



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 36 364 T2** 2008.05.29

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 127 083 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 36 364.3**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/IB00/01022**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 942 338.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/009209**

(86) PCT-Anmeldetag: **24.07.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **08.02.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.08.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **12.09.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.05.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 255/00** (2006.01)
C08J 9/40 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

364444 30.07.1999 US

(73) Patentinhaber:

Chemtura Corporation, Middlebury, Conn., US

(74) Vertreter:

Spott, Weinmiller & Böhm, 80336 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**FORMARO, Leonardo, Larchmont, NY 10538, US;
NIYOGI, Suhas G., Hockessin, DE 19707, US;
DENICOLA, Anthony J., Newark, DE 19711, US**

(54) Bezeichnung: **POLYOLEFINPFROPFCOPOLYMERE MIT FLUORHALTIGEN MONOMEREN**

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 eingelegt, 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

[0001] Diese Erfindung betrifft Polyolefinpfropfcopolymere.

[0002] Polyolefine sind relativ günstig und sind überlegen in Verarbeitbarkeit, Belastbarkeit oder Zähigkeit oder Härte, Wasserfestigkeit, Beständigkeit gegen organische Lösemittel und chemischer Beständigkeit. Ihnen fehlt jedoch eine Stabilität gegenüber einer oxidierenden Umgebung und sie sind mangelhaft in Oberflächeneigenschaften, wie dem Reibungskoeffizienten und Kratzfestigkeit und Beschädigungsbeständigkeit sowie in der Sauerstoffbarriereeigenschaft.

[0003] Fluorierte Polymere sind gekennzeichnet durch Beständigkeit gegenüber rauen oder drastischen Chemikalien sowie Stabilität oder Beständigkeit gegenüber Wärme, ultraviolettem Licht, Strahlung hoher Energie und Oxidation. Polyvinylidenfluorid, ein Element der Klasse fluorierter Polymere, ist ein semi- oder halbkristallines Material mit einer hohen dielektrischen Konstante, das leicht hergestellt werden kann in herkömmlicher Form- und Extrusionsausrüstung. Es besitzt auch hohe mechanische Festigkeit und Schlagfestigkeit und hohe Beständigkeit gegenüber Kriechdehnung, Ermüdung und Abrieb oder Abrasion. Ein Film, hergestellt aus diesem Polymer, weist hervorragende Sauerstoff- und Feuchtigkeitsbarriereeigenschaften auf.

[0004] Pfropfcopolymere von Polyolefinen sind interessant, weil sie in der Lage sind, einige Eigenschaften der polymerisierten Pfropfmonomere sowie des Polyolefingrundgerüsts zu besitzen.

[0005] Die US 4 806 581 und US 4 605 704 offenbaren ein Verfahren zur Herstellung von Pfropfcopolymeren, bei dem flüssiges Monomer und Initiator absorbiert werden in festen Polyolefinpartikeln oder -teilchen, gefolgt von einer Umsetzung des Monomers in den Partikeln, um Polymer und Pfropfcopolymer gleichzeitig im gleichen Reaktor herzustellen. Die Pfropfmonomere schließen Vinylmonohalogenide, wie Vinylchlorid, und Dihalogenide, wie Vinylidenfluorid, ein, die gemischt werden können mit weniger als 50 % eines anderen Monomers, wie einem Acrylat oder Methacrylatester. Die erhaltenen Produkte können geformt werden, um transparente oder durchscheinend geformte Erzeugnisse oder Artikel zu bilden.

[0006] Es gibt noch einen Bedarf für ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Pfropfcopolymeren, die ein Polyolefingrundgerüst umfassen, das nützlich ist zur Herstellung von Erzeugnissen oder Artikeln mit verbesserten Oberflächen- und Barriereeigenschaften sowie verbesserter thermischer Stabilität.

[0007] In einer Ausführungsform dieser Erfindung umfasst ein Fluor enthaltendes Pfropfcopolymer ein Grundgerüst eines Olefinpolymermaterials, an das pfropfpolymerisiert ist (a) mindestens ein fluoriertes gasförmiges Monomer, das die Formel $CR_1R_2=CR_3R_4$ aufweist, wobei $R_1 = H, F$ oder Cl ; $R_2 = H, F$ oder Cl ; $R_3 = H, F, CH_3, CF_3$ oder Cl und $R_4 = H, F$ oder Cl gilt, wobei mindestens zwei Fluoratome vorliegen, und gegebenenfalls (b) mindestens ein nicht fluoriertes Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus (i) Vinyl-substituierten aromatischen, heterocyclischen und alicyclischen Verbindungen, (ii) ungesättigten aliphatischen Nitrilen und (iii) ungesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren oder Estern davon, wobei die Gesamtmenge an zugegebenen Monomeren 1 bis 100 Teile pro 100 Teile des Olefinpolymermaterials beträgt, und wobei das partikuläre Olefinpolymermaterial einen gewichtsmittleren Durchmesser von 0,4 bis 7 mm, eine Oberfläche von mindestens 0,1 m²/g und einen Porenvolumenanteil von mindestens etwa 0,07 aufweist, und wobei mehr als 40 % der Poren in dem Partikel einen Durchmesser von größer als 1 µm aufweisen.

[0008] Dieses Pfropfcopolymer wird hergestellt durch ein Verfahren, umfassend in einer nicht oxidierenden Umgebung oder Atmosphäre:

- (1) Behandeln eines partikulären Olefinpolymermaterials bei einer Temperatur von 10° bis 70°C mit 0,1 bis 6,0 Teilen einer organischen Verbindung, die für einen chemischen Initiator für eine freie Radikalpolymerisation steht und eine Zersetzungshalbwertszeit bei der Temperatur, die in der Stufe (2) verwendet wird, von 1 bis 240 Minuten aufweist, pro 100 Teile des Olefinpolymermaterials,
- (2) Erhöhen der Temperatur auf 60° bis 115°C,
- (3) Zugeben von (a) mindestens einem fluorierten gasförmigen Monomer, das die Formel $CR_1R_2=CR_3R_4$ aufweist, wobei $R_1 = H, F$ oder Cl ; $R_2 = H, F$ oder Cl ; $R_3 = H, F, CH_3, CF_3$ oder Cl und $R_4 = H, F$ oder Cl gilt, wobei mindestens zwei Fluoratome vorliegen, und gegebenenfalls (b) mindestens einem nicht fluorierten Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus (i) Vinyl-substituierten aromatischen, heterocyclischen und alicyclischen Verbindungen, (ii) ungesättigten aliphatischen Nitrilen und (iii) ungesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren oder Estern davon, wobei die Gesamtmenge an Monomeren, die zugegeben wird, 1 bis 100 Teile pro 100 Teile des Olefinpolymermaterials beträgt, um einen Druck von 200 bis 900 psi (1,3794 MPa bis 6,2073 MPa) zu erzeugen und beizubehalten,

- (4) Erwärmen bei einer Temperatur innerhalb des Bereichs, der in Stufe (2) spezifiziert ist, über einen Zeitraum von 1 bis 6 Stunden,
- (5) Kühlen auf Raumtemperatur und
- (6) Entspannung des Drucks, um nicht umgesetztes Monomer zu entfernen,

wobei das partikuläre Olefinpolymermaterial einen gewichtsmittleren Durchmesser von 0,4 bis 7 mm, eine Oberfläche von mindestens 0,1 m²/g und einen Porenvolumenanteil von mindestens etwa 0,07 aufweist, und wobei mehr als 40 % der Poren in dem Partikel einen Durchmesser von größer als 1 µm aufweisen.

[0009] Bei einer weiteren Ausführungsform wird ein Fluor enthaltendes Pfpfropfcopolymer hergestellt in einer nicht oxidierenden Umgebung durch:

- (1) Erwärmen eines peroxidierten Olefinpolymermaterials auf eine Temperatur von 60° bis 140°C,
- (2) Zugabe (a) mindestens eines fluorierten gasförmigen Monomers, das die Formel $CR_1R_2=CR_3R_4$ aufweist, wobei $R_1 = H, F$ oder Cl ; $R_2 = H, F$ oder Cl ; $R_3 = H, F, CH_3, CF_3$ oder Cl und $R_4 = H, F$ oder Cl gilt, wobei mindestens zwei Fluoratome vorliegen, und gegebenenfalls (b) mindestens eines nicht fluorierten Monomers, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus (i) Vinyl-substituierten aromatischen, heterocyclischen und alicyclischen Verbindungen, (ii) ungesättigten aliphatischen Nitrilen und (iii) ungesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren oder Estern davon, wobei die Gesamtmenge an Monomeren, die zugegeben wird, 1 bis 100 Teile pro 100 Teile des Olefinpolymermaterials beträgt, um einen Druck von 200 bis 900 psi (1,3794 MPa bis 6,2073 MPa) zu erzeugen und beizubehalten,
- (3) Erwärmen bei einer Temperatur innerhalb des Bereichs, der in der Stufe (1) spezifiziert ist, über einen Zeitraum von 1 bis 6 Stunden,
- (4) Kühlen auf Raumtemperatur und
- (5) Entspannung des Drucks, um nicht umgesetztes Monomer zu entfernen.

[0010] Eine weitere Ausführungsform dieser Erfindung umfasst ein Fluor enthaltendes Pfpfropfcopolymer, umfassend ein Olefinpolymergrundgerüst, an das pfpfropfpolymerisiert ist 1 bis 120 Teile von (a) mindestens einem fluorierten Monomer, das die Formel $CH_2=C(R_1)-(COOR_2)$ aufweist, wobei $R_1 = H, CH_3$ oder CF_3 gilt und R_2 für H oder eine teilweise oder vollständig fluorierte C_1 - C_{12} -Alkylgruppe steht, und gegebenenfalls (b) mindestens einem nicht fluorierten Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus (i) Vinyl-substituierten aromatischen, heterocyclischen und alicyclischen Verbindungen, (ii) ungesättigten aliphatischen Nitrilen und (iii) ungesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren oder Estern davon, pro 100 Teile des Olefinpolymermaterials.

[0011] Dieses Pfpfropfcopolymer wird hergestellt durch ein Verfahren, umfassend in einer nicht oxidierenden Atmosphäre:

- (1) Behandeln eines partikulären Olefinpolymermaterials bei einer Temperatur von 60° bis 125°C mit 0,1 bis 6,0 Teilen einer organischen Verbindung, die für einen chemischen Initiator für eine freie Radikalpolymerisation steht und eine Zersetzungshalbwertszeit bei der Temperatur, die eingesetzt wird, von 1 bis 240 Minuten aufweist, pro 100 Teile des Olefinpolymermaterials,
- (2) Behandeln des Olefinpolymermaterials bei der ausgewählten Temperatur über einen Zeitraum, der zusammenfällt mit oder folgt auf (1), mit oder ohne Überlappung, mit (a) mindestens einem Fluor enthaltenden Monomer, das die Formel $CH_2=C(R_1)-(COOR_2)$ aufweist, wobei $R_1 = H, CH_3$ oder CF_3 gilt und R_2 steht für H oder eine teilweise oder vollständig fluorierte C_1 - C_{12} -Alkylgruppe und gegebenenfalls (b) mindestens einem nicht fluorierten Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus (i) Vinyl-substituierten aromatischen, heterocyclischen und alicyclischen Verbindungen, (ii) ungesättigten aliphatischen Nitrilen und (iii) ungesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren oder Estern davon, wobei die Gesamtmenge an Monomeren, die zugegeben wird, 1 bis 120 Teile pro 100 Teile des Olefinpolymermaterials beträgt, wobei das Monomer zu dem Olefinpolymermaterial über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 3 bis 4 Stunden zugegeben wird, um eine Geschwindigkeit der Zugabe bereitzustellen, die weniger als etwa 4,5 pph pro Minute bei einem beliebigen Zugabegrad beträgt; und danach
- (3) gleichzeitig oder nacheinander in beliebiger Reihenfolge Entfernen von beliebigem nicht umgesetztem Monomer aus dem erhaltenen gepfropften partikulären Olefinpolymermaterial und Zersetzen von einem beliebigen nicht umgesetzten Initiator und Deaktivieren eines beliebigen restlichen freien Radikals in dem Material.

