



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 19 172 T2 2006.02.02**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 313 780 B1**

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

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 19 172.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/CA00/00992**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 955 990.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/018463**

(86) PCT-Anmeldetag: **29.08.2000**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **07.03.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.05.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **30.03.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.02.2006**

(73) Patentinhaber:

DuPont Canada Inc., Mississauga, Ontario, CA

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(72) Erfinder:

FLARIS, Vicki, Tyler, US; MITCHELL, John, David, Kingston, CA

(54) Bezeichnung: **PROPYLENPROFPOLYMER MIT HOHEM PROPFUNGSGRAD UND MIT HOHEM SCHMELZ-FLUSS**

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

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf das Herstellen einer polymeren Zusammensetzung, welche dazu bestimmt ist als "Haftvermittler" für eine gewisse Anzahl von Anwendungen zu funktionieren. Zum Beispiel kann das Produkt gemäß dieser Erfindung in Wasser dispergiert werden und als eine wässrige Beschichtung auf Glasfaser aufgetragen werden. Andere Verwendungen erstrecken sich auf die Verbesserung der Färbbarkeit und der Anstreichbarkeit von thermoplastischen Olefinen (TPO). Das Produkt ist auch sehr wirkungsvoll als eine funktionalisierte Quelle für Formulierungen wie sie für das Verbinden ungleicher Materialien an Polypropylensubstrate verwendet werden.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Es gibt zahlreiche Patente über das Pfropfen von Maleinsäureanhydrid und anderen Monomeren zu Polyolefinen. Zum Beispiel lehrt das U.S. Patent No. 4,612,155 von R.A. Zelonka und C. S. Wong das Pfropfen ungesättigter Monomere auf die Polyolefine in einem Extruder.

[0003] Das U.S. Patent No. 3,862,265 und dessen Ausscheidungspatent No. 4,001,172, beide ausgeliefert an Steinkamp et al., offenbaren eine Extrusionsreaktion von Polyolefinen mit einem hohen Pfropfungsgrad unter Schmelzfließgeschwindigkeiten (MFR = melt flow rates), bezüglich derer beansprucht wird, dass sie, wenn sie bei 230°C gemessen werden, bis zu 1000 dg/min betragen, wohingegen die Polypropylen (PP) aber nur bis auf 71 dg/min kommen. Der Prozentsatz an Maleinsäureanhydrid, welches an PP gepfropft wird, beläuft sich offensichtlich nur bis auf 0,53 Gew.-%. Diese Patente zeigen, dass der Gebrauch einer speziellen Reaktionszone innerhalb eines Extruders so ausgewählt werden kann, dass ein intensives Mischen von hinzugefügten Reaktanden zu einem Polymer durchgeführt wird oder eine Verteilung der hinzugefügten Reaktanden in einem Polymer bewirkt wird. Dieses Verfahren erlaubt dem Polymer nicht nur, in Bezug auf seine Rheologie verändert zu werden, sondern es kann auch gleichzeitig durch chemische Hilfsmittel verändert werden.

[0004] Das britische Patent No. 679,562 zeigt eine Pfropfpolymerisation von Polymeren, wenn diese einem geeigneten mechanischen Mischvorgang durch Filter oder durch Kapillarrohre hindurch bei hohen linearen Geschwindigkeiten unterworfen werden.

[0005] Das U.S. Patent No. 3,177,270 und das U.S. Patent No. 3,177,269 offenbaren jeweils die Herstellung eines Pfropfpolymeres durch Zugabe eines Monomers und eines Initiierungsmittels. Die Produkte werden unter einem so geringen Grad "durchgeknetet", dass keine Zersetzung stattfindet.

[0006] Das U.S. Patent No. 3,013,003 zeigt, dass die Zersetzung in einem Extruder gesteuert werden kann, wenn man ein Stabilisierungsmittel verwendet.

[0007] Die oben angegebenen Patente offenbaren nicht die Kunst des Herstellens eines Materials mit einer Schmelzfließgeschwindigkeit (MFR) von über 500 dg/min in einem Extruder oder eines Materials, welches zu Pellets verarbeitet werden kann, oder eines in einem hohen Grad gepfropften Materials. Einige der vorherigen Patente sprechen von gesamten Mengen, nicht von tatsächlich gepfropften Mengen des Monomers in einem Polyolefinprodukt.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0008] Die vorliegende Erfindung liefert gemäß einem seiner Aspekte eine Polymerzusammensetzung, welche aus einem Polypropylenpfropfpolymer besteht und eine Schmelzfließgeschwindigkeit (MFR) von mindestens 500 dg/min aufweist, wenn dieselbe mit Hilfe der ASTM Norm E-1238 (190°C, 2160 g) gemessen wird, sowie einen gepfropften Monomergehalt von mindestens 1 Gewichtsprozent des funktionalisierten Polypropylen.

