



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 35 815 T2** 2007.12.27

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 522 553 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 35 815.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 028 152.9**

(96) Europäischer Anmeldetag: **29.06.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **13.04.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **11.04.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.12.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 23/10** (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

108467 01.07.1998 US

(73) Patentinhaber:

**ExxonMobil Chemical Patents Inc., Baytown, Tex.,
US**

(74) Vertreter:

Uexküll & Stolberg, 22607 Hamburg

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT, NL

(72) Erfinder:

**Datta, Sudhin, 77586 Seabrook Texas, US;
Ravinshankar, Periagaram S., 77345 Kingwood
Texas, US; Cozewith, Charles C., 77401 Bellaire
Texas, US; Stachowski, Edmund J., 77084
Houston Texas, US**

(54) Bezeichnung: **Elastische Mischung mit Kristallpolymeren und kristallisierbaren Polymeren des Propens**

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] Die Erfindung betrifft ein Gemisch von mindestens zwei thermoplastischen Komponenten, die sich in ihren Kristallinitäten unterscheiden. Das Gemisch hat eine heterogene Morphologie mit eigenen phasengetrenten Zonen unterschiedlicher Zusammensetzung und unterschiedlicher vorhandener Kristallinität. Das resultierende Gemisch mit der definierten Morphologie zeigt dramatische Verbesserungen der Erholungsfähigkeit von mechanischer Verformung, verglichen mit seinen individuellen ungemischten Komponenten. Die Erfindung betrifft auch Verbesserungen in der Flexibilität des Gemisches. Änderungen in den relativen Mengen oder den Kristallinitäten der Gemischkomponenten oder der Morphologie des Gemisches beeinflussen die Erholungsfähigkeit und die Flexibilität des Gemisches.

[0002] Die erfindungsgemäßen Gemische, die auf Erholungsfähigkeit ausgestaltet wurden, enthalten eine dispergierte Phase mit größerer Kristallinität und eine kontinuierliche Phase mit geringerer Kristallinität. Die Größen der individuellen Bereiche der dispergierten Phase sind sehr klein, wobei die kleinste Längenabmessung für die dispergierte Phase kleiner als 3 µm ist. Diese Phasengröße der dispergierten Phase wird während der Verarbeitung sogar ohne Vernetzung aufrechterhalten. Die Komponenten des Gemisches sind auch in dem Maße verträglich, dass kein Verträglichmacher zugefügt werden muss, um diese feine Morphologie zu erreichen und beizubehalten. Diese Erfindung beschreibt zudem die Verbesserung der Erholungsfähigkeit nach mechanischer Verformung der genannten Gemische durch Alterung der Gemische und mechanisches Orientieren der aus diesen Gemischen gebildeten Artikel.

[0003] Das Copolymer hat eine im Wesentlichen gleichförmige Zusammensetzungsverteilung, vorzugsweise infolge von Polymerisation mit einem Metallocenkatalysator. Am meisten bevorzugt ist die zweite Komponente ein Ethylen/Propylen-Copolymer, z. B. semikristallines Ethylen/Propylen-Elastomer.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0004] Im Stand der Technik besteht ein Bedarf an Polymergemischen mit einer stereospezifischen Polypropylenkomponente mit guter Zugfestigkeit, während dennoch geeignete mechanische Erholungsfähigkeit (elastische Erholung) und Flexibilität (niedriger Biegemodul) geliefert wird. Diese Erfindung strebt die Verbesserung der genannten Eigenschaften von Gemischen an, die isotaktisches Polypropylen umfassen. Die Zusammensetzungsverteilung ist eine Eigenschaft von Copolymeren, die einen statistisch signifikanten intermolekularen oder intramolekularen Unterschied in der Zusammensetzung des Polymers zeigt. Verfahren zum Messen der Zusammensetzungsverteilung sind weiter unten beschrieben.

[0005] Gemische von isotaktischem Polypropylen und Ethylen/Propylen-Kautschuk sind im Stand der Technik wohl bekannt. Die traditionellen Ziegler-Natta-Katalysatoren können jedoch keine thermoplastischen Ethylen/Propylen-Elastomere herstellen, die gleichzeitig eine gleichförmige Zusammensetzung haben, im Wesentlichen stereospezifische Propylenreste haben und weniger als 35 Gew.-% Ethylen aufweisen.

[0006] Die US-A-3 882 197 von Fritz et al. beschreibt Gemische von stereoregulären Propylen/α-Olefin-Copolymeren, stereoregulärem Propylen und Ethylen/Copolymer-Kautschuken. In der US-A-3 888 949 Chi-Kai Shih, übereignet an E. I. DuPont, wird die Synthese von Gemischzusammensetzungen gezeigt, die isotaktisches Polypropylen und Copolymere von Propylen und α-Olefin enthalten, das zwischen 6 und 20 Kohlenstoffatomen enthält, welche eine verbesserte Dehnung und Zugfestigkeit gegenüber entweder dem Copolymer oder isotaktischem Polypropylen haben.

[0007] Copolymere von Propylen und α-Olefin sind beschrieben, in denen das α-Olefin Hexen, Octen oder Dodecen ist. Das Copolymer ist jedoch mit einem heterogenen Titankatalysator hergestellt worden, der zu Copolymeren mit ungleichförmiger Zusammensetzungsverteilung und breiter Molekulargewichtsverteilung führt. Eine ungleichförmige intramolekulare Zusammensetzungsverteilung wird in der US-A-3 888 949 durch Verwendung des Begriffes "Block" in der Beschreibung des Polymers deutlich, wo das Copolymer als "Sequenzen mit unterschiedlichem α-Olefingehalt" aufweisend beschrieben ist. In dem oben beschriebenen Kontext der Erfindung beschreibt der Begriff Sequenzen eine Anzahl von Olefinmonomerresten, die durch während der Polymerisation gebildete chemische Bindungen miteinander verbunden sind.

[0008] Ähnliche Offenbarung ist in der XP829 761, Macromolecules, Band 32, Nr. 10, 1999, S. 3227–3234 beschrieben.

[0009] In der US-A-4 461 872 verbessert A. C. L. Su die Eigenschaften der in der US-A-3 888 949 beschriebenen Gemische durch Verwendung eines anderen heterogenen Katalysatorsystems, von dem erwartet wird, dass es Copolymere mit statistisch signifikanten intermolekularen und intramolekularen Zusammensetzungsunterschieden bildet.

[0010] In zwei aufeinanderfolgenden Veröffentlichungen in der Zeitschrift *Macromolecules*, 1989, Band 22, Seiten 3851 bis 3866, beschreibt J. W. Collette von E. I. DuPont Gemische von isotaktischem Polypropylen und partiell ataktischem Polypropylen, die erwünschte Zugdehnungseigenschaften haben. Das partiell ataktische Propylen hat jedoch eine breite Molekulargewichtsverteilung, wie in [Fig. 8](#) der ersten Veröffentlichung gezeigt wird. Das partiell ataktische Polypropylen ist auch aus mehreren Fraktionen zusammengesetzt, die sich in dem Taktizitätsniveau der Propyleneinheiten unterscheiden, wie durch die Unterschiede in der Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln gezeigt wird. Dies wird durch die entsprechende physikalische Zerlegung des Gemisches gezeigt, das durch Extraktion mit unterschiedlichen Lösungsmitteln getrennt wird, um individuelle Komponenten mit gleichförmigen Löslichkeitscharakteristika zu ergeben, wie in Tabelle IV der obigen Veröffentlichungen gezeigt wird.

[0011] In letzter Zeit haben mehrere Autoren die Bildung raffinierterer Strukturen aus partiell ataktischem, partiell isotaktischem Polypropylen gezeigt, die Elastomereigenschaften haben. Es wird angenommen, dass in diesen Komponenten jedes Molekül aus Anteilen besteht, die isotaktisch und daher kristallisierbar sind, während die anderen Anteile desselben Polypropylenmoleküls ataktisch und daher amorph sind. Beispiele für diese Propylenhomopolymere, die unterschiedliche Isotaktizität in unterschiedlichen Anteilen des Moleküls enthalten, sind von R. Waymouth in der US-A-5 594 080, in dem Artikel im *Journal American Chemical Society* (1995), Band 117, Seite 11586, und in dem Artikel in dem *Journal American Chemical Society* (1997), Band 119, Seite 3635, J. Chien in dem Zeitschriftenartikel in dem *Journal of the American Chemical Society* (1991), Band 113, Seiten 8569 bis 8570 und S. Collins in dem Zeitschriftenartikel in *Macromolecules* (1995), Band 28, Seiten 3771 bis 3778 beschrieben worden. Diese Artikel beschreiben ein spezielles Polymer, beschreiben jedoch nicht die Gemische mit einem kristallineren Polymer wie isotaktischem Polypropylen.

[0012] In der US-A-3 853 969 und der US-A-3 378 606, offenbart E. G. Kontos die Bildung von in situ Gemischen aus isotaktischem Polypropylen und "Stereoblock"-Copolymeren von Propylen und anderem Olefin mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen einschließlich Ethylen und Hexen. Die Copolymere aus dieser Erfindung sind notwendigerweise in der intermolekularen und intramolekularen Zusammensetzungsverteilung heterogen. Dies wird durch die Syntheseverfahren dieser Copolymere gezeigt, die sequentielle Injektion von Monomermischungen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen beinhalten, um Polymeranteile mit analog unterschiedlichen Zusammensetzungen zu synthetisieren. Zudem zeigt [Fig. 1](#) von beiden Patenten, dass der "Stereoblock"-Charakter, der intra- oder intermolekulare Zusammensetzungsunterschiede im Kontext der Beschreibung der vorliegenden Erfindung ist, für den Vorteil der Zug- und Dehnungseigenschaften des Gemisches wesentlich ist. Überdies erfüllen alle dieser Zusammensetzungen entweder nicht alle der erwünschten Eigenschaften für verschiedene Anwendungen, und/oder beinhalten kostspielige und mühsame Prozessstufen, um die gewünschten Ergebnisse zu erreichen.

[0013] Ähnliche Ergebnisse werden von R. Holzer und K. Mehnert in der US-A-3 262 992 erwartet, übereignet an Hercules, in der die Autoren offenbaren, dass die Zugabe von Stereoblockcopolymer von Ethylen und Propylen an isotaktisches Polypropylen zu verbesserten mechanischen Eigenschaften des Gemisches führt, verglichen mit isotaktischem Polypropylen allein. Diese Vorteile werden jedoch nur für die Stereoblockcopolymere von Ethylen und Propylen beschrieben. Diese Copolymere wurden synthetisiert, indem die Monomerkonzentrationen in dem Reaktor im Zeitverlauf geändert wurden. Dies wird in Beispielen 1 und 2 gezeigt. Der Stereoblockcharakter des Polymers ist graphisch in der Molekülbeschreibung (Spalte 2, Zeile 65) gezeigt und dem unerwünschten statistischen Copolymer (Spalte 2, Zeile 60) gegenübergestellt. Die Anwesenheit von Stereoblockcharakter in diesen Polymeren wird durch den hohen Schmelzpunkt dieser Polymere und die schlechte Löslichkeit in Kohlenwasserstoffen bei Umgebungstemperatur gezeigt.

[0014] Die WO 99/007788 beschreibt einen breiten Bereich von Zusammensetzungen von isotaktischem Polypropylen und Propylenbasiertem Polymer mit einem niedrigen Schmelzpunkt und kristallisierbaren, isotaktischen Propylensequenzen. Es gibt keine Beschreibung einer spezifischen Morphologie.

[0015] Es gibt einen Bedarf an einer Polyolefingemischzusammensetzung, die thermisch stabil, wärmebeständig, lichtbeständig und im Allgemeinen geeignet für thermoplastische Elastomeranwendungen (TPE) ist, die vorteilhafte Verarbeitungscharakteristika haben. Wir haben gefunden, dass durch Mischen von kristallinem Propylenpolymer, nachfolgend als die "erste Polymerkomponente, (FPC)" bezeichnet, und kristallisierbarem

Propylen/ α -Olefin-Copolymerpolymer, nachfolgend als die "zweite Polymerkomponente (SPC)" bezeichnet, vorteilhafte Verarbeitungscharakteristika resultieren, während noch eine Zusammensetzung mit verringertem Biegemodul und erhöhter Zugfestigkeit, Dehnung, Erholung und Gesamtzähigkeit geliefert wird. Es ist möglich, dass eine dritte Polymerkomponente zugefügt wird, die ein weiteres kristallisierbares Propylen/ α -Olefin-Copolymer ist, die in dem folgenden Text als SPC2 bezeichnet wird und eine mittlere Kristallinität zwischen der der FPC und der der SPC hat. Die SPC2 hat auch eine enge Zusammensetzungsverteilung und wird mit Metallocenkatalysator hergestellt. Die Zugabe von SPC2 führt zu einer feineren Morphologie und Verbesserungen von einigen der Eigenschaften des Gemisches von FPC und SPC.

