOODS, S.,
Susan, Saint Paul, US; FRONEK, J., Kirsten, Saint
Paul, US; LAVALLEE, Claude, Saint Paul, US;
AMOS, E., Stephen, Saint Paul, US; WEILANDT,
Karl-Dieter, Saint Paul, US; KASPAR, Harald, Saint
Paul, US; HIRSCH, Bernhard, Saint Paul, US;
HINTZER, Klaus, Saint Paul, US; SCOTT, Peter J.,
Saint Paul, US

(54) Bezeichnung: SCHMELZVERARBEITBARE THERMOPLASTISCHE POLYMERZUSAMMENSETZUNG

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**GEBIET DER ERFINDUNG**

[0001] Diese Erfindung betrifft eine thermoplastisch verarbeitbare Polymerzusammensetzung, bei der ein Polymerverarbeitungszusatzmittel verwendet wird, bei dem ein multimodales Fluoropolymer verwendet wird und ein Verfahren zum Verbessern der thermoplastischen Verarbeitbarkeit eines thermoplastisch verarbeitbaren thermoplastischen Polymers.

HINTERGRUND

[0002] Bei einer thermoplastisch verarbeitbaren thermoplastischen Polymerzusammensetzung gibt es eine kritische Schergeschwindigkeit, oberhalb derer die Oberfläche des Extrudats rau wird und unterhalb derer das Extrudat glatt ist. Man vergleiche beispielsweise R. F. Westover, Melt Extrusion (Schmelzextrusion), Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Band 8, Seiten 573–81 (John Wiley & Sons 1968). Der Wunsch nach einer glatten Extrudatoberfläche konkurriert mit den wirtschaftlichen Vorteilen des Extrudierens einer Polymerzusammensetzung mit höchster Geschwindigkeit (d.h. mit hohen Scherraten) und muss diesbezüglich optimiert werden.

[0003] Einige der verschiedenen Typen von Extrudatrauigkeit und -verzerrung, die in Polyethylenen hoher und niedriger Dichte beobachtet werden, sind von A. Rudin et al., Fluorocarbon Elastomer Aids Polyolefin Extrusion (Fluorkohlenstoffelastomer erleichtert die Polyolefinextrusion), Plastics Engineering, März 1986, Seiten 63–66 beschrieben. Die Verfasser geben an, dass es bezüglich eines vorgegebenen Satzes von Verarbeitungsbedingungen und Düsengeometrie eine kritische Scherbeanspruchung gibt, oberhalb welcher Polyolefine, wie beispielsweise lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE), Polyethylen hoher Dichte (HDPE) und Polypropylenschmelzfehler erleiden. Bei geringen Scherraten können Defekte die Form von „Haifischhaut“, einem Verlust an Oberflächenglanz, aufweisen, die bei ernsthaften Manifestationen als zur Extrusionsrichtung mehr oder weniger in Querrichtung laufende Rippen erscheinen. Bei höheren Raten kann das Extrudat einen „kontinuierlichen Schmelzbruch“ durchmachen, wobei es extrem verzerrt wird. Bei Raten, die niedriger sind als diejenigen, bei denen ein kontinuierlicher Schmelzbruch zuerst zu beobachten ist, können LLDPE und HDPE auch an „zyklischem Schmelzbruch“ leiden, wobei die Extrudatoberfläche zwischen glatt und rau variiert. Die Verfasser geben des Weiteren an, dass durch das Reduzieren der Scherbeanspruchung durch Einstellen der Verarbeitungsbedingungen oder Ändern der Düsenkonfiguration diese Defekte in begrenztem Maß vermieden werden können, jedoch nicht, ohne eine völlig neue Reihe von Problemen zu verursachen. Beispielsweise kann die Extrusion bei höherer Temperatur zu schwächeren Blasenwänden bei der Extrusion von Schlauchfolien führen und ein breiterer Düsenaustrittsspalt kann die Filmorientierung beeinflussen.

[0004] Es gibt noch andere Probleme, auf die man während der Extrusion thermoplastischer Polymere stößt. Sie umfassen ein Ansammeln des Polymers an der Düsenöffnung (was als Düsenansammlung oder Düsensabbern bekannt ist), eine Erhöhung des Rückdrucks während der Extrusionsläufe und ein übermäßiger Abbau oder eine geringe Schmelzfestigkeit des Polymers aufgrund hoher Extrusionstemperaturen. Diese Probleme verlangsamen den Extrusionsvorgang entweder weil der Vorgang zum Reinigen des Geräts abgebrochen werden muss oder weil der Vorgang mit geringerer Geschwindigkeit durchgeführt werden muss.

[0005] Gewisse Fluorkohlenstoff-Verarbeitungshilfsmittel sind dafür bekannt, dass sie Schmelzfehler in extrudierbaren thermoplastischen Kohlenwasserstoffpolymeren teilweise mildern und eine schnellere, effizientere Extrusion erlauben. In dem an Blatz vergebenen US-Pat. Nr. 3,125,547 wird beispielsweise zuerst die Verwendung von Fluorkohlenstoffpolymer-Verarbeitungshilfsmitteln mit in der Schmelze extrudierbaren Kohlenwasserstoffpolymeren beschrieben, wobei die fluorierten Polymere Homopolymere und Copolymere fluorierter Olefine mit einem Atomverhältnis von Fluor zu Kohlenstoff von mindestens 1:2 sind und wobei die Fluorkohlenstoffpolymere Schmelzflusscharakteristiken aufweisen, die denjenigen der Kohlenwasserstoffpolymere ähnlich sind.

[0006] Das U.S.-Pat. Nr. 4,904,735 (Chapman, Jr. et al.) beschreibt ein fluoriertes Verarbeitungshilfsmittel zur Verwendung bei einem schwierig in der Schmelze verarbeitbaren Polymer umfassend (1) ein Fluorkohlenstoffpolymer, das bei der thermoplastischen Verarbeitungstemperatur des schwierig thermoplastisch verarbeitbaren Polymers entweder in geschmolzener Form, wenn es kristallinisch ist, oder über seiner Glasübergangstemperatur, wenn es amorph ist, vorliegt und (2) mindestens ein Tetrafluorethylenhomopolymer oder -copolymer von Tetrafluorethylen und mindestens ein damit copolymerisierbares Monomer, wobei das Molverhältnis mindestens 1:1 beträgt und das bei der thermoplastischen Verarbeitungstemperatur des schwer thermoplasti-

tisch verarbeitbaren Polymers ein Feststoff ist.

[0007] Das an Morgan et al. vergebene U.S.-Pat. Nr. 5,397,897 beschreibt die Verwendung von Copolymeren von Tetrafluorethylen und Hexafluorpropylen, die einen hohen Hexafluorpropylengehalt aufweisen, als Verarbeitungshilfsmittel bei Polyolefinen.

[0008] Das an Priester et al. vergebene U.S. Pat. Nr. 5,064,594 und an Chapman, Jr. et al. vergebene 5,132,368 beschreiben die Verwendung gewisser Fluorpolymerverarbeitungshilfsmittel, die funktionelle Polymerkettenendgruppen enthalten, die -COF, $-\text{SO}_2\text{F}$, $-\text{SO}_2\text{Cl}$, SO_3M , $-\text{OSO}_3\text{M}$ und $-\text{COOM}$ umfassen, wobei M Wasserstoff, ein Metallion oder quartäres Ammoniumkation ist, zur Verwendung bei einem schwer thermoplastisch verarbeitbaren Polymer.