[0009] Gemäß einem anderen Aspekt liefert die Erfindung eine Polymerzusammensetzung, welche aus einem Polypropylenpolymer mit bis zu 10 Gew.-% Ethylen besteht, an welches mindestens etwa 1,0 Gewichtsprozent Maleinsäureanhydrid angepfropft ist, wenn dies mit Hilfe der FTIR Spektroskopie gemessen wird, sowie eine Schmelzfließgeschwindigkeit von mindestens etwa 500 dg/min, wenn dieselbe bei 190°C unter einer Belastung von 2160 g gemessen wird. Das Polymer kann ein Homopolymer oder ein Copolymer von Polypropylen sein.

[0010] Gemäß noch einem anderen Aspekt liefert die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Polymerzusammensetzung mit einem Polypropylenpfropfpolymer mit einer Schmelzfließgeschwindigkeit (MFR) von mindestens 500 dg/min, wenn dieselbe mit Hilfe der ASTM Norm E-1238 (190°C, 2160 g) gemessen wird, und mit einem Pfropfmonomergehalt von mindestens 1 Gewichtsprozent des funktionalisierten Polypropylens, wobei das Verfahren sich erstreckt auf das Unterbringen des Propylenpolymers, des Maleinsäureanhydrids und des als Initiierungsmittel dienenden Peroxids in einem Doppelschraubenextruder, auf das Mischen derselben in dem Extruder, während die flüchtigen Bestandteile an die Luft entweichen können, und auf das Extrudieren des Polymers durch eine Düse in der Form von Strängen und auf das Zerhacken der Stränge zu Pellets.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0011] Die [Fig. 1](#) ist eine schematische Ansicht eines reaktiven Extruders, welcher im Rahmen des Verfahrens gemäß der Erfindung verwendet wird.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

PFROPFUNG VON POLYOLEFIN MIT EINEM PFROPFENDEN MONOMER

[0012] Der Ausdruck "Pfropfpolymer bzw. gepfropftes Polymer" wird hierin verwendet, um ein Polymer zu beschreiben, welches aus Copolymeren von Propylen mit kleineren Mengenanteilen von Ethylen von bis zu 10 Gewichtsprozent Ethylen hergestellt wird, so wie dies der Fall ist bei Fließpresscopolymeren und bei statistisch ungeordneten Zufallscopolymeren von Propylen.

[0013] Der Ausdruck "Pfropfung eines Monomers" wird hierin verwendet, um mindestens ein Monomer zu beschreiben, das ausgewählt wird unter ethylenisch ungesättigten Carboxylsäuren und ethylenisch ungesättigten Carboxylsäureanhydriden. Derivate von solchen Säuren sowie Mischungen derselben können ebenfalls verwendet werden. Beispiele von Säuren und Anhydriden sind Mono-, Di- oder Polycarboxylsäuren wie etwa Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itatonsäure, Crotonsäure, Itatonsäureanhydrid, Maleinsäureanhydrid und substituiertes Maleinsäureanhydrid, z.B. Dimethylmaleinsäureanhydrid oder Citrotonic-säureanhydrid, Nadicsäureanhydrid, Nadicmethylsäureanhydrid und Tetrahydrophthalsäureanhydrid, wobei das Maleinsäureanhydrid besonders bevorzugt wird. Beispiele von Derivaten der ungesättigten Säuren sind Salze, Amide, Imide und Ester, z.B. Mono- und Dinatriummaleat, Acrylamid, Maleimid, Glycidylmethacrylat und Dimethylfumarat.

[0014] Die oben erwähnten Monomere können auf eine Polypropylenhauptkette gepfropft werden in der Anwesenheit eines als Initiierungsmittel dienenden Peroxids in einem Extruder. Das resultierende Pfropfpolymer zeigt eine nennenswerte Zersetzung, welche durch einen Anstieg in der Schmelzfließgeschwindigkeit in Erscheinung tritt, wenn man dieselbe mit derjenigen des Ausgangspolymers vergleicht.