[0016] Der Begriff "kristallin", wie er hierin für FPC verwendet wird, charakterisiert jene Polymere, die hohe Grade inter- und intramolekularer Ordnung besitzen und höher als 110 °C und vorzugsweise höher als 115 °C und insbesondere höher als 130 °C schmelzen und vorzugsweise eine Schmelzwärme von mindestens 75 J/g aufweist, bestimmt mittels DSC-Analyse. Der Begriff "kristallisierbar", wie er hierin für SPC verwendet wird, beschreibt Polymere, die im unverformten Zustand hauptsächlich amorph sind, jedoch nach Strecken oder Spannungsfrei-Machen kristallisieren können. Kristallisation kann auch durch Anwesenheit von kristallinem Polymer wie FPC initiiert werden. Diese Polymere haben einen Schmelzpunkt von weniger als 105 °C oder vorzugsweise weniger als 100 °C und vorzugsweise eine Schmelzwärme von weniger als 75 J/g, bestimmt mittels DSC. SPC2 beschreibt diejenigen Polymere, die im unverformten Zustand im Wesentlichen kristallin sind. Kristallisation kann ferner auch in Gegenwart des kristallinen Polymers erfolgen, wie FPC. Diese Polymere haben einen Schmelzpunkt von weniger als 115 °C oder vorzugsweise weniger als 100 °C und vorzugsweise eine Schmelzwärme von weniger als 75 J/g, bestimmt mittels DSC.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0017] Die vorliegende Erfindung liefert ein Gemisch mit Heterophasenmorphologie mit einer Zugdehnung von mehr als 650 %, das eine dispergierte Phase einer kristallinen Polymerkomponente in einer kontinuierlichen Phase einer kristallisierbaren Copolymerkomponente, wobei:

- A) die kristalline Phase in Phasen von weniger als 3 $\mu\text{m} \times 3 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ Größe dispergiert ist, die aus vorwiegend kristallinem isotaktischen Polypropylen mit einem Schmelzpunkt von höher als 110 °C, bestimmt durch Differential Scanning Kalorimetrie (DSC), und in Folge von thermodynamischem Mischen einer gewissen Menge des kristallinen Copolymers der kontinuierlichen Phase bestehen, wobei das kristalline Polypropylen 2 bis 40 Gew.-% des Gemischs bildet,
- B) die kontinuierliche Phase aus kristallisierbarem, statistischem Copolymer von Propylen und 5 bis 35 Gew.-% von anderem α -Olefin mit weniger als 10 Kohlenstoffatomen ist und isotaktische Propylensequenzen, die lang genug zum Kristallisieren sind, in Folge von kristallisierbaren Propylensequenzen von isotaktischem Propylen einen Schmelzpunkt von weniger als 105 °C, bestimmt gemäß Differential Scanning Kalorimetrie, aufweisen, wobei kristallisierbares Copolymer 60 bis 98 Gew.-% des Gemischs bildet, und
- C) optionale Komponenten wie Prozessöl, Füllstoffe, Färbemittel, Antioxidantien, Kristallkeimbilder und Fließverbesserer umfasst.

[0018] Das kristalline isotaktische Polypropylen ist die FPC. SPC ist das kristallisierbare Copolymer. Optionale Komponenten des Gemischs sind SPC2, ein kristallisierbares Copolymer von C₂, C₄- bis C₂₀- α -Olefin (vorzugsweise Ethylen).

[0019] Die FPC schmilzt vorzugsweise höher als 115 °C und insbesondere höher als 130 °C und hat vorzugsweise eine Schmelzwärme von mindestens 75 J/g, bestimmt gemäß DSC-Analyse. Die FPC kann entweder Homopolymer oder Copolymere mit anderen α -Olefinen sein. Die FPC kann auch aus üblicherweise isotaktischen Polypropylenzusammensetzungen zusammengesetzt sein, die als schlagzähes Copolymer oder Reaktorcopolymer bezeichnet werden. Diese Variationen der Identität der FPC sind jedoch in dem Gemisch nur in dem Maße akzeptabel, als sich die FPC innerhalb der oben angegebenen Grenzen der Kristallinität und des Schmelzpunkts bewegt. Die FPC kann auch Additive wie Fließverbesserer, Kristallkeimbildner und Antioxidantien enthalten, die normalerweise isotaktischem Polypropylen zugegeben werden, um Eigenschaften beizubehalten oder zu verbessern. Alle diese Polymere werden als die FPC bezeichnet.

[0020] Die SPC und die SPC2, falls verwendet, haben stereoreguläre Propylensequenzen, die ausreichend lang zum Kristallisieren sind. Die SPC hat vorzugsweise einen Schmelzpunkt von weniger als 100 °C und vorzugsweise eine Schmelzwärme von weniger als 75 J/g. Die SPC2 hat einen Schmelzpunkt von weniger als 100 °C und vorzugsweise eine Schmelzwärme von weniger als 75 J/g.

[0021] Stereoreguläre Propylensequenzen in der SPC und SPC2 sollten im Wesentlichen zu der Stereoregu-

larität der FPC passen. Weil die FPC vorwiegend isotaktisch ist, sind die SPC und SPC2, falls verwendet, Copolymer mit isotaktischen Propylensequenzen. Es wird angenommen, dass diese Angleichung der Stereoregularität die Kompatibilität der Komponenten erhöht und zu verbesserter Adhäsion an der Grenzfläche der Bereiche der Polymere mit unterschiedlichen Kristallinitäten in der Polymergemischzusammensetzung führt. Zudem wird gute Kompatibilität nur in einem engen Bereich der Copolymerzusammensetzung für die SPC erreicht. Enge intermolekulare und intramolekulare Zusammensetzungsverteilung in dem Copolymer sind bevorzugt. Die genannten Charakteristika der SPC und SPC2, falls verwendet, werden vorzugsweise durch Polymerisation mit einem chiralen Metallocenkatalysator erreicht.

[0022] Eine bevorzugte Ausführungsform ist das Mischen der FPC mit Ethylen/Propylen-Copolymeren als die SPC, um hohe Kompatibilität mit der FPC zu gewährleisten. Sowohl die FPC als auch die SPC haben ausreichend lange isotaktische Propylensequenzen zum Kristallisieren. Resultierende Gemische aus isotaktischem Polypropylen mit erfindungsgemäßen Ethylen/Propylen-Copolymeren haben verbesserte Eigenschaften, verglichen mit isotaktischen Polypropylengemischen mit Ethylen/Propylen-Kautschuken des Standes der Technik.

[0023] Die thermoplastische erfindungsgemäße Polymergemischzusammensetzung kann eine FPC und eine SPC mit zugesetztem Prozessöl umfassen.

[0024] Die SPC ist ein statistisches Copolymer aus Ethylen und Propylen und kann einen Schmelzpunkt gemäß DSC von 0 °C bis 105 °C, vorzugsweise im Bereich von 20 °C bis 90 °C, insbesondere im Bereich von 25 °C bis 70 °C, und einem durchschnittlichen Propylengehalt, bezogen auf das Gewicht, von mindestens 65 % und insbesondere mindestens 80 %. Dieser Schmelzpunkt ist auf kristallisierbare isotaktische Propylensequenzen zurückzuführen. Die SPC wird mit Polymerisationskatalysator hergestellt, der praktisch oder im Wesentlichen isotaktisches Polypropylen bildet, wenn alle oder im Wesentlichen alle Propylensequenzen in der FPC isotaktisch sind. Die SPC ist in der Verteilung von Ethylen- und Propylenresten entlang der Kette statistisch. Quantitative Bewertung der Zufälligkeit der Verteilung der Ethylen- und Propylensequenzen kann durch Betrachtung der experimentell ermittelten Reaktivitätsverhältnisse der zweiten Polymerkomponente oder durch ¹³C-NMR bestimmt werden. Dies erfolgt gemäß den Verfahren, die in dem Zeitschriftenartikel von H. Kikugo, Y. Naito, K. Mizunuma und T. Miyatake in *Macromolecules* (1982), Seiten 1150 bis 1152 beschrieben sind. Die SPC wird mit einem Single-Site-Metallocenkatalysator hergestellt, der nur einen einzigen statistischen Additionsmodus von Ethylen und Propylen durch Polymerisation in einem gut gemischten gerührten Tankreaktor mit kontinuierlicher Zufuhr erlaubt, der eine einheitliche Polymerisationsumgebung zum Wachstum aller Polymerketten der SPC liefert.

[0025] Gemäß einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die zweite Polymerkomponente geringe Mengen nicht-konjugiertes Dien enthalten, um die Vulkanisation oder andere chemische Modifikation des Gemisches aus der ersten Polymerkomponente und der zweiten Polymerkomponente zu unterstützen. Die Dienmenge liegt vorzugsweise unter 10 Gew.-% und vorzugsweise unter 5 Gew.-%. Das Dien kann ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus jenen, die zur Vulkanisation von Ethylen/Propylen-Kautschuken verwendet werden, und sind vorzugsweise Ethylen, Norbornen, Vinylnorbornen und Dicyclopentadien.

[0026] Die SPC2, falls verwendet, hat dieselben Charakteristika wie die oben beschriebene SPC. Die SPC2 hat eine Kristallinität und Zusammensetzung zwischen der FPC und der SPC. In dem bevorzugten Fall, wenn die SPC2 ein Copolymer von Ethylen und Propylen ist, ist die FPC Propylenhomopolymer. Die SPC2 hat denselben Kristallinitätstyp von Propylen wie in der FPC und SPC und einen Ethylengehalt zwischen FPC und SPC. Die Zugabe von SPC2 zu dem Gemisch führt zu einer besseren Dispersion der Phasen in dem Gemisch, verglichen mit Gemischen mit ähnlicher Zusammensetzung, die keine SPC2 aufweisen. Die relativen Mengen von SPC und SPC2 können zwischen 95:5 und 10:90 in dem Gemisch variieren. Das Verhältnis der FPC zu der Summe von SPC und SPC2 kann im Bereich von 1:99 bis 95:5, bezogen auf das Gemisch, und bevorzugter im Bereich von 2:98 bis 70:30, bezogen auf das Gewicht, variieren.

[0027] Gemäß einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung thermoplastischer Polymergemischzusammensetzung. In dem Verfahren wird (a) Propylen oder eine Mischung von Propylen und einem oder mehreren Monomeren ausgewählt aus C₂- oder C₄- bis C₂₀- α -Olefinen in Gegenwart von Polymerisationskatalysator polymerisiert, wodurch im Wesentlichen isotaktisches Propylenpolymer erhalten wird, das mindestens 90 Gew.-% polymerisiertes Propylen enthält; (b) eine Mischung von Ethylen und Propylen in Gegenwart von chiralem Metallocenkatalysator polymerisiert, wodurch ein Copolymer von Ethylen und Propylen erhalten wird, das bis zu 35 Gew.-% Ethylen und vorzugsweise bis zu 20 Gew.-% Ethylen enthält und isotaktisch kristallisierbare Propylensequenzen enthält; und (c) das Propylenpolymer von Stufe (a) mit dem Co-

polymer von Stufe (b) unter Bildung eines Gemisches gemischt wird.

[0028] Die Erfindung betrifft die Bildung eines Gemisches der Komponenten FPC, SPC und SPC2, das eine heterogene Phasenmorphologie hat, die aus Bereichen mit unterschiedlichen Kristallinitäten besteht. Gemische, die die Verbesserung der elastischen Erholung betreffen, haben eine kontinuierliche Phase mit niedrigerer Kristallinität und eine dispergierte Phase mit der höheren Kristallinität. Die Bereiche der dispergierten Phase sind klein mit einer durchschnittlichen Mindestachse von kleiner als 5 µm. Die größere Achse der dispergierten Phase kann bis zu 100 µm groß sein. Die dispergierte Phase besteht aus einer kristallinen Mischung von FPC mit einer geringen Menge SPC2 und SPC infolge von thermodynamischem Mischen der Polymere. Die kontinuierliche Phase besteht aus dem Rest der Polymere, die nicht in der dispergierten Phase eingeschlossen sind.

[0029] Üblicherweise erhältliche Propylenreaktorcopolymere, die aus einem Einphasengemisch aus isotaktischem Polypropylen und Copolymeren von Propylen und Ethylen bestehen, sind in den Schutzbereich der Erfindung nicht eingeschlossen, da sie eine Einzelphase ohne ausgeprägte dispergierte oder kontinuierliche Phasen sind. Polypropylengemische, die aus einer Kombination von erfindungsgemäßer FPC und SPC hergestellt sind, die eine Heterophasenmorphologie ergeben, bei der das kristalline Polymer die kontinuierliche Phase ist, sind aus der Erfindung ausgeschlossen.

[0030] Zu den Vorteilen der Erfindung gehört Verbesserung der elastischen Erholung und des Biegemoduls des Gemisches. Diese Verbesserungen sind am deutlichsten erkennbar als Funktion des 500 % Zugmoduls des Gemisches. Traditionell waren die Beispiele des Standes der Technik in der Lage, die Verbesserungen in dem Gemisch zu verdoppeln, jedoch nur bei Zusammensetzungen mit einem sehr niedrigen 500 % Zugmodul.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0031] [Fig. 1](#) zeigt die Morphologie eines erfindungsgemäßen Gemisches. Speziell zeigt [Fig. 1](#) die Morphologie von Probe H7 in dem folgenden Beispiel 6.

[0032] [Fig. 2](#) zeigt die Morphologie eines erfindungsgemäßen Gemisches. Speziell zeigt [Fig. 2](#) die Morphologie von Probe K7 in dem folgenden Beispiel 6.

[0033] [Fig. 3](#) zeigt die Morphologie eines erfindungsgemäßen Gemisches, das SPC2 einschließt. Speziell zeigt [Fig. 3](#) die Morphologie von Probe BB7 in dem folgenden Beispiel 6.

[0034] [Fig. 4](#) und [Fig. 5](#) zeigen die Spannungs-Verformungs-Dehnungsdaten für erfindungsgemäße Gemische.

[0035] [Fig. 6](#) zeigt die elastische Erholung spannungsfrei gemachter/gealterter erfindungsgemäßer Gemische.

[0036] [Fig. 7](#) zeigt die elastische Erholung orientierter erfindungsgemäßer Gemische.