[0012] Eine weitere Ausführungsform der Erfindung ist ein Fluor enthaltendes Pfpfropfcopolymer, umfassend ein Grundgerüst eines Olefinpolymermaterials, an das pfpfropfpolymerisiert ist eine Kombination von:

- (a) mindestens einem fluorierten gasförmigen Monomer, das die Formel $CR_1R_2=CR_3R_4$ aufweist, wobei $R_1 = H, F$ oder Cl ; $R_2 = H, F$ oder Cl ; $R_3 = H, F, CH_3, CF_3$ oder Cl und $R_4 = H, F$ oder Cl gilt, wobei mindestens

zwei Fluoratome vorliegen,

(b) mindestens einem fluorierten Monomer, das die Formel $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-(\text{COOR}_2)$ aufweist, wobei $\text{R}_1 = \text{H}$, CH_3 oder CF_3 gilt, und R_2 steht für H oder eine teilweise oder vollständig fluorierte $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylgruppe und gegebenenfalls

(c) mindestens einem nicht fluorierten Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus (i) Vinyl-substituierten aromatischen, heterocyclischen und alicyclischen Verbindungen, (ii) ungesättigten aliphatischen Nitrilen und (iii) ungesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren oder Estern davon,

wobei die Gesamtmenge an polymerisierten Monomeren 1 bis 100 Teile pro 100 Teile des Olefinpolymermaterials beträgt.

[0013] Dieses Pfpfropcopolymer wird hergestellt in einer nicht oxidierenden Umgebung durch:

(1) Behandeln eines partikulären Olefinpolymermaterials bei einer Temperatur von 10° bis 70°C mit 0,1 bis 6,0 Teilen einer organischen Verbindung, die für einen chemischen Initiator für eine freie Radikalpolymerisation steht und eine Zersetzungshalbwertszeit bei der Temperatur, die in der Stufe (2) verwendet wird, von 1 bis 240 Minuten aufweist, pro 100 Teile des Propylenpolymermaterials,

(2) Erhöhen der Temperatur auf 60° bis 115°C ,

(3) Zugabe einer Kombination von

(a) mindestens einem fluorierten gasförmigen Monomer, das die Formel $\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CR}_3\text{R}_4$ aufweist, wobei $\text{R}_1 = \text{H}$, F oder Cl; $\text{R}_2 = \text{H}$, F oder Cl; $\text{R}_3 = \text{H}$, F, CH_3 , CF_3 oder Cl und $\text{R}_4 = \text{H}$, F oder Cl gilt, wobei mindestens zwei Fluoratome vorliegen, um einen Druck von 200 bis 900 psi (1,3794 MPa bis 6,2073 MPa) zu erzeugen und beizubehalten,

(b) mindestens einem fluorierten Monomer, das die Formel $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-(\text{COOR}_2)$ aufweist, wobei $\text{R}_1 = \text{H}$, CH_3 oder CF_3 gilt, und R_2 steht für H oder eine teilweise oder vollständig fluorierte $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylgruppe, und gegebenenfalls

(c) mindestens einem nicht fluorierten Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus (i) Vinyl-substituierten aromatischen, heterocyclischen und alicyclischen Verbindungen, (ii) ungesättigten aliphatischen Nitrilen und (iii) ungesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren oder Estern davon,

wobei die Gesamtmenge an Monomeren, die zugegeben wird, 1 bis 100 Teile pro 100 Teile des Olefinpolymermaterials beträgt,

(4) Erwärmen bei einer Temperatur innerhalb des Bereichs, der in Stufe (2) spezifiziert ist, über einen Zeitraum von 1 bis 6 Stunden,

(5) Kühlen auf Raumtemperatur und

(6) Entspannung des Drucks, um nicht umgesetztes Monomer zu entfernen.

[0014] Die pfpfropcopolymerisierten Fluor enthaltenden Monomere werden an der Oberfläche von Erzeugnissen oder Artikeln gefunden, die hergestellt sind aus den Pfpfropcopolymeren dieser Erfindung sowie im Inneren dieser Artikel, wodurch der Reibungskoeffizient verringert wird und die Kratzfestigkeit und Beschädigungsbeständigkeit und Sauerstoffbarriereigenschaften verbessert werden. Die thermische oxidative Stabilität des Polymers wird ebenso verbessert durch die Gegenwart der polymerisierten fluorierten Monomere.

[0015] Die [Fig. 1](#) ist eine Auftragung der Temperatur ($^\circ\text{C}$) gegen den Prozentsatz (%) des ursprünglichen Gewichts des Polymers und zeigt den Gewichtsverlust während einer thermogravimetrischen Analyse in Luft und daher die thermische oxidative Stabilität der Polymere. Die gepfropften Polymere umfassen ein Grundgerüst eines Propylenhomopolymers, an das Polyvinylidenfluorid oder Polyvinylidenfluorid/Methylmethacryl gepfropft wurde.

[0016] In einer ersten Ausführungsform umfasst das Fluor enthaltende Pfpfropcopolymer dieser Erfindung ein Grundgerüst eines Olefinpolymermaterials, an das pfpfropcopolymerisiert ist (a) mindestens ein fluoriertes gasförmiges Monomer, das die Formel $\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CR}_3\text{R}_4$ aufweist, wobei $\text{R}_1 = \text{H}$, F oder Cl; $\text{R}_2 = \text{H}$, F oder Cl; $\text{R}_3 = \text{H}$, F, CH_3 , CF_3 oder Cl und $\text{R}_4 = \text{H}$, F oder Cl gilt, wobei mindestens zwei Fluoratome vorliegen, und gegebenenfalls (b) mindestens ein nicht fluoriertes Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus (i) Vinyl-substituierten aromatischen, heterocyclischen und alicyclischen Verbindungen, (ii) ungesättigten aliphatischen Nitrilen und (iii) ungesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren oder Estern davon. Die polymerisierbaren Monomere liegen vor einer Gesamtmenge von 1 bis 100 Teile pro 100 Gewichtsteile des Olefinpolymermaterials, vorzugsweise 5 bis 50 Teilen.

[0017] Ein gasförmiges Monomer ist eines, das bei einer Temperatur oberhalb von 0°C bei Atmosphärendruck ein Gas ist.

[0018] Wenn das Pfpfmonomer für ein gasförmiges Monomer steht, entweder allein oder zusammen mit einem nicht fluorierten Monomer, wird das Olefinpolymermaterial, das verwendet wird als Grundgerüst des Pfpfocopolymers, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus:

- (1) einem Homopolymer eines linearen oder verzweigten C_2 - C_8 -Alphaolefins;
- (2) einem statistischen Copolymer eines linearen oder verzweigten C_2 - C_8 -Alphaolefins mit einem anderem Olefin, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus C_2 - C_{10} -Alphaolefinen mit der Maßgabe, dass wenn das andere Olefin für Ethylen steht, der maximale Gehalt des polymerisierten Ethylens etwa 10 Gew.-% beträgt, wenn das Olefin für Propylen steht und das andere Olefin für ein C_4 - C_{10} -Alphaolefin steht, der maximale Gehalt des davon Polymerisierten 20 Gew.-% beträgt, und wenn das Olefin für Ethylen steht und das andere Olefin für ein C_3 - C_{10} -Alphaolefin steht, der maximale Gehalt des davon Polymerisierten etwa 10 Gew.-% beträgt;
- (3) einem statistischen Terpolymer eines linearen oder verzweigten C_3 - C_8 -Alphaolefins und zwei anderen Olefinen, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen und C_4 - C_8 -Alphaolefinen, mit der Maßgabe, dass der maximale Gehalt der polymerisierten anderen C_4 - C_8 -Alphaolefine 20 Gew.-% beträgt, und wenn Ethylen eines der anderen Olefine ist, der maximale Gehalt des polymerisierten Ethylens 5 Gew.-% beträgt und
- (4) einem Polyethylen mit niedriger Dichte und linearer Struktur (LLDPE), umfassend ein Copolymer aus Ethylen und 0,5 % bis 35 %, vorzugsweise 1 % bis 20 %, ganz besonders bevorzugt 2 % bis 15 %, von mindestens einem C_3 - C_{12} -Alphaolefin, vorzugsweise einem C_4 - C_8 -Alphaolefin, und ganz besonders bevorzugt 1-Octen, das eine Dichte von 0,88 bis 0,935 g/cm³, vorzugsweise 0,90 g/cm³ bis 0,925 g/cm³, aufweist.

[0019] Das Olefinpolymermaterial, das als Grundgerüst des Pfpfocopolymers verwendet wird, liegt in partikulärer Form vor und weist einen gewichtsmittleren Durchmesser von 0,4 bis 7 mm, eine Oberfläche von mindestens 0,1 m²/g und einen Porenvolumenanteil von mindestens etwa 0,07 auf, d.h. sieben Prozent des Volumens sind Poren, und wobei mehr als 40 % der Poren in dem Partikel oder Teilchen einen Durchmesser von größer als 1 µm aufweisen. Vorzugsweise weisen mehr als 50 % der Poren in dem Partikel oder Teilchen einen Durchmesser von größer als 1 µm auf, und ganz besonders bevorzugt weisen mehr als 90 % der Poren in dem Partikel oder Teilchen einen Durchmesser von größer als 1 µm auf. Der Porenvolumenanteil beträgt vorzugsweise mindestens 0,12, besonders bevorzugt mindestens 0,20.

[0020] Beispiele von geeigneten gasförmigen Monomeren schließen Vinylidenfluorid, Hexafluorpropylen, Tetrafluorethylen, 1-Chlor-1-fluorethylen und Chlortrifluorethylen ein.

[0021] Die nicht fluorierten Monomere, die zusätzlich zu dem fluorierten gasförmigen Monomer vorliegen können, schließen eine beliebige monomere Vinylverbindung ein, die im Stande ist, durch freie Radikale polymerisiert zu werden, wobei das Vinylradikal oder der Vinylrest $H_2C=CR-$, in dem $R = H$ oder Methyl gilt, gebunden ist an eine gerade oder verzweigte aliphatische Kette oder an einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen, heterocyclischen oder alicyclischen Ring in einer mono- oder polycyclischen Verbindung. Typische Substituentengruppen können Alkyl, Hydroxyalkyl, Aryl und Halogen sein. Üblicherweise wird das Vinylmonomer ein Element sein aus einer der folgenden Klassen: (1) Vinyl-substituierte aromatische, heterocyclische oder alicyclische Verbindungen, die Styrol, Vinylnaphthalin, Vinylpyridin, Vinylpyrrolidon, Vinylcarbazol und Homologe davon einschließen, z.B. alpha- und para-Methylstyrol, Methylchlorstyrol, p-tert.-Butylstyrol, Methylvinylpyridin und Ethylvinylpyridin, und (2) ungesättigte aliphatische Nitrile und Carbonsäuren und ihre Ester, die einschließen: Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäure, Acrylatester, wie die Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, 2-Ethylhexyl- und Butylacrylatester; Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Methacrylatester, wie die Methyl-, Ethyl-, Butyl-, Benzyl-, Phenylethyl-, Phenoxyethyl-, Epoxypropyl- und Hydroxypropylmethacrylatester. Mehrere Monomere aus der gleichen oder verschiedenen Klasse(n) können eingesetzt werden. Die bevorzugten nicht fluorierten Monomere sind Styren- oder Styrol- und Acrylmonomere.