[0015] Bei dem Verfahren gemäß dieser Erfindung werden Polypropylen und flüssiges Peroxid in die verengte Eingangsöffnung eines Extruders eingeführt. Maleinsäureanhydrid (MA) wird bis über seinen Schmelzpunkt erhitzt und als eine Flüssigkeit in den Zylinder 1 (siehe [Fig. 1](#)) eingespritzt. Für einige Fälle kann zusätzliches Peroxid ein zweites Mal in den Extruder eingespeist werden, in flüssiger Form und stromabwärts in den Zylinder 5.

[0016] Das bevorzugt verwendete aus Peroxid bestehende Initiierungsmittel ist Lupersol 101TM (L101), welches von Atochem hergestellt wird und welches aufs Gewicht bezogen enthält: 90% 2,5 Dimethyl-2,5-di(tertbutylperoxid)hexan; 4–6% 3,3,6,6 Tetramethyl-1,2-dioxacyclohexan; 2–4% di(tertButyl)peroxid und 0,1–0,3% 2,2,5,5 Tetramethyldroxfuran.

[0017] Der für das Ausführen des Pfropfverfahrens verwendete Extruder ist ein 43-mm co-rotierender Doppelschraubenextruder mit 7 Heiz-/Kühlzylindern. Das Längen-/Durchmesserverhältnis dieses Extruders beträgt 38/1. Für den überwiegenden Teil kann das Temperaturprofil für einen jeden der 7 Zylinder und für die endständige Düse wie folgt eingestellt werden (°C): 175, 190, 215, 215, 215, 200, 170 und für die Düse (°C): 180. Eine Entlüftungsöffnung befindet sich an dem Zylinder 6, welcher ein Vakuum von mindestens 200 mm Hg zieht.

[0018] Ein schematische Darstellung des Extruders wird in [Fig. 1](#) gezeigt. Fördererelemente (**13**) mit ausgeprägter Steigung werden anfänglich eingesetzt, um das Basisarz schnell von dem Zuführungsabschnitt (**16**, **17**) wegzubewegen, gefolgt von einer knetenden Blockzone (**12**) (B2), um eine höhere Scherkraft zu verleihen,

um das Polymer (16) (B1) zu schmelzen. Mischende Getriebe (14) werden alsdann verwendet, um das Monomer (16) und das Initiierungsmittel (18) gleichmäßig in der Schmelze zu verteilen, während die Reaktionstemperatur ansteigt. Blister (15) und Umkehrgewindeelemente werden vor Ort angeordnet, um voll gefüllte Zonen (B3 zu B5) mit einem "Rückwärtsmischen" ("back-mixing") zu liefern. Ein Blister (15) wird vor der Entlüftungszone (11) (B6) verwendet, um eine Schmelzabdichtung zu liefern. In der Entlüftungszone (B6) werden Fördererlemente (13) mit breiter Steigung vorgesehen, um ein maximales Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis zu liefern und eine wirkungsvolle Beseitigung von nicht reagiertem Monomer zu erzielen. Fördererlemente (13) mit engen Steigungen an dem Ende (B7) sorgen für ein gutes Pumpen zum Herausdrücken der Polymerschmelze aus der Düse heraus. Mehrere Schneckenauslegungen mit unterschiedlichen Heftigkeitseigenschaften in der Reaktionszone wurden in den nachfolgenden Beispielen verwendet, wobei dieselben gleich gut bei der Erzielung der gewünschten Produkte arbeiteten.

[0019] Eine tiefe Wanne mit kaltem Wasser wird verwendet, um die Stränge abzuschrecken, nachdem dieselben aus der Düse ausgetreten sind. Eine Strangpelletiervorrichtung wurde eingesetzt, um aus dem verfestigten Strang Pellets herzustellen.