[0037] [Fig. 8](#) zeigt die Abhängigkeit des Biegemoduls des erfindungsgemäßen Gemisches als korrelierte Funktion des 500 % Zugmoduls.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG BEVORZUGTER AUSFÜHRUNGSFORMEN DER ERFINDUNG

[0038] Die erfindungsgemäßen Gemischzusammensetzungen sind im Allgemeinen aus zwei Komponenten zusammengesetzt: (1) kristalliner FPC, die isotaktisches Polypropylen umfasst, und (2) kristallisierbarer SPC, die (von Propylen verschiedenes) α -Olefin- und Propylen-Copolymer umfasst. Eine spezielle erfindungsgemäße Ausführungsform enthält eine kristallisierbare SPC2, die (von Propylen verschiedenes) α -Olefin- und Propylen-Copolymer enthält. Als zusätzliche Komponente kann Prozessöl vorhanden sein.

[0039] Das Gemisch hat auch eine heterogene Phasenmorphologie, wobei eine kristalline Polymermischung im Wesentlichen aus der gesamten FPC und einem Teil der SPC besteht und SPC2 in Bereichen in einer kontinuierlichen Phase der weniger kristallinen Polymermischung dispergiert ist, die den Rest des Gemisches enthält. Die Größe der dispergierten Bereiche ist klein, und die Morphologie ist in Abwesenheit eines Verträglichmachers stabil. Erfindungsgemäße Zusammensetzungen sind vorzugsweise frei oder im Wesentlichen frei von Verträglichmachern.

DIE ERSTE POLYMERKOMPONENTE (FPC)

[0040] Erfindungsgemäß kann die FPC-Komponente, d. h. die Polypropylenpolymerkomponente, Homopolypropylen oder Copolymere von Propylen oder irgendwelche Mischungen derselben sein. Die FPC hat die folgenden Charakteristika:

(A) Das erfindungsgemäße Polypropylen ist vorwiegend kristallin, d. h. es hat einen Schmelzpunkt, der im Allgemeinen größer als 110 °C, vorzugsweise größer als 115 °C und am meisten bevorzugt größer als 130 °C ist. Es hat vorzugsweise eine Schmelzwärme größer als 75 J/g.

(B) Das Polypropylen kann sich in der Zusammensetzung stark unterscheiden. Es kann beispielsweise im Wesentlichen isotaktisches Polypropylenhomopolymer oder Propylencopolymer verwendet werden, das gleich oder weniger als 10 Gew.-% anderes Monomer enthält, d.h. mindestens 90 Gew.-% Propylen. Das Polypropylen kann zudem in Form von Pfpf- oder Blockcopolymer vorhanden sein, wobei die Blöcke aus Polypropylen im Wesentlichen dieselbe Stereoregularität haben wie das Propylen/ α -Olefin-Copolymer, solange das Pfpf- oder Blockcopolymer einen scharfen Schmelzpunkt oberhalb von 110 °C, vorzugsweise oberhalb von 115 °C und insbesondere oberhalb von 130 °C hat, wie für stereoreguläre Propylensequenzen charakteristisch ist. Die Propylenpolymerkomponente kann eine Kombination aus Homopolypropylen und/oder statistischen und/oder Blockcopolymeren wie hierin beschrieben sein. Wenn die obige Propylenpolymerkomponente ein statistisches Copolymer ist, ist der Prozentsatz des copolymerisierten α -Olefins in dem Copolymer im Allgemeinen bis zu 9 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% bis 8 Gew.-%, am meisten bevorzugt 2 Gew.-% bis 6 Gew.-%. Die bevorzugten α -Olefine enthalten 2 oder 4 bis 12 Kohlenstoffatome. Das am meisten bevorzugte α -Olefin ist Ethylen. Ein oder zwei oder mehrere α -Olefine können mit Propylen copolymerisiert werden. Beispielhafte α -Olefine können ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Ethylen; Buten-1; Penten-1, 2-Methylpenten-1, 3-Methylbuten-1; Hexen-1; 3-Methylpenten-1; 4-Methylpenten-1; 3,3-Dimethylbuten-1; Hepten-1; Hexen-1; Methylhexen-1; Dimethylpenten-1; Trimethylbuten-1; Ethylpenten-1; Octen-1; Methylpenten-1; Dimethylhexen-1; Trimethylpenten-1; Ethylhexen-1; Methylethylpenten-1; Diethylbuten-1; Propylpenten-1; Decen-1; Methylnonen-1; Nonen-1; Dimethylocten-1; Trimethylhepten-1; Ethylocten-1; Methylethylbuten-1; Diethylhexen-1; Dodecen-1 und Hexadodecen-1.

(C) Das Molekulargewicht der FPC kann zwischen 10 000 und 5 000 000 variieren, mit einem Polydispersitätsindex (PDI) zwischen 1,5 und 40,0.

(D) Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Polymergemischzusammensetzungen umfassen 2 Gew.-% bis 40 Gew.-% FPC. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung enthält mehr als 2 Gew.-% bis 25 Gew.-% FPC in dem Gemisch.

[0041] Es gibt keine spezielle Einschränkung des Verfahrens zur Herstellung dieser erfindungsgemäßen Propylenpolymerkomponente. Im Allgemeinen ist das Polymer jedoch ein Propylenhomopolymer, das durch Homopolymerisation von Propylen in einem Einstufen- oder Mehrstufenreaktor erhalten wird. Copolymere können durch Copolymerisieren von Propylen und α -Olefin mit 2 oder 4 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Ethylen, in einem Einstufen- oder Mehrstufenreaktor erhalten werden. Polymerisationsverfahren schließen Hochdruck-, Aufschlammungs-, Gas-, Massen- oder Lösungsphase oder Kombination davon unter Verwendung von traditionellem Ziegler-Natta-Katalysator oder Single-Site-Metallocenkatalysatorsystem ein. Es wird vorzugsweise ein Katalysator mit hoher Isospezifität verwendet. Die Polymerisation kann nach einem kontinuierlichen oder Chargenverfahren erfolgen und kann die Verwendung von Kettenübertragungsmitteln, Abfangmittel oder solchen Additiven einschließen, die als anwendbar angesehen werden.

DIE ZWEITE POLYMERKOMPONENTE (SPC)

[0042] Die SPC der erfindungsgemäßen Polymergemischzusammensetzungen umfasst kristallisierbares Copolymer von Propylen und anderem α -Olefin mit weniger als 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Ethylen. Die SPC hat die folgenden Charakteristika:

(A) Die SPC der vorliegenden Erfindung umfasst vorzugsweise statistisches Copolymer mit enger Zusammensetzungsverteilung. Ohne sich auf eine Theorie festlegen zu wollen, wird angenommen, dass die enge Zusammensetzungsverteilung der zweiten Polymerkomponente wichtig ist. Die intermolekulare Zusammensetzungsverteilung des Polymers wird durch thermische Fraktionierung in Lösungsmittel ermittelt. Ein typisches Lösungsmittel ist gesättigter Kohlenwasserstoff wie Hexan oder Heptan. Dieses thermische Fraktionierungsverfahren ist nachfolgend beschrieben. In der Regel sind ungefähr 75 Gew.-% und insbesondere 85 Gew.-% des Polymers in einer oder zwei benachbarten Fraktionen löslich, wobei sich der Rest des Polymers in den unmittelbar vorangehenden oder folgenden Fraktionen befindet. Jede dieser Fraktionen hat eine Zusammensetzung (Gew.-% Ethylengehalt) mit einem Unterschied von nicht mehr als 20 Gew.-% (relativ) und insbesondere 10 Gew.-% (relativ) des durchschnittlichen Ethylengehalts in Gew.-% der gesamten zweiten Polymerkomponente. Die zweite Polymerkomponente hat eine enge Zusammensetzungsvertei-

lung, falls sie den oben beschriebenen Fraktionierungstest besteht.

(B) In allen SPC stimmen die Länge und Verteilung von stereoregulären Propylensequenzen mit der im Wesentlichen zufälligen statistischen Copolymerisation überein. Es ist wohl bekannt, dass Sequenzlänge und Verteilung mit den Copolymerisationsreaktivitätsverhältnissen verknüpft sind. Mit im Wesentlichen statistisch meinen wir Copolymer, bei dem das Produkt der Reaktivitätsverhältnisse 2 oder weniger beträgt. In Stereoblockstrukturen ist die durchschnittliche Länge der PP-Sequenzen größer als diejenige im Wesentlichen statistischer Copolymere mit ähnlicher Zusammensetzung. Polymere des Standes der Technik mit Stereoblockstruktur haben eine Verteilung von PP-Sequenzen, die mit diesen blockigen Strukturen übereinstimmt, statt einer zufälligen, im Wesentlichen statistischen Verteilung. Die Reaktivitätsverhältnisse und Sequenzverteilung des Polymers kann durch C-13-NMR bestimmt werden, das die Ethylenreste in Relation zu den benachbarten Propylenresten lokalisiert. Zur Herstellung eines Copolymers mit der erforderlichen Zufälligkeit und engen Zusammensetzungsverteilung ist es erwünscht, (1) Single-Site-Katalysator und (2) einen gut gemischten gerührten Tank-Polymerisationsreaktor mit kontinuierlichem Durchfluss zu verwenden, der nur eine einheitliche Polymerisationsumgebung zum Wachstum im Wesentlichen aller Polymerketten der zweiten Polymerkomponente zulässt.

(C) Die SPC hat vorzugsweise einen Einzelschmelzpunkt. Der Schmelzpunkt wird gemäß DSC bestimmt. Die erfindungsgemäße SPC kann im Allgemeinen einen Schmelzpunkt zwischen 105 °C und 0 °C haben, vorzugsweise liegt der Schmelzpunkt der SPC zwischen 30 °C und 100 °C. Der Schmelzpunkt der SPC liegt vorzugsweise zwischen 90 °C und 20 °C. Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt der Schmelzpunkt der SPC der erfindungsgemäßen Zusammensetzung am meisten bevorzugt zwischen 70 °C und 25 °C.

(D) Die zweite Polymerkomponente der erfindungsgemäßen vorliegenden Zusammensetzung umfasst kristallisierbare Propylensequenzen. Die Kristallinität der zweiten Polymerkomponente ist vorzugsweise gemäß einer Ausführungsform 1 % bis 65 % homoisotaktisches Polypropylen, vorzugsweise zwischen 3 und 30 %, gemessen durch die Schmelzwärme von spannungsfrei gemachten Proben des Polymers.

(E) Das Molekulargewicht der SPC kann zwischen 10 000 und 5 000 000 liegen, mit einem Polydispersitätsindex (PDI) zwischen 1,5 und 40,0. Die zweite Polymerkomponente hat vorzugsweise einen engen PDI zwischen 1,8 und 5, insbesondere bevorzugt einen PDI zwischen 2,0 und 3,2. Es ist bevorzugt, dass die SPC eine Mooney-Viskosität bei 125 °C von weniger als 100, insbesondere weniger als 75 und insbesondere weniger als 60 hat.

(F) Die niedrigen Kristallinitätsgrade in der SPC werden erhalten, indem 5 Gew.-% bis 35 Gew.-% α -Olefin, vorzugsweise 6 Gew.-% bis 30 Gew.-% α -Olefin eingebaut werden, und am meisten bevorzugt umfasst sie 8 Gew.-% bis 25 Gew.-% α -Olefin und bevorzugter 8 Gew.-% bis 20 Gew.-% α -Olefin. Diese Zusammensetzungsbereiche für die SPC sind bevorzugt, um die Ziele der vorliegenden Erfindung zu erreichen. Bei α -Olefinzusammensetzungen, die unter den obigen unteren Grenzen für die Zusammensetzung der SPC liegen, sind die Gemische aus der FPC und SPC thermoplastisch und haben nicht die phasengetrennte Morphologie, die für die Zugerholungseigenschaften der Gemische erforderlich ist. Bei α -Olefinzusammensetzungen über den obigen höheren Grenzwerten für die SPC haben die Gemische schlechte Zugfestigkeit und eine phasengetrennte Morphologie mit grober Dispersion. Es wird angenommen, ohne sich darauf festlegen zu wollen, dass die SPC die optimale Menge an Polypropylenkristallinität haben muss, um mit der FPC zu kristallisieren, um die günstigen Effekte der vorliegenden Erfindung zu erhalten. Wie bereits erörtert ist das bevorzugte α -Olefin Ethylen.

(G) Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen umfassen 60 Gew.-% bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 75 Gew.-% bis 99 Gew.-% der SPC.

(H) In einem Einzelgemisch mit einer FPC kann mehr als eine SPC verwendet werden. Jede der SPC ist oben beschrieben, und die Anzahl der SPC in dieser Ausführungsform liegt unter drei und insbesondere zwei. Die verschiedenen SPC unterscheiden sich in der Kristallinität. Bei zwei SPC-Komponenten ist die SPC2 kristalliner als die SPC. Die SPC2 weist vorzugsweise gemäß einer Ausführungsform 20 % bis 65 % und insbesondere zwischen 25 % und 65 % der Kristallinität von homoisotaktischem Polypropylen auf, gemessen durch die Schmelzwärme spannungsfrei gemachter Proben des Polymers. Die SPC und die SPC2 können sich auch in ihrem Molekulargewicht unterscheiden. Die SPC und SPC2 unterscheiden sich in dem α -Olefin Gehalt im Einklang mit der Verwendung von zwei SPC mit verschiedener Kristallinität. Das bevorzugte α -Olefin ist Ethylen. Es wird angenommen, dass die Verwendung von SPC2 zusammen mit einem Gemisch aus FPC und SPC als Grenzflächenmittel in diesen Gemischen wirkt. Die resultierende Morphologie besteht aus einer feineren Dispersion der hochkristallinen Komponente mit der kontinuierlichen Phase der weniger kristallinen Phase. Eine solche Morphologie führt zu den elastischen Erholungseigenschaften der Gemische.