[0009] Das an Chapman et al. vergebene U.S.-Pat. Nr. 5,464,904 offenbart die Verwendung monomodaler halbkristallinischer Fluorkunststoffe, wie beispielsweise Copolymeren von Tetrafluorethylen und Hexafluorpropylen, und Terpolymere von Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen und Vinylidenfluorid mit einem Polyolefin. Die einzige, in diesem Patent beschriebene Verbesserung der thermoplastischen Verarbeitbarkeit ist in Beispiel 25 aufgezeigt, wo von einer Konzentration von 1000 ppm des Fluorpolymers in linearem Polyethylen niedriger Dichte gesagt wird, dass es den Extrusionsdruck der extrudierbaren Zusammensetzung reduziert. Eine Reduktion der Schmelzfehler ist nicht aufgezeigt.

[0010] Die an Duchesne und Johnson vergebenen U.S.-Pat. Nr. 5,015,693 und 4,855,013 offenbaren die Verwendung einer Kombination eines Poly(oxyalkylen)polymers und eines Fluorkohlenstoffpolymers als Verarbeitungszusatzmittel für thermoplastische Kohlenwasserstoffpolymere. Das Poly(oxyalkylen)polymer und das Fluorkohlenstoffpolymer werden in derartigen relativen Konzentrationen und Verhältnissen verwendet, dass sie das Vorkommen von Schmelzfehlern während der Extrusion reduzieren. Im Allgemeinen liegt die Konzentration des Fluorpolymers bei einem Niveau von 0,005 bis 0,2 Gewichtsprozent des endgültigen Extrudats und das Poly(oxyalkylen)polymer liegt bei einem Niveau von 0,01 bis 0,8 Gewichtsprozent des endgültigen Extrudats. Bevorzugt sind das Gewicht des Fluorkohlenstoffpolymers im Extrudat und das Gewicht des Poly(oxyalkylen)polymers im Extrudat im Verhältnis von 1:1 bis 1:10 vorhanden.

[0011] Das an Blong et al. vergebene U.S.-Pat. Nr. 5,710,217 offenbart eine extrudierbare thermoplastische Kohlenwasserstoffzusammensetzung, die eine Mischung eines thermoplastisch verarbeitbaren Kohlenwasserstoffpolymers als Hauptkomponente und eine wirksame Menge eines chemisch widerstandsfähigen Fluorpolymerverarbeitungshilfsmittels umfasst. Das Fluorpolymer enthält mindestens 50 Gewichts-% Fluor und umfasst ein oder mehrere Fluorpolymere, die im Wesentlichen vollständig ethylenisch ungesättigt sind.

[0012] Verarbeitungszusatzmittel, die zum Zweck dieser Erfindung verwendet werden können, sind in WO 99/41313 offenbart.

ZUSAMMENFASSUNG

[0013] Es ist entdeckt worden, dass ein multimodales Fluorpolymer erstaunlich wirksam ist, Schmelzfehler wie Haifischhaut in thermoplastischen Polymeren zu reduzieren oder diese Defekte auf höhere Extrusionsraten zu verschieben als des typischerweise ohne Verwendung eines derartigen multimodalen Fluorpolymers erreicht werden kann, selbst wenn der Schmelzindex des multimodalen Fluorpolymers als ganzem der gleiche ist wie der Schmelzindex eines monomodalen Fluorpolymers. Außerdem ist entdeckt worden, dass multimodale Fluorpolymere auch erstaunlich wirksam sind, das Auftreten einer Düsenansammlung zu reduzieren, die Menge an Rückdruck während der Extrusion von Nichtkohlenwasserstoffpolymeren zu reduzieren und die Verwendung niedrigerer Extrusionstemperaturen zum Erreichen eines entsprechenden Durchsatzes zu erlauben.

[0014] Kurz gesagt, bietet die vorliegende Erfindung in einer Ausgestaltung eine thermoplastisch verarbeitbare Polymerzusammensetzung, umfassend eine große Menge eines thermoplastisch verarbeitbaren Wirtspolymer und eine kleine Menge einer Verarbeitungszusatzzusammensetzung, wobei die Verarbeitungszusatzzusammensetzung ein multimodales Fluorpolymer mit einer Komponente A mit einem Schmelzindex (MFI_A) und einer Komponente B mit einem Schmelzindex (MFI_B) umfasst, wobei das Verhältnis $\text{MFI}_A:\text{MFI}_B$ im Bereich von 2:1 bis 100:1 liegt.

[0015] Bevorzugt enthält das multimodale Fluorpolymer nicht mehr als zwei oder drei der Komponenten von diskretem Molekulargewicht.

[0016] Der genaue MFI-Wert, der die Komponente A und die Komponente B definiert, wird dadurch bestimmt, wie das multimodale Polymer zu verwenden ist. Beispielsweise ist, wenn das multimodale Polymer als Zusatzmittel zum Verbessern der Verarbeitbarkeit eines Kohlenwasserstoffpolymers verwendet werden soll, der MFI_A bevorzugt höher als 50, während der MFI_B bevorzugt 50 oder weniger, noch bevorzugter 1 bis 50 beträgt. Wenn das multimodale Polymer als Zusatzmittel für ein Nichtkohlenwasserstoffpolymer wie Nylon oder einen Polyester verwendet werden soll, kann der MFI_A höher als 100 sein, während der MFI_B 100 oder weniger betragen kann.

[0017] Die hier berichteten MFI-Werte werden bei 265°C mit einem Gewicht von 5 kg ASTM D-1238 entsprechend gemessen. In einigen Fällen (unten aufgeführt) ist der MFI ein Wert, der so berechnet worden ist, dass er dem MFI bei 265°C und mit 5 kg entspricht. Der berechnete Wert wurde dann angewendet, wenn der gemessene MFI des Polymers bei 265°C und mit 5 kg entweder so niedrig oder hoch war, dass er schwer genau zu messen war. Der berechnete Wert wurde dadurch bestimmt, dass der MFI von mehreren Proben einer Version des Polymers eines geeigneten Molekulargewichts zuerst bei 190°C mit einem Gewicht von 2,16 kg ASTM D-1238 entsprechend und bei 265°C mit einem Gewicht von 5 kg ASTM D-1238 entsprechend gemessen wurde. Der MFI jeder Probe wurde bei jeder Bedingung bestimmt. Der MFI bei 265°C wurde dann durch den MFI bei 190°C geteilt, um einen Maßstabsfaktor für jede Probe zu bestimmen. Der Durchschnitt der Maßstabsfaktoren wurde dann bestimmt. Der MFI des Testpolymers wurde dann bei 190°C mit einem Gewicht von 2,16 kg ASTM D-1238 entsprechend gemessen. Dieser Wert wurde dann mit dem Maßstabsfaktor multipliziert, um den berechneten Wert des Testpolymers zu erhalten.

[0018] Das Verhältnis des MFI der Komponente A zum MFI der Komponente B ($MFI_A:MFI_B$), das bei der praktischen Ausführung der Erfindung angewendet wird, beträgt 2:1 bis 100:1, bevorzugt 5:1 bis 50:1. Das Gewichtsverhältnis der Komponente A von niedrigem Molekulargewicht zur Komponente B von hohem Molekulargewicht (A:B) beträgt bevorzugt 1:99 bis 99:1, noch bevorzugter 5:95 bis 50:50. Am bevorzugtesten liegt das Gewichtsverhältnis der Komponente A zur Komponente B im Bereich 10:90 bis 45:55.

[0019] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann drei oder mehr Komponenten von verschiedenen Molekulargewichten enthalten. Jedoch muss das Verhältnis von $MFI_A:MFI_B$ mindestens einer Komponente A zu einer Komponente B im Bereich von 2:1 bis 100:1 liegen.