ANALYTISCHE TECHNIKEN

[0020] Schmelzfließgeschwindigkeit (MFR) (melt flow rate):

Die Schmelzfließgeschwindigkeit (MFR) von Polypropylen konnte gemessen werden bei 190°C, 2160 g (ASTM Norm 1238). Weil das Molekulargewicht von Polypropylen im Allgemeinen während des Pfpfverfahrens deutlich gemindert wird, wurde die Schmelzfließgeschwindigkeit bei der niedrigeren Temperatur von 170°C und bei dem niedrigeren Gewicht von 325 g gemessen. Eine Kalibrierungskurve wurde aufgebaut unter den Bedingungen bei 170°C gegenüber denen bei 190°C, was zu der folgenden Korrelation führt:

$$\text{MFR}(190^\circ\text{C}, 2160 \text{ g}) = 844,8 \text{ Log}_{10} [\text{MFR}(170^\circ\text{C}, 325 \text{ g})] - 715,3$$

[0021] Diese Gleichung wurde verwendet, um MFR, gemessen bei 170°C und 325 g, umzuwandeln auf die Normbedingungen nach ASTM 1238E (190°C, 2160 g).

PROZENTSATZ AN GEPFROPFTEM MALEINSÄUREANHYDRID, BEZOGEN AUF DAS GEWICHT (% MA)

[0022] Der Gehalt an Maleinsäureanhydrid der Polyolefine konnte durch Titration bestimmt werden. Die Polymerprobe wird in einen Vakuumofen getan, um den Rest an MA zu entfernen, dann wurde sie aufgelöst in einer Mischung Xylen-Butanol unter Reflux, wobei Maleinsäureanhydrid zu einem Halbester umgewandelt wird. Die Lösung wird heiß mit einer Base bis zu dem Endpunkt titriert, um den Gehalt an Maleinsäureanhydrid zu bestimmen.

[0023] In den Beispielen wurde die Menge an Maleinsäureanhydrid, welches an das Polypropylen gepfropft wurde, durch eine Fouriertransformation einer Infrarotspektroskopie (FTIR) von Filmen bestimmt, welche aus den Probeprodukten herausgepresst worden sind. Ein Bomem MB-100™ FTIR Spektrometer wurde verwendet. Die Intensität der Absorptionsbande des gepfropften Anhydrids wurde gemessen und über die Filmdicke normalisiert. Der Pfpfungsgrad wurde berechnet auf der Grundlage der Kalibrierungskurve des Absorptionsgrades gegenüber dem Pfpfungsgrad, welcher durch das Titrationsverfahren erzielt wurde, so wie dies oben beschrieben worden ist.

BEISPIELE

BEISPIEL 1 (AUSSERHALB DER ERFINDUNG)

[0024] Ein auf einem Homopolymer beruhendes Polypropylen, bezeichnet als Qualitätsstufe „A“ mit MFR von 3,4 dg/min (230°C, 2160 g) wurde als das Basisharz (Tabelle 1–1 bis 5) verwendet. Die Konfiguration des Extruders wurde so eingestellt, wie dies in der detaillierten Beschreibung unter Bezugnahme auf die [Fig. 1](#) erläutert worden ist. Der Extruder wurde zuerst mit dem Basisharz bei 500 g/min gespeist. Dann wurde Maleinsäureanhydrid unter variablen Geschwindigkeiten von 1,75, 2,6 oder 3,5 Gew.-% des Basisharzes eingespritzt, wie dies in der Tabelle 1 angegeben wird. Schließlich wurde das Initiierungsmittel aus Peroxid (L101) mit den Geschwindigkeiten von 0,5, 1,25 oder 2 Gew.-% von dem des Basisharzes hinzu gegeben. Ein neues, in Pelletform vorliegendes Polypropylenharz mit Schmelzfließgeschwindigkeiten von über 500 dg/min und einem Pfpfungsgrad von mehr als 1 Gewichtsprozent wurde bei einer jeden der Einstellungen hergestellt. Eine ansteigende Zuführgeschwindigkeit an Peroxid führte zu Produkten mit höheren Schmelzfließgeschwindigkeiten

und mit einem leicht höheren Pfröpfungsgrad. Ein zunehmender Grad an Maleinsäureanhydrid verbessert die allgemeinen Pfröpfungsgrade ein wenig, es beeinträchtigt aber den Pfröpfungsgrad nachteilig.

[0025] In den Durchläufen 6 bis 8 wurde ein alternatives, auf einem Homopolymer beruhendes Polypropylen verwendet, eine Qualitätsstufe „B“ mit MFR von 1,2 dg/min. Das Pluszeichen „+“ weist auf eine Aufteilung bei der Zufuhr hin. In all diesen Fällen wurden Produkte mit MFR über 500 dg/min und mit einem Pfröpfungsgrad von mehr als 1 Gewichtsprozent erzielt.