Die zweite Polymerkomponente kann auch ein Copolymer aus ataktischem Propylen und isotaktischem Propylen umfassen. Solche kristallisierbaren Homopolymere von Propylen sind von R. Waymouth in der US-A-5 594 080 beschrieben worden. Gegebenenfalls kann die zweite Komponente der erfindungsgemä-

ßen Zusammensetzung Dien umfassen.

(I) Die SPC und die SPC2, falls verwendet, haben ausreichend lange stereoreguläre Propylensequenzen, um zu kristallisieren. Es wird angenommen, dass dieses Anpassen der Stereoregularität die Kompatibilität der Komponenten erhöht und zu verbesserter Adhäsion der Bereiche der Polymere mit unterschiedlichen Kristallinitäten in der Polymergemischzusammensetzung führt. Zudem wird gute Kompatibilität nur in einem engen Bereich von Copolymerzusammensetzung für die SPC erreicht. Enge intermolekulare und intramolekulare Zusammensetzungsverteilung in dem Copolymer sind bevorzugt. Die genannten Charakteristika der SPC und SPC2, falls verwendet, werden vorzugsweise durch Polymerisation mit chiralem Metallocenkatalysator erreicht.

(J) Die SPC wird mit Polymerisationskatalysator hergestellt, der praktisch oder im Wesentlichen isotaktisches Polypropylen bildet, wenn alle oder im Wesentlichen alle Propylensequenzen in der FPC isotaktisch sind. Dennoch führt der zur Bildung der SPC verwendete Polymerisationskatalysator zu Stereo- und Regiofehlern beim Einbau von Propylen. Stereofehler sind jene, bei denen das Propylen mit einer nicht isotaktischen Taktizität in eine Kette eingeschoben wird. Ein Regiofehler ist einer, bei dem das Propylen mit der Methylengruppe oder der Methyldiengruppe neben einer ähnlichen Gruppe in das unmittelbar zuvor eingeschobene Propylen eingeschoben wird. Solche Fehler können nach Einbau von Ethylen in die SPC öfter vor. Die Fraktion von Propylen in isotaktischen stereoregulären Sequenzen (z. B. Triaden oder Pentaden) ist somit für SPC weniger als 1 und nimmt mit zunehmendem Ethylengehalt der SPC ab. Ohne uns auf diese Theorie festlegen zu wollen, schlagen wir vor, dass die Einführung dieser Fehler bei dem Einbau von Propylen, insbesondere in Gegenwart zunehmender Mengen Ethylen, bei der Verwendung dieser Ethylen/Propylen-Copolymere als SPC wichtig sind. Trotz der Gegenwart dieser Fehler ist die SPC in der Verteilung von Ethylen statistisch zufällig.

(K) Die SPC ist statistisch zufällig bei der Verteilung von Ethylen- und Propylenresten über die Kette. Quantitative Sequenzen können durch Betrachtung der experimentell ermittelten Reaktivitätsverhältnisse der zweiten Polymerkomponente oder durch ^{13}C -NMR erhalten werden. Die SPC wird mit einem Single-Site-Metallocenkatalysator hergestellt, der nur einen einzigen statistischen Modus der Addition von Ethylen und Propylen in einem gut gemischten, gerührten Tank-Polymerisationsreaktor mit kontinuierlicher Monomierzufuhr erlaubt, der nur eine einzige Polymerisationsumgebung für alle Polymerketten der SPC zulässt.

[0043] Im Allgemeinen ist ein Mittel zur Durchführung eines erfindungsgemäßen Verfahrens zur Produktion der Copolymer-zweiten Polymerkomponente wie folgt: (1) flüssiges Propylen wird in einen gerührten Tankreaktor eingebracht, (2) das Katalysatorsystem wird durch Düsen in die Dampf- oder Flüssigphase eingebracht, (3) Einsatzmaterialäthylengas wird entweder in die Dampfphase des Reaktors eingebracht oder in die Flüssigphase eingeblasen, wie in der Technik wohl bekannt ist, (4) der Reaktor enthält eine Flüssigphase, die im Wesentlichen aus Propylen zusammen mit gelöstem α -Olefin, vorzugsweise Ethylen, und einer Dampfphase zusammengesetzt ist, die Dämpfe aller Monomere enthält, (5) die Reaktortemperatur und der Reaktordruck können durch Rückfluss von verdampfendem Propylen (Selbstkühlung) sowie durch Kühlschlangen, -mäntel, usw. gesteuert werden, (6) die Polymerisationsgeschwindigkeit wird durch die Konzentration des Katalysators und/oder die Temperatur bestimmt, und (7) der Ethylen- (oder andere α -Olefin)-Gehalt des Polymerprodukts wird durch das Verhältnis von Ethylen zu Propylen in dem Reaktor bestimmt, das durch Manipulieren der relativen Zufuhrgeschwindigkeiten dieser Komponenten zu dem Reaktor gesteuert wird.

[0044] Ein typisches Polymerisationsverfahren besteht beispielsweise aus Polymerisation in Gegenwart von Katalysator, der chirale Bis(cyclopentadienyl)metallverbindung und 1) entweder nicht-koordinierenden kompatiblen Anionaktivator oder 2) Alumoxanaktivator umfasst. Ein beispielhaftes Katalysatorsystem ist in der US-A-5 198 401 beschrieben. Der Alumoxanaktivator wird vorzugsweise in einer Menge verwendet, um ein Molverhältnis von Aluminium zu Metallocen von 1:1 bis 20 000:1 oder mehr zu liefern. Der nicht-koordinierende kompatible Anionaktivator wird vorzugsweise in einer Menge verwendet, um ein Molverhältnis von Biscyclopentadienylmetallverbindung zu dem nichtkoordinierenden Anion von 10:1 bis 1:1 zu liefern. Die obige Polymerisationsreaktion wird durch Umsetzung dieser Monomere in Gegenwart dieses Katalysatorsystems bei einer Temperatur von $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ für eine Zeit von 1 Sekunde bis 10 Stunden durchgeführt, um Copolymer mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht (Gewichtsmittel) von 5000 oder weniger bis 1 000 000 oder mehr und einer Molekulargewichtsverteilung von 1,8 bis 4,5 herzustellen.

[0045] Obwohl das erfindungsgemäße Verfahren die Verwendung eines Katalysatorsystems in der Flüssigphase (Aufschlammungs-, Lösungs-, Suspensions- oder Massenphase oder Kombination davon) einschließt, kann auch Gasphasenpolymerisation verwendet werden. Bei Verwendung in einer Gasphasen-, Aufschlammungsphasen- oder Suspensionsphasenpolymerisation werden die Katalysatorsysteme vorzugsweise Trägerkatalysatorsysteme sein. Siehe beispielsweise die US-A-5 057 475. Solche Katalysatorsysteme können auch andere wohl bekannte Additive einschließen, beispielsweise Abfangmittel. Siehe beispielsweise die US-A-5

153 157. Diese Verfahren können ohne Einschränkung des Typs der Reaktionsgefäße und des Modus zur Durchführung der Polymerisation verwendet werden. Wie bereits gesagt und auch bei Systemen, die ein Trägerkatalysatorsystem verwenden, umfasst das Flüssigphasenverfahren die Stufen des Kontaktierens von Ethylen und Propylen mit dem Katalysatorsystem in geeignetem Polymerisationsverdünnungsmittel und Umsetzen der Monomere in Gegenwart des Katalysatorsystems für eine Zeit und bei einer Temperatur, die ausreichen, um Ethylen/Propylen-Copolymer mit gewünschten Molekulargewicht und gewünschter Zusammensetzung herzustellen.

PROZESSÖL

[0046] Prozessöl kann den erfindungsgemäßen Polymergemischzusammensetzungen optimalerweise zugegeben werden. Die Zugabe von Prozessöl in mäßigen Mengen verringert die Viskosität und Flexibilität des Gemisches, während die Eigenschaften des Gemisches bei Temperaturen nahe und unter 0 °C verbessert werden. Es wird angenommen, dass diese Vorteile durch Herabsetzung der T_g des Gemisches entstehen, das die Mischung aus der FPC und der SPC umfasst. Weitere Vorteile der Zugabe von Prozessöl zu dem Gemisch aus der FPC und der SPC, die verbesserte Verarbeitbarkeit und eine bessere Ausgewogenheit von Elastizität und Zugfestigkeit einschließen, werden erwartet.

[0047] Das Prozessöl ist typischerweise in der Kautschukverwendungspraxis als Streckungsöl bekannt. Die Prozessöle können aus (a) Kohlenwasserstoffen, die im Wesentlichen aus Kohlenstoff und Wasserstoff mit Spuren von Heteroatomen wie Sauerstoff bestehen oder (b) im Wesentlichen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und mindestens einem Heteroatom bestehen, wie Dioctylphthalat, Ether und Polyether. Die Prozessöle haben einen Siedepunkt, so dass sie im Wesentlichen bei 200 °C nicht flüchtig sind. Diese Prozessöle sind üblicherweise entweder als unverdünnte Feststoffe oder Flüssigkeiten oder als physikalisch absorbierte Mischungen dieser Materialien auf inertem Träger erhältlich (z. B. Tone, Siliciumdioxid), um rieselfähiges Pulver zu bilden. Wir nehmen an, dass alle Formen dieser Prozessöle gleichermaßen für die Beschreibung und Durchführung der Erfindung verwendbar sind.

[0048] Die Prozessöle schließen üblicherweise eine Mischung einer großen Zahl chemischer Verbindungen ein, die aus linearen, acyclischen, jedoch verzweigten, cyclischen und aromatischen kohlenstoffhaltigen oder kohlenstoffartigen Strukturen bestehen können. Eine weitere Familie von Prozessölen sind bestimmte organische Ester und Alkyletherester mit niedrigem bis mittlerem Molekulargewicht (Molekulargewicht (M_n) < 10 000). Beispiele für Prozessöle sind Sunpar® 150 und 220 von The Sun Manufacturing Company of Marcus Hook, PA, USA, und Hyprene® V750 und Hyprene V1200 von Ergon, Post Office Box 1639, Jackson, MS 39215-1639, USA, und IRM 903 von Calumet Lubricants Co., 10234 Highway 157, Princeton, LA 71067-9172, USA. Es wird auch erwartet, dass Kombinationen der Prozessöle, die jeweils oben beschrieben sind, zur Durchführung der Erfindung verwendet werden können. Es ist für die Auswahl des Prozessöls wichtig, dass es mit der Polymergemischzusammensetzung der FPC und SPC in der Schmelze kompatibel oder mischbar ist, um ein homogenes Einphasengemisch zu bilden. Es ist auch bevorzugt, wenn das Prozessöl in der SPC bei Raumtemperatur im Wesentlichen mischbar ist.

[0049] Die Zugabe der Prozessöle zu der Mischung, die die FPC und SPC umfasst, kann mit beliebigen konventionellen Mitteln erfolgen, die in der Technik bekannt sind. Hierzu gehören die Zugabe des gesamten oder eines Teils des Prozessöls vor der Gewinnung des Polymers sowie die Zugabe des Prozessöls vollständig oder teilweise zu dem Polymer als Teil einer Compoundierung zum Vermischen der FPC und SPC miteinander. Die Compoundierstufe kann in einem Chargenmischer durchgeführt werden, wie einer Mühle oder einem Innenmischer, wie Banbury-Mischer. Der Compoundiervorgang kann auch in einem kontinuierlichen Verfahren wie einem Doppelschneckenextruder durchgeführt werden.

[0050] Die Zugabe bestimmter Prozessöle zur Herabsetzung der Glasübergangstemperatur von Gemischen von isotaktischem Polypropylen und Ethylen/Propylen/Dien-Kautschuk ist in der Technik von Ellul in der US-A-5 290 886 und der US-A-5 397 832 beschrieben worden. Wir erwarten, dass sich diese Verfahrensschritte leicht auf die erfindungsgemäßen FPC- und SPC-Mischungen anwenden lassen.

[0051] Die physikalische Mischung aus FPC und SPC kann Prozessöl im Bereich von 1 bis 200, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 50 Gewichtsteilen Prozessöl auf 100 Teile Gesamtpolymer (FPC plus SPC) einschließen.

[0052] Ein Verfahren zur Herstellung eines Gemisches nach Anspruch 1, bei dem das Gemisch durch eines oder mehrere von Alterung, Vernetzung oder Orientierungsbehandlung modifiziert worden ist.

GEMISCH AUS ERSTER UND ZWEITER POLYMERKOMPONENTE

[0053] Die Gemische aus FPC und SPC und anderen Komponenten können nach jedem Verfahren hergestellt werden, das eine innige Mischung der Komponenten gewährleistet. Die Komponenten können beispielsweise durch Schmelzverarbeitung der Komponenten zusammen auf einer Carver-Presse zu einer Dicke von 0,5 mm (20 mil) und bei einer Temperatur von 180 °C, Aufrollen der resultierenden Slabs, Falten der Enden miteinander und 10-maliges Wiederholen von Press-, Roll- und Faltvorgang kombiniert werden. Innenmischer sind für Lösungs- oder Schmelzmischen besonders brauchbar. Mischen bei einer Temperatur von 180 °C bis 240 °C in einem Brabender-Plastographen für 1 bis 20 Minuten hat sich als befriedigend erwiesen. Ein weiteres Verfahren, das zum Mischen der Komponenten verwendet werden kann, beinhaltet Mischen der Polymere in einem Banbury-Innenmischer oberhalb der Fluxtemperatur von allen der Komponenten, z. B. 180 °C für 5 Minuten. Eine vollständige Mischung der Polymerkomponenten wird durch die Gleichförmigkeit der Morphologie der Dispersion von FPC und SPC gezeigt. Es kann auch kontinuierliches Mischen verwendet werden. Diese Verfahren sind in der Technik wohl bekannt und schließen Ein- und Doppelschneckenmischextruder, statische Mischer zum Mischen geschmolzener Polymerströme mit niedriger Viskosität, Prallmischer sowie andere Maschinen und Verfahren ein, die die erste Polymerkomponente und die zweite Polymerkomponente in innigem Kontakt dispergieren können.