[0020] Obwohl das bei der Erfindung verwendete multimodale Terpolymer mindestens zwei Komponenten von verschiedenem Molekulargewicht und daher verschiedenen MFI-Werten umfasst, besitzt es einen Gesamt-MFI-Wert (MFI_O). Typischerweise liegt dieser Wert im Bereich von 1 bis 500, bevorzugt von 5 bis 100. Erstaunlicherweise ist das multimodale Terpolymer als Verarbeitungszusatzmittel wirksamer als ein vergleichbares monomodales Terpolymer des gleichen oder eines ähnlichen Gesamt-MFI-Werts.

[0021] Bei einer anderen Ausgestaltung bietet die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Reduzieren von Schmelzfehlern (und dadurch zum Verbessern der thermoplastischen Verarbeitbarkeit) des Wirtspolymers. Bei diesem Verfahren wird das Wirtspolymer mit einer wirksamen Menge der Verarbeitungszusatzzusammensetzung gemischt. Die dabei gebildete thermoplastisch verarbeitbare Polymerzusammensetzung wird gemischt, bis bevorzugt eine gleichförmige Verteilung der Verarbeitungszusatzzusammensetzung in dem Wirtspolymer vorliegt. Die Polymerzusammensetzung wird dann thermoplastisch verarbeitet.

[0022] Wie hier verwendet ist eine wirksame Menge der Verarbeitungszusatzzusammensetzung diejenige, die entweder (a) das Vorkommen von Schmelzfehlern während der Extrusion des Wirtspolymers unter das Niveau von Schmelzfehlern reduziert, die während der Extrusion eines Wirtspolymers vorkommen, bei dem die erfindungsgemäße multimodale Verarbeitungszusatzzusammensetzung auf Fluorpolymerbasis nicht verwendet wird, oder (b) das Einsetzen des Vorkommens derartiger Fehler auf eine höhere Extrusionsrate (das heißt eine höhere Scherrate) verzögert.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

[0023] [Fig. 1](#) ist eine grafische Darstellung, die die Zeit zum Entfernen des Schmelzbruchs bei einer Anzahl von monomodalen Fluorpolymer-Verarbeitungszusatzmitteln mit verschiedenen Schmelzindizes und bei einem multimodalen erfindungsgemäßen Fluorpolymerverarbeitungszusatzmittel zeigt.

GENAUE BESCHREIBUNG

[0024] Die Menge des als Verarbeitungszusatzmittels bei dieser Erfindung verwendeten multimodalen Fluor-

polymers ist typischerweise relativ gering. Die genaue verwendete Menge kann je nachdem, ob die thermoplastisch verarbeitbare Zusammensetzung in ihrer endgültigen Form (z.B. einer Folie) extrudiert werden soll, oder ob sie als Masterbatch zu verwendet ist, der mit zusätzlichem Wirtspolymer vor dem Extrudieren zu seiner endgültigen Form noch weiter verdünnt werden soll, variiert werden kann. Im Allgemeinen umfasst das multimodale Fluorpolymer etwa 0,005 bis 50 Gewichtsprozent der thermoplastisch verarbeitbaren polymeren Zusammensetzung. Wenn die thermoplastisch verarbeitbare Polymerzusammensetzung ein Masterbatch ist, so kann die Menge des multimodalen Fluorpolymers zwischen etwa 2 und 50 Gewichtsprozent der Zusammensetzung variieren. Wenn die thermoplastisch verarbeitbare Polymerzusammensetzung zu ihrer endgültigen Form extrudiert werden soll und nicht durch Zusatz von Wirtspolymer weiter verdünnt wird, enthält sie typischerweise eine geringere Konzentration des multimodalen Fluorpolymers, z.B. etwa 0,005 bis 2 Gewichtsprozent und bevorzugt etwa 0,01 bis 0,2 Gewichtsprozent der thermoplastisch verarbeitbaren Zusammensetzung. Auf jeden Fall wird die obere Konzentration des verwendeten multimodalen Fluorpolymers im Allgemeinen durch wirtschaftliche Einschränkungen und nicht durch irgendwelche negative physikalische Auswirkung der Konzentration des Verarbeitungshilfsmittels bestimmt.

[0025] Die bei der Erfindung nützlichen multimodalen Fluorpolymere umfassen sowohl amorphe als auch teilweise kristallinische (hier auch als halbkristallinisch bezeichnete) Fluorpolymere. Amorphe Fluorpolymere weisen gewöhnlich keinen Schmelzpunkt auf. Halbkristallinische Fluorpolymere sind als solche thermoplastisch verarbeitbar und besitzen entweder einen Schmelzpunkt oder eine Glasübergangstemperatur über der Raumtemperatur.

[0026] Die Auswahl eines amorphen oder eines halbkristallinischen Fluorpolymers zur Verwendung bei der Erfindung wird durch eine Reihe von Faktoren beeinflusst, wie dem Wirtspolymer, das verwendet wird, und den Verarbeitungsbedingungen, die angewendet werden. Auf jeden Fall sind die multimodalen Fluorpolymere mit dem Wirtspolymer nicht kompatibel, besitzen jedoch eine Schmelzviskosität, die ein leichtes und effizientes Einarbeiten in die Wirtspolymerorschmelze erlaubt.

[0027] Die bei der Erfindung nützlichen multimodalen Fluorpolymere umfassen interpolymerisierte Einheiten, die von mindestens einem fluorierten, ethylenisch ungesättigten Monomer, bevorzugt zwei oder mehr Monomeren der Formel



deriviert sind, wobei R unter H, F, Cl, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, cyclischem Alkyl von 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Perfluoralkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ausgewählt ist. Bevorzugt enthält die R-Gruppe 1 bis 3 Kohlenstoffatome. Bei diesem Monomer kann jede R-Gruppe die gleiche wie jede der anderen R-Gruppen sein. Als Alternative kann jede R-Gruppe von einer oder mehreren der anderen R-Gruppen verschieden sein.

[0028] Die multimodalen Fluorpolymere können auch ein Copolymer umfassen, das aus der Interpolymerisation mindestens eines Monomers der Formel I mit mindestens einem nichtfluorierten, copolymerisierbaren Co-monomer der Formel



deriviert ist, wobei R¹ von H, Cl oder einer Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, einer cyclischen Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder einer Arylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ausgewählt ist. Bevorzugt enthält R¹ 1 bis 3 Kohlenstoffatome.

[0029] Repräsentative Beispiele nützlicher fluorierter Monomere der Formel I umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, Vinylidenfluorid, Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen, Chlortrifluorethylen, 2-Chlorpentafluorpropen, Dichlordifluorethylen, 1,1-Dichlorfluorethylen und Mischungen derselben. Perfluor-1,3-dioxole können ebenfalls verwendet werden. Die Perfluor-1,3-dioxolomonomere und ihre Copolymeren sind in der US-Patentschrift 4,558,141 (Squires) beschrieben.

[0030] Repräsentative Beispiele nützlicher Monomere der Formel II umfassen Ethylen, Propylen usw.

[0031] Besonders nützliche multimodale Fluorpolymere umfassen diejenigen, die aus der Interpolymerisation von zwei oder mehr verschiedenen Monomeren der Formel I und einem oder mehreren Monomeren der Formel I mit einem oder mehreren Monomeren der Formel II deriviert sind. Beispiele derartiger Polymere sind die-

jenigen, die aus interpolymerisierten Einheiten deriviert sind, die von Vinylidenfluorid (VDF) und Hexafluorpropylen (HFP) deriviert sind; und diejenigen, die von Tetrafluorethylen (TFE) und mindestens 5 Gewichts-% mindestens eines copolymerisierbaren Comonomers, bei dem es sich nicht um TFE handelt, deriviert sind. Diese letztere Klasse von Fluorpolymere umfasst Polymere interpolymerisierter Einheiten, die von TFE und HFP deriviert sind; Polymere von interpolymerisierten Einheiten, die von TFE, HFP und VDF deriviert sind; Polymere von interpolymerisierten Einheiten, die von TFE, HFP und einem Monomer der Formel II deriviert sind; und Polymere, die von interpolymerisierten Einheiten deriviert sind, die von TFE und einem Monomer der Formel II deriviert sind.