TABELLE 1

	Basis Polymer	Schnecke UpM	PP Zufuhrgeschw. (g/min)	L101 (g/min)	MA (g/min)	MFR (dg/min)	Gepfropftes MA (Gew.-%)	Pfropf- Ertrag (%)
1	Qualitätsstufe A	225	500	2,50	8,75	701	1,15	65,7
2	Qualitätsstufe A	225	500	2,50	17,5	593	1,35	38,6
3	Qualitätsstufe A	275	500	6,25	13,0	943	1,37	52,7
4	Qualitätsstufe A	275	500	10,0	8,75	884	1,21	69,1
5	Qualitätsstufe A	275	500	11,56	17,5	1071	1,72	49,1
6	Qualitätsstufe B	225	450	2,50	8,75	810	1,09	62,3
7	Qualitätsstufe B	225	450	1,25+1,25	8,75	759	1,11	63,4
8	Qualitätsstufe B	225	450	1,25+ 1,25	4,38+4,38	810	1,03	58,8

BEISPIEL 2 (AUSSERHALB DER ERFINDUNG LIEGEND)

[0026] In diesem Beispiel wurden Qualitätsstufen eines auf einem Homopolymer beruhenden Polypropylens mit höheren anfänglichen Schmelzfließgeschwindigkeiten verwendet (Qualitätsstufe C, D und E). Die MFR (230°C, 2160 g) für die Qualitätsstufen C, D und E betragen jeweils 10, 22 und 35 dg/min. Das Verfahren war im Wesentlichen dasselbe wie jenes unter Beispiel 1.

TABELLE 2

	Basis Polymer	Schnecke UpM	PP Zufuhrgeschw. (g/min)	L101 (g/min)	MA (g/min)	MFR (dg/min)	Gepfropftes MA (Gew.-%)	Pfropf- Ertrag (%)
9	Qualitätsstufe C	275	500	10	17,5	1245	2,28	65,1
10	Qualitätsstufe D	275	500	10	17,5	1370	1,95	55,7
11	Qualitätsstufe E	375	500	10	17,5	1376	2,18	62,3

[0027] Wie gezeigt führten Produkte, welche unter Verwendung dieser alternativen Qualitätsstufen mit einem höheren PP-Fluss hergestellt worden sind, zu einer beträchtlich höheren Schmelzfließgeschwindigkeit (über 1200 dg/min) und zu einem Pfröpfungsgrad (etwa 2 Gewichtsprozent), verglichen mit denjenigen, die in dem Beispiel 1 erzielt worden sind.

BEISPIEL 3 (AUSSERHALB DER ERFINDUNG)

[0028] Dieses Beispiel zeigt den Einsatz eines PP-Homopolymers von der Qualitätsstufe F mit einer viel höheren MFR (115 dg/min bei 230°C, 2160 g). Unter ähnlichen Verfahrensbedingungen (Bedingungen 12–15)

wie in Beispiel 2, aber mit viel höheren Geschwindigkeiten der Zufuhr an Maleinsäureanhydrid zeigten die Produkte keine höhere MFR, wenn man sie mit denjenigen nach Beispiel 2 verglich. Ein Zuführen von Maleinsäureanhydrid mit einer sehr hohen Geschwindigkeit führte auch nicht zu verbesserten Pfropfungsgraden (unter 2 Gewichtsprozent). Tatsächlich führte es zu einem scharfen Abfall des Pfropfertrages (%).

[0029] Ein Abnehmen der PP-Zuführgeschwindigkeit bis auf nur 151 g/min mit entsprechenden Verminderungen der Zuführgeschwindigkeiten des Peroxids und des Monomers führte zu Produkten mit einer ähnlichen MFR, aber mit einem wesentlich höheren Pfropfungsgrad. Es wurden sowohl Pfropfungsgrade von mehr als 3,5 Gewichtsprozent (Bedingungen 16, 18 und 20) erzielt als auch ein hoher Pfropfertrag. Der verbesserte Gehalt an Maleinsäureanhydrid und der verbesserte Reaktionsertrag können einer viel längeren Verweilzeit zugeschrieben werden, während niedrigere Durchsatzgeschwindigkeiten und niedrigere Schneckengeschwindigkeiten (UpM) verwendet wurden. Eine Aufteilung der Zufuhr (*) von Peroxid kam zum Einsatz, um dessen Wirkung sowohl auf den Pfropfungsgrad als auch auf die MFR (Bedingungen 19 und 20) zu bestimmen.

