


 MONTECATINI SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA
 E CHIMICA IN MAILAND (ITALIEN)

Verfahren zur Herstellung von schlagfesten Polymerisaten

 Angemeldet am 9. April 1958 (A 2543/58); beanspruchte Priorität: Patentansprüche 2 und 6
 vom 9. April 1957 (Anmeldung in Italien).
 Beginn der Patentdauer: 15. August 1960.

Als Erfinder werden genannt: Giulio Natta, Enrico Beati und Febo Severini in Mailand.

Es ist bekannt, daß die meisten Substanzen mit hohem Molekulargewicht, welche zur Herstellung von plastischen Materialien verwendet werden, in unorientiertem Zustand brüchig sind, d.h. eine geringe Schlagfestigkeit aufweisen, wenn sie bei Temperaturen verwendet werden, die unter ihrer Übergangstemperatur zweiter Ordnung liegen. Dieser Nachteil tritt besonders bei Vinylbenzolverbindungen, wie

5 Polystyrol und Polymeren von Styrolhomologen und deren Derivaten (beispielsweise Monomethylstyrole, Dimethylstyrole und Chlorstyrole) auf, wenn sie unterhalb 80 - 90°C verwendet werden.

Die Brüchigkeit von Polystyrol und von den andern oberwähnten Polymeren kann vermindert werden, wenn die Polymerisation in Gegenwart von ungesättigten elastomeren Polymeren durchgeführt wird, insbesondere von solchen, welche infolge ihres Gehaltes an aromatischen Gruppen strukturelle Analogie zeigen und daher in Mischungen mit Polystyrol verträglich sind, beispielsweise Styrol-Butadien-Copolymere.

10 Auf diese Weise wird aber nicht nur die Brüchigkeit, sondern auch die Härte des Polymers vermindert.

Weiterhin ist es bekannt, Pfropfpolymeren durch Bestrahlung eines Polymeren, z.B. Polyäthylen, zu erhalten, wobei man zur Bestrahlung insbesondere γ -Strahlen verwendet. Den entsprechenden Vorschlägen ist auch zu entnehmen, daß man, wenn man das bestrahlte Polymer in Gegenwart eines polymerisierbaren Monomers erhitzt, ein Pfropfpolymerisat erhält.

15 Gemäß der vorliegenden Erfindung besteht ein Verfahren zur Herstellung von schlagfesten Polymerisaten darin, daß Styrolkohlenwasserstoffe bei einer Temperatur von 50 bis 130°C in Gegenwart von Peroxyd- oder Hydroperoxydderivaten von linearen Polymeren von α -Olefinen der Formel $\text{CH}_2=\text{CHR}$, worin R eine Alkylgruppe bedeutet oder von Copolymeren von solchen α -Olefinen miteinander oder mit Äthy-

20 len polymerisiert wird.

Vorzugsweise wird der Styrolkohlenwasserstoff in Gegenwart eines Peroxyd- oder Hydroperoxydderivates eines derartigen Polymeren oder Copolymeren polymerisiert, welches Peroxydderivat einen Sauerstoffgehalt von 0,1 bis 1 Gew.-% aufweist.

Das Polymer oder Copolymer wird in dem Styrolkohlenwasserstoff vor dieser Polymerisation in einer

25 Menge von 5 bis 20%, bezogen auf das Gewicht des Styrolkohlenwasserstoffes, gelöst.

Bei mittleren Molekulargewichten der oben angeführten Polymeren zwischen 5000 und 10000 liegt der Sauerstoffgehalt des Peroxydderivates vorteilhafterweise zwischen 0,3 und 1%, d.h. er entspricht im Falle eines Propylenpolymeren ungefähr einer Hydroperoxydgruppe im Mittel für jedes Makromolekül. Bei α -Olefinpolymeren mit zunehmendem mittleren Molekulargewicht kann der Sauerstoffgehalt auf zwischen 0,1

30 und 0,3 begrenzt werden. Die in der vorliegenden Patentschrift angegebenen Molekulargewichte sind mittlere Molekulargewichte, berechnet gemäß der Gleichung

$$[\eta] = 1,18 \cdot 10^{-3} \cdot M_n^{0,65}$$

wobei $[\eta]$ die Grenzviskosität, ausgedrückt in cm^3/g , gemessen in Tetralin bei 135°C bedeutet. Es sind dies somit keine absoluten Werte und sie haben nur für Vergleichszwecke Bedeutung.