[0054] Die erfindungsgemäßen Polymergemische zeigen eine bemerkenswerte Kombination erwünschter physikalischer Eigenschaften, wobei die Glasübergangstemperatur des Gemischs niedriger als die Glasübergangstemperatur des kristallisierbaren Polymers liegt. Der Einbau von so wenig wie 5 % FPC in die SPC, die aus Propylen/ α -Olefin-Copolymeren zusammengesetzt ist, erhöht den Schmelzpunkt des Gemisches. Zudem beseitigt der erfindungsgemäße Einbau von FPC nahezu die Klebrigkeitscharakteristika des Propylen/ α -Olefin-Copolymers allein.

[0055] Der Mechanismus, nach dem die erwünschten Charakteristika der vorliegenden Copolymergemische erhalten werden, ist nicht vollständig bekannt. Es wird jedoch angenommen, dass ein Cokristallisationsphänomen zwischen Propylensequenzen mit ähnlicher Stereoregularität in den verschiedenen Polymerkomponenten beteiligt ist, das zu Verengung der Unterschiede in der Kristallisationstemperatur der Gemischkomponenten führt. Die kombinierte erste Polymerkomponente und zweite Polymerkomponente haben einen Gemischschmelzpunkt, der enger zusammen ist, als durch Vergleich der Eigenschaften der individuellen Komponenten allein zu erwarten wäre. Überraschenderweise haben einige Gemischzusammensetzungen eine Einzelkristallisationstemperatur und eine Einzelschmelztemperatur, da Fachleute erwarten würden, dass das Mischen zweier kristalliner Polymere zu einer doppelten Kristallisationstemperatur sowie einer doppelten Schmelztemperatur führen würde, was die beiden Polymerkomponenten widerspiegelt. Das innige Mischen der Polymere mit den erforderlichen Kristallinitätscharakteristika führt offenbar jedoch zu einem Kristallisationsphänomen, das die anderen physikalischen Eigenschaften des Propylen/ α -Olefin-Copolymers modifiziert, wodurch seine kommerzielle Anwendbarkeit und sein Anwendungsbereich messbar erhöht werden.

[0056] Obwohl die obige Erörterung auf die Beschreibung der Erfindung in Bezug auf nur Komponenten eins und zwei begrenzt worden ist, ist es Fachleuten offensichtlich, dass die erfindungsgemäßen Polymergemischzusammensetzungen andere Additive umfassen können. Es können verschiedene Additive vorhanden sein, um eine spezielle Eigenschaft zu verstärken, oder sie können infolge der Verarbeitung der individuellen Komponenten vorhanden sein. Zu den Additiven, die eingebracht werden können, gehören Flammhemmstoffe, Antioxidantien, Weichmacher, Pigmente, Vulkanisier- oder Härtungsmittel, Vulkanisier- oder Härtungsbeschleuniger, Härtungsverzögerer, Verarbeitungshilfsmittel, Flammhemmstoffe und Klebrigmacherharze. Diese Verbindungen können Füllstoffe und/oder Verstärkungsmaterialien einschließen. Hierzu gehören Ruß, Ton, Talkum, Calciumcarbonat, Glimmer, Siliciumdioxid, Silikat und Kombinationen davon. Andere Additive, die zur Verbesserung der Eigenschaften verwendet werden können, schließen Antiblockiermittel und Färbungsmittel ein. Schmierstoffe, Formtrennmittel, Kristallkeimbildner, Verstärkungsmittel und Füllstoffe (einschließlich körniger, faseriger und pulverartiger) können auch verwendet werden. Kristallkeimbildner und Füllstoffe neigen dazu, die Steifheit des Artikels zu erhöhen. Die hier beschriebene Aufzählung soll nicht alle Typen von Additiven einschließen, die mit der vorliegenden Erfindung verwendet werden können.

MORPHOLOGIE DES GEMISCHES

[0057] Die Morphologie des Gemisches ist in transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen der Gemische gezeigt. In diesen Verfahren wurden Proben 3 Tage Dämpfen von 1 % wässrigem RuO₄ ausgesetzt. Das RuO₄ dringt in die amorphen Zonen der kontinuierlichen, weniger kristallinen Phase des Polymers ein, während die kristallineren Bereiche, die größtenteils aus der FPC zusammengesetzt sind, im Wesentlichen un-

beeinflusst bleiben. Innerhalb der kontinuierlichen Zone färbte das RuO₄ die Mikrozononen des amorphen Polymers, während die Lamellen des kristallinen Polymers durch Kontrast sichtbar sind. Das Gemisch wurde bei -196 °C zu dünnen Schnitten kryomikrotomiert, die ungefähr 0,3 bis 3 µm dick waren. Für jede Probe wurden mehrere Schnitte analysiert, bis ein Schnitt gefunden wurde, wo die kristallinen Bereiche ungefärbt waren, während die kontinuierliche Phase gefärbt war, um sie von der dispergierten Phase zu unterscheiden und die Mikrostruktur der Polymerlamellen zu beobachten.

[0058] Die erfindungsgemäßen Gemische mit guter elastischer Erholung von Zugverformung hatten eine Mikrostruktur mit deutlich dispergierten Mikrobereichen der kristallinen Phase, wobei die kristalline Phase in Phasen von weniger als 3 µm × 3 µm × 100 nm Größe dispergiert ist. Dies ist in [Fig. 1](#) gezeigt. Die Zusammensetzung und elastischen Erholungseigenschaften des Gemisches sind in den folgenden Tabellen als H7 gezeigt. Die Bereiche sind länglich mit ungefähren Abmessungen von 0,2 µm × 1 µm. **Fig. 2** zeigt ein anderes erfindungsgemäßes Gemisch, das in den folgenden Tabellen als K7 bezeichnet wird, bei dem die dispergierte Phase Abmessungen von 0,6 µm × 2,0 µm hat. Die Zugabe von SPC2 zu diesem Gemisch ist in der mikrophotographischen Aufnahme BB7 (**Fig. 3**) gezeigt, die die Größenverringerung der dispergierten Phase zu länglichen Partikeln mit 0,2 µm für jede Abmessung zeigt. Es wird daher angenommen, dass SPC2 als Mittel zur Größenverminderung der Dispersion der kristallinen Phasen in der dispergierten kontinuierlichen Phase wirkt. Dies ist der morphologische Effekt der Zugabe von SPC2 zu dem Gemisch aus FPC und SPC.

EIGENSCHAFTEN DES GEMISCHES: DEHNUNG

[0059] Die erfindungsgemäßen Gemische haben eine Zugdehnung von mehr als 700 %. Diese Dehnung wird für Gemische mit 50,8 cm/Min (20 Zoll/Min) gemäß dem in ASTM D790 beschriebenen Verfahren bestimmt. Die Daten sind in technischen Einheiten ohne Korrektur der Belastung durch die laterale Kontraktion der Probe infolge der Zugdehnung angegeben.

[0060] Die Spannungs-Verformungs-Dehnungs-Eigenschaften der insitu- und der entsprechenden physikalischen Gemische wurde unter Verwendung hantelförmiger Proben bewertet. Die Proben wurden bei 180 °C bis 200 °C 15 Minuten mit einer Kraft von 15 Tonnen zu einer Platte mit den Abmessungen 15,24 cm × 15,24 cm (6 Zoll × 6 Zoll) formgepresst. Die abgekühlten Platten wurden entfernt, und die Probestücke mit einer Stanze entfernt. Die Spannungs-Verformungs-Bewertung der Proben wurde mit einer Instron 4465 durchgeführt, hergestellt von Instron Corporation, 100 Royall Street, Canton, MA, USA. Die Digitaldaten wurden in einer Datei zusammengetragen, die von dem Series IX Material Testing System, erhältlich von Instron Corporation, zusammengetragen wurde, und wurden mit Excel 5 analysiert, einem Tabellenkalkulationsprogramm, erhältlich von Microsoft Corporation, Redmond, WA, USA.

[0061] [Fig. 4](#) und [Fig. 5](#) zeigen die Spannungs-Verformungs-Dehnungs-Daten für Gemische, die eine FPC und eine SPC beziehungsweise zwei SPC enthalten.

EIGENSCHAFTEN DES GEMISCHES: ELASTISCHE ERHOLUNG

[0062] Der Vorteil der obigen Erfindung ist, dass Zusammensetzungen hergestellt werden können, die die FPC und die SPC umfassen und gegebenenfalls SPC2 und/oder Mengen von Prozessöl enthalten und hervorragende elastische Erholung von Zugverformung aufweisen. Diese elastischen Gemische haben eine Morphologie, dass sie eine kristalline Phase dispergiert in der kontinuierlichen kristallisierbaren Phase haben. Die dispergierte kristalline Phase enthält den überwiegenden Anteil der FPC und etwas der SPCs infolge von thermodynamischem Mischen, während die kontinuierliche Phase aus dem Rest des Polymergemisches besteht. Elastische Erholung aus Zugverformung ist ein Zugverformungsrest aus 200 % Längung von weniger als 40 %, insbesondere weniger als 25 % und insbesondere weniger als 15 %.

[0063] Diese Werte des Zugverformungsrests über den Zusammensetzungsbereich der FPC und SPC hängen von dem 500 % Zugmodul ab. Elastische Erholung des Gemisches wird nach zwei Kriterien beurteilt: Längbarkeit auf 500 % Dehnung mit einem messbaren Modul und (b) Zugverformungsrest aus einer Längung von 200 Dehnung. Vergleichsgemische können zur Bewertung des 500 % Moduls oft nicht auf 500 % Längung gelängt werden und können somit nicht mit den erfindungsgemäßen Gemischen verglichen werden. Einige Vergleichsgemische des Standes der Technik können zur Messung des Zugmoduls auf 500 % Dehnung gelängt werden, haben jedoch schlechte elastische Erholung aus 200 % Längung. Die erfindungsgemäßen elastischen Gemische erfüllen beide dieser Bedingungen. Im Allgemeinen verschlechtert sich bei allen Gemischen der Zugverformungsrest mit Zunahme des 500 % Zugmoduls. Der Zugverformungsrest aus 200 % Längung wird somit relativ zu dem Zugmodul des Gemisches für 500 % Längung beurteilt. Die erfindungsgemäßen Ge-

mische haben bessere elastische Erholung, wie durch niedrigen Zugverformungsrest gezeigt wird, als Vergleichsgemische mit vergleichbarem 500 % Zugmodul. Diese Eigenschaften sind über einen weiten Bereich der Zusammensetzung und relativen Mengen der FPC und der SPC erhältlich. Diese Zusammensetzungen haben auch einen Bereich der Zugfestigkeit von 300 psi bis 5000 psi. In den nachfolgend gezeigten Beispielen zeigen wir Beispiele für zahlreiche Gemische der Zusammensetzung der FPC und der SPC, die die obige günstige Kombination von Eigenschaften haben.

[0064] In einer Ausführungsform hat die erfindungsgemäße Zusammensetzung einen Zugverformungsrest von 200 % Längung gleich oder kleiner als $0,02 M + 5$, vorzugsweise gleich oder kleiner als $0,0108 M + 3$, insbesondere gleich oder kleiner als $0,0052 M + 2$, wobei M 500 % Modul ist, ausgedrückt in lb/Zoll² (MPa).

[0065] Es ist möglich, Vergleichspolymergemische zu erzeugen, die sich in gewissem Aspekt den kombinierten 500 % Zugmodul- und 200 % Zugverformungsresteigenschaften der erfindungsgemäßen Gemische nähern, wenn die SPCs extrem hohes Molekulargewicht haben und aufs äußerste vernetzt sind. Eine solche Kombination führt zu Gemischen, die sehr schlechte Verarbeitungscharakteristika haben, da sie zum Schmelzbruch neigen. Es sei darauf hingewiesen, dass jene Polymergemische zu leicht verarbeitbaren Materialien führen, die in konventionellen Thermoplastverarbeitungsmaschinen gehandhabt werden können.

[0066] Ein weiterer Teil der Erfindung ist, dass die oben genannte elastische Erholung durch thermisches Spannungsfrei-Machen der Polymergemische oder durch Orientierung von aus diesen Polymergemischen gefertigten Artikeln verbessert werden kann. Thermisches Spannungsfrei-Machen des Polymers wird durchgeführt, indem die Polymergemische oder die aus einem solchen Gemisch hergestellten Artikel auf einer Temperatur zwischen Raumtemperatur bis zu maximal 160 °C oder insbesondere maximal 130 °C für einen Zeitraum zwischen 5 Minuten bis weniger als 7 Tagen gehalten wird. Ein typischer Zeitraum zum Spannungsfrei-Machen ist 3 Tage bei 50 °C oder 5 Minuten bei 100 °C. Die Zeit und Temperatur zum Spannungsfrei-Machen kann für jede spezielle Gemischzusammensetzung, die FPC und ein oder zwei SPC umfasst, durch Experimentieren eingestellt werden. Es wird angenommen, dass während dieses Prozesses des Spannungsfrei-Machens intermolekulare Umlagerung der Polymerketten erfolgt, was zu Material mit viel größerer Erholung von Zugverformung als das nicht spannungsfrei gemachte Material führt. Die elastische Erholung von spannungsfrei gemachten/gealterten erfindungsgemäßen Gemischen ist in [Fig. 6](#) gezeigt.