[0022] Das Verfahren zur Herstellung der Pfpfocopolymere dieser Erfindung unter Verwendung mindestens eines gasförmigen fluorierten Monomers oder einer Kombination eines gasförmigen fluorierten Monomers und mindestens eines nicht fluorierten Monomers umfasst in einer nicht oxidierenden Umgebung:

- (1) Behandeln eines partikulären Olefinpolymermaterials bei einer Temperatur von 10° bis 70°C mit 0,1 bis 6,0 Teilen einer organischen Verbindung, die für einen chemischen Initiator für eine freie Radikalpolymerisation steht und eine Zersetzungshalbwertszeit bei der Temperatur, die in der Stufe (2) verwendet wird, von 1 bis 240 Minuten aufweist, pro 100 Teile des Olefinpolymermaterials,
- (2) Erhöhen der Temperatur auf 60° bis 115°C,
- (3) Zugabe von (a) mindestens einem fluorierten gasförmigen Monomer, das die Formel $CR_1R_2=CR_3R_4$ aufweist, wobei $R_1 = H, F$ oder Cl ; $R_2 = H, F$ oder Cl ; $R_3 = H, F, CH_3, CF_3$ oder Cl und $R_4 = H, F$ oder Cl gilt, wobei mindestens zwei Fluoratome vorliegen, und gegebenenfalls (b) mindestens ein nicht fluoriertes Mo-

nomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus (i) Vinyl-substituierten aromatischen, heterocyclischen und alicyclischen Verbindungen, (ii) ungesättigten aliphatischen Nitrilen und (iii) ungesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren oder Estern davon, wobei die Gesamtmenge an Monomeren, die zugegeben wird, 1 bis 100 Teile, vorzugsweise 5 bis 50 Teile, pro 100 Teile des Olefinpolymermaterials beträgt, um einen Druck von 200 bis 900 psi (1,3794 MPa bis 6,2073 MPa), vorzugsweise 250 bis 400 psi (1,7243 bis 2,7588 MPa), zu erzeugen und beizubehalten,

(4) Erwärmen bei einer Temperatur innerhalb des Bereichs, der in Stufe (2) spezifiziert ist, über einen Zeitraum von 1 bis 6 Stunden,

(5) Kühlen auf Raumtemperatur und

(6) Entspannung des Drucks, um nicht umgesetztes Monomer zu entfernen,

wobei das partikuläre Olefinpolymermaterial einen gewichtsmittleren Durchmesser von 0,4 bis 7 mm, eine Oberfläche von mindestens 0,1 m²/g und einen Porenvolumenanteil von mindestens etwa 0,07 aufweist, und wobei mehr als 40 % der Poren in dem Partikel, vorzugsweise mehr als 50 % und besonders bevorzugt mehr als 90 %, einen Durchmesser von größer als 1 µm aufweisen.

[0023] Nach dem Verfahren der Erfindung werden freie Radikalstellen oder aktive Stellen in dem partikulären oder teilchenförmigen Olefinpolymermaterial erzeugt durch Behandlung des Polymermaterials mit einer organischen Verbindung, die ein Polymerisationsinitiator ist zur Erzeugung freier Radikale und eine Zersetzungshalbwertszeit bei der Temperatur, die eingesetzt wird, von 1 bis 240, vorzugsweise 5 bis 100, ganz besonders bevorzugt 10 bis 40, Minuten aufweist. Organische Peroxide und insbesondere solche die Alkoxyradikale erzeugen bilden die bevorzugte Klasse von Initiatoren. Diese schließen Acylperoxide, wie Benzoyl- und Dibenzoylperoxide; Dialkyl- und Aralkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid, Dicumylperoxid, Cumylbutylperoxid, 1,1-Di-tert.-butylperoxy-3,5,5-trimethylcyclohexan, 2,5-Dimethyl-2,5-di-tert.-butylperoxyhexan und Bis(alpha-tert.-butylperoxyisopropylbenzol); Peroxyester, wie tert.-Butylperoxypivalat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoctoat; 2,5-Dimethylhexyl-2,5-di(perbenzoat), tert.-Butyldi(perphthalat), tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und 1,1-Dimethyl-3-hydroxybutylperoxy-2-ethylhexanoat und Peroxycarbonate, wie Di(2-ethylhexyl)peroxydicarbonat, Di(n-propyl)peroxydicarbonat und Di(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat ein. Polymere Peroxide, wie peroxidierte Propylenhomopolymere, Copolymere und Terpolymere, können auch als Initiator eingesetzt werden. Peroxyester, Peroxycarbonate und polymere Peroxide sind bevorzugt. Peroxycarbonate sind am meisten bevorzugt. Die Verwendung eines polymeren Peroxids als Initiator wird in weiteren Einzelheiten unten beschrieben.

[0024] „Nicht oxidierende Umgebung“ ist die Umgebung oder Atmosphäre der das Olefinpolymermaterial ausgesetzt wird während der Herstellung des Pffropfcopolymers und bedeutet eine Umgebung, in der die aktive oder wirksame Sauerstoffkonzentration, d.h. die Konzentration von Sauerstoff in einer Form, die mit den freien Radikalen in dem Polymermaterial reagieren wird, weniger als 15 %, vorzugsweise weniger als 5 % und ganz besonders bevorzugt weniger 1 Volumen-% beträgt. Die am meisten bevorzugte Konzentration von wirksamem oder aktivem Sauerstoff beträgt 0,004 % oder weniger nach Volumen.

[0025] Innerhalb dieser Grenzen kann die nicht oxidierende Atmosphäre ein beliebiges Gas oder Gemisch von Gasen sein, das oxidativ inert ist gegenüber den freien Radikalen in dem Olefinpolymermaterial, z.B. Stickstoff, Argon, Helium und Kohlendioxid.

[0026] Ein fluoriertes Lösemittel, wie 2,2-Dichlor-1,1,1-trifluorethan, Methylnonafluorbutylether oder Methylnonafluorisobutylether, wird vorzugsweise verwendet, wenn das fluorierte Monomer für ein Gas steht, oder ein Gemisch eines fluorierten gasförmigen Monomers und eines flüssigen Monomers. Das fluorierte Lösemittel solubilisiert das Monomer, so dass mehr polymerisiertes Monomer in das Pffropfcopolymers einverleibt wird.

[0027] In einer weiteren Ausführungsform umfasst das Fluor enthaltende Pffropfcopolymer dieser Erfindung ein Olefinpolymergrundgerüst, an das pffropfpolymerisiert ist (a) mindestens ein fluoriertes Acryl- oder Methacrylmonomer, das die Formel $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-(\text{COOR}_2)$ aufweist, wobei $\text{R}_1 = \text{H}$, CH_3 oder CF_3 gilt und R_2 für H oder eine teilweise oder vollständig fluorierte $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -Alkylgruppe steht, und gegebenenfalls (b) mindestens ein nicht fluoriertes Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus (i) Vinyl-substituierten aromatischen, heterocyclischen und alicyclischen Verbindungen, (ii) ungesättigten aliphatischen Nitrilen und (iii) ungesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren oder Estern davon.

[0028] Die fluorierten Acryl- und Methacrylmonomere sind Flüssigkeiten bei einer Temperatur oberhalb von 0°C bei atmosphärischem Druck. Die Monomere liegen vor in einer Gesamtmenge von 1 bis 120 Teilen, vorzugsweise 2 bis 60 Teilen, und ganz besonders bevorzugt 5 bis 40 Teilen, pro 100 Teile des Olefinpolymerma-

terials.

[0029] Beispiele von geeigneten fluorierten Acryl- und Methacrylmonomeren schließen ein: 2,2,3,4,4,4-Hexafluorbutylmethacrylat; 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluorbutylacrylat; 2,2,3,3,4,4-Hexafluorbutylacrylat; 2,2,2-Trifluorethylacrylat; 2,2,3,3,4,4,5,5,5-Nonafluorpentylacrylat; 3,3,4,4,5,5,6,6,6-Nonafluorhexylmethacrylat; 2,2,3,3,3-Pentafluorpropylacrylat; 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-Undecafluorhexylacrylat; 1,1,1,2,2,2-Hexafluorprop-2-ylacrylat; 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-Heptadecafluordecylacrylat; 2-(Trifluormethyl)acrylsäure; 2,2,3,3-Tetrafluorpropylacrylat; 2,2,3,3-Tetrafluorpropylmethacrylat; 1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropylmethacrylat und 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluorpentylmethacrylat.

[0030] Wenn das Pfropfmonomer für ein fluoriertes Acryl- oder Methacrylmonomer, wie oben beschrieben, oder ein Gemisch eines fluorierten gasförmigen Monomers und eines fluorierten Acryl- oder Methacrylmonomers steht, mit oder ohne nicht fluoriertem Monomer, kann das Olefinpolymermaterial, das verwendet wird als das Grundgerüst des Pfropfcopolymers sein:

- (1) ein Homopolymer von Propylen, das einen isotaktischen Index von größer als 80, vorzugsweise etwa 85 bis etwa 99, aufweist;
- (2) ein Copolymer aus Propylen und einem Olefin, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen und C₄-C₁₀-Alphaolefinen, mit der Maßgabe, dass wenn das Olefin für Ethylen steht, der maximale Gehalt des polymerisierten Ethylens 10 %, vorzugsweise etwa 4 % beträgt, und wenn das Olefin für ein C₄-C₁₀-Alphaolefin steht, der maximale Gehalt des davon Polymerisierten 20 Gew.-%, vorzugsweise etwa 16 %, beträgt, wobei das Copolymer einen isotaktischen Index von größer als 85 aufweist;
- (3) ein Terpolymer aus Propylen und zwei Olefinen, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen und C₄-C₈-Alphaolefinen mit der Maßgabe, dass der maximale Gehalt des polymerisierten C₄-C₈-Alphaolefins 20 Gew.-%, vorzugsweise etwa 16 %, beträgt, und wenn Ethylen eines der Olefine ist, der maximale Gehalt des polymerisierten Ethylens 5 Gew.-%, vorzugsweise etwa 4 %, beträgt, wobei das Terpolymer einen isotaktischen Index von größer als 85 aufweist;
- (4) eine Olefinpolymerzusammensetzung, umfassend:
 - (a) 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 55 %, eines Propylenhomopolymers, das einen isotaktischen Index von größer als 80, vorzugsweise 85 bis 98, aufweist, oder eines Copolymers aus Monomeren, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus (i) Propylen und Ethylen, (ii) Propylen, Ethylen und einem C₄-C₈-Alphaolefin und (iii) Propylen und einem C₄-C₈-Alphaolefin, wobei das Copolymer einen Gehalt an polymerisiertem Propylen von mehr als 85 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 99 %, aufweist und einen isotaktischen Index von größer als 85;
 - (b) 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 20 %, eines Copolymers aus Ethylen und Propylen oder einem C₄-C₈-Alphaolefin, das in Xylol bei Umgebungstemperatur unlöslich ist; und
 - (c) 30 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 65 %, eines elastomeren Copolymers von Monomeren, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus (i) Ethylen und Propylen, (ii) Ethylen, Propylen und einem C₄-C₈-Alphaolefin und (iii) Ethylen und einem C₄-C₈-Alphaolefin, wobei das Copolymer gegebenenfalls 0,5 bis 10 Gew.-% eines polymerisierten Diens enthält und weniger als 70 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 %, ganz besonders bevorzugt 12 bis 55 %, an polymerisiertem Ethylen enthält und löslich ist in Xylol bei Umgebungstemperatur und eine intrinsische Viskosität aufweist von 1,5 bis 4,0 dl/g, gemessen in Decahydronaphthalin bei 135 °C, wobei die Gesamtmenge an (b) und (c), basierend auf der gesamten Olefinpolymerzusammensetzung 50 bis 90 % beträgt, das Gewichtsverhältnis von (b)/(c) weniger als 0,4, vorzugsweise 0,1 bis 0,3, beträgt, und die Zusammensetzung hergestellt wird durch Polymerisation in mindestens zwei Stufen und einen Elastizitätsmodul von weniger als 150 MPa aufweist; oder
- (5) ein thermoplastisches Olefin, umfassend:
 - (a) 10 bis 60 %, vorzugsweise 20 bis 50 %, eines Propylenhomopolymers, das einen isotaktischen Index von größer als 80 aufweist, oder eines Copolymers aus Monomeren, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus (i) Ethylen und Propylen, (ii) Ethylen, Propylen und einem C₄-C₈-Alphaolefin und (iii) Ethylen und einem C₄-C₈-Alphaolefin, wobei das Copolymer einen Gehalt an polymerisiertem Propylen von größer als 85 % und einen isotaktischen Index von größer als 85 aufweist;
 - (b) 20 bis 60 %, vorzugsweise 30 bis 50 %, eines amorphen Copolymers aus Monomeren, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus (i) Ethylen und Propylen, (ii) Ethylen, Propylen und einem C₄-C₈-Alphaolefin und (iii) Ethylen und einem C₄-C₈-Alphaolefin, wobei das Copolymer gegebenenfalls 0,5 bis 10 % eines polymerisierten Diens enthält und weniger als 70 % polymerisiertes Ethylen enthält und löslich ist in Xylol bei Umgebungstemperatur; und
 - (c) 3 bis 40 %, vorzugsweise 10 bis 20 %, eines Copolymers aus Ethylen und Propylen oder einem C₄-C₈-Alphaolefin, das in Xylol bei Umgebungstemperatur unlöslich ist,

wobei das thermoplastische Olefin einen Elastizitätsmodul von größer als 150 aber weniger als 1200 MPa, vorzugsweise 200 bis 1100 MPa, und ganz besonders bevorzugt 200 bis 1000 MPa, aufweist.