TABELLE 3

	Basis Polymer	Schnecke UpM	PP Zuführgeschw. (g/min)	L101 (g/min)	MA (g/min)	MFR (dg/min)	Gepfropftes MAH (Gew.-%)	Pfropf- Ertrag (%)
12	Qualitätsstufe F	225	378	6,92	26,2	1005	1,59	22,9
13	Qualitätsstufe F	225	378	7,35	31,4	1254	1,70	20,5
14	Qualitätsstufe F	225	378	13,84	31,4	791	1,55	18,7
15	Qualitätsstufe F	225	378	8,91	25,0	1000	2,02	30,5
16	Qualitätsstufe F	175	151	3,02	6,6	1283	3,86	88,3
17	Qualitätsstufe F	175	151	5,53	12,6	1063	1,93	23,1
18	Qualitätsstufe F	175	151	3,02	6,6	1307	3,51	80,3
19	Qualitätsstufe F	175	151	5,53+3,80*	12,6	1050	2,19	26,2
20	Qualitätsstufe F	175	151	5,53+2,85*	12,6	1210	4,10	49,1

BEISPIEL 4

[0030] Dieses Beispiel zeigt die Verwendung von Copolymeren von Ethylen und Propylen für sowohl Fließpresscopolymere als auch statistische ungeordnete Zufallscopolymere, wenn sie als das Basisharz für diese Erfindung verwendet werden. In dem Versuch 21 führte die Verwendung eines Zufallscopolymers aus Ethylen (5,7 Gewichtsprozent) und Propylen (Qualitätsstufe G) unter ähnlichen Verfahrensbedingungen wie in den vorangegangenen Beispielen zu einem Produkt mit einer MFR von 897 dg/min und mit einem Malein-Pfropfungsgrad von 2,3 Gewichtsprozent. Beim Überwechseln zu einem alternativen Zufallscopolymer als Basisharz (Qualitätsstufe H, 4 Gewichtsprozent Ethylen) wurden ein MFR von 500 dg/min und darüber sowie mit Pfropfungsgraden von mehr als 1 Gewichtsprozent erzielt (22,23).

[0031] Die Experimente 24 bis 34 wurden in einem längeren (48 L/D) co-rotierenden Doppelschraubenextruder ausgeführt. In all diesen Fällen wurde ein aufgeteiltes Initiierungsmittel aus Peroxid eingesetzt, wobei Lupersol 101TM als ein beschichtetes Masterbatch zugeführt wurde. Es ergab sich so, dass die Verwendung von flüssigem Peroxid gegenüber einem beschichteten Masterbatch ähnliche Ergebnisse erzielte (24 gegenüber 25 und 26 gegenüber 27). Wieder einmal führt ein Heraufsetzen der Zufuhrgeschwindigkeit von Maleinsäureanhydrid zu einem höher gepfropften MA, aber der Pfropfertrag nahm ab (28–30). Die MFR scheint etwas anzuwachsen, wenn die Zufuhrgeschwindigkeit von Maleinsäureanhydrid angehoben wird. Ein Anheben des Zuführungsgrades des Peroxids erhöht beides, sowohl die MFR als auch den Pfropfungsgehalt (31). Wie vorhin erhöhte ein Senken der PP Zufuhrgeschwindigkeit den Pfropfgehalt (32) weiter. Schließlich führte das Verwenden eines höheren Gehalts an Ethylenharz, d.h. Qualitätsstufe I, zu einem ähnlichen Pfropfungsgrad und zu einer etwas niedrigeren MFR wie bei dem leicht niedrigeren Ethylengehalt, Qualitätsstufe H, (vergleiche jeweils 33, 34 gegenüber 28,29).