[0067] Ein weiterer Teil der Erfindung ist, dass die oben genannten mechanischen Eigenschaften durch die mechanische Orientierung des Polymergemisches verbessert werden können. Mechanische Orientierung kann durch die kurzfristige erzwungene Längung des Polymergemisches entlang einer oder mehreren Achsen für einen kurzen Zeitraum erfolgen, bevor es in Abwesenheit der Längungskräfte relaxieren gelassen wird. Es wird angenommen, dass die mechanische Orientierung des Polymers zu Umorientierung der kristallisierbaren Anteile des Gemisches aus dem ersten und dem zweiten Polymer führt. Orientierte Polymergemische werden erhalten, indem die Polymergemische oder aus solchem Gemisch hergestellten Artikel für einen Zeitraum von 0,1 Sekunden bis 24 Stunden auf einer Längung von 10 % bis 400 gehalten werden. Eine typische Orientierung ist eine Längung von 200 % für einen kurzen Zeitraum bei Raumtemperatur. Die elastische Erholung der erfindungsgemäßen orientierten Gemische ist in [Fig. 7](#) gezeigt.

[0068] In einer Ausführungsform können Artikel die erfindungsgemäße Zusammensetzung erhalten, nachdem die Zusammensetzung orientiert worden ist, und wobei der Zugverformungsrest aus 200 Längung gleich oder kleiner als $0,011 M + 3$, vorzugsweise gleich oder kleiner als $0,0057 M + 2$, insbesondere gleich oder kleiner als $0,0035 M + 1$ ist, wobei M der 500 % Modul ist, ausgedrückt in lb/Zoll² (MPa).

[0069] Spannungsfrei-Machen und Orientierung des Gemisches aus FPC und SPC führen zu Verbesserung der Zugerholungseigenschaften des Gemisches. Dies ist in den Daten in den folgenden Tabellen gezeigt, wobei die Zugverformungsresterholungswerte für die in der Erfindung beschriebenen Gemische für die Gemische beschrieben sind, wie sie nach Spannungsfrei-Machen und nach Orientierung wie in den obigen Verfahren beschrieben hergestellt sind. Die Daten zeigen, dass die elastischen Erholungseigenschaften verbessert sind.

EIGENSCHAFTEN DES GEMISCHES: BIEGEMODUL

[0070] Der Vorteil der obigen Erfindung ist, dass Zusammensetzungen, die die FPC und die SPC umfassen und optionale Mengen Prozessöl enthalten, mit niedrigem Biegemodul hergestellt werden können. Diese Gemische haben eine in der kontinuierlichen kristallisierbaren Phase dispergierte kristalline Phase. Die kristalline Phase enthält den größeren Teil der FPC und etwas von der SPC infolge von thermodynamischem Mischen, während die kontinuierliche Phase aus dem Rest des Polymergemisches besteht. Niedriger Biegemodul ist ein

1 % Sekantenmodul von weniger als 60 kpsi Zoll/Zoll (MPa), insbesondere weniger als 30 kpsi Zoll/Zoll (MPa) und insbesondere weniger als 15 kpsi Zoll/Zoll (MPa).

[0071] Diese Werte für den Biegemodul über den Zusammensetzungsbereich der FPC und SPC hängen von dem 500 % Zugmodul ab. Der Biegemodul des Gemisches wird nach zwei Kriterien beurteilt: (a) Längbarkeit auf 500 % Dehnung mit einem messbaren Modul und (b) 1 % Sekanten-Biegemodul. Vergleichsgemische können zur Bewertung des 500 % Moduls oft nicht auf 500 % Längung gelangt werden und lassen sich so mit den erfindungsgemäßen Gemischen nicht vergleichen. Die erfindungsgemäßen flexiblen Gemische erfüllen beide dieser Bedingungen. Im Allgemeinen verschlechtert sich bei allen Gemischen der Biegemodul mit dem Anstieg des 500 % Zugmoduls. Der Biegemodul wird daher relativ zu dem Zugmodul des Gemisches für 500 % Längung beurteilt. Die erfindungsgemäßen Gemische haben einen niedrigeren Biegemodul, wie durch niedrigen Zugverformungsrest gezeigt wird, als Gemische der Vergleichsgemische bei vergleichbaren 500 % Zugmodul. Diese Eigenschaften stehen über einen weiten Bereich von Zusammensetzung und relativen Mengen der FPC und der SPC zur Verfügung. In den nachfolgend gezeigten Beispielen zeigen wir Beispiele für zahlreiche Gemische aus Zusammensetzung der FPC und der SPC, die die obige günstige Kombination von Eigenschaften haben.

[0072] Die Abhängigkeit des Biegemoduls des erfindungsgemäßen Gemisches als korrelierte Funktion des 500 % Zugmoduls ist in [Fig. 8](#) gezeigt.

[0073] In einer Ausführungsform hat die erfindungsgemäße Zusammensetzung einen Biegemodul in kpsi Zoll/Zoll (MPa) gleich oder kleiner als 0,013 M-1,3, vorzugsweise gleich oder kleiner als 0,0083 M-1,6, insbesondere gleich oder kleiner als 0,0062 M-2,5, wobei M der 500 % Modul ausgedrückt in lb/Zoll² (MPa) ist.

[0074] In einer anderen Ausführungsform können Artikel die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthalten, nachdem die Zusammensetzung orientiert worden ist, und wobei der Biegemodul in kpsi Zoll/Zoll (MPa) gleich oder kleiner als 0,013 M-1,3, vorzugsweise gleich oder kleiner als 0,0083 M-1,6, insbesondere gleich oder kleiner als 0,0062 M-2,5 ist, wobei M der 500 % Modul ausgedrückt in lb/Zoll² (MPa) ist.

[0075] Die Mooney-Viskosität wurde hier als ML (1+4) bei 125 °C in Mooney-Einheiten gemäß ASTM D1646 gemessen.

[0076] Die Zusammensetzung von Ethylen/Propylen-Copolymeren, die als Vergleichsbeispiele verwendet wurden, wurde als Gew.-% Ethylen gemäß ASTM D 3900 gemessen.

[0077] Die Zusammensetzung der zweiten Polymerkomponente wurde als Gew.-% Ethylen gemäß der folgenden Technik gemessen. Ein dünner homogener Film der zweiten Polymerkomponente, der bei einer Temperatur von oder größer als 150 °C gepresst wurde, wurde auf einem Perkin Elmer PE 1760 Infrarotspektrophotometer montiert. Ein volles Spektrum der Probe von 600 cm⁻¹ bis 400 cm⁻¹ wurde aufgezeichnet und die Gew.-% Ethylen der zweiten Polymerkomponente gemäß Gleichung 1 wie folgt berechnet:

$$\text{Gew.-% Ethylen} = 82,585 - 111,987 X + 30,045 X^2$$

wobei X das Verhältnis der Peakhöhe bei 1155 cm⁻¹ und der Peakhöhe bei entweder 722 cm⁻¹ oder 732 cm⁻¹ war, wobei der jeweils höhere Wert verwendet wurde.

[0078] Techniken zur Bestimmung des Molekulargewichts (M_n und M_w) und der Molekulargewichtsverteilung (MWD) finden sich in der US-A-4 540 753 (Cozewith, Ju und Verstrate) und dort zitierten Druckschriften und in Macromolecules 1988, Band 21, Seite 3360 (Verstrate et al.) und dort zitierten Druckschriften.

[0079] Das Verfahren der Differentialscanningkalorimetrie wird wie folgt beschrieben. Etwa 6 bis 10 mg einer Polymerlage, die bei ungefähr 200 °C bis 230 °C gepresst wurde, wurde mit einer Stanze entfernt. Diese wurde bei Raumtemperatur 240 Stunden spannungsfrei gemacht. Am Ende dieses Zeitraums wurde die Probe in ein Differentialscanningkalorimeter (Perkin Elmer 7 Series Thermal Analysis System) und auf -50 °C bis -70 °C abgekühlt. Die Probe wurde mit 20 °C/Minute erhitzt, um eine Endtemperatur von 200 °C bis 220 °C zu erreichen. Die Wärmeabgabe wird als Fläche unter dem Schmelzpeak der Probe aufgezeichnet, die in der Regel einen Peak bei 30 °C bis 175 °C hat und zwischen den Temperaturen von 0 °C und 200 °C liegt, und wird in Joules als Maß der Schmelzwärme gemessen. Der Schmelzpunkt wird als Temperatur der größten Wärmeabsorption in dem Schmelzbereich der Probe aufgezeichnet. Unter diesen Bedingungen ist der Schmelzpunkt der zweiten Polymerkomponente und die Schmelzwärme niedriger als in der ersten Polymerkomponente, wie in

der obigen Beschreibung hervorgehoben wurde.

[0080] Die Zusammensetzungsverteilung der zweiten Polymerkomponente wurde durch die thermische Fraktionierung wie nachfolgend beschrieben gemessen. Etwa 30 g der zweiten Polymerkomponente wurden zu kleinen Würfeln mit 0,3175 cm (1/8") Seitenlänge geschnitten. Dies wurde zusammen mit 50 mg Irganox 1076, einem kommerziell von Ciba Geigy Corporation erhältlichen Antioxidans, in eine dickwandige Glasflasche eingebracht, die mit einem Schraubverschluss verschlossen wurde. Dann wurden 425 ml Hexan (eine vorwiegende Mischung aus n- und Isomeren) zu den Inhalten der Flasche gegeben, und die versiegelte Flasche wurde 24 Stunden auf 23 °C gehalten. Am Ende dieses Zeitraums wurde die Lösung dekantiert und der Rückstand weitere 24 Stunden mit weiterem Hexan behandelt. Am Ende dieses Zeitraums wurden die beiden Hexanlösungen kombiniert und eingedampft, um einen Rückstand des Polymers zu ergeben, das bei 23 °C löslich war. Zu dem Rückstand wurde ausreichend Hexan gegeben, um das Volumen auf 425 ml zu bringen, und die Flasche wurde 24 Stunden in einem bedeckten zirkulierenden Wasserbad auf 31 °C gehalten. Das lösliche Polymer wurde dekantiert und die weitere Menge Hexan weitere 24 Stunden bei 31 °C zugegeben, bevor dekantiert wurde. Auf diese Weise wurden Fraktionen der zweiten Polymerkomponente bei Temperaturanstiegen von ungefähr 8 °C zwischen den Stufen erhalten, die bei 40 °C, 48 °C, 55 °C und 62 °C löslich waren. Weitere Temperaturanstiege bis auf 95 °C lassen sich bewerkstelligen, wenn Heptan anstelle von Hexan als Lösungsmittel für alle Temperaturen über 60 °C verwendet wird. Die löslichen Polymere werden getrocknet, gewogen und auf Zusammensetzung als Gew.-% Ethylengehalt nach der zuvor beschriebenen IR-Technik analysiert. In den aufeinanderfolgenden Temperaturanstiegen erhaltene lösliche Fraktionen sind die aufeinanderfolgenden Fraktionen in der obigen Beschreibung.

[0081] Vergleichsdaten wurden mit EPR erhalten, das Vistalon 457 ist, angeboten von Exxon Chemical Company, Houston, TX, USA.

[0082] Gemische wurden hergestellt, indem insgesamt 72 g aller Komponenten einschließlich der ersten Polymerkomponente, der zweiten Polymerkomponente, der optionalen Mengen Prozessöl und anderer Bestandteile in einem Brabender-Intensivmischer 3 Minuten bei einer Temperatur gemischt wurden, die auf zwischen 185°C und 220 °C geregelt wurde. Walzklingen mit hoher Scherung wurden zum Mischen verwendet, und dem Gemisch wurden ungefähr 0,4 g Irganox-1076 zugegeben, ein Antioxidans, das von Novartis Corporation erhältlich ist. Am Ende des Mischens wurde die Mischung entfernt und bei 215 °C für 3 bis 5 Minuten in eine 15,24 cm × 15,24 cm (6" × 6") Form zu einem Kissen von 0,0635 cm (0,025") Dicke gepresst. Am Ende dieses Zeitraums wurde das Kissen abgekühlt und entfernt und einen Tag spannungsfrei werden gelassen. Testprobestücke mit der erforderlichen Hantelgeometrie wurden aus diesem Kissen entnommen und auf einer Instron 4465 Testmaschine bewertet, die mit Instron Series IX Software für Windows ausgestattet war, um die mechanischen Verformungsdaten zu erzeugen. Das Instron-Testgerät und die dazugehörigen Geräte sind von The Instron Corporation, Canton, MA, USA, erhältlich. Das Testen wurde mit einer Bewegungsgeschwindigkeit von 50,8 cm/Min (20"/Min) durchgeführt, und alle Daten sind in Form von technischer Spannung und Verformung angegeben, wobei die Werte der Spannung nicht hinsichtlich der Kontraktion des Querschnitts der getesteten Probe korrigiert wurden.

[0083] Die Proben wurden gealtert, indem sie vor dem Testen bei Raumtemperatur stehen gelassen wurden. Die Proben wurden 5, 10, 15, 20 und 25 Tage lang vor dem Testen auf der Instron gealtert. Es wurde ein erheblicher Unterschied bei Zugfestigkeit und Zugverformungsrest zwischen Proben, die einen Tag lang gealtert worden waren, und Proben, die 5 oder mehr Tage lang gealtert worden waren, beobachtet. Zwischen Proben, die 5 Tage lang oder länger gealtert worden waren, gab es keinen experimentellen Unterschied.