[0031] Raum- oder Umgebungstemperatur ist $\sim 25^{\circ}\text{C}$.

[0032] Die C_4 - C_8 -Alphaolefine, die nützlich sind bei der Herstellung von (4) und (5) schließen zum Beispiel 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten und 1-Octen ein.

[0033] Das Dien, wenn es vorliegt, ist typischerweise ein Butadien, 1,4-Hexadien, 1,5-Hexadien oder Ethylenbornen.

[0034] Die Propylenpolymermaterialien (4) und (5) können hergestellt werden durch Polymerisation in mindestens zwei Stufen, wobei in der ersten Stufe das Propylen; Propylen und Ethylen; Propylen und ein Alphaolefin; oder Propylen, Ethylen und ein Alphaolefin polymerisiert werden, um die Komponente oder den Bestandteil (a) von (4) oder (5) zu bilden, und in den folgenden Stufen werden die Gemische von Ethylen und Propylen; Ethylen und dem Alphaolefin; oder Ethylen, Propylen und dem Alphaolefin und gegebenenfalls ein Dien, in Gegenwart von (a) polymerisiert, um die Komponenten (b) und (c) von (4) oder (5) zu bilden.

[0035] Die Polymerisation kann durchgeführt werden in flüssiger Phase, Gasphase oder Flüssiggasphase unter Verwendung von getrennten Reaktoren, was alles kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden kann. Zum Beispiel ist es möglich, die Polymerisation der Komponente oder des Bestandteils (a) unter Verwendung von flüssigem Propylen als Verdünnungsmittel, und die Polymerisation der Komponenten (b) und (c) in Gasphase auszuführen, ohne Zwischenstufen außer für die teilweise Entspannung des Drucks des Propylens. Alles in Gasphase ist das bevorzugte Verfahren.

[0036] Die Herstellung von Propylenpolymermaterial (4) ist in weiteren Einzelheiten in den US Patenten US 5 212 246 und US 5 409 992 beschrieben. Die Herstellung des Propylenpolymermaterials (5) ist in weiteren Einzelheiten in den US Patenten US 5 302 454 und US 5 409 992 beschrieben.

[0037] Das Propylenhomopolymer ist das bevorzugte Propylenpolymergrundgerüstmaterial. Ein poröses Olefinpolymermaterial, wie ein solches, das oben beschrieben ist, kann auch verwendet werden für das Grundgerüstpolymer.

[0038] Das Verfahren zur Herstellung der Pfcopolymere dieser Erfindung unter Verwendung von mindestens einem fluorierten Acryl- oder Methacrylmonomer mit oder ohne einem nicht fluorierten Monomer umfasst in einer nicht oxidierenden Umgebung:

(1) Behandeln eines partikulären oder teilchenförmigen Olefinpolymermaterials bei einer Temperatur von 60°C bis 125°C , vorzugsweise 80°C bis 120°C , mit 0,1 bis 6,0 Teilen einer organischen Verbindung, die ein chemischer Initiator für eine freie Radikalpolymerisation ist und eine Zersetzungshalbwertszeit bei der Temperatur, die eingesetzt wird, von 1 bis 240 Minuten aufweist, pro 100 Teile des Olefinpolymermaterials;

(2) Behandeln des Olefinpolymermaterials bei der Temperatur, die ausgewählt wird, über einen Zeitraum, der zusammenfällt mit oder folgt auf (1), mit oder ohne Überlappung, mit (a) mindestens einem fluorierten Monomer, das die Formel $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-(\text{COOR}_2)$ aufweist, wobei $\text{R}_1 = \text{H}$, CF_3 oder CH_3 gilt und R_2 steht für H oder eine teilweise oder vollständig fluorierte C_1 - C_{12} -Alkylgruppe, und gegebenenfalls (b) mindestens einem nicht fluorierten Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus (i) Vinyl-substituierten aromatischen, heterocyclischen und alicyclischen Verbindungen, (ii) ungesättigten aliphatischen Nitrilen und (iii) ungesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren oder Estern davon, wobei die Gesamtmenge an Monomer, die zugegeben wird, 1 bis 120 Teile, vorzugsweise 2 bis 60 Teile, und ganz besonders bevorzugt 5 bis 40 Teile, beträgt, pro 100 Teile des Olefinpolymermaterials, wobei das Monomer, das zugegeben wird zu dem Olefinpolymermaterial über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 3 bis 4 Stunden, um eine Geschwindigkeit der Zugabe bereitzustellen, die geringer ist als etwa 4,5 pph pro Minute bei einem beliebigen Zugabegrad; und danach

(3) gleichzeitig oder nacheinander, in beliebiger Reihenfolge, Entfernen von beliebigem nicht umgesetztem Pfcopmonomer aus dem erhaltenen gepfropften partikulären Olefinpolymermaterial, und Zersetzen von beliebigem nicht umgesetztem Initiator und Deaktivieren von beliebigen restlichen freien Radikalen in dem Material.

[0039] Die Herstellung von Pfcopolymeren durch Kontaktieren eines Olefinpolymermaterials mit einem Initiator für eine freie Radikalpolymerisation, wie einem organischen Peroxid, und einem Vinylmonomer ist in weiteren Einzelheiten beschrieben in dem US Patent US 5 140 074.

[0040] Ein peroxidiertes Propylenpolymermaterial kann auch verwendet werden zur Herstellung der Fluor enthaltenden Pfcopopolymere dieser Erfindung. Das Ausgangsmaterial zur Herstellung des peroxidierten Polymers kann sein:

- (1) ein Homopolymer von Propylen, das einen isotaktischen Index von größer als 80, vorzugsweise 85 bis 99, aufweist;
- (2) ein Copolymer aus Propylen und einem Olefin, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen und C₄-C₁₀-Alphaolefinen, mit der Maßgabe, dass wenn das Olefin für Ethylen steht, der maximale Gehalt des polymerisierten Ethylens 10 Gew.-%, vorzugsweise etwa 4 Gew.-%, beträgt, und wenn das Olefin für ein C₄-C₁₀-Alphaolefin steht, der maximale Gehalt des davon Polymerisierten 20 Gew.-%, vorzugsweise etwa 16 Gew.-%, beträgt, wobei das Copolymer einen isotaktischen Index von größer als 85 aufweist;
- (3) ein Terpolymer aus Propylen und zwei Olefinen, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen und C₄-C₈-Alphaolefinen mit der Maßgabe, dass der maximale Gehalt des polymerisierten C₄-C₈-Alphaolefins 20 Gew.-%, vorzugsweise etwa 16 Gew.-%, beträgt, und wenn Ethylen eines der Olefine ist, der maximale Gehalt des polymerisierten Ethylens 5 Gew.-%, vorzugsweise etwa 4 Gew.-%, beträgt, wobei das Terpolymer einen isotaktischen Index von größer als 85 aufweist;

[0041] Ein poröses Propylenhomopolymer, Copolymer oder Terpolymer, wie solche, die oben beschrieben sind, können auch eingesetzt werden als Grundgerüstpolymer.

[0042] Das Ausgangspolymer wird bestrahlt unter einem Elektronenstrahl mit einer Dosis von 0,2 bis 10 Mrad in einer inerten Atmosphäre. Das bestrahlte Polymer wird dann behandelt mit Sauerstoff in einer Konzentration von größer als 0,004 %, aber weniger als 15 % nach Volumen, vorzugsweise weniger als 8 %, und besonders bevorzugt weniger als 3 %, bei einer Temperatur von 40° bis 110°C, vorzugsweise etwa 80°C, und dann bei einer Temperatur von mindestens 110°C bis zu einem Erweichungspunkt des Polymers (140°C für ein Propylenhomopolymer). Die Gesamtreaktionszeit beträgt typischerweise bis zu 3 Stunden. Nach der Sauerstoffbehandlung wird das Polymer bei 140°C eine Stunde lang in einer inerten Atmosphäre, wie Stickstoff, behandelt, um beliebige aktive freie Radikale zu quenchen.

[0043] Das Verfahren zur Herstellung der Pfcopopolymere dieser Erfindung unter Verwendung eines peroxidierten Olefinpolymermaterials umfasst in einer nicht oxidierenden Umgebung:

- (1) Erwärmen eines peroxidierten Olefinpolymermaterials auf eine Temperatur von 60° bis 140°C,
- (2) Zugabe von (a) mindestens einem fluorierten gasförmigen Monomer, das die Formel $CR_1R_2=CR_3R_4$ aufweist, wobei R₁ = H, F oder Cl; R₂ = H, F oder Cl; R₃ = H, F, CH₃, CF₃ oder Cl und R₄ = H, F oder Cl gilt, wobei mindestens zwei Fluoratome vorliegen, und gegebenenfalls (b) mindestens einem nicht fluorierten Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus (i) Vinyl-substituierten aromatischen, heterocyclischen und alicyclischen Verbindungen, (ii) ungesättigten aliphatischen Nitrilen und (iii) ungesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren oder Estern davon, wobei die Gesamtmenge an Monomeren, die zugegeben wird, 1 bis 100 Teile, vorzugsweise 5 bis 50 Teile, pro 100 Teile des Olefinpolymermaterials beträgt, um einen Druck von 200 bis 900 psi (1,3794 MPa bis 6,2073 MPa), vorzugsweise 250 bis 400 psi (1,7243 MPa bis 2,7588 MPa), zu erzeugen und beizubehalten,
- (3) Erwärmen bei einer Temperatur innerhalb des Bereichs, der in der Stufe (1) spezifiziert ist, über einen Zeitraum von 1 bis 6 Stunden,
- (4) Kühlen auf Raumtemperatur und
- (5) Entspannung des Drucks, um nicht umgesetztes Monomer zu entfernen.

[0044] Das peroxidierte Olefinpolymermaterial kann auch verwendet werden bei der Herstellung der Pfcopopolymere dieser Erfindung, wenn mindestens ein fluoriertes Monomer, das die Formel $CH_2=C(R_1)-(COOR_2)$ aufweist, wobei R₁ = H, CH₃ oder CF₃ gilt, und R₂ steht für H oder eine teilweise oder vollständig fluorierte C₁-C₁₂-Alkylgruppe, oder ein Gemisch von diesem Monomer und mindestens einem fluorierten gasförmigen Monomer, mit oder ohne einem nicht fluorierten Monomer, verwendet wird als das Pfcopomonomer.