Als Anfangsprodukte können Peroxyd- oder Hydroperoxydderivate von amorphen Polymeren oder Mischpolymeren der α -Olefine, sowie von kristallinen, teilweise oder im wesentlichen isotaktischen Polymeren verwendet werden.

Da im Falle von im wesentlichen isotaktischen Polymeren oder isotaktischen Blockpolymeren von α -Olefinen Polymere mit sehr hohem Molekulargewicht (im allgemeinen höher als das der entsprechenden ataktischen Polymeren) leicht erhalten werden, ist es möglich, aus ihnen sehr gute Produkte zu erhalten, welche Makromoleküle enthalten, die aus einer oder mehreren Polystyrolketten bestehen, die auf einer sehr langen Polyolefinkette aufgepfropft sind, auch wenn Olefinpolymere eingesetzt werden, welche weniger als eine Peroxydgruppe pro 100 Monomereinheiten enthalten, d. h. in der Praxis nicht mehr als 0,2% Peroxydsauerstoff, bezogen auf die Gesamtmenge.

Um aber die Polymerisationszeit der Styrolkohlenwasserstoffe zu verkürzen, wird es stets vorgezogen, Poly- α -olefine zu verwenden, welche auf einen höheren Sauerstoffgehalt peroxydiert wurden (beispielsweise zwischen 0,2 und 1%), auch wenn Poly- α -olefine mit hohem Molekulargewicht, beispielsweise zwischen 10 000 und 50 000, verwendet werden.

Außer isotaktischen Poly- α -olefinen können andere gesättigte Polymere, welche eine gewisse Kristallinität aufweisen, verwendet werden.

So können z. B. mit linearen Copolymeren von α -Olefinen mit Äthylen, welche einen genügend hohen Äthylengehalt aufweisen, sehr gute Resultate erhalten werden. Nur wenn der Äthylengehalt höher als oder gleich 60 Gew.-% ist, enthalten die Ketten genügend lange Anteile, welche nur aus monomeren Äthyleneinheiten bestehen und welche eine Tendenz zeigen, sich parallel in kristallinen Zonen anzuordnen, was durch Röntgenstrahlen festgestellt werden kann. Bei Prüfung im Infrarot aber kann auch bei geringeren Äthylmengen (40 - 60%) eine geringe Kristallinität beobachtet werden.

Die Gegenwart von monomeren Einheiten in tertiäre Kohlenstoffatome enthaltenden Polymerketten, die durch die Copolymerisation des α -Olefins mit Äthylen entstanden sind, erleichtert die Herstellung von peroxydierten Produkten, welche für die Pfropfpolymerisation von Styrolkohlenwasserstoffen verwendet werden können. Auch in diesem Fall haben die Pfropfpolymeren eine geringere Bruchigkeit und hohe Stofffestigkeit.

Es wird vorgezogen, als isotaktisches Polymer oder als Polymer, welches isotaktische Anteile enthält, Polybuten-1 oder Polypenten zu verwenden oder im allgemeinen α -Olefinpolymere, welche einen Schmelzpunkt von nicht über 130°C aufweisen, wie z. B. Blockpolymere mit einer mäßigen Kristallinität (beispielsweise unter 40%) und welche in monomerem Styrol löslicher sind als Polymere, welche mehr kristallin sind und reicher an isotaktischen Anteilen. Im Falle von Polypropylen ist es üblich, ein Blockpolymer zu verwenden, welches aus isotaktischen und ataktischen Anteilen besteht und eine Kristallinität unter 40% aufweist, welches vom Rohpolymer dadurch abgetrennt werden kann, daß es in Äther unlöslich und in kochendem Heptan löslich ist.

Das Hydroperoxydpolymer neigt, wenn es im Styrolkohlenwasserstoff in einer Menge zwischen 5 und 20 Gew.-% gelöst wird, dazu, sich bei Temperaturen von über 70°C unter Bildung von freien Radikalen zu zersetzen und wirkt daher als Polymerisationsinitiator. Die Polymerketten des Styrolkohlenwasserstoffes, welche durch Polymerisation des monomeren Styrolkohlenwasserstoffes durch Wirkung dieser freien Radikale gebildet werden, pfropfen sich in großen Mengen an die Ketten der verwendeten hydroperoxydierten α -Olefinpolymere (beispielsweise Polybutylen oder Polypropylen) und das so erhaltene Produkt zeigt bemerkenswerte Schlagfestigkeitseigenschaften. Die Reduktion der Bruchigkeit der Styrolpolymere ist in der Hauptsache auf die Bildung von Polyvinylbenzolketten, welche auf die Ketten der α -Olefinpolymere aufgepfropft sind, zurückzuführen.