[0084] Proben wurden orientiert, indem sie kurzfristig auf 200 Längung bei Raumtemperatur gelangt wurden. Diese orientierten Proben wurden unter den oben beschriebenen Zugtestbedingungen erneut getestet. Der Zugverformungsrest wurde mit den Proben des Gemisches bestimmt, das auf der Instron auf 200 % Längung gelangt worden und dann relaxieren gelassen worden war. Die Proben wurden entfernt, und die Länge (L2) der Verformungszone zwischen den Klemmbacken der Instron wurde nach 10 Minutengemessen. Der ursprüngliche Abstand zwischen den Klemmbacken war die ursprüngliche Länge (L1) der Verformungszone. Der Zugverformungsrest (TSet) ist durch die Formel

$$TSet = 100 \cdot (L2 - L1) / L1$$

wiedergegeben.

[0085] Der Biegemodul wurde für Proben des Gemisches mit dem ASTM-Verfahren D790 bei Raumtempe-

ratur ermittelt.

[0086] Die Erfindung wird durch die folgenden speziellen Beispiele weiter veranschaulicht.

BEISPIELE

Beispiel 1: Ethylen/Propylen-Copolymerisation zur Bildung der zweiten Polymerkomponente

[0087] Die kontinuierliche Polymerisation der SPC wurde in einem gerührten 9 Liter-Tankreaktor mit kontinuierlichem Durchfluss unter Verwendung von Hexan als Lösungsmittel durchgeführt. Der mit Flüssigkeit gefüllte Reaktor hatte eine Verweilzeit von 9 Minuten, und der Druck wurde auf 700 kPa gehalten. Ein gemischtes Einsatzmaterial aus Hexan, Ethylen und Propylen wurde auf ungefähr $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgekühlt, um die Polymerisationswärme abzuleiten, bevor es in den Reaktor eintrat. Lösung von Katalysator/Aktivator in Toluol und dem Abfangmittel in Hexan wurden getrennt und kontinuierlich in den Reaktor gegeben, um die Polymerisation zu initiieren. Die Reaktortemperatur wurde in Abhängigkeit von dem angestrebten Molekulargewicht zwischen $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten. Die Einsatzmaterialtemperatur wurde in Abhängigkeit von der Polymerisationsgeschwindigkeit variiert, um eine konstante Reaktortemperatur aufrechtzuerhalten. Die Polymerisationsgeschwindigkeit wurde von 0,5 kg/h bis 4 kg/h variiert.

[0088] Hexan mit 30 kg/h wurde mit Ethylen mit 717 g/h und Propylen mit 5,14 kg/h gemischt und in den Reaktor eingespeist. Der Polymerisationskatalysator, Dimethylsilyl-verbrücktes Bisindenylhafniumdimethyl, aktiviert mit 1:1 Molverhältnis mit N',N'-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, wurde mit der Geschwindigkeit von 0,0135 g/h eingebracht. Eine verdünnte Lösung von Triisobutylaluminium wurde als Abfangmittel für Katalysatorabbruchmittel in den Reaktor eingebracht, eine Geschwindigkeit von ungefähr 111 Mol Abfangmittel pro Mol Katalysator war für diese Polymerisation angemessen. Nach fünf Verweilzeiten der Polymerisation im stationären Zustand wurde eine repräsentative Probe des in dieser Polymerisation produzierten Polymers aufgefangen. Die Lösung des Polymers wurde aus dem oberen Bereich abgezogen und dann wasserdampfdestilliert, um das Polymer zu isolieren. Die gemessene Polymerisationsgeschwindigkeit war 3,7 kg/h. Das in dieser Polymerisation produzierte Polymer hatte einen Ethylengehalt von 14 %, ML (1+4) $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ von 13,1 und isotaktische Propylensequenzen.

[0089] Variationen der Zusammensetzung des Polymers wurden hauptsächlich durch Veränderung des Verhältnisses von Ethylen zu Propylen erhalten. Das Molekulargewicht des Polymers wurde durch Änderung der Reaktortemperatur oder durch Änderung des Verhältnisses von Gesamtmonomerzufuhrgeschwindigkeit zu der Polymerisationsgeschwindigkeit variiert. Diene für die Terpolymerisation wurden zu dem in den Reaktor eintretenden gemischten Einsatzmaterialstrom gegeben, indem das Dien in Hexanlösung hergestellt und in der erforderlichen volumetrischen Menge eindosiert wurde.

Beispiel 2: Vergleichs-Ethylen/Propylen-Polymerisation, bei der die Propylenreste ataktisch sind

[0090] Polymerisationen wurden in einem thermostatisierten gerührten 1 Liter-Tankreaktor mit kontinuierlicher Zufuhr unter Verwendung von Hexan als Lösungsmittel durchgeführt. Der Polymerisationsreaktor war voll Flüssigkeit. Die Verweilzeit in dem Reaktor war in der Regel 7 bis 9 Minuten, und der Druck wurde auf 400 kPa gehalten. Hexan, Ethen und Propen wurden in einen Einzelstrom dosiert und gekühlt, bevor sie in den Boden des Reaktors eingebracht wurden. Lösungen aller Reaktanden und Polymerisationskatalysatoren wurden kontinuierlich in den Reaktor eingebracht, um die exotherme Polymerisation zu initiieren. Die Temperatur des Reaktors wurde auf $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ gehalten, indem die Temperatur des Hexaneinsatzmaterials geändert und Kühlwasser in dem Außenmantel des Reaktors verwendet wurde. Bei einer typischen Polymerisation betrug die Temperatur des Einsatzmaterials $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ethen wurde mit einer Geschwindigkeit von 45 g/Min eingebracht, und Propylen wurde mit der Geschwindigkeit von 310 g/Min eingebracht. Der Polymerisationskatalysator, Dimethylsilyl-verbrücktes (Tetramethylcyclopentadienyl)cyclododecylamidotitandimethyl, aktiviert im 1:1 Molverhältnis mit N',N'-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, wurde mit einer Geschwindigkeit von 0,002780 g/h eingebracht. Eine verdünnte Lösung von Triisobutylaluminium wurde als Abfangmittel für Katalysatorabbruchmittel in den Reaktor eingebracht: eine Geschwindigkeit von ungefähr 36,8 Mol pro Mol Katalysator war für diese Polymerisation angemessen. Nach fünf Verweilzeiten von Polymerisation im stationären Zustand wurde eine repräsentative Probe des in dieser Polymerisation produzierten Polymers aufgefangen. Die Lösung des Polymers wurde aus dem oberen Bereich abgezogen und dann wasserdampfdestilliert, um das Polymer zu isolieren. Die Bildungsgeschwindigkeit des Polymers betrug 258 g/h. Das in der Polymerisation produzierte Polymer hatte einen Ethylengehalt von 14,1 Gew.-%, ML bei $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1+4) von 95,4.

[0091] Variationen in der Zusammensetzung des Polymers wurden hauptsächlich durch Veränderung des Verhältnisses von Ethen zu Propen erhalten. Das Molekulargewicht des Polymers konnte durch eine größere Menge Ethen und Propen, verglichen mit der Menge des Polymerisationskatalysators, erhöht werden. Diese Polymere sind in den folgenden Tabellen als aePP beschrieben.

Beispiel 3: Analyse und Löslichkeit mehrerer zweiter Polymerkomponenten

[0092] In der in dem obigen Beispiel 1 beschriebenen Weise wurden mehrere zweite Polymerkomponenten der obigen Beschreibung synthetisiert. Diese sind in der folgenden Tabelle beschrieben. Tabelle 1 beschreibt die Ergebnisse der GPC, Zusammensetzung, ML und DSC-Analyse für die Polymere.

Tabelle 1

Tabelle 1: Analyse der zweiten Polymerkomponente und der Vergleichspolymere

SPC	M _n ge- mäß GPC	M _w ge- mäß GPC	Ethylen Gew.-% gemäß IR	Schmelzwär- me J/g	Schmelz- punkt ge- mäß DSC (°C)	ML (1+4) bei 125°C
SPC-1	102 000	248 900	7,3	71,9	84,7	14
SPC-2			9,4	30,2	65,2	27,8
SPC-3	124 700	265 900	11,6	17,1	43,0	23,9
SPC-4			12,8	16,4	42,5	
SPC-5			14,7	13,2	47,8	38,4
SPC-6	121 900	318 900	16,4	7,8	40,3	33,1
SPC-7			17,8	5,3	39,5	
Vergleichspolymere						
EPR			47,8	nicht nachge- wiesen	nicht nachge- wiesen	40
AePP			11,7	nicht nachge- wiesen	nicht nachge- wiesen	23

[0093] Tabelle 2 beschreibt die Löslichkeit der zweiten Polymerkomponente.

Tabelle 2

Tabelle 2: Löslichkeit von Fraktionen der zweiten Polymerkomponente. Infolge von unvollkommenem Trocknen der Polymerfraktionen ergibt die Summe der Fraktionen etwas mehr als 100.

SPC	Gew.-% löslich bei 23°C	Gew.-% löslich bei 31°C	Gew.-% löslich bei 40°C	Gew.-% löslich bei 48°C
SPC-1	1,0	2,9	28,3	68,5
SPC-3	6,5	95,7		
SPC-6	51,6	52,3	2,6	
SPC-5	36,5	64,2		
Vergleichspolymere				
EPR	101,7			
aePP	100,5			

[0094] Tabelle 3 beschreibt die Zusammensetzung der Fraktionen der zweiten Polymerkomponente, die in Tabelle 2 erhalten wurden. Nur Fraktionen, die mehr als 4 % der Gesamtmasse des Polymers haben, sind auf Zusammensetzung analysiert worden.

Tabelle 3

Tabelle 3: Zusammensetzung von Fraktionen der zweiten Polymerkomponente, die in Tabelle 2 erhalten wurden. Die experimentelle Ungenauigkeit bei der Bestimmung des Ethylengehalts beträgt vermutlich etwa 0,4 Gew.-% absolut.

	Zusammensetzung: Gew.-% Ethylen in Fraktion				
SPC	löslich bei 23°C	löslich bei 31°C	löslich bei 40°C	löslich bei 48°C	Löslich bei 56°C
SPC-1			8,0	7,6	
SPC-3	12,0	11,2			
SPC-6	16,8	16,5			
SPC-5	14,9	14,6			
Vergleich					
EPR	46,8				
atakti-sches ePP	11,8				

Beispiel 4

[0095] In allen Zusammensetzungen von Tabelle 4 wurden gemäß dem oben beschriebenen Verfahren Gemische hergestellt.

Tabelle 4: Biegemodul, Zugmodul und Zugverformungsrest für binäre Gemische aus einer FPC und einer SPC wie geformt

Probe	Gew.- % SPC1	ML SPC1	C ₂ Gew.- % SPC1	500 % Modul		100 % Modul		Biegemodul	
				(psi)	(MPa)	(psi)	(MPa)	(kpsi Zoll/ Zoll)	(MPa cm/cm)
F6	66,7	11,5	12,4	1778	12,26	1168	8,05		
F7	77,8	11,5	12,4	1442	9,94	813	5,61		
F8	88,9	11,5	12,4	1077	7,43	575	3,96		
F9*	100	11,5	12,4	971	6,69	471	3,25		
G6	66,7	18,3	12,1	1800	12,41	1138	7,85		
G7	77,8	18,3	12,1	1446	9,97	741	5,11		
G8	88,9	18,3	12,1	1089	7,51	538	3,71		
G9*	100	18,3	12,1	979	6,75	472	3,25		
H6	66,7	25,3	12,0	1969	13,58	1216	8,38	18,1	0,12
H7	77,8	25,3	12,0	1591	10,97	879	6,06	10,1	0,07
H8	88,9	25,3	12,0	1254	8,65	664	4,58	5,5	0,04
H9*	100	25,3	12,0	1127	7,77	552	3,81	3,8	0,03
J6	66,7	39,7	13,4	1495	10,31	977	6,74		
J7	77,8	39,7	13,4	1394	9,61	754	5,20		
J8	88,9	39,7	13,4	904	6,23	452	3,12		
J9*	100	39,7	13,4	751	5,18	320	2,21		
K5*	55,6	28,9	14,8	1720	11,86	1297	8,94	23,1	0,16
K6	66,7	28,9	14,8	1471	10,14	990	6,83	7,7	0,05
K7	77,8	28,9	14,8	1251	8,63	621	4,28	3,9	0,03
K8	88,9	28,9	14,8	763	5,26	306	2,11	1,8	0,01
K9	100	28,9	14,8	387	2,67	200	1,38	1,3	0,01
L6	66,7	33,1	16,4	1133	7,81	613	4,23		

Probe	Gew.- % SPC1	ML SPC1	C ₂ Gew.- % SPC1	500 % Modul		100 % Modul		Biegemodul	
				(psi)	(MPa)	(psi)	(MPa)	(kpsi Zoll/ Zoll)	(MPa cm/cm)
L7	77,8	33,1	16,4	704	4,85	293	2,02		
L8	88,9	33,1	16,4	573	3,95	187	1,29		
L9	100	33,1	16,4	91	0,63	96	0,66		
M6	66,7	25,6	17	996	6,87	597	4,12	4,2	0,03
M7	77,8	25,6	17	698	4,81	298	2,05	1,8	0,01
M8	88,9	25,6	17	336	2,32	185	1,28	1,0	0,01
M9	100	25,6	17	129	0,89	135	0,93	0,8	0,01
N8	88,9	34,5	11,1	1506	10,38	851	5,87		
N9	100	34,5	11,1	1412	9,74	675	4,65		
P8	88,9	16,4	10,8	1405	9,69	805	5,55	7,4	0,05
P9	100	16,4	10,8	1268	8,74	641	4,42	5,7	0,04

* Nicht erfindungsgemäß

[0096] In diesem Beispiel wurden Gemische aus erster Polymerkomponente, Escorene 4292, einem homoi-sotaktischen Polypropylen, erhältlich von Exxon Chemical Co., Houston, TX, USA, und einer zweiten Polymer-komponente (in Tabelle 4 als SPC1 identifiziert) unter Verwendung des oben beschriebenen Verfahrens her-gestellt. Die Gemische wurden in einem anderen Zusammensetzungsbereich hergestellt, wie in der obigen Ta-belle gezeigt ist. Die Eigenschaften des Gemisches wurden wie geformt gemessen.