[0045] Bei einer weiteren Ausführungsform umfasst das Fluor enthaltende Pfcopopolymer dieser Erfindung ein Grundgerüst eines Olefinpolymermaterials, an das pfcopopolymerisiert ist eine Kombination von:

- (a) mindestens einem fluorierten gasförmigen Monomer, das die Formel $CR_1R_2=CR_3R_4$ aufweist, wobei R₁ = H, F oder Cl; R₂ = H, F oder Cl; R₃ = H, F, CH₃, CF₃ oder Cl und R₄ = H, F oder Cl gilt, wobei mindestens zwei Fluoratome vorliegen,
- (b) mindestens einem fluorierten Monomer, das die Formel $CH_2=C(R_1)-(COOR_2)$ aufweist, wobei R₁ = H, CH₃ oder CF₃ gilt, und R₂ steht für H oder eine teilweise oder vollständig fluorierte C₁-C₁₂-Alkylgruppe, und gegebenenfalls
- (c) mindestens einem nicht fluorierten Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus (i) Vi-

nyl-substituierten aromatischen, heterocyclischen und alicyclischen Verbindungen, (ii) ungesättigten aliphatischen Nitrilen und (iii) ungesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren oder Estern davon.

[0046] Die polymerisierten Polymere liegen vor in einer Gesamtmenge von 1 bis 100 Teilen, vorzugsweise 5 bis 50 Teilen, pro 100 Teile des Olefinpolymermaterials.

[0047] Das Olefinpolymermaterial, das verwendet wird als das Grundgerüst dieser Pffropfcopolymere, kann ein beliebiges sein der Materialien, die beschrieben sind in Verbindung mit den Pffropfcopolymeren, die hergestellt werden mit den fluorierten Acryl- oder Methacrylmonomeren. Ein poröses Olefinpolymermaterial, wie ein solches, das oben beschrieben ist, kann auch verwendet werden als das Grundgerüstpolymer.

[0048] Das Verfahren zur Herstellung dieses Pffropfcopolymers umfasst in einer nicht oxidierenden Umgebung:

- (1) Behandeln eines partikulären Olefinpolymermaterials bei einer Temperatur von 10° bis 70°C mit 0,1 bis 6,0 Teilen einer organischen Verbindung, die ein chemischer Initiator für eine freie Radikalpolymerisation ist und eine Zersetzungshalbwertszeit bei der Temperatur, die in der Stufe (2) verwendet wird, von 1 bis 240 Minuten aufweist, pro 100 Teile des Olefinpolymermaterials,
- (2) Erhöhen der Temperatur auf 60° bis 115°C,
- (3) Zugabe einer Kombination von
 - (a) mindestens einem fluorierten gasförmigen Monomer, das die Formel $CR_1R_2=CR_3R_4$ aufweist, wobei $R_1 = H, F$ oder Cl ; $R_2 = H, F$ oder Cl ; $R_3 = H, F, CH_3, CF_3$ oder Cl und $R_4 = H, F$ oder Cl gilt, wobei mindestens zwei Fluoratome vorliegen, um einen Druck von 200 bis 900 psi (1,3794 MPa bis 6,2073 MPa), vorzugsweise 250 bis 400 psi (1,7243 MPa bis 2,7588 MPa) zu erzeugen und beizubehalten,
 - (b) mindestens einem fluorierten Monomer, das die Formel $CH_2=C(R_1)-(COOR_2)$ aufweist, wobei $R_1 = H, CH_3$ oder CF_3 gilt und R_2 steht für H oder eine teilweise oder vollständig fluorierte C_1 - C_{12} -Alkylgruppe, und gegebenenfalls
 - (c) mindestens einem nicht fluorierten Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus (i) Vinyl-substituierten aromatischen, heterocyclischen und alicyclischen Verbindungen, (ii) ungesättigten aliphatischen Nitrilen und (iii) ungesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren oder Estern davon, wobei die Gesamtmenge an Monomeren, die zugegeben wird, 1 bis 100 Teile, vorzugsweise 5 bis 50 Teile, pro 100 Teile des Olefinpolymermaterials beträgt,
- (4) Erwärmen bei einer Temperatur innerhalb des Bereichs, der in Stufe (2) spezifiziert ist, über einen Zeitraum von 1 bis 6 Stunden,
- (5) Kühlen auf Raumtemperatur und
- (6) Entspannung des Drucks, um nicht umgesetztes Monomer zu entfernen.

[0049] Bei diesem Verfahren wird der Initiator für die freie Radikalpolymerisation zuerst zugegeben, und dann werden entweder (a) das fluorierte Aryl- oder Methacrylmonomer und das fluorierte gasförmige Monomer sequenziell polymerisiert gemäß den oben beschriebenen Verfahren in beliebiger Reihenfolge oder (b) das fluorierte Aryl- oder Methacrylmonomer und das fluorierte gasförmige Monomer gleichzeitig polymerisiert gemäß dem oben beschriebenen Verfahren für gasförmige Monomere. Der Druck in dem Reaktor wird dann entspannt, und der Reaktor wird gespült mit einem inerten Gas, wie Stickstoff, um nicht umgesetztes Monomer zu entfernen.

[0050] Wenn das sequenzielle Polymerisationsverfahren verwendet wird, wenn die Polymerisationszeit des ersten Monomers 10 bis 15 Mal die Halbwertszeit des Initiators übersteigt, wird eine zweite Portion des Initiators zugegeben vor dem Zugabe des zweiten Monomers. Wenn ein gasförmiges Monomer zuerst polymerisiert wird, wird der Druck in dem Reaktor entspannt vor dem Zugabe des zweiten Monomers.

[0051] Andere Additive, wie Pigmente, Keimbildner, Pigmentdispersionshilfen, Gleitmittel und Füllstoffe oder Füller, wie Talk, Calciumcarbonat und Wollastonit können auch in der Zusammensetzung vorliegen.

[0052] Die Pffropfcopolymere dieser Erfindung können in nützliche Erzeugnisse oder Artikel geformt werden, wie Film- und geformte Erzeugnisse oder Artikel, die verbesserte Oberflächeneigenschaften und Sauerstoffbarriereigenschaften sowie verbesserte thermische Stabilität aufweisen. Das Formen kann ausgeführt werden durch Verfahren, die in der Technik bekannt sind, die zum Beispiel ein Thermoformen, Spritzgießen, eine Folienextrusion, Profilextrusion und Blasformen einschließen.

[0053] Der isotaktische Index ist definiert als der Prozentsatz von in Xylol unlöslichem Olefinpolymer. Die Gewichtsprozent von in Xylol löslichem Olefinpolymer bei Raumtemperatur werden bestimmt durch Lösen von 2,5

g des Polymers in 250 ml Xylol bei Raumtemperatur in einem Gefäß, das ausgestattet ist mit einem Rührer, das erwärmt wird bei 135°C und Rühren über einen Zeitraum von 20 Minuten. Die Lösung wird auf 25°C gekühlt während eines Fortsetzens des Rührens, und dann 30 Minuten lang stehen gelassen ohne Rühren, so dass sich die Feststoffe absetzen können. Die Feststoffe werden filtriert mit Filterpapier, die verbleibende Lösung wird verdampft durch Behandlung mit einem Stickstoffstrom, und der feste Rückstand wird im Vakuum getrocknet bei 80°C bis ein konstantes Gewicht erreicht wird. Die Gewichtsprozent des in Xylol unlöslichen Polymers bei Raumtemperatur ist der isotaktische Index des Polymers. Der auf diese Art und Weise erhaltene Wert entspricht im Wesentlichen dem isotaktischen Index, der bestimmt wird durch Extraktion mit siedendem n-Heptan, was per Definition den isotaktischen Index des Polymers darstellt.

[0054] Die intrinsische Viskosität wird gemessen in Decahydronaphthalin bei 135°C.

[0055] Der Schmelzdurchfluss wird gemessen gemäß ASTM D 1238 bei 230°C und 2,16 kg.

[0056] Die Porenvolumenanteilwerte wurden bestimmt durch eine Quecksilberporosimetrietechnik, bei der das Volumen von Quecksilber, das durch die Partikel absorbiert wird, gemessen wird. Das Volumen an Quecksilber, das absorbiert wird, entspricht dem Volumen der Poren. Dieses Verfahren wird beschrieben in N.M. Winslow und J.J. Shapiro, „An Instrument for the Measurement of Pore-Size Distribution by Mercury Penetration“, ASTM Bull., TP 49, 39 bis 44 (Feb. 1959) und H.M. Rootare, „A Review of Mercury Porosimetry“, 225 bis 252, in J.S. Hirshhorn und K.H. Roll, Hrsg., Advanced Experimental Techniques in Powder Metallurgy, Plenum Press, New York, 1970.

[0057] Die Oberflächenmessungen wurden durchgeführt nach dem B.E.T. Verfahren wie beschrieben in JACS 60, 309 (1938).

[0058] In dieser Beschreibung sind alle Teile und Prozentangaben auf Gewicht bezogen, soweit es nicht anders angegeben ist.

Beispiel 1

[0059] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines fluorierten Pfcopolymers unter Verwendung eines gasförmigen fluorierten Monomers und eines fluorierten Lösemittels.

[0060] Polypropylen (500 g), das einen Schmelzdurchfluss (MFR (Melt Flow Rate)) von 9 dg/min, einen Porenvolumenanteil von 0,28, eine Oberfläche von 0,3 m²/g und mehr als 40 % der Poren mit einem Durchmesser von größer als einem Mikrometer aufwies, das handelsüblich erhältlich war von Montell USA Inc., wurde in einen rostfreien 1 Gallone (3,785 l)-Hochdruck-Stahlreaktor gegeben. Der Reaktor wurde mit Stickstoffeinsläßen und -ausläßen, einem Vakuumauslass, zwei Zugabeöffnungen und einem helikalen Flügelrad, das durch Druckluft angetrieben wurde, ausgestattet. Der Reaktor wurde ausgestattet mit einem Mantel, durch den heißes oder kaltes Öl zirkuliert werden konnte. Eine inerte Atmosphäre wurde ausgebildet durch wiederholte Evakuierung und Spülung mit Stickstoff. Die kalorische Mitteltemperatur wurde bei 23°C gehalten. Nach der letzten Evakuierung wurde eine Suspension von Di-(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat (10 g) in 100 g deionisiertem Wasser zu dem Polypropylen unter einer inerten Atmosphäre gegeben. 2,2-Dichlor-1,1,1-trifluorethan (200 ml) wurde in den Reaktor nach 10 Minuten Rühren zugegeben. Der Reaktor wurde unter Druck gesetzt mit Vinylidenfluorid bei 420 psi (2,8967 MPa). Heißes Öl wurde durch den Reaktormantel zirkuliert, um die kalorische Mitteltemperatur auf 73°C anzuheben und bei dieser Temperatur beizubehalten. Der Druck des Reaktors nahm zu auf etwa 520 psi (3,5864 MPa), und Vinylidenfluorid wurde bei Bedarf zugeführt, um diesen Druck beizubehalten. Nach etwa 2 Stunden wurde die Temperatur erhöht auf 100°C und bei dieser Temperatur 30 Minuten lang gehalten. Der Druck wurde abgebaut oder entspannt, der Reaktor wurde abgekühlt, und das Polymer wurde entnommen und 4 Stunden in einem Luftofen bei 150°F (65,6°C) getrocknet. Die Menge des Polyvinylidenfluorids, das in das Pfcopolymere einverleibt wurde, betrug 9,4 %.

Beispiel 2

[0061] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines Pfcopolymers, umfassend ein Grundgerüst aus einem Propylenhomopolymer, an das Polyvinylidenfluorid gepropft wurde. Kein fluoriertes Lösemittel wurde verwendet.

[0062] Das gleiche Polypropylen, wie es im Beispiel 1 (500 g) verwendet wurde, wurde in den Reaktor gegeben, und eine inerte Atmosphäre wurde erzeugt durch wiederholte Evakuierung und Spülung mit Stickstoff bei

~15°C. Nach einer letzten Evakuierung wurden tert.-Butylperoctoat (12 g) und deionisiertes Wasser (50 g) in den Reaktor unter Rühren eingebracht. Nach etwa 10 Minuten Rühren wurde der Reaktor wieder evakuiert, und Vinylidenfluorid wurde in den Reaktor bei 400 psi (2,7588 MPa) zugeführt.