Es zeigt tatsächlich, wenn ein α -Olefinpolymer, welches keine oder nur Spuren von Peroxydketten enthält, welche beim Kontakt des Polymers mit der Luft gebildet werden, in einem Styrolkohlenwasserstoff aufgelöst wird und die Polymerisation durchgeführt wird, das erhaltene Polymer nur dann eine geringere Bruchigkeit, wenn die Polymerisation bei hohen Temperaturen durchgeführt wird, bei welcher Freiradikale durch thermische Wirkung gebildet werden und merkliche Kettenübergangserscheinungen stattfinden, wodurch die Moleküle der Hochpolymeren aneinander gebunden werden. Andererseits ist, wenn die Polymerisation bei einer niedrigen Temperatur in Gegenwart von Benzoylperoxyd oder andern Agentien, welche eine Freiradikalpolymerisation starten, durchgeführt wird, das erhaltene Polymer nicht an das α -Olefinpolymer gebunden und die Schlagfestigkeit ist im allgemeinen gering, geringer als für gewöhnlich bei Polystyrol.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auf verschiedene Arten durchgeführt werden. Beispielsweise wird das peroxydierte α -Olefinpolymer in dem monomeren Styrolkohlenwasserstoff, vorzugsweise unter Stickstoff, gelöst. Die Lösung des α -Olefinpolymers kann erleichtert werden, beispielsweise wenn Poly-

mere mit geringer Löslichkeit, wie Äthylenpropylenopolymere, verwendet werden durch Zusatz verschiedener Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe, wie Benzol oder Alkylbenzole, welche gute Lösungsmittel für das Polymer darstellen und mit der monomeren Vinylverbindung mischbar sind.

Die so erhaltene Lösung polymerisiert beim Erhitzen vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 50 und 100°C unter Bildung von Styrolpolymeren, welche an die Ketten der verwendeten α -Olefinpolymere aufgepfropft sind.

Die Polymerisation kann in Blöcken oder vorzugsweise in Suspension (Perlpolymerisation) oder in Emulsion durchgeführt werden. Die Polymerisationszeit kann von 5 bis 100 Stunden schwanken, je nach der Temperatur, dem Gehalt an Peroxygruppen und dem gewünschten Molegewicht.

10 Die Copolymere von α -Olefinen verhalten sich ähnlich wie die Homopolymere. Beispielsweise verhält sich ein Propylenbutylenopolymere ähnlich wie ein Polybutylen gleichen Molegewichtes. Die Äthylen- α -olefinopolymere, welche reich an monomeren Einheiten von α -Olefinen sind, verhalten sich wie die Homopolymere.

15 Am Ende der Polymerisation kann es günstig sein, die Temperatur zu erhöhen, um die Polymerisation zu vervollständigen und eventuell übriggebliebene Hydroperoxygruppen zu zerstören. Im Fall von Blockpolymerisation wird das Produkt als glänzende, maschinell bearbeitbare, sehr harte kompakte Masse mit hoher Schlagfestigkeit erhalten.

Die so erhaltenen Polymermischungen sind stabil und weisen Eigenschaften auf, welche sich mit der Zeit nicht merklich ändern und sich von handelsüblichem hochschlagfestem Polystyrol, hergestellt durch 20 Copolymerisation von Styrol mit ungesättigten Gummiarten, unterscheiden.

Aus dem Studium des Verhaltens dieser Mischungen, wenn sie mechanischen Vibrationen unterworfen werden, zeigt es sich, daß der Dämpfungswert bei einer bestimmten Temperatur und die Temperatur, bei welcher die Dämpfung ihren Maximalwert erreicht, im Falle von Polystyrol, welches auf Poly- α -buten aufgepfropft ist, mit der Zeit konstant sind, während sie bei einem hochschlagfesten Polystyrol, 25 welches mit Hilfe eines Butadiengummis hergestellt wurde, mit der Zeit schwanken.

Folgende Beispiele sollen die vorliegende Erfindung erläutern, ohne daß diese jedoch hierauf beschränkt sein soll.