[0032] Eine bevorzugte Unterklasse von Fluorpolymeren, die bei der Erfindung nützlich sind, sind die halbkristallinischen Fluorpolymere, die hier auch als Fluorkunststoffe bezeichnet werden. Diese Polymere besitzen im Allgemeinen eine Spitzenschmelztemperatur von 60°C bis 300°C. Die Fluorkunststoffe können Homopolymere oder Copolymere eines Monomers der Formel I oder Copolymere mindestens eines Monomers der Formel I mit mindestens einem Monomer der Formel II sein. Beispiele bevorzugter Unterklassen von fluorthermoplastischen Polymeren, die bei der Erfindung nützlich sind, umfassen Folgende:

A. Fluorthermoplaste, die ausschließlich von VDF und HFP deriviert sind. Bevorzugt weisen diese Fluorthermoplaste interpolymerisierte Einheiten auf, die von 99 bis 67 Gewichtsprozent VDF und von 1 bis 33 Gewichtsprozent HFP, noch bevorzugter von 90 bis 67 Gewichtsprozent VDF und von 10 bis 33 Gewichtsprozent HFP deriviert sind.

B. Fluorthermoplaste, die interpolymerisierte Einheiten aufweisen, die ausschließlich von (i) TFE, (ii) mehr als 5 Gewichtsprozent eines, bevorzugt von zwei, ethylenisch ungesättigten copolymerisierbaren fluorierten Monomeren, bei denen es sich nicht um TFE handelt, die die allgemeine Struktur der Formel I aufweisen, deriviert sind. Eine bevorzugte Klasse dieser Fluorkunststoffe wird durch Copolymerisieren von 30 bis 70 Gew.-% TFE, 10 bis 30 Gew.-% HFP und 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 45 Gew.-% eines dritten Comonomers, bei dem es sich nicht um TFE und HFP handelt und das die allgemeine Struktur der Formel I aufweist. Eine Unterklasse dieser bevorzugten Klasse von multimodalem Fluorpolymer wird aus der Copolymerisation einer Monomerladung von TFE (bevorzugt in einer Menge von 45 bis 65 Gew.-%), HFP (bevorzugt in einer Menge von 10 bis 30 Gew.-%) und VDF (bevorzugt in einer Menge von 15 bis 35 Gew.-%) deriviert. Diese Fluorthermoplaste und ihr Herstellungsverfahren sind in der gleichzeitig angehängten Anmeldung der Seriennummer _____, die am gleichen Datum mit der vorliegenden eingereicht worden ist (Anwaltssignatur 54790USA7A), die hier summarisch eingefügt wird, beschrieben.

C. Fluorthermoplaste, die aus der Copolymerisation einer Monomerladung von TFE (bevorzugt in einer Menge von 45 bis 70 Gew.-%), HFP (bevorzugt in einer Menge von 10 bis 20 Gew.-%) und einem Monomer der Formel II, bevorzugt einem ethylenisch ungesättigten Alpha-Olefinkohlenwasserstoff-Comonomer mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Ethylen oder Propylen (bevorzugt von 10 bis 20 Gew.-%) deriviert sind.

D. Fluorthermoplaste, die von TFE und einem Monomer der allgemeinen Struktur der Formel II deriviert sind. Besonders bevorzugte Polymere dieser Unterklasse sind Copolymere von TFE und Propylen. Derartige Copolymere werden am bevorzugtesten durch Copolymerisieren von 50 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 85 bis 90 Gew.-% TFE mit 50 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 10 Gew.-%, des Copolymers der Formel II deriviert.

[0033] Die multimodalen Fluorpolymere, die bei der Erfindung nützlich sind, können auf eine Reihe verschiedener Arten und Weisen hergestellt werden. Beispielsweise kann das Polymer durch ein geeignetes Polymerisationsverfahren („Stufenpolymerisation“) hergestellt werden. Bei diesem Verfahren wird die Anwendung spezifischer Initiatoren und Kettenübertragungsmittel, wie beispielsweise Kurzkettenalkane und Halogenalkane plus Wasserstoff angewendet. Bevorzugt wird das Verfahren auf die unten beschriebene Art und Weise durchgeführt. Zu Beginn der Polymerisation werden relativ wenig Initiator und relativ wenig Kettenübertragungsmittel in das Reaktionsgefäß für eine erwünschte hohe Schmelzviskosität eingespeist. Während die Polymerisation vorschreitet, werden zusätzlicher Initiator und zusätzliches Kettenübertragungsmittel in das Reaktionsgefäß eingespeist. Die Festlegung des genauen Zeitpunkts und der Menge dieser Einspeisungen beeinflusst die Polymerisationsbedingungen und erlaubt es dem Bedienungspersonal, ein Polymer mit den erwünschten charakteristischen Eigenschaften herzustellen. Beispielsweise kann, nachdem 50% des TFE (oder eines anderen spezifizierten Ausgangsmonomers) zugegeben worden sind, die weitere Zugabe geeigneter Mengen von Initiator und Kettenübertragungsmittel zum Ändern der Polymerisationsbedingungen und Herstellen eines Polymers mit einer erwünschten niedrigen Schmelzviskosität verwendet werden. Eine erwünschte niedrige Schmelzviskosität kann auch durch Erhöhen der Temperatur während der Polymerisation erreicht werden. Der Vorteil dieses Herstellungsverfahrens liegt in der Tatsache, dass ein „perfektes“ Mischen der beiden Komponenten *in situ* erreicht werden kann. Der technische Aufwand wird daher reduziert.

[0034] Das Polymer kann auch durch Mischen entweder der Latizes oder der Pulverprodukte der einzelnen Komponenten hergestellt werden. Bevorzugt wird das Polymer durch Mischen der Latizes der Komponenten (so genanntes Latexmischen) und darauffolgendes Fertigstellen der Mischung, wie in US-A-4,262,101 offenbart, hergestellt. Als Alternative kann die Mischung durch mechanisches Ausfällen mit Hilfe eines Homogenisators und darauffolgende Behandlung mit Benzin fertiggestellt werden. Nach dem darauffolgenden Trocknen wird das Produkt bevorzugt einer Schmelzgranulierung unterworfen. Besonders homogene Mischungen werden durch das Latexmischen erhalten.

[0035] Eine umfangreiche Reihe verschiedener Polymere sind als Wirtspolymer bei der vorliegenden Erfindung nützlich. Nützliche Wirtspolymer sind im Wesentlichen nichtfluorierte Polymere, die manchmal als schwer thermoplastisch verarbeitbar bezeichnet werden. Sie umfassen sowohl Kohlenwasserstoff- als auch Nichtkohlenwasserstoffpolymere. Beispiele nützlicher Wirtspolymer umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, Polyamide, Polyimide, Polyurethane, Polyolefine, Polystyrole, Polyester, Polycarbonate, Polyketone, Polyharnstoffe, Polyvinylharze, Polyacrylate und Polymethylacrylate.

[0036] Polyolefine sind eine besonders nützliche Klasse von Wirtspolymeren. Repräsentative Beispiele von Polyolefinen, die bei der vorliegenden Erfindung nützlich sind, sind Polyethylen, Polypropylen, Poly(1-butene), Poly(3-methylbuten), Poly(4-methylpenten) und Copolymeren von Ethylen mit Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen, 4-Methyl-1-penten und 1-Octadecen.