[0063] Der Reaktor wurde auf 114°C über einen Zeitraum von 30 Minuten erwärmt und bei dieser Temperatur eine Stunde lang gehalten. Der Druck des Reaktors betrug 880 psi (6,0694 MPa). Der Reaktor wurde auf Raumtemperatur (23°C) gekühlt, der Druck wurde abgebaut oder entspannt, und der Reaktor wurde geöffnet. Die Menge an Polyvinylidenfluorid, die in das Ppropfcopolymer einverleibt wurde, betrug 3,4 Gew.-%.

Beispiel 3

[0064] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines Ppropfcopolymers, umfassend ein Grundgerüst aus Propylenhomopolymer, an das Polyvinylidenfluorid gepropft wurde.

[0065] Beispiel 1 wurde wiederholt, außer dass 2,2-Dichlor-1,1,1-trifluorethan 30 Minuten lang zugegeben wurde nach der Zugabe der Di-(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonatsuspension, und der Reaktor wurde auf 260 psi (1,7932 MPa) unter Druck gesetzt mit Vinylidenfluorid. Die Menge an Polyvinylidenfluorid, die in das Ppropfcopolymer einverleibt wurde, betrug 10,1 Gew.-%.

[0066] Eine ATR-Infrarotanalyse einer Platte, die aus dem Ppropfcopolymer geformt wurde, bestätigte, dass das ppropfopolymerisierte Fluor enthaltende Monomer an der Oberfläche der Platte gefunden wurde sowie auch im Inneren.

Beispiel 4

[0067] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines Ppropfcopolymers, umfassend ein Grundgerüst aus Propylenhomopolymer, an das Polyvinylidenfluorid gepropft wurde.

[0068] Nach einem Aufbau einer inerten Atmosphäre, wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde eine Lösung von tert.-Butylperoxypivalat (6 g in 100 ml Pentan) zu 550 g des gleichen Polypropylens gegeben, wie in Beispiel 1 verwendet, bei ~20°C unter Rühren, und das Rühren wurde 10 Minuten lang fortgesetzt. Der Reaktor wurde auf 25°C erwärmt, und Pentan wurde durch Evakuierung des Reaktors entfernt. Der Reaktor wurde erwärmt, und 2,2-Dichlor-1,1,1-trifluorethan (200 ml) wurde bei 28°C eingeführt. Bei 35°C wurde der Reaktor unter Druck gesetzt mit Vinylidenfluorid auf 240 psi (1,6553 MPa). Als die Temperatur erhöht wurde auf 90°C über einen Zeitraum von 30 Minuten, nahm der Druck auf 250 psi (1,7243 MPa) zu. Die Temperatur und der Druck wurden zwei Stunden lang beibehalten. Die Temperatur des Reaktors wurde dann auf 100°C erhöht. Als diese Temperatur erreicht wurde, wurde der Druck abgebaut oder entspannt, und der Reaktor wurde auf 30°C gekühlt. Die Menge an Polyvinylidenfluorid, die in das Ppropfcopolymer einverleibt wurde, betrug 17,5 %.

Beispiel 5

[0069] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines Ppropfcopolymers, umfassend ein Propylenhomopolymergrundgerüst, an das Polyvinylidenfluorid gepropft wurde.

[0070] Das Verfahren von Beispiel 1 wurde befolgt unter Verwendung des Propylenhomopolymers, das in Beispiel 1 beschrieben wurde. Das Peroxid wurde eingeführt bei ~19°C, und das Mischen wurde 30 Minuten lang fortgesetzt. Der Reaktor wurde einem Vakuum unterworfen, und 2,2-Dichlor-1,1,1-trifluorethan wurde eingeführt. Der Reaktordruck betrug 20 psi (0,1379 MPa). Vinylidenfluorid wurde in den Reaktor bei 400 psi (2,7588 MPa) zugeführt, und der Reaktor wurde auf 85°C über einen Zeitraum von 30 Minuten erwärmt, wobei während dieser Zeit der Druck auf 630 psi (4,3451 MPa) zunahm. Diese Bedingungen wurden zwei Stunden beibehalten. Die Temperatur wurde auf 90°C erhöht und eine Stunde lang dort gehalten. Der Reaktor wurde auf 30°C gekühlt, und der Druck wurde abgebaut oder entspannt, und das Polymer wurde gewonnen. Die Menge an Polyvinylidenfluorid, die in das Ppropfcopolymer einverleibt wurde, betrug 17,5 %.

Beispiel 6

[0071] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines Ppropfcopolymers, umfassend ein Propylenhomopolymergrundgerüst, an das Polyvinylidenfluorid gepropft wurde.

[0072] Das Propylenhomopolymer, das in Beispiel 1 beschrieben wurde, wurde gespült mit Stickstoff während

eines Erwärmens auf 70°C. Der Reaktor wurde evakuiert. Eine Suspension von Di-(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat in 100 g deionisiertem Wasser wurde eingeführt und 2 Minuten lang gemischt. Der Reaktor wurde wieder evakuiert, während eines Beibehaltens einer Temperatur von 70°C. 2,2-Dichlor-1,1,1-trifluorethan (200 ml) wurde in den Reaktor eingeführt, während eines unter Druck Setzens mit Vinylidenfluorid bei 480 psi (3,3106 MPa). Die Temperatur fiel auf ~53°C, woraufhin die Temperatur erhöht wurde auf 85°C und zwei Stunden lang beibehalten wurde. Während dieses Zeitraums nahm der Druck auf 550 psi (3,7934 MPa) zu. Der Druck wurde freigesetzt, und der Reaktor wurde auf 90°C erwärmt und bei dieser Temperatur eine Stunde lang gehalten. Der Reaktor wurde dann auf 30°C gekühlt, und das Polymer wurde wieder gewonnen. Die Menge des Polyvinylidenfluorids, das in das Pfpfocopolymer einverleibt wurde, betrug 15,7 %.

Beispiel 7

[0073] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines Pfpfocopolymers, umfassend ein Grundgerüst von Propylenhomopolymer, an das Polyvinylidenfluorid pfpfopolymerisiert wurde. Das Ausgangsmaterial war peroxidiertes Propylenhomopolymer.

[0074] Das peroxidierte Propylenhomopolymer wurde hergestellt durch Bestrahlen von Propylenhomopolymerflocken, die einen Schmelzdurchfluss (MRF) von 0,4 dg/min, einen Porenvolumenanteil von 0,02 und eine Oberfläche von 0,03 m²/g aufwiesen, handelsüblich erhältlich von Montell USA Inc., in einer inerten Atmosphäre unter einem Elektronenstrahl bei einer Dosis von 0,5 Mrad. Das bestrahlte Polymer wurde mit 2,2 Volumen-% Sauerstoff bei 80°C 90 Minuten lang behandelt und dann bei 140°C 60 Minuten lang. Nach der Sauerstoffbehandlung wurde das Polymer bei 140°C eine Stunde lang in einer Stickstoffatmosphäre behandelt und dann gekühlt. Das Produkt wies eine Peroxidkonzentration von 67 mmol/kg Polymer und einen MFR von 890 auf.

[0075] Das peroxidierte Propylenhomopolymer (800 g) wurde in den Reaktor gegeben und mit Stickstoff während eines Erwärmens gespült. Bei 85°C wurde 2,2-Dichlor-1,1,1-trifluorethan (300 ml) zugegeben, und der Reaktor wurde mit Vinylidenfluorid unter Druck gesetzt auf 450 psi (3,1037 MPa). Die Temperatur des Reaktors wurde erhöht auf 120°C und zwei Stunden lang beibehalten. Der Reaktordruck bei dieser Temperatur betrug 620 psi (4,2761 MPa). Der Druck wurde abgebaut oder entspannt, und der Reaktor wurde gekühlt durch Zirkulation eines kalten Öls durch den Mantel, während eines gleichzeitigen Spülens mit Stickstoff. Die Menge an Polyvinylidenfluorid, die in das Pfpfocopolymer einverleibt wurde, betrug 20 Gew.-%.

Beispiel 8

[0076] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines Pfpfocopolymers, umfassend ein Grundgerüst von Propylenhomopolymer, an das Polyvinylidenfluorid und Methylmethacrylat (MMA) pfpfopolymerisiert wurde. Das peroxidierte Propylenhomopolymer wurde als Ausgangsmaterial verwendet.

[0077] Das peroxidierte Propylenhomopolymer (800 g), beschrieben in Beispiel 7, wurde in den Reaktor gefüllt und mit Stickstoff bei Raumtemperatur 30 Minuten lang gespült, gefolgt von einem Spülen während eines Erwärmens auf 90°C. MMA (70 g) wurde in den Reaktor gegeben, und das Gemisch wurde 5 Minuten lang gerührt. 2,2-Dichlor-1,1,1-trifluorethan (300 ml) wurde in den Reaktor gegeben, gefolgt von einem unter Druck Setzen mit Vinylidenfluorid auf 220 psi (1,5173 MPa). Die Temperatur des Reaktors wurde auf 115° bis 120°C erhöht, und die Temperatur wurde 3 Stunden lang beibehalten. Vinylidenfluorid wurde bei Bedarf zugeführt, um den Reaktordruck bei 260 psi (1,7932 MPa) beizubehalten. Der Druck wurde entspannt oder abgebaut, und der Reaktor wurde auf 30°C gekühlt. Die Menge an Polyvinylidenfluorid, die in das Pfpfocopolymer einverleibt wurde, betrug 9,5 %, und die Menge an Polymethylmethacrylat, die einverleibt wurde, betrug 4,7 %.

Beispiel 9

[0078] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines Pfpfocopolymers, umfassend ein Grundgerüst von Propylenhomopolymer, an das Polyvinylidenfluorid und MMA pfpfopolymerisiert wurden.

[0079] Di-(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat (10 g als 40% Dispersion in Wasser) verdünnt mit 100 ml deionisiertem Wasser wurde zu 500 g des Propylenhomopolymers, das in Beispiel 1 beschrieben wurde, unter inerten Bedingungen gegeben und bei Raumtemperatur gut gemischt. 2,2-Dichlor-1,1,1-trifluorethan (300 ml) und 90 g MMA wurden in den Reaktor gegeben. Vinylidenfluorid wurde bei 320 psi (2,2070 MPa) zugeführt. Der Temperatur des Reaktors wurde auf 90°C während eines Zeitraums von 30 Minuten erhöht, und diese Temperatur wurde 4 Stunden lang beibehalten. Der Druck des Reaktors wurde auf 560 psi (3,8623 MPa) er-

hört. Der Druck wurde abgebaut oder entspannt, und der Reaktor wurde auf 30°C gekühlt. Das Polymerprodukt enthielt 12 Gew.-% Polymethylmethacrylat und 3,6 % Polyvinylidenfluorid.

Beispiel 10

[0080] Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines Ppropfcopolymers, umfassend ein Propylenhomopolymergrundgerüst, an das 2,2,3,4,4,4-Hexafluorbutylmethacrylat ppropfpolymerisiert wurde.

[0081] Das Propylen, das in Beispiel 1 (400 g) beschrieben wurde, wurde auf 110°C erwärmt unter inerten Bedingungen. Tertiärbutylperoctoat (3,5 g, 50 % Lösung in geruchlosen mineralischen Spirituosen (spirits)) wurde mit 50 g geruchlosen mineralischen Spirituosen verdünnt und zu dem Reaktor in einer Geschwindigkeit von 1 g/min gegeben. 2,2,3,4,4,4-Hexafluorbutylmethacrylat (100 g) wurde mit 50 g geruchlosen mineralischen Spirituosen verdünnt und kontinuierlich als separater Strom mit dem Peroxid in einer Geschwindigkeit von 2,24 g/min zugegeben. Die Polymerisation wurde bei 110° bis 115°C zwei Stunden lang ausgeführt. Der Reaktor wurde dann auf 125°C erwärmt und einem Vakuum unterworfen, um beliebiges nicht umgesetztes Monomer und geruchfreie mineralische Spirituosen zu entfernen. Die Menge an polymerisiertem Monomer, die in das Ppropfcopolymer einverleibt wurde, betrug 20 Gew.-%.