30 Beispiel 1: Amorphes, nicht kristallisierbares Polypropylen, welches die Azeton unlösliche, aber Äther lösliche Fraktion eines Polymerisates darstellt, welches durch Polymerisation von Propylen in Gegenwart von Titantrichlorid und Triäthylaluminium hergestellt wurde und eine Grenzviskosität, gemessen in Tetralin bei 135°C, von 0,43 cm³/g, entsprechend einem Molegewicht von ungefähr 9000, besitzt, wird peroxydiert durch Auflösen in einem aromatischen Kohlenwasserstofflösungsmittel, vorzugsweise Cumol oder p-Cumol und in Berührungbringen der Polymerlösung mit molekularem Sauerstoff oder mit Sauerstoff enthaltenden Gasen bei Temperaturen zwischen 15 und 120°C, wobei Methanol in Mengen von 1 bis 4 Gew.-% der Polymerlösung als Katalysator zur Lösung zugesetzt wurde. Das so erhaltene 35 peroxydierte Polypropylen zeigt eine Grenzviskosität in Tetralin bei 135°C von 0,235, entsprechend einem Molegewicht von ungefähr 3700, und enthält eine Hydroperoxygruppe auf je 88 monomere Einheiten. 12 g dieses peroxydierten Polypropylen werden in 88 g Styrol gelöst; durch 51stündiges Erhitzen auf 70°C polymerisiert die Mischung im Block. Das erhaltene Produkt ist weiß, glänzend, hart und maschinell 40 bearbeitbar und kann nach Granulieren durch gewöhnliche Spritzgußverfahren verarbeitet werden. Seine Schlagfestigkeit beträgt 18 kg.cm/cm².

Beispiel 2: 12 g peroxydiertes amorphes Polypropylen, wie es im Beispiel 1 beschrieben wurde, mit einer Grenzviskosität in Tetralin bei 135°C von 0,363, entsprechend einem Molegewicht von ungefähr 7100 und mit einem Gehalt von einer Hydroperoxygruppe auf je 165 monomere Einheiten, werden 45 in 88 g Styrol gelöst. Durch 44stündiges Erhitzen der Mischung auf eine Temperatur von 80°C polymerisiert sie im Block. Es wird eine sehr harte, glänzende, weiße Masse erhalten, welche tadellos maschinell bearbeitbar ist. Ihre Schlagfestigkeit beträgt 30 kg.cm/cm².

Beispiel 3: 12 g eines peroxydierten, nicht kristallisierbaren, amorphen Polybutylens mit einer Grenzviskosität in Tetralin bei 135°C von 1,18, entsprechend einem Molegewicht von ungefähr 41000 und 50 mit einem Gehalt von einer Hydroperoxygruppe auf je 240 monomere Einheiten, werden in 88 g Styrol gelöst. Die Mischung wird durch 48stündiges Erhitzen auf 80°C polymerisiert. Die erhaltene Masse ist weiß, glänzend und maschinell bearbeitbar und hat eine Schlagfestigkeit von über 100 kg.cm/cm². Die Musterstücke brechen tatsächlich nicht in dem verwendeten Versuchsapparat (Charpy-Pendel), welcher für Schlagfestigkeitsmessungen bis zu 100 kg.cm/cm² verwendet werden kann. Das Produkt hat eine 55 Rockwellhärte, Skala M, von 22.

Beispiel 4: 12 g peroxydiertes, nicht kristallisierbares, amorphes Polybutylen, mit einer Grenz-

viskosität in Tetralin bei 135°C von 0,36, entsprechend einem Molegewicht von ungefähr 7000 und mit einem Gehalt von einer Hydroperoxydgruppe auf je 142 monomere Einheiten, werden in 88 g Styrol gelöst. Die Mischung wird im Block durch 48stündiges Erhitzen auf 80°C polymerisiert. Das so erhaltene Produkt liegt in Form einer maschinell bearbeitbaren, sehr harten, weißen Masse mit einer Schlagfestigkeit von 5 34 kg. cm/cm² und einer Rockwellhärte (Skala M) von 42 vor.

Beispiel 5: 12 g eines peroxydierten, nicht kristallisierbaren, amorphen Polybutylens mit einer Grenzviskosität in Tetralin bei 135°C von 1,18, entsprechend einem Molegewicht von ungefähr 41000 und mit einem Gehalt von einer Hydroperoxydgruppe auf je 240 monomere Einheiten, werden in 88 g Methylstyrol gelöst, welches die Alkylgruppe am Benzolkern gebunden enthält. Die Mischung wird im Block 10 durch 18stündiges Erhitzen auf eine Temperatur von 120°C polymerisiert. Das erhaltene Produkt liegt in Form einer nicht brüchigen weißen Masse vor, welches aber eine geringere Härte zeigt als die Produkte, die unter den gleichen Bedingungen unter Verwendung von Styrol an Stelle von Methylstyrol erhalten wurden.