[0037] Repräsentative Mischungen von Polyolefinen, die bei der Erfindung nützlich sind, sind Mischungen von Polyethylen und Polypropylen, lineare oder verzweigte Polyethylen niedriger Dichte, Polyethylenen hoher Dichte und Polyethylen- und Olefincopolymeren, die die copolymerisierbaren Monomere enthalten, von denen einige unten beschrieben werden, z.B. Ethylen- und Acrylsäuremonomere; Ethylen- und Methylacrylatcopolymeren; Ethylen- und Ethylacrylatcopolymeren; Ethylen- und Vinylacetatcopolymeren; Ethylen-, Acrylsäure- und Ethylacrylatcopolymeren; und Ethylen-, Acrylsäure- und Vinylacetatcopolymeren.

[0038] Die Polyolefine können durch Homopolymerisation oder Copolymerisation von Olefinen sowie Copolymeren von einem oder mehreren Olefinen und bis zu etwa 30 Gewichtsprozent oder mehr, jedoch bevorzugt 20 Gewichtsprozent oder weniger, eines oder mehrerer Monomere erhalten werden, die mit derartigen Olefinen copolymerisierbar sind, z.B. Vinylesterverbindungen wie Vinylacetat. Die Olefine können durch die allgemeine Struktur $\text{CH}_2=\text{CHR}$ gekennzeichnet sein, wobei R ein Wasserstoff- oder ein Alkyradikal ist und das Alkyradikal im Allgemeinen nicht mehr als 10 Kohlenstoffatome, bevorzugt ein bis sechs Kohlenstoffatome, enthält. Repräsentative Olefine sind Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten und 1-Octen. Repräsentative Monomere, die mit den Olefinen copolymerisierbar sind, umfassen: Vinylestermonomere wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylchloracetat und Vinylchlorpropionat; Acryl- und Alpha-Alkylacrylsäuremonomere und ihre Alkylester, Amide und Nitrile wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, N,N-Dimethylacrylamid, Methacrylamid und Acrylnitril; Vinylacrylmonomere wie Styrol, o-Methoxystyrol, p-Methoxystyrol und Vinylnaphthalen; Vinyl- und Vinylidenhalogenidmonomere wie Vinylchlorid, Vinylidenchlorid und Vinylidenbromid; Alkylestermonomere von Malein- und Fumarsäure und Anhydride derselben wie beispielsweise Dimethylmaleat, Diethylmaleat und Maleinsäureanhydrid; Vinylalkylethermonomere wie Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinylisobutylether und 2-Chlorethylvinylether; Vinylpyridimonomere; N-Vinylcarbazolmonomere; und N-Vinylpyrrolidinmonomere.

[0039] Nützliche Wirtspolymeren umfassen auch die metallischen Salze der Olefincopolymeren oder Mischungen derselben, die freie Carbonsäuregruppen enthalten. Veranschaulichend für die Metalle, die zum Bereitstellen der Salze der Carbonsäurepolymere verwendet werden können, sind die ein-, zwei- und dreiwertigen Metalle wie beispielsweise Natrium, Lithium, Kalium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Barium, Zink, Zirconium, Beryll, Eisen, Nickel und Kobalt.

[0040] Nützliche Wirtspolymeren umfassen auch Mischungen verschiedener thermoplastischer Polymere und Mischungen derselben, die herkömmliche Hilfsstoffe wie Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, Füllstoffe, Antihärtmittel und Pigmente enthalten.

[0041] Die Wirtspolymeren können in Form von Pulvern, Kugelchen, Granulat oder in irgendeiner anderen extrudierbaren Form verwendet werden. Die am meisten bevorzugten Olefinpolymere, die bei der Erfindung nützlich sind, sind Kohlenwasserstoffpolymere wie Homopolymeren von Ethylen und Propylen oder Copolymeren von Ethylen und 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, 4-Methyl-1-penten, Propylen, Vinylacetat und Methylacrylat.

[0042] Die thermoplastisch verarbeitbare erfindungsgemäße Zusammensetzung kann auf irgendeine von

verschiedenen Arten und Weisen hergestellt werden. Beispielsweise können das Wirtspolymer und das multimodale Fluorpolymerverarbeitungszusatzmittel durch irgendeine Mischvorrichtung, die gewöhnlich in der Kunststoffindustrie verwendet wird, wie beispielsweise eine Compoundiermühle, einen Banbury-Mischer oder einen Mischextruder miteinander kombiniert werden, in dem das Verarbeitungszusatzmittel gleichmäßig durch das Wirtspolymer hindurch verteilt wird. Das Verarbeitungszusatzmittel und das Wirtspolymer können beispielsweise in Form eines Pulvers, eines Kugelchens oder eines Granulatprodukts verwendet werden. Die Mischarbeit wird am Einfachsten bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts oder Erweichungspunkts des Fluorpolymers durchgeführt, obwohl es auch möglich ist, die Komponenten im festen Zustand als Teilchen trocken zu mischen und dann eine gleichförmige Verteilung der Komponenten durch Einspeisen der trockenen Mischung in einen Doppelschneckenschmelzextruder herbeizuführen.

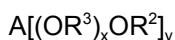
[0043] Die dabei entstehende, in der Schmelze gemischte Mischung kann zu Kugelchen verarbeitet oder auf andere Weise in eine erwünschte teilchenförmige Größe oder Größenverteilung zerkleinert und einem Extruder zugespeist werden, bei dem es sich typischerweise um einen Einschneckenextruder handelt, der die gemischte Mischung thermoplastisch verarbeitet. Typischerweise wird das thermoplastische Verarbeiten bei einer Temperatur von 180° bis 280°C durchgeführt, obwohl optimale Arbeitstemperaturen je nach dem Schmelzpunkt, der Schmelzviskosität und der Wärmebeständigkeit der Mischung ausgewählt werden. Verschiedene Typen von Extrudern, die zum Extrudieren der erfundungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet werden können, sind beispielsweise von Rauwendaal, C., „Polymer Extrusion (Polymerextrusion)“, Hansen Publishers, Seiten 23–48, 1986, beschrieben. Die Düsenkonstruktion eines Extruders kann je nach dem erwünschten herzustellenden Extrudat verschieden sein. Beispielsweise kann eine ringförmige Düse zum Extrudieren von Röhren verwendet werden, die zum Herstellen eines Kraftstoffleitungsschlauchs, wie er in U.S.-Pat. Nr. 5,284,184 (Noone et al.) beschrieben ist, verwendet wird, das hier summarisch eingefügt wird.

[0044] Die gemischte Zusammensetzung kann herkömmliche Hilfsmittel wie Antioxidantien, Antiahaftmittel, Pigmente und Füllstoffe, z.B. Titandioxid, Kohleschwarz und Siliciumdioxid enthalten. Antiahaftmittel, werden sie verwendet, können beschichtete oder unbeschichtete Materialien sein.

[0045] Das erfundungsgemäße multimodale Fluorpolymerverarbeitungszusatzmittel kann auch mit einer Poly(oxyalkylen)polymerkomponente kombiniert werden. Die Poly(oxyalkylen)polymerkomponente kann ein oder mehrere Poly(oxyalkylen)polymere umfassen. Eine nützliche Verarbeitungszusatzzusammensetzung umfasst etwa 5 bis 95 Gewichtsprozent der Poly(oxyalkylen)polymerkomponente und 95 und 5 Gewichtsprozent des Fluorpolymers. Typischerweise beträgt das Verhältnis der Fluorpolymer- zur Poly(oxyalkylen)polymerkomponente in dem Verarbeitungshilfsmittel 1/2 bis 2/1.

[0046] Im Allgemeinen kann die Poly(oxyalkylen)polymerkomponente etwa 0,005 bis 20 Gewichtsprozent der gesamten thermoplastisch verarbeitbaren Zusammensetzung, noch bevorzugter etwa 0,01 bis 5 Gewichtsprozent und am bevorzugtesten etwa 0,02 bis 1 Gewichtsprozent.