Beispiel 11

[0082] Dieses Beispiel veranschaulicht die thermisch oxidative Stabilität von Ppropfcopolymeren, umfassend ein Propylenhomopolymergrundgerüst, an das Polyvinylidenfluorid (PVF₂) oder Polyvinylidenfluorid/Methylmethacrylat (PMMA/PVF₂) gepropft wurde, hergestellt unter den Polymerisationsbedingungen, die in der Tabelle 1 gezeigt sind.

[0083] In jedem Fall war der Initiator peroxidiertes Propylenhomopolymer (peroxidiertes PP), hergestellt wie beschrieben in Beispiel 7. Das Lösemittel, wenn vorliegend, war 2,2-Dichlor-1,1,1-trifluorethan. In der Tabelle 1 steht VF₂ für Vinylidenfluorid und MMA für Methylmethacrylat. In den Fällen, bei denen die Ppropfmonomere VF₂/MMA waren, wurde das Vinylidenfluorid bei Bedarf zugeführt, um den Druck beizubehalten, und die Monomere wurden simultan oder gleichzeitig polymerisiert. Die Ausgangsmaterialien für MMA/VF₂ (A) und MMA/VF₂ (B) waren die gleichen, außer dass ein fluoriertes Lösemittel verwendet wurde, um MMA/VF₂ (B) herzustellen, aber nicht MMA/VF₂ (A).

Tabelle 1						
Monomer	Initiator	Polymerisationstemperatur (°C)	Lösemittel	Polymerisationszeit (Stunden)	Druck (psi/MPa)	Menge an polymerisiertem Monomer (Gew.-%)
MMA/VF ₂ (A)	Peroxidiertes PP	115	nein	5	380/2,6209	9,5 % PVF ₂ 4,7 % PMMA
MMA/VF ₂ (B)	Peroxidiertes PP	115	ja	3	260/1,7932	9,5 % PVF ₂ 4,7 % PMMA
VF ₂	Peroxidiertes PP	120	ja	2	400/2,7588	20 %

[0084] Die thermisch oxidative Stabilität der Proben wurde bestimmt durch thermogravimetrische Analyse unter Verwendung eines Perkin-Elmer TGA-7 Analysators. Etwa 15 mg Probe wurden bei 10°/min in Luft von 30°C bis 900°C gescannt, und der Gewichtsverlust wurde beobachtet. Die Ergebnisse sind in der

[0085] [Fig. 1](#) gezeigt.

[0086] Die Daten zeigen, dass die Ppropfcopolymere, die hergestellt wurden mit fluorierten Monomeren, thermisch stabiler waren als die Propylenhomopolymere allein. Wenn ein fluoriertes Lösemittel verwendet wird, kann die gleiche Menge an polymerisiertem fluoriertem Monomer in das Ppropfcopolymer einverleibt werden unter Verwendung eines geringeren Drucks und einer kürzeren Reaktionszeit, als wenn das Lösemittel nicht vorlag.

[0087] Andere Merkmale, Vorteile und Ausführungsformen der Erfindung, die hierin offenbart sind, sind den Fachleuten durchschnittlichen Könnens offensichtlich nach einem Lesen der vorstehenden Offenbarungen. Diesbezüglich können Veränderungen und Modifikationen von speziellen Ausführungsformen der Erfindung, die ausführlich in Einzelheiten beschrieben wurden, ausgeführt werden, ohne von dem Schutzbereich der Erfindung, wie er hierin beschrieben und beansprucht ist, abzuweichen.

Patentansprüche

1. Fluor enthaltendes Ppropfcopolymer, umfassend ein Grundgerüst eines Olefinpolymermaterials, an das ppropfpolymerisiert ist (a) mindestens ein fluoriertes gasförmiges Monomer, das die Formel $CR_1R_2=CR_3R_4$ aufweist, wobei $R_1 = H, F$ oder Cl ; $R_2 = H, F$ oder Cl ; $R_3 = H, F, CH_3, CF_3$ oder Cl und $R_4 = H, F$ oder Cl gilt, wobei mindestens zwei Fluoratome vorliegen, und gegebenenfalls (b) mindestens ein nicht fluoriertes Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus (i) Vinyl-substituierten aromatischen, heterocyclischen und alicyclischen Verbindungen, (ii) ungesättigten aliphatischen Nitrilen und (iii) ungesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren oder Estern davon, wobei die Gesamtmenge an zugegebenen Monomeren 1 bis 100 Teile pro 100 Teile des Olefinpolymermaterials beträgt, und wobei das partikuläre Olefinpolymermaterial einen gewichtsmittleren Durchmesser von 0,4 bis 7 mm, eine Oberfläche von mindestens 0,1 m²/g und einen Porenvolumenanteil von mindestens etwa 0,07 aufweist, und wobei mehr als 40 % der Poren in dem Partikel einen Durchmesser von größer als 1 µm aufweisen.

2. Fluor enthaltendes Ppropfcopolymer nach Anspruch 1, wobei das Olefinpolymermaterial ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:

- (1) einem Homopolymer eines linearen oder verzweigten C₂-C₈-Alphaolefins;
- (2) einem statistischen Copolymer eines linearen oder verzweigten C₂-C₈-Alphaolefins mit einem anderem Olefin, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus C₂-C₁₀-Alphaolefinen mit der Maßgabe, dass wenn das andere Olefin für Ethylen steht, der maximale Gehalt des polymerisierten Ethylens etwa 10 Gew.-% beträgt, wenn das Olefin für Propylen steht und das andere Olefin für ein C₄-C₁₀-Alphaolefin steht, der maximale Gehalt des davon Polymerisierten etwa 20 Gew.-% beträgt, und wenn das Olefin für Ethylen steht und das andere Olefin für ein C₃-C₁₀-Alphaolefin steht, der maximale Gehalt des davon Polymerisierten etwa 10 Gew.-% beträgt;
- (3) einem statistischen Terpolymer eines linearen oder verzweigten C₃-C₈-Alphaolefins und zwei anderen Olefinen, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen und C₄-C₈-Alphaolefinen, mit der Maßgabe, dass der maximale Gehalt der polymerisierten anderen C₄-C₈-Alphaolefine 20 Gew.-% beträgt, und wenn Ethylen eines der anderen Olefine ist, der maximale Gehalt des polymerisierten Ethylens 5 Gew.-% beträgt und
- (4) einem Polyethylen mit niedriger Dichte und linearer Struktur (LLDPE), umfassend ein Copolymer aus Ethylen und 0,5 % bis 35 % von mindestens einem C₃-C₁₂-Alphaolefin, das eine Dichte von 0,88 bis 0,935 g/cm³ aufweist.

3. Fluor enthaltendes Ppropfcopolymer nach Anspruch 1, umfassend das Olefinpolymermaterial, an das ppropfpolymerisiert ist (a) mindestens ein fluoriertes Monomer, das die Formel $CH_2=C(R_1)-(COOR_2)$ aufweist, wobei $R_1 = H, CH_3$ oder CF_3 gilt und R_2 für H oder eine teilweise oder vollständig fluorierte C₁-C₁₂-Alkylgruppe steht, und gegebenenfalls (b) mindestens ein nicht fluoriertes Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus (i) Vinyl-substituierten aromatischen, heterocyclischen und alicyclischen Verbindungen, (ii) ungesättigten aliphatischen Nitrilen und (iii) ungesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren oder Estern davon, wobei die Gesamtmenge an zugegebenen Monomeren 1 bis 120 Teil pro 100 Teile des Olefinpolymermaterials beträgt.

4. Fluor enthaltendes Ppropfcopolymer nach Anspruch 3, wobei das Olefinpolymermaterial ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:

- (1) einem Homopolymer von Propylen, das einen isotaktischen Index von größer als 80 aufweist;
- (2) einem Copolymer aus Propylen und einem Olefin, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen und C₄-C₁₀-Alphaolefinen, mit der Maßgabe, dass wenn das Olefin für Ethylen steht, der maximale Gehalt des polymerisierten Ethylens 10 % beträgt, und wenn das Olefin für ein C₄-C₁₀-Alphaolefin steht, der maximale Gehalt des davon Polymerisierten 20 Gew.-% beträgt, wobei das Copolymer einen isotaktischen Index von größer als 85 aufweist;
- (3) einem Terpolymer aus Propylen und zwei Olefinen, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen und C₄-C₈-Alphaolefinen mit der Maßgabe, dass der maximale Gehalt des polymerisierten C₄-C₈-Alphaolefins 20 Gew.-% beträgt, und wenn Ethylen eines der Olefine ist, der maximale Gehalt des polymerisierten Ethylens 5 Gew.-% beträgt, wobei das Terpolymer einen isotaktischen Index von größer als 85 aufweist;
- (4) einer Olefinpolymerzusammensetzung, umfassend:

(a) 10 bis 60 Gew.-% eines Propylenhomopolymers, das einen isotaktischen Index von größer als 80 aufweist, oder eines Copolymers aus Monomeren, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus (i) Propylen und Ethylen, (ii) Propylen, Ethylen und einem C₄-C₈-Alphaolefin und (iii) Propylen und einem C₄-C₈-Alphaolefin, wobei das Copolymer einen Gehalt an polymerisiertem Propylen von mehr als 85 Gew.-% aufweist und einen isotaktischen Index von größer als 85;

(b) 5 bis 25 Gew.-% eines Copolymers aus Ethylen und Propylen oder einem C₄-C₈-Alphaolefin, das in Xylol bei Umgebungstemperatur unlöslich ist; und

(c) 30 bis 70 Gew.-% eines elastomeren Copolymers von Monomeren, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus (i) Ethylen und Propylen, (ii) Ethylen, Propylen und einem C₄-C₈-Alphaolefin und (iii) Ethylen und einem C₄-C₈-Alphaolefin, wobei das Copolymer gegebenenfalls 0,5 bis 10 Gew.-% eines polymerisierten Diens enthält und weniger als 70 Gew.-% an polymerisiertem Ethylen enthält und löslich ist in Xylol bei Umgebungstemperatur und eine intrinsische Viskosität aufweist von 1,5 bis 4,0 dl/g, gemessen in Decahydronaphthalin bei 135 °C,

wobei die Gesamtmenge an (b) und (c), basierend auf der gesamten Olefinpolymerzusammensetzung 50 bis 90 % beträgt, das Gewichtsverhältnis von (b)/(c) weniger als 0,4 beträgt, und die Zusammensetzung hergestellt wird durch Polymerisation in mindestens zwei Stufen und einen Elastizitätsmodul von weniger als 150 MPa aufweist; und

(5) einem thermoplastischen Olefin, umfassend:

(a) 10 bis 60 % eines Propylenhomopolymers, das einen isotaktischen Index von größer als 80 aufweist, oder eines Copolymers aus Monomeren, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus (i) Ethylen und Propylen, (ii) Ethylen, Propylen und einem C₄-C₈-Alphaolefin und (iii) Ethylen und einem C₄-C₈-Alphaolefin, wobei das Copolymer einen Gehalt an polymerisiertem Propylen von größer als 85 % und einen isotaktischen Index von größer als 85 aufweist;

(b) 20 bis 60 % eines amorphen Copolymers aus Monomeren, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus (i) Ethylen und Propylen, (ii) Ethylen, Propylen und einem C₄-C₈-Alphaolefin und (iii) Ethylen und einem C₄-C₈-Alphaolefin, wobei das Copolymer gegebenenfalls 0,5 bis 10 % eines polymerisierten Diens enthält und weniger als 70 % polymerisiertes Ethylen enthält und löslich ist in Xylol bei Umgebungstemperatur; und

(c) 3 bis 40 % eines Copolymers aus Ethylen und Propylen oder einem C₄-C₈-Alphaolefin, das in Xylol bei Umgebungstemperatur unlöslich ist,

wobei das thermoplastische Olefin einen Elastizitätsmodul von größer als 150 aber weniger als 1200 MPa aufweist.