Beispiel 6: 12 g eines peroxydierten, linearen, amorphen, nicht kristallisierbaren Äthylenpropylenocopolymers mit einem Gehalt von Äthylen und Propylen in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 1 und einer Grenzviskosität, gemessen in Benzol bei 25°C, von 0,8 und einem Sauerstoffgehalt von 0,15% werden in 108 g einer Styrol-Benzolmischung gelöst, die 88 g Styrol enthält. Die Polymerisation wird 48 Stunden lang bei 80°C durchgeführt. Das Polymerisationsprodukt liegt nach Abdampfen des Lösungsmittel in Form von weißen, sehr harten Flocken vor und hat eine Izod-Schlagfestigkeit (ohne Kerbe) von 20 41 kg. cm/cm² und eine Rockwellhärte, Skala L, von 60.

Beispiel 7: a) 20 g lineares, teilweise isotaktisches Poly- α -buten mit einer Kristallinität von ungefähr 55%, gemessen mit Röntgenstrahlen und bestehend aus der Fraktion eines hochmolekularen linearen Polymeren von Buten, welche mit Äther nicht extrahierbar ist, mit einer Grenzviskosität von 3,3 (gemessen in Toluol bei 75°C) wird mit 50 cm³ einer 1 vol.-%igen Cumolhydroperoxydlösung in Äther 25 angefeuchtet. Das Produkt ist somit nach der Verdampfung des Äthers mit Cumolhydroperoxyd imprägniert. Es wird dann auf 80°C erhitzt und ein Luftstrom mit einer Stärke von 60 l pro Stunde wird 16 Stunden lang durch die Masse strömen gelassen. Das Produkt hat nach mehrmaligem Waschen mit Methanol, um das Cumolhydroperoxyd oder seine Zersetzungsprodukte zu entfernen, einen Hydroperoxyd-Sauerstoffgehalt von 0,24%, eine Grenzviskosität von 1,38 (gemessen in Toluol bei 75°C) und eine Kristallinität von 55%, bestimmt durch Röntgenstrahlen. (Als Hydroperoxyd-Sauerstoff wird im allgemeinen der Gesamtsauerstoff betrachtet, welcher in den Peroxydgruppen anwesend ist, unter der Annahme, daß alle als Hydroperoxydgruppen vorliegen. Der Sauerstoff wird jodometrisch bestimmt unter der Annahme, daß jedes Jodmolekül einer Hydroperoxydgruppe, -OOH, entspricht).

b) 12 g des peroxydierten Polybutens werden in 88 g Styrol gelöst. Die Mischung wird 35 48 Stunden lang auf 90°C erhitzt und polymerisiert im Block. Das erhaltene Produkt ist eine sehr harte weiße Masse, die leicht maschinell bearbeitet werden kann und eine Schlagfestigkeit von 40 kg. cm/cm² sowie eine Rockwellhärte (Skala L) von 77 aufweist.

Beispiel 8: a) Eine Lösung, welche in 300 cm³ Cumol 12 g Poly- α -buten enthält, welches aus der Fraktion eines teilweise isotaktischen hochmolekularen Polymeren von Buten-1, die nicht mit Äther 40 extrahierbar ist, besteht und welche eine Kristallinität von ungefähr 55%, bestimmt durch Röntgenstrahlen und eine Grenzviskosität von 2,98 (gemessen in Tetrahydronaphthalin bei 135°C) aufweist, wird in einen 2,18 l-Schüttelautoklaven aus rostfreiem Stahl eingebracht.