[0047] Im Allgemeinen umfassen Poly(oxyalkylen)polymere, die bei dieser Erfindung nützlich sind, Poly(oxyalkylen)polyole und ihre Derivate. Eine Klasse derartiger Poly(oxyalkylen)polymere kann durch die allgemeine Formel:



dargestellt werden, wobei:

A ein aktiver wasserstofffreier Rest einer organischen Initiatorverbindung von niedrigem Molekulargewicht, mit mehreren aktiven Wasserstoffatomen (z.B. 2 oder 3) wie beispielsweise ein Polyhydroxyalkan oder ein Polyethylenpolyol, z.B. Ethylenglykol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan und Poly(oxypropylen)glykol ist; y 2 oder 3 beträgt;

(OR³)_x eine Poly(oxyalkylen)kette mit mehreren Oxyalkylengruppen, (OR³) ist, wobei die R³-Anteile gleich oder verschieden sein können und aus der Gruppe ausgewählt werden bestehend aus C₁ bis C₅ Alkylenradikalen und bevorzugt C₂- oder C₃-Alkylenradikalen, und x die Anzahl von Oxyalkyleneinheiten in der Kette ist. Diese Poly(oxyalkylen)kette kann eine Homopolymerkette, z.B. Poly(oxyethylen) oder Poly(oxypropylen) oder eine Kette willkürlich verteilter (d.h. eine heterogene Mischung) von Oxyalkylengruppen, d.h. -OC₂H₄- und -OC₃H₆-Einheiten eines Copolymers, oder eine Kette mit abwechselnden Blöcken oder Rückgratkettensegmenten sich wiederholender Oxyalkylengruppen, z.B. ein Polymer, das {OC₂H₄}_a und {OC₃H₆}_b-Blöcke umfasst, wobei a + b = 5 bis 5000 oder mehr und bevorzugt 10 bis 500 ist, sein kann.

R² H oder ein organisches Radikal wie Alkyl, Aryl oder eine Kombination derselben wie Aralkyl oder Alkaryl ist und Sauerstoff- oder Stickstoffheteroatome enthalten kann. Beispielsweise kann R² Methyl-, Butyl-, Phenyl-,

Benzyl- und Acetylgruppen wie beispielsweise Acetyl ($\text{CH}_3\text{CO}-$), Benzoyl ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}-$) und Stearyl ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}-$) sein.

[0048] Repräsentative Poly(oxyalkylen)polymerderivate können Poly(oxyalkylen)polyolderivate, wobei die endständigen Hydroxygruppen teilweise oder vollständig in Etherderivate, z.B. Methoxygruppen oder Esterderivate, z.B. Stearatgruppen, ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO}-$) umgewandelt worden sind, umfassen. Andere nützliche Poly(oxyalkylen)derivate sind Polyester z.B. diejenigen, die aus Dicarbonsäuren und Poly(oxyalkylen)glykolen hergestellt worden sind. Bevorzugt besteht der Hauptanteil des Poly(oxyalkylen)polymerderivats, auf das Gewicht bezogen, aus sich wiederholenden Oxyalkylengruppen (OR^1).

[0049] Die Poly(oxyalkylen)polyole und ihre Derivate können diejenigen sein, die bei Raumtemperatur fest sind und ein Molekulargewicht von mindestens etwa 200 und bevorzugt ein Molekulargewicht von etwa 400 bis 20.000 oder höher aufweisen. Poly(oxyalkylen)polyole, die bei dieser Erfindung nützlich sind, umfassen Polyethylenlykole, die durch die Formel $\text{H}(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$ dargestellt werden können, wobei n etwa 15 bis 3000 beträgt, wie beispielsweise diejenigen, die unter dem Warennamen Carbowax vertrieben werden, wie beispielsweise Carbowax^{WZ} PEG 8000, wobei n etwa 181 beträgt, und diejenigen, die unter dem Warennamen Polyox vertrieben werden, wie beispielsweise Polyox^{WZ} WSR N-10, wobei n etwa 2272 beträgt.

[0050] Die folgenden Beispiele werden zum besseren Verständnis der vorliegenden Erfindung geboten. Diese Beispiele dürfen nicht als erschöpfende Zusammenstellung aller Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ausgelegt werden und dürfen nicht unnötigerweise als den Umfang dieser Erfindung einschränkend ausgelegt werden.

Beispiele 1–10

[0051] Multimodale, teilweise kristallinische Fluorpolymere wurden hergestellt und mit monomodalen, teilweise kristallinischen Fluorpolymeren als Verfahrenshilfsmittel für das Eliminieren von Schmelzbruch bei Schlauchfolienextrusionen verglichen. Es wurden vier einzelne Versuche durchgeführt. Die Polymerverfahrenszusatzmittel, die Versuchsbedingungen und die Prüfergebnisse sind unten aufgeführt.

[0052] Es wurden folgende Fluorkunststoffe hergestellt.

Fluor-kunst-stoff	Nennmonomerzusammensetzung (Gewichts-%)					Höchst-schmelz-tempe-ratur (°C)	Schmelz-index ⁽¹⁾ (MFI)
	TFE	HFP	VDF	Ethylen	Propylen		
THVB	60	18	22	-	-	165	10
THVA	60	18	22	-	-	165	130
THVAA	60	18	22	-	-	165	>500
HTEB	62	24	-	14	-	160	10
HTEA	62	24	-	14	-	160	90
TFEPB	85	-	-	-	15	100	14
TFEPA	85	-	-	-	15	100	478 ⁽²⁾
VHFB	-	80	20	-	-	110	10
VHFA	-	80	20	-	-	110	300 ⁽²⁾

(1) Bei 265°C, mit einem 5 kg Gewicht ASTM D 1238 entsprechend gemessener MFI.

(2) Bei 265°C mit einem 5 kg Gewicht berechneter MFI.

[0053] Die THVB- und THVA-Fluorkunststoffe wurden wie in der gleichzeitig anhängigen, am _____ eingereichten Anmeldung der Serien Nr. _____ (Anwaltsnr. 54790USA7A) beschrieben hergestellt.

Die HTEB- und HTEA-Fluorkunststoffe wurden wie in DE 44 12 789 A1 beschrieben hergestellt. Die TFEPB- und TFEPA-Fluorkunststoffe wurden wie in der US-Patentschrift 5,710,217 beschrieben hergestellt.

[0054] Eine Reihe von Polymerverarbeitungs-Zusatzzusammensetzungen wurden unter folgenden Bedingungen hergestellt und geprüft:

Ver- such	Thermoplastisches Kohlenwasserstoff- polymer	Düsen- temperatur (°C)	Scherrate (sec ⁻¹)	Konzentration des Polymerver- arbeitungs- zusatzmittels (ppm)
1	Lineares Buten- polyethylen niederer Dichte (LLDPE) ⁽¹⁾	187	600	700
2	Octen LLDPE ⁽²⁾	211	600	700
3	Buten LLDPE ⁽¹⁾	211	600	700
4	Metallocen mLLDPE ⁽³⁾	210	223	1000

(1) Schmelzindex von 1, Dichte 0,918

(2) Schmelzindex von 1, Dichte 0,920

(3) Schmelzindex von 1, Dichte 0,918

[0055] Die Schmelzindizes dieser Kohlenwasserstoffpolymere wurden bei 190°C mit einem Gewicht von 2,16 kg ASTM D-1238 entsprechend gemessen.