5. Verfahren zur Herstellung des Fluor enthaltenden Ppropfcopolymers nach Anspruch 1, umfassend, in einer nicht oxidierenden Umgebung:

(1) Behandeln eines partikulären Olefinpolymermaterials bei einer Temperatur von 10° bis 70°C mit 0,1 bis 6,0 Teilen einer organischen Verbindung, die für einen chemischen Initiator für eine freie Radikalpolymerisation steht und eine Zersetzungshalbwertszeit bei der Temperatur, die in der Stufe (2) verwendet wird, von 1 bis 240 Minuten aufweist, pro 100 Teile des Olefinpolymermaterials,

(2) Erhöhen der Temperatur auf 60° bis 115°C,

(3) Zugeben von (a) mindestens einem fluorierten gasförmigen Monomer, das die Formel CR₁R₂=CR₃R₄ aufweist, wobei R₁ = H, F oder Cl; R₂ = H, F oder Cl; R₃ = H, F, CH₃, CF₃ oder Cl und R₄ = H, F oder Cl gilt, wobei mindestens zwei Fluoratome vorliegen, und gegebenenfalls (b) mindestens einem nicht fluorierten Monomer, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus (i) Vinyl-substituierten aromatischen, heterocyclischen und alicyclischen Verbindungen, (ii) ungesättigten aliphatischen Nitrilen und (iii) ungesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren oder Estern davon, wobei die Gesamtmenge an Monomeren, die zugegeben wird, 1 bis 100 Teile pro 100 Teile des Olefinpolymermaterials beträgt, um einen Druck von 200 bis 900 psi (1,3794 MPa bis 6,2073 MPa) zu erzeugen und beizubehalten, vorzugsweise unter der Zugabe eines fluorierten Lösemittels,

(4) Erwärmen bei einer Temperatur innerhalb des Bereichs, der in Stufe (2) spezifiziert ist, über einen Zeitraum von 1 bis 6 Stunden,

(5) Kühlen auf Raumtemperatur und

(6) Entspannung des Drucks, um nicht umgesetztes Monomer zu entfernen,

wobei das partikuläre Olefinpolymermaterial einen gewichtsmittleren Durchmesser von 0,4 bis 7 mm, eine Oberfläche von mindestens 0,1 m²/g und einen Porenvolumenanteil von mindestens etwa 0,07 aufweist, und wobei mehr als 40 % der Poren in dem Partikel einen Durchmesser von größer als 1 µm aufweisen.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Olefinpolymermaterial ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:

(1) einem Homopolymer eines linearen oder verzweigten C₂-C₈-Alphaolefin;

(2) einem statistischen Copolymer eines linearen oder verzweigten C₂-C₈-Alphaolefins mit einem anderem Olefin, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus C₂-C₁₀-Alphaolefinen mit der Maßgabe, dass wenn das

andere Olefin für Ethylen steht, der maximale Gehalt des polymerisierten Ethylens etwa 10 Gew.-% beträgt, wenn das Olefin für Propylen steht und das andere Olefin für ein C_4 - C_{10} -Alphaolefin steht, der maximale Gehalt des davon Polymerisierten etwa 20 Gew.-% beträgt, und wenn das Olefin für Ethylen steht und das andere Olefin für ein C_3 - C_{10} -Alphaolefin steht, der maximale Gehalt des davon Polymerisierten etwa 10 Gew.-% beträgt;

(3) einem statistischen Terpolymer eines linearen oder verzweigten C_3 - C_8 -Alphaolefins und zwei anderen Olefinen, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen und C_4 - C_8 -Alphaolefinen, mit der Maßgabe, dass der maximale Gehalt der polymerisierten anderen C_4 - C_8 -Alphaolefine 20 Gew.-% beträgt, und wenn Ethylen eines der anderen Olefine ist, der maximale Gehalt des polymerisierten Ethylens 5 Gew.-% beträgt und

(4) einem Polyethylen mit niedriger Dichte und linearer Struktur (LLDPE), umfassend ein Copolymer aus Ethylen und 0,5 % bis 35 % von mindestens einem C_3 - C_{12} -Alphaolefin, das eine Dichte von 0,88 bis 0,935 g/cm³ aufweist.

7. Verfahren zur Herstellung des Fluor enthaltenden Pfropfcopolymers nach Anspruch 1, umfassend in einer nicht oxidierenden Umgebung:

(1) Erwärmen eines peroxidierten Olefinpolymermaterials auf eine Temperatur von 60° bis 140°C,

(2) Zugabe (a) mindestens eines fluorierten gasförmigen Monomers, das die Formel $CR_1R_2=CR_3R_4$ aufweist, wobei $R_1 = H, F$ oder Cl ; $R_2 = H, F$ oder Cl ; $R_3 = H, F, CH_3, CF_3$ oder Cl und $R_4 = H, F$ oder Cl gilt, wobei mindestens zwei Fluoratome vorliegen, und gegebenenfalls (b) mindestens eines nicht fluorierten Monomers, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus (i) Vinyl-substituierten aromatischen, heterocyclischen und alicyclischen Verbindungen, (ii) ungesättigten aliphatischen Nitrilen und (iii) ungesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren oder Estern davon, wobei die Gesamtmenge an Monomeren, die zugegeben wird, 1 bis 100 Teile pro 100 Teile des Olefinpolymermaterials beträgt, um einen Druck von 200 bis 900 psi (1,3794 MPa bis 6,2073 MPa) zu erzeugen und beizubehalten,

(3) Erwärmen bei einer Temperatur innerhalb des Bereichs, der in der Stufe (1) spezifiziert ist, über einen Zeitraum von 1 bis 6 Stunden,

(4) Kühlen auf Raumtemperatur und

(5) Entspannung des Drucks, um nicht umgesetztes Monomer zu entfernen.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das peroxidierte Olefinpolymermaterial ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:

(1) einem peroxidierten Homopolymer von Propylen, das einen isotaktischen Index von größer als 80 aufweist;

(2) einem peroxidierten Copolymer aus Propylen und einem Olefin, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen und C_4 - C_{10} -Alphaolefinen mit der Maßgabe, dass wenn das Olefin für Ethylen steht, der maximale Gehalt des polymerisierten Ethylens 10 % beträgt, und wenn das Olefin für ein C_4 - C_{10} -Alphaolefin steht, der maximale Gehalt des davon Polymerisierten 20 Gew.-% beträgt, wobei das Copolymer einen isotaktischen Index von größer als 85 aufweist;

(3) einem peroxidierten Terpolymer aus Propylen und zwei Olefinen, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen und C_4 - C_8 -Alphaolefinen mit der Maßgabe, dass der maximale Gehalt des polymerisierten C_4 - C_8 -Alphaolefins 20 Gew.-% beträgt, und wenn Ethylen eines der Olefine ist, der maximale Gehalt des polymerisierten Ethylens 5 Gew.-% beträgt, wobei das Terpolymer einen isotaktischen Index von größer als 85 aufweist.

9. Verfahren nach Anspruch 5, ferner umfassend:

(1) Behandeln eines partikulären Olefinpolymermaterials bei einer Temperatur von 10° bis 70°C mit 0,1 bis 6,0 Teilen einer organischen Verbindung, die für einen chemischen Initiator einer freien Radikalpolymerisation steht und eine Zersetzungshalbwertszeit bei der Temperatur, die in der Stufe (2) verwendet wird, von 1 bis 240 Minuten aufweist, pro 100 Teile des Olefinpolymermaterials,

(2) Erhöhen der Temperatur auf 60° bis 115°C,

(3) Zugabe

(c) mindestens eines fluorierten Monomers, das die Formel $CH_2=C(R_1)-(COOR_2)$ aufweist, wobei $R_1 = H, CH_3$ oder CF_3 gilt und R_2 für H oder eine teilweise oder vollständig fluorierte C_1 - C_{12} -Alkylgruppe steht.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das Olefinpolymermaterial ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus:

(1) einem Homopolymer von Propylen, das einen isotaktischen Index von größer als 80 aufweist;

(2) einem Copolymer aus Propylen und einem Olefin, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen und C_4 - C_{10} -Alphaolefinen, mit der Maßgabe, dass wenn das Olefin für Ethylen steht, der maximale Gehalt des polymerisierten Ethylens 10 % beträgt, und wenn das Olefin für ein C_4 - C_{10} -Alphaolefin steht, der maximale Gehalt des davon Polymerisierten 20 Gew.-% beträgt, wobei das Copolymer einen isotaktischen Index von grö-

ßer als 85 aufweist;

(3) einem Terpolymer aus Propylen und zwei Olefinen, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Ethylen und C₄-C₈-Alphaolefinen mit der Maßgabe, dass der maximale Gehalt des polymerisierten C₄-C₈-Alphaolefins 20 Gew.-% beträgt, und wenn Ethylen eines der Olefine ist, der maximale Gehalt des polymerisierten Ethylens 5 Gew.-% beträgt, wobei das Terpolymer einen isotaktischen Index von größer als 85 aufweist;

(4) einer Olefinpolymerzusammensetzung, umfassend:

(a) 10 bis 60 Gew.-% eines Propylenhomopolymers, das einen isotaktischen Index von größer als 80 aufweist, oder eines Copolymers aus Monomeren, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus (i) Propylen und Ethylen, (ii) Propylen, Ethylen und einem C₄-C₈-Alphaolefin und (iii) Propylen und einem C₄-C₈-Alphaolefin, wobei das Copolymer einen Gehalt an polymerisiertem Propylen von mehr als 85 Gew.-% aufweist und einen isotaktischen Index von größer als 85;

(b) 5 bis 25 Gew.-% eines Copolymers aus Ethylen und Propylen oder einem C₄-C₈-Alphaolefin, das in Xylol bei Umgebungstemperatur unlöslich ist; und

(c) 30 bis 70 Gew.-% eines elastomeren Copolymers von Monomeren, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus (i) Ethylen und Propylen, (ii) Ethylen, Propylen und einem C₄-C₈-Alphaolefin und (iii) Ethylen und einem C₄-C₈-Alphaolefin, wobei das Copolymer gegebenenfalls 0,5 bis 10 Gew.-% eines polymerisierten Diens enthält und weniger als 70 Gew.-% an polymerisiertem Ethylen enthält und löslich ist in Xylol bei Umgebungstemperatur und eine intrinsische Viskosität aufweist von 1,5 bis 4,0 dl/g, gemessen in Decahydronaphthalin bei 135 °C,

wobei die Gesamtmenge an (b) und (c), basierend auf der gesamten Olefinpolymerzusammensetzung 50 bis 90 % beträgt, das Gewichtsverhältnis von (b)/(c) weniger als 0,4 beträgt, und die Zusammensetzung hergestellt wird durch Polymerisation in mindestens zwei Stufen und einen Elastizitätsmodul von weniger als 150 MPa aufweist; und

(5) einem thermoplastischen Olefin, umfassend:

(a) 10 bis 60 % eines Propylenhomopolymers, das einen isotaktischen Index von größer als 80 aufweist, oder eines Copolymers aus Monomeren, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus (i) Ethylen und Propylen, (ii) Ethylen, Propylen und einem C₄-C₈-Alphaolefin und (iii) Ethylen und einem C₄-C₈-Alphaolefin, wobei das Copolymer einen Gehalt an polymerisiertem Propylen von größer als 85 % und einen isotaktischen Index von größer als 85 aufweist;

(b) 20 bis 60 % eines amorphen Copolymers aus Monomeren, die ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus (i) Ethylen und Propylen, (ii) Ethylen, Propylen und einem C₄-C₈-Alphaolefin und (iii) Ethylen und einem C₄-C₈-Alphaolefin, wobei das Copolymer gegebenenfalls 0,5 bis 10 % eines polymerisierten Diens enthält und weniger als 70 % polymerisiertes Ethylen enthält und löslich ist in Xylol bei Umgebungstemperatur; und

(c) 3 bis 40 % eines Copolymers aus Ethylen und Propylen oder einem C₄-C₈-Alphaolefin, das in Xylol bei Umgebungstemperatur unlöslich ist,

wobei das thermoplastische Olefin einen Elastizitätsmodul von größer als 150 aber weniger als 1200 MPa aufweist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

FIG. 1