TABELLE 4

	Basis Polymer	Schnecke UpM	PP Zufuhrgeschw. (g/min)	L101 (g/min)	MA (g/min)	MFR (dg/min)	Gepfropftes MA (Gew.-%)	Pfropf- Ertrag (%)
21	Qualitätsstufe G ¹	275	500	11,56	17,5	897	2,3	65,7
22	Qualitätsstufe H ²	225	500	2,48*	11,0	494	1,37	62,2
23	Qualitätsstufe H	225	400	1,60	11,0	559	1,56	70,9
24	Qualitätsstufe H	200	500	1,47*+1,75*	9,0	502	1,30	72,2
25	Qualitätsstufe H	200	500	1,47*+1,75*	9,0	522	1,28	71,1
26	Qualitätsstufe H	200	500	1,93*+1,29*	9,0	504	1,34	74,4
27	Qualitätsstufe H	200	500	1,93*+1,29*	9,0	534	1,43	79,4
28	Qualitätsstufe H	190	500	1,84*+1,38*	11,0	589	1,55	71,1
29	Qualitätsstufe H	190	500	1,84*+1,38*	13,1	643	1,75	66,8
30	Qualitätsstufe H	190	500	1,84*+1,38*	15,0	611	1,85	60,3
31	Qualitätsstufe H	190	500	2,21*+1,66*	15,0	661	2,05	68,1
32	Qualitätsstufe H	190	420	2,21*+1,66*	14,8	611	2,13	56,2
33	Qualitätsstufe I ³	190	500	1,93*+1,38*	11,1	530	1,67	73,9
34	Qualitätsstufe I ³	190	500	1,93*+1,38*	13,4	546	1,63	60,4

¹Qualitätsstufe G: Zufallscopolymer Ethylen- Propylen (5,7 Gew.-%) mit einer MFR von 5,0 dg/min.

^{2,3}Qualitätsstufen H und I sind Zufallscopolymer Ethylen-Propylen mit jeweils 4% und 6% Ethylengehalten. Beide Qualitätsstufen weisen MFR's von 5,0 dg/min. auf (230°C, 2160 g).

In diesen Werten, welche mit () bezeichnet sind, wurde Peroxid auf Pellets beschichtet und es wurde als ein Masterbatch zugeführt.

*Peroxid wurde sowohl stromabwärts zugeführt als auch durch die verengte Eingangsöffnung.

Patentansprüche

1. Polymerzusammensetzung, welche ein Polypropylenpropfpolymer mit einer Schmelzflussgeschwindigkeit (MFR = melt flow rate) von mindestens 500 dg/min umfasst, so wie dieselbe mit Hilfe der ASTM Norm E-1238 (190°C, 2160 g) gemessen worden ist, und mit einem Pfropfmonomergehalt von mindestens 1 Gewichtsprozent des funktionalisierten Polypropylens, Zusammensetzung in welcher das Polypropylenpolymer ausgewählt worden ist aus der Gruppe bestehend aus Copolymeren von Propylen mit untergeordneten Mengen von bis zu 10 Gew.-% Ethylen.

2. Polymerzusammensetzung gemäß Anspruch 1, bei welcher die Copolymere des Propylens schlagfeste oder statistische Copolymere sind.

3. Polymerzusammensetzung gemäß Anspruch 1, bei welcher das Pfropfmonomer ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus ethylenisch ungesättigten Carboxylsäuren, ethylenisch ungesättigten Carboxylsäureanhydriden, aus Derivaten von solchen Säuren und aus Mischungen derselben.

4. Polymerzusammensetzung gemäß Anspruch 2, bei welcher das Pfropfmonomer aus Maleinsäureanhydrid besteht.

5. Modifiziertes Polypropylen gemäß Anspruch 1 mit einer Schmelzflussgeschwindigkeit (MFR) von mindestens 1000 dg/min und einem Pfropfmonomergehalt von mindestens 2,0 Gewichtsprozent.

6. Verfahren zur Herstellung einer Polymerzusammensetzung mit einem Polypropylen-propfpolymer mit ei-

ner Schmelzflussgeschwindigkeit (MFR) von mindestens 500 dg/min, so wie dieselbe mit Hilfe der ASTM Norm E-1238 (190°C, 2160 g) gemessen worden ist, und mit einem Pfropfmonomergehalt von mindestens 1 Gewichtsprozent des funktionalisierten Polypropylens, wobei das Polypropylenpolymer ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Copolymeren von Propylen mit untergeordneten Mengen von bis zu 10 Gew.-% Ethylen, wobei das Verfahren sich erstreckt auf das Unterbringen des Propylenpolymers, des Maleinsäureanhydrid und des als Initiierungsmittel dienenden Peroxids in einem Doppelschraubenextruder, auf das Mischen derselben in dem Extruder, während die flüchtigen Bestandteile an die Luft entweichen können, und auf das Extrudieren des Polymers durch eine Düse in der Form von Strängen und auf das Zerhacken der Stränge zu Pellets.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIGUR 1