[0056] Die Wirksamkeit der Verarbeitungszusatzzusammensetzung zum Verbessern der Extrusionscharakteristiken der Polyolefine wurde in Versuchen an Schlauchfolien gezeigt. Die zum Eliminieren des Schmelzbruchs während der Schlauchfolienextrusion von linearem Polyethylen niederer Dichte (LLDPE) erforderliche Zeit wurde durch Verwendung der erfindungsgemäßen Verarbeitungszusatzzusammensetzung signifikant reduziert.

[0057] Für Studien der Schlauchfolienextrusion wurde eine entsprechende Menge Masterbatchkugelchen mit Polyethylen unter Erzielung des erwünschten Niveaus an Verarbeitungshilfsmittel im Taumelmischer gemischt. Es wurden Versuche auf einer Schlauchfolienstraße im Labormaßstab von 4,44 cm mit einem 40 mm Nuteneinzugsextruder durchgeführt. Die Schlauchfolienstraße war mit einer Schraube ausgestattet, die ein Verhältnis von Länge/Durchmesser von 24/1 und eine Maschensiebpackung von 18/35/60, eine Düse von 40 mm mit einem Düsentyp von 2 mm und einem Einlippenluftring aufwies. Das Extrudertemperaturprofil wurde so eingestellt, dass die oben angegebene Düsentemperatur erzielt wurde.

[0058] Die Leistung des Prozesshilfsmittels wurde auf der Basis des Schmelzbruchprozentsatzes, der in regelmäßigen Abständen an Folienproben gemessen wurde, beurteilt.

[0059] Die Ergebnisse der Tests sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Bei- spiel	Polymerverarbeitungs- zusatzmittel		Versuch 1		Versuch 2		Versuch 3		Versuch 4	
	Zusammensetzung (Gewichts-%/ Gewichts-%)		Niederes MW (A)	Hohes MW (B)	MFI _A :MFI _B	Zeit (min)	Schmelz- bruch (%)	Zeit (min)	Schmelz- bruch (%)	Zeit (min)
C1	-	100 % THVA	-	-	100	2	120	27	120	1
C2	100 % THVA	-	-	-	105	1	-	-	-	-
1	10 % THVA	90 % THVB	13:1	65	0	100	0	-	-	-
2	35 % THVA	65 % THVB	13:1	-	-	-	-	-	60	0
3	1 % THVA	99 % THVB	13:1	85	0	-	-	-	-	-
4	10 % THVAA	90 % THVB	>50:1	-	-	60	0	-	-	-
5	50 % THVA	50 % THVB	13:1	-	-	120	0	-	-	-
6	50 % THVAA	50 % THVB	>50:1	-	-	120	3	-	-	-
7	25 % THVA	50 % THVB	*	-	-	120	5	-	-	-
	25 % THVAA									
C3	-	100 % HTEB	-	-	-	-	-	-	120	5
8	10 % HTEA	90 % HTEB	9:1	-	-	-	-	-	50	0
9	45 % HTEA	55 % HTEB	9:1	-	-	-	-	-	90	0
C4	-	100 % TFEPPB	-	-	-	-	-	-	-	120
	TFEPPB									30
10	33 % TFEPA	67 % TFEPB	34:1	-	-	-	-	-	120	0

*MFI_A:MFI_B = 13:1
MFI_{AA}:MFI_B = >50:1

[0060] Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt, dass, wenn monomodale Fluorkunststoffe als Polymerverarbeitungszusatzmittel verwendet werden, ihre Leistung nicht so gut ist wie diejenige ähnlicher multimodaler Fluorkunststoffe. Beispiel 10 würde den gleichen Leistungstyp im Vergleich mit C4 zeigen, indem es eine bessere Leistung als Verarbeitungszusatzmittel aufweisen würde als der monomodale Fluorkunststoff.

Beispiel 11

[0061] Schlauchfolien wurden unter Anwendung der in den Beispielen 1–10, Versuch 3, beschriebenen Vorgehensweisen hergestellt. Fünf verschiedene Zusatzzusammensetzungen wurden auf ihre Wirkung auf die thermoplastische Verarbeitbarkeit des Polyethylen hin beurteilt. Die erste Zusatzzusammensetzung war eine erfindungsgemäße multimodale Zusammensetzung. Sie umfasst 35 Gewicht-% THVA und 65 Gewicht-% THVB ($MFI_A:MFI_B = 13:1$). Der Schmelz-MFI dieser multimodalen Fluorpolymerzusatzzusammensetzung betrug 41. Die anderen Zusatzzusammensetzungen umfassten monomodale Fluorkunststoffpolymere mit der gleichen Nennmonomerzusammensetzung wie diejenige von THVA. Jedoch hatten die monomodalen Fluorkunststoffe MFI-Werte von jeweils 121, 51, 30 und 10. Die Zeit zum Eliminieren des Schmelzbruchs bei jeder Zusatzzusammensetzung ist in [Fig. 1](#) gezeigt.

[0062] Wie aus [Fig. 1](#) ersichtlich ist, eliminierte nur die multimodale Zusatzzusammensetzung auf Fluorpolymerbasis den Schmelzbruch und erreichte dies nach einer Extrusion von nur 60 Minuten. Selbst nach 120 Minuten langem Verarbeiten hatten keine der monomodalen Fluorpolymeren den Schmelzbruch eliminiert. Obwohl mindestens zwei einen MFI aufwiesen, der demjenigen der erfindungsgemäßen Zusatzzusammensetzung sehr ähnlich ist, eliminierten sie den Schmelzbruch tatsächlich.

Patentansprüche

1. Thermoplastisch verarbeitbare Polymerzusammensetzung, umfassend eine grosse Menge eines thermoplastisch verarbeitbaren Wirtspolymers und eine kleine Menge einer Verarbeitungszusatzzusammensetzung, wobei die Verarbeitungszusatzzusammensetzung ein multimodales Fluorpolymer mit einer Komponente A mit einem Schmelzindex (MFI_A) und einer Komponente B mit einem Schmelzindex (MFI_B) umfasst, wobei das Verhältnis von $MFI_A:MFI_B$ im Bereich von 2:1 bis 100:1 liegt.
2. Thermoplastisch verarbeitbare Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Fluorpolymer amorph ist.
3. Thermoplastisch verarbeitbare Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Fluorpolymer halbkristallin ist.
4. Thermoplastisch verarbeitbare Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei $MFI_A:MFI_B$ im Bereich von 5:1 bis 50:1 liegt.
5. Thermoplastisch verarbeitbare Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis der Komponente A zur Komponente B (A:B) im Bereich von 1:99 bis 99:1 liegt.
6. Thermoplastisch verarbeitbare Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der MFI_A mehr als 50 und der MFI_B 50 oder weniger beträgt.
7. Thermoplastisch verarbeitbare Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Fluorpolymer interpolymerisierte Einheiten umfasst, die von mindestens einem Monomer der Formel



deriviert sind, wobei jedes R gleich oder verschieden sein kann und aus der Gruppe ausgewählt ist bestehend aus H, F, Cl, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, cyclischem Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und Perfluoralkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen.

8. Thermoplastisch verarbeitbare Polymerzusammensetzung nach Anspruch 7, wobei das Fluormonomer interpolymerisierte Einheiten, die von mindestens einem Monomer der Formel I deriviert sind, und mindestens ein Monomer der Formel



umfasst, wobei jedes R^1 gleich oder verschieden sein kann und von H, Cl oder einer Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, einer cyclischen Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder Arylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ausgewählt ist.

9. Thermoplastisch verarbeitbare Polymerzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Fluorpolymer ausschließlich von interpolymerisierten Einheiten von Vinylidenfluorid und Hexafluorpropylen deriviert ist.

10. Thermoplastisch verarbeitbare Polymerzusammensetzung nach Anspruch 9, wobei das Fluorpolymer interpolymerisierte Einheiten umfasst, die ausschließlich von einer Monomerzusammensetzung von 99 bis 67 Gewichtsprozent Vinylidenfluorid und 1 bis 33 Gewichtsprozent Hexafluorpropylen deriviert sind.