Zu dieser Lösung werden 15 cm³ Methanol zugesetzt. Die Temperatur wird auf 75°C gebracht, es wird Luft in den Autoklaven bis zu einem Druck von 22 Atmosphären eingepumpt und die Sauerstoffabsorption wird fortgesetzt, bis der Druck auf 19 Atmosphären gesunken ist. Das Rühren wird insgesamt 45 9 Stunden durchgeführt und der Autoklav wird dann entleert. Das Polymer wird mit Methanol aus der Lösung ausgefällt und vom Lösungsmittel abgetrennt; es hat einen Peroxydsauerstoffgehalt von 0,4%.

b) 12 g Polybuten, peroxydiert wie oben unter a) beschrieben, mit einer Kristallinität von ungefähr 45%, festgestellt durch Röntgenstrahlen, und einer Grenzviskosität von 0,852, gemessen 50 in Tetrahydronaphthalin bei 135°C, werden in 80 g Styrol gelöst. Die Mischung wird 48 Stunden lang auf 90°C erhitzt und polymerisiert im Block. Es wird eine weiße, sehr harte Masse, welche leicht maschinell bearbeitet werden kann und eine Schlagfestigkeit von 65 kg. cm/cm² sowie eine Rockwellhärte (Skala M) von 48 aufweist, erhalten.

Beispiel 9: a) 10 g lineares, teilweise isotaktisches Polybuten mit einer Kristallinität von ungefähr 45%, bestimmt durch Röntgenstrahlen, und einer Grenzviskosität von 3,3 (gemessen in Toluol bei 75°C) werden mit 25 cm³ einer 1%igen Lösung von Benzoylperoxyd in Äther imprägniert. Das Polymer,

welches nach Abdampfen des Äthers mit Benzoylperoxyd imprägniert ist, wird durch Erhitzen auf 80°C und Durchströmenlassen eines Luftstromes durch die Masse mit einer Geschwindigkeit von 60 l pro Stunde 6 Stunden lang peroxydiert.

Nach wiederholtem Waschen mit Methanol, um das Benzoylperoxyd und seine Zersetzungsprodukte zu entfernen, hat es einen Hydroperoxyd-Sauerstoffgehalt von 0,28%, eine Grenzviskosität von 1,27 (gemessen in Toluol bei 75°C) und eine Kristallinität von 50%, bestimmt durch Röntgenstrahlen.

b) 12 g dieses peroxydierten Polybutens werden in 88 g Styrol gelöst und die Lösung wird 48 Stunden lang auf 90°C erhitzt. Es wird eine weiße Masse mit einer Schlagfestigkeit von 40 kg. cm/cm² erhalten, welche leicht maschinell bearbeitet werden kann.

10 Beispiel 10: 6 g lineares Äthylenpropylenocopolymer (Molverhältnis von Äthylen zu Propylen 2:1) mit einer Kristallinität von 10%, bestimmt durch Röntgenstrahlen, werden peroxydiert.

Das Peroxydationsprodukt, welches 0,2% Peroxyd-Sauerstoff enthält und eine geringe Kristallinität aufweist, wie durch Röntgenstrahlen festgestellt wird, wird in einer Mischung von 44 g Styrol und 15 g Benzol gelöst.

15 Die Lösung wird 50 Stunden lang auf 80°C erhitzt und polymerisiert, wobei nach Entfernung des Benzols ein weißes, sehr hartes, flockiges Material mit einer Schlagfestigkeit von 30 kg. cm/cm² erhalten wird.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von schlagfesten Polymerisaten bestehend aus Styrolkohlenwasserstoffen und Polymeren von α -Olefinen der Formel $CH_2=CHR$, in welcher R eine Alkylgruppe bedeutet, oder 20 Mischpolymeren derselben mit Äthylen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung eines Peroxyderivates oder Hydroperoxyderivates des α -Olefinpolymers oder Mischpolymers in dem Styrolkohlenwasserstoff bei einer Temperatur von 50 bis 130°C bis zur Erhaltung eines Pfropfpolymerisats erhitzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß kristallisierbare Polymere bzw. Mischpolymere von α -Olefinen verwendet werden.

25 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Peroxy- oder Hydroperoxyderivat mit einem Sauerstoffgehalt von 0,1 bis 1 Gew.-% verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 5 - 20%, vorzugsweise 10 - 15%, bezogen auf das Gewicht des Styrolkohlenwasserstoffes, eines peroxydierten Polypropylens oder Poly-1-butens oder eines peroxydierten Mischpolymers dieser Olefine mit Äthylen, im Styrolkohlenwasserstoff ge- 30 löst werden.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein aromatischer nicht polymerisierbarer Kohlenwasserstoff, wie Benzol, der Mischung des Styrolkohlenwasserstoffes und des Polyolefins zugesetzt wird.

35 6. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein aromatischer nicht polymerisierbarer Kohlenwasserstoff, wie Benzol, der Mischung des Styrolkohlenwasserstoffes und des Polyolefins zugesetzt wird.