11. Thermoplastisch verarbeitbare Polymerzusammensetzung nach Anspruch 8, wobei das Fluorpolymer interpolymerisierte Einheiten, die von Tetrafluorethylen deriviert sind und mehr als 5 Gewichtsprozent copolymerisierbares Monomer, bei dem es sich nicht um Tetrafluorethylen handelt, umfasst.

12. Thermoplastisch verarbeitbare Polymerzusammensetzung nach Anspruch 7, wobei das Fluorpolymer interpolymerisierte Einheiten umfasst, die von Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen und einem dritten Comonomer der Formel I, bei dem es sich nicht um Tetrafluorethylen oder Hexafluorpropylen handelt, deriviert sind.

13. Thermoplastisch verarbeitbare Polymerzusammensetzung nach Anspruch 12, wobei das dritte Comonomer Vinylidenfluorid ist.

14. Thermoplastisch verarbeitbare Polymerzusammensetzung nach Anspruch 8, wobei das Fluorpolymer interpolymerisierte Einheiten umfasst, die von 45 bis 70 Gewichts-% Tetrafluorethylen, von 10 bis 20 Gewichts-% Hexafluorpropylen und von 10 bis 20 Gewichtsprozent eines Monomers der Formel II deriviert sind.

15. Thermoplastisch verarbeitbare Polymerzusammensetzung nach Anspruch 14, wobei das Monomer der Formel II Propylen ist.

16. Thermoplastisch verarbeitbare Polymerzusammensetzung nach Anspruch 8, wobei das Fluorpolymer interpolymerisierte Einheiten umfasst, die von 50 bis 95 Gewichts-% Tetrafluorethylen und von 50 bis 5 Gewichts-% eines Monomers der Formel II deriviert sind.

17. Thermoplastisch verarbeitbare Polymerzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Wirtspolymer etwa 50 bis 99,995 Gewichts-% der Zusammensetzung umfasst.

18. Thermoplastisch verarbeitbare Polymerzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Wirtspolymer ein Polyolefin ist.

19. Verfahren zum Reduzieren der Schmelzfehler in einem thermoplastisch verarbeitbaren thermoplastischen Wirtspolymer, das die Schritte des Bildens einer thermoplastisch verarbeitbaren Polymerzusammensetzung umfasst, die das Wirtspolymer und eine wirksame Menge der Verarbeitungszusatzzusammensetzung umfasst, umfassend ein multimodales Fluorpolymer mit einer Komponente A mit einem Schmelzindex (MFI_A) und einer Komponente B mit einem Schmelzindex (MFI_B), wobei das Verhältnis von $MFI_A:MFI_B$ im Bereich von 2:1 bis 100:1 liegt; des Mischens der Verarbeitungszusatzzusammensetzung und des Wirtspolymer für eine Zeit, die ausreicht, um sie zu vermischen, und des thermoplastischen Verarbeitens der Polymerzusammensetzung.

20. Verfahren nach Anspruch 19, wobei die thermoplastisch verarbeitbare Polymerzusammensetzung 50 bis 98 Gewichtsprozent des Wirtspolymer und 50 bis 2 Gewichtsprozent des Verarbeitungszusatzmittels umfasst.

21. Verfahren nach Anspruch 20, wobei die thermoplastisch verarbeitbare Polymerzusammensetzung 98 bis 99,995 Gewichtsprozent des Wirtspolymer und 2 bis 0,005 Gewichtsprozent des Polymerverarbeitungszusatzmittels umfasst.

22. Verfahren nach Anspruch 19, wobei das Wirtspolymer ein Polyolefin umfasst.

23. Verarbeitungszusatzzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei der MFI_A mehr als 100 und der MFI_B 100 oder weniger beträgt.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

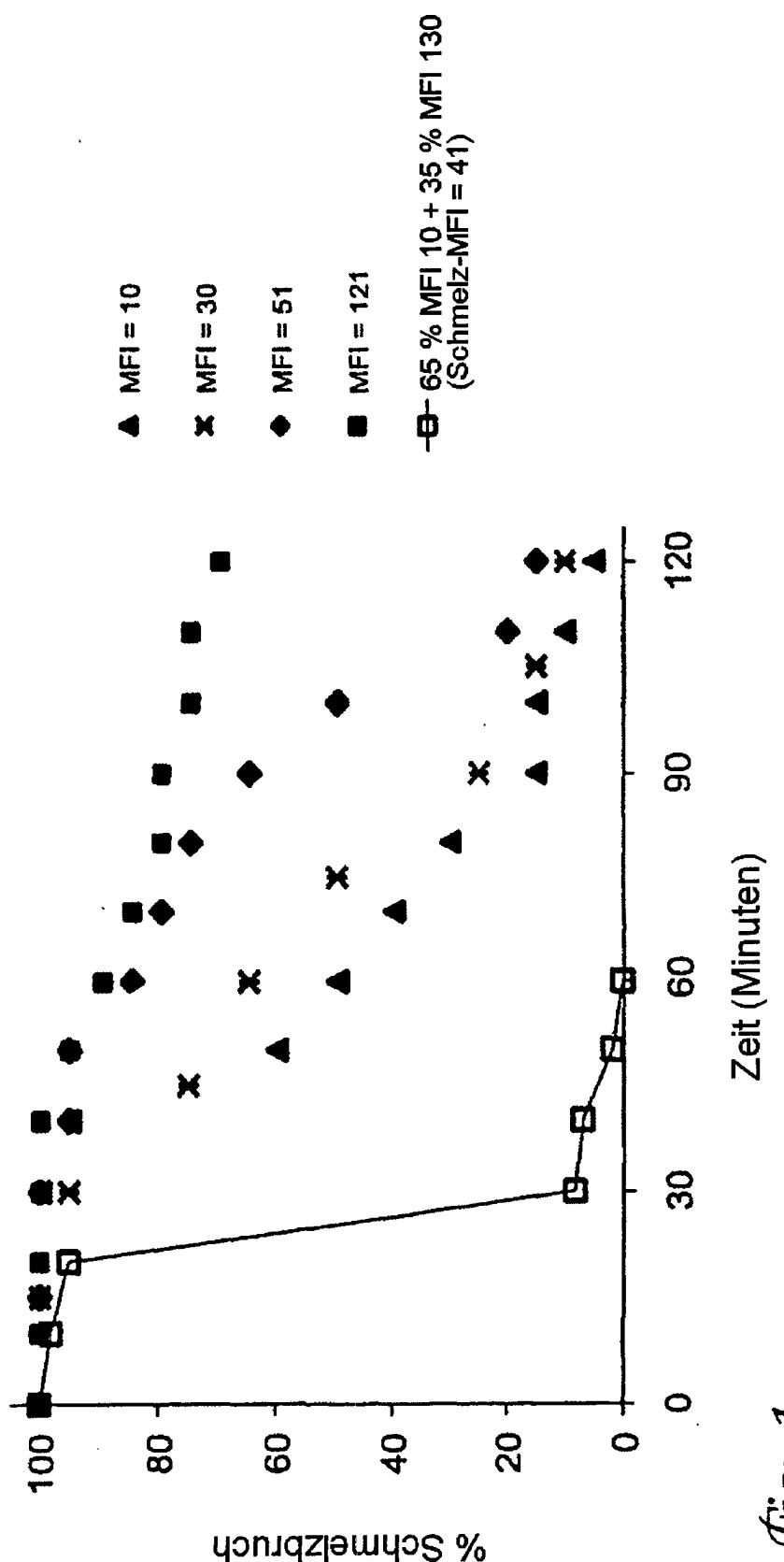


Fig. 1