Beispiel 5:

Tabelle 5: Biegemodul, Zugmodul und Zugverformungsrest für binäre Gemische aus einer FPC und zwei SPC wie geformt

Probe	Gew. - % SPC1	ML SPC1	C ₂ Gew. - % SPC1	Gew. - % SPC2	500 % Modul		100 % Modul		Biegemodul	
					Psi	MPa	psi	MPa	kpsi Zoll/ Zoll	MPa cm/ cm
AA4	44,4	31,2	13,4	27,8	1833	12,64	1096	7,56	16,6	0,11
AA5	55,6	31,2	13,4	22,2	1571	10,83	909	6,27	11,3	0,08
AA6	66,7	31,2	13,4	16,7	1342	9,25	748	5,16	7,9	0,05
AA7	77,8	31,2	13,4	11,1	1077	7,43	524	3,61	4,7	0,03
AA8	88,9	31,2	13,4	5,56	872	6,01	385	2,65	3,4	0,02
AA9*	100	31,2	13,4	0	751	5,18	320	2,21		
BB4	44,4	38,4	14,7	27,8	1791	12,35	1154	7,96	17,4	0,12
BB5	55,6	38,4	14,7	22,2	1543	10,64	798	5,50	13,8	0,10
BB6	66,7	38,4	14,7	16,7	1187	8,18	548	3,78	4,8	0,03
BB7	77,8	38,4	14,7	11,1	920	6,34	379	2,61	2,9	0,02
BB8	88,9	38,4	14,7	5,56	697	4,81	386	2,66	1,9	0,01
BB9*	100	38,4	14,7	0	387	2,67	200	1,38		
CC5	55,6	24,9	12,1	22,2	1619	11,16	970	6,69	17,4	0,12
CC6	66,7	24,9	12,1	16,7	1504	10,37	849	5,85	12,1	0,08
CC7	77,8	24,9	12,1	11,1	1296	8,94	690	4,76	8,7	0,06
CC8	88,9	24,9	12,1	5,56	1152	7,94	581	4,01	5,8	0,04
CC9*	100	24,9	12,1	0	1051	7,25	481	3,32	4,6	0,03
EE5	55,6	31,2	13,4	13,32	2019	13,92	1303	8,98		
EE6	66,7	31,2	13,4	10,02	1581	10,90	878	6,05		
EE7	77,8	31,2	13,4	6,66	1398	9,64	643	4,43		
EE8	88,9	31,2	13,4	3,33	1064	7,34	457	3,15		
EE9*	100	31,2	13,4	0	871	6,01	381	2,63		
FF5	55,6	38,4	14,7	13,32	1830	12,62	1214	8,37	22,0	0,15
FF6	66,7	38,4	14,7	10,02	1612	11,11	847	5,84	8,4	0,06

Probe	Gew.- % SPC1	ML SPC1	C ₂ Gew.- % SPC1	Gew.- % SPC2	500 % Modul		100 % Modul		Biegemodul	
					Psi	MPa	psi	MPa	kpsi Zoll/ Zoll	MPa cm/ cm
FF7	77,8	38,4	14,7	6,66	1168	8,05	470	3,24	4,1	0,03
FF8	88,9	38,4	14,7	3,33	921	6,35	369	2,54	2,5	0,02
FF9*	100	38,4	14,7	0	579	3,99	264	1,82	2,0	0,01
DD4	44,4	23,4	16,8	27,8	1640	11,31	1053	7,26	13,2	0,09
DD5	55,6	23,4	16,8	22,2	1424	9,82	708	4,88	6,2	0,04
DD6	66,7	23,4	16,8	16,7	1178	8,12	437	3,01	2,5	0,02
DD7	77,8	23,4	16,8	11,1	849	5,85	270	1,86	1,4	0,01
DD8	88,9	23,4	16,1	5,56	535	3,69	199	1,37	1,1	0,01
DD9*	100	23,4	16,1	0	318	2,19	135	0,93		
GG6	66,7	24,9	12,1	10,02	1751	12,07	975	6,72		
GG7	77,8	24,9	12,1	6,66	1563	10,78	798	5,50		
GG8	88,9	24,9	12,1	3,33	1279	8,82	624	4,30		
GG9*	100	24,9	12,1	0	1129	7,78	552	3,81		
HH5	55,6	23,4	16,8	13,32	1385	9,55	964	6,65	13,1	0,09
HH6	66,7	23,4	16,8	10,02	1005	6,93	501	3,45	4,0	0,03
HH7	77,8	23,4	16,8	6,66	531	3,66	251	1,73	1,9	0,01
HH8	88,9	23,4	16,8	3,33	318	2,19	184	1,27	1,1	0,01
HH9*	100	23,4	16,8	0	129	0,89	135	0,93		
JJ6	66,7	31,2	13,4	3,33	1569	10,82	889	6,13		
JJ7	77,8	31,2	13,4	2,22	1303	8,98	603	4,16		
JJ8	88,9	31,2	13,4	1,11	1007	6,94	417	2,88		
JJ9*	100	31,2	13,4	0	753	5,19	320	2,21		
KK5	55,6	38,4	14,7	4,44	1943	13,40	1316	9,07		
KK6	66,7	38,4	14,7	3,33	1666	11,49	871	6,01		
KK7	77,8	38,4	14,7	2,22	1295	8,93	507	3,50		
KK8	88,9	38,4	14,7	1,11	976	6,73	383	2,64		
KK9*	100	38,4	14,7	0	387	2,67	200	1,38		
LL6	66,7	24,9	12,1	3,33	1944	13,40	1121	7,73		
LL7	77,8	24,9	12,1	2,22	1599	11,02	854	5,89		
LL8	88,9	24,9	12,1	1,11	1259	8,68	638	4,40		

Probe	Gew.-% SPC1	ML SPC1	C ₂ Gew.-% SPC1	Gew.-% SPC2	500 % Modul		100 % Modul		Biegemodul	
					Psi	MPa	psi	MPa	kpsi	MPa
									Zoll/ Zoll	cm/ cm
LL9*	100	24,9	12,1	0	1127	7,77	552	3,81		

* Nicht erfindungsgemäß

[0097] In diesem Beispiel wurden Gemische aus einer ersten Polymerkomponente, Escorene 4292, einem homoisotaktischen Polypropylen, erhältlich von Exxon Chemical Co., Houston, TX, USA, und zwei zweite Polymerkomponenten (identifiziert als SPC1 und SPC2 in Tabelle 5) unter Verwendung des Verfahrens wie oben beschrieben hergestellt. Die SPC2 hatte eine ML (1+4) bei 125 °C von 14 und einen Ethylengehalt von 7,3 Gew.-%. Die Zusammensetzung und die ML der SPC1 sind in der Tabelle für die verschiedenen verwendeten SPC1 angegeben. Die Gemische wurden in einem anderen Zusammensetzungsbereich hergestellt, wie durch die obige Tabelle gezeigt ist. Die Eigenschaften des Gemisches wurden wie geformt gemessen.

Beispiel 6

Tabelle 6: Bleibende Hysterese und Zugverformungsrest für binäre Gemische aus einer FPC und einer SPC und ternäre Gemische aus einer FPC und zwei SPC, die in Tabelle 4 und 5 beschrieben sind, als (1) neu, (2) nach Spannungsfrei-Machen bei Raumtemperatur für 21 Tage und (3) nach kurzfristiger Orientierung auf 200

Probe	200 % bleibende Hysterese			% Zugverformungsrest		
	neu	spannungs- frei	orien- tiert	neu	spannungs- frei	orien- tiert
F6	55	56	31	28	27	6
F7	35	29	16	19	16	6
F8	20	24	15	16	9	6
F9	18	16	6	9	3	3
H6	65	64	31	34	31	13
H7	38	36	16	19	19	6
H8	33	25	16	16	13	3
H9	21	21	13	14	6	2
M5	91	71	54	42	31	16
M6	65	48	41	25	9	9
M7	38	28	29	9	6	3
M8	33	24	23	6	3	3
M9	32	19	20	9	3	2
N8	52	13	13	31	6	6
N9	57	33	32	38	16	19
P7	57	54	57	38	27	13
P8	39	34	34	25	22	10
P9	33	23	23	25	16	6
G6	60	56	31	28	25	13
G7	33	31	16	19	16	6
G8	24	28	8	13	9	3

Probe	200 % bleibende Hysterese			% Zugverformungsrest		
	neu	spannungs- frei	orien- tiert	neu	spannungs- frei	orien- tiert
G9	12	13	6	8	9	3
J6	47	21	21	19	9	9
J7	31	24	16	13	11	6
J8	18	13	7	13	9	6
J9	15	9	3	6	6	2
K5	71	79	48	34	41	16
K6	48	33	25	52	16	9
K7	19	15	11	9	9	2
K8	14	13	1	6	6	0
K9	16	8	6	5	3	0
L6	60	35	21	25	13	8
L7	39	20	14	9	3	5
L8	31	15	5	8	8	3
L9	31	31	9	9	0	3
AA4	65	54	43	33	28	14
AA5	40	39	20	25	19	8
AA6	27	31	16	22	16	5
AA7	19	19	11	16	13	5
AA8	17	14	13	13	9	2
BB4	53	56	35	28	28	9
BB5	37	36	19	19	19	6
BB6	23	15	16	14	9	6
BB7	14	20	5	11	6	5
BB8	14	18	10	9	6	3
CC5	58	49	30	34	25	16
CC6	43	41	20	22	16	8
CC7	29	24	15	19	13	6
CC8	28	20	11	17	9	6
EE5	60	56	60	31	42	11
EE6	35	26	35	17	14	6
EE7	21	14	21	13	9	5

Probe	200 % bleibende Hysterese			% Zugverformungsrest		
	neu	spannungs- frei	orien- tiert	neu	spannungs- frei	orien- tiert
EE8	16	14	16	9	6	2
FF4	88	81	64	50	38	25
FF5	52	48	31	30	23	13
FF6	23	23	15	13	9	6
FF7	19	11	5	9	6	3
FF8	9	8	5	6	3	2
DD4	65	56	39	31	23	6
DD5	34	34	26	16	25	6
DD6	28	23	20	11	17	3
DD7	24	23	20	9	13	3
DD8	28	24	15	6	9	0
GG6	43	43	43	25	25	9
GG7	28	28	28	19	16	9
GG8	22	22	22	16	13	6
HH4	79	79	54	45	41	19
HH5	64	64	39	34	28	11
HH6	38	34	26	16	11	5
HH7	28	30	21	9	6	2
HH8	26	25	15	6	3	0
JJ5	73	73	73	41	38	19
JJ6	35	35	35	19	16	8
JJ7	17	17	17	13	9	5
JJ8	13	13	13	9	6	5
KK5	56	64	39	31	28	11
KK6	30	26	19	17	13	5
KK7	18	11	9	9	6	2
KK8	11	12	6	9	6	2
LL6	60	60	60	34	31	13
LL7	32	32	32	19	16	8
LL8	26	26	26	16	13	6

Beispiel 7

[0098] Gemische wurden in allen Zusammensetzungen von Tabelle 7 gemäß dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt.

Tabelle 7: Gemische, bei denen die FPC ein Reaktorcopolymer ist und die SPC wie nachfolgend beschrieben ist

Probe	Gew.-% SPC1	Gew.-% FPC	500 % Modul		100 % Modul	
			psi	MPa	psi	MPa
2AA1	44,4	44,4				
2AA2	38,8	38,8				
2AA3	33,3	33,3				
2AA4	27,8	27,8	1302	8,98	919	6,34
2AA5	22,2	22,2	1194	8,23	794	5,47
2AA6	16,7	16,7	1013	6,98	604	4,16
2AA7	11,1	11,1	857	5,91	486	3,35
2AA8	5,55	5,55	690	4,76	353	2,43
2BB1	27	62				
2BB2	23	54				
2BB3	20	47				
2BB4	17	39	1311	9,04	994	6,85
2BB5	13	31	125	0,86	821	5,66
2BB6	10	23	1006	6,94	591	4,07
2BB7	7	16	823	5,67	438	3,02
2BB8	3	8	657	4,53	338	2,33

[0099] In diesem Beispiel wurden Gemische aus erster Polymerkomponente, Escorene 9272, einem Reaktorcopolymer, das von Exxon Chemical Co., Houston, TX, USA, erhältlich ist, mit einem Ethylengehalt von 5 Gew.-% und 2,9 MFR und zwei zweite Polymerkomponenten (in Tabelle 7 als SPC1 und SPC2 identifiziert) unter Verwendung des Verfahrens wie oben beschrieben hergestellt. Die SPC1 hatte eine ML(1+4) bei 125 °C von 11 und einen Ethylengehalt von 14,5 Gew.-%. Die SPC2 hatte eine ML(1+4) bei 125 °C von 21 und einen Ethylengehalt von 5,8 Gew.-%. Alle Gemische wurden in einem anderen Zusammensetzungsbereich hergestellt, wie durch die obige Tabelle gezeigt. Alle der Zusammensetzungen weisen die erfindungsgemäßen Eigenschaften auf. Die Eigenschaften des Gemisches wurden wie geformt gemessen.

Beispiel 8

Tabelle 8: Bleibende Hysterese und Zugverformungsrest für binäre Gemische aus einer FPC und einer SPC und ternäre Gemische aus einer FPC und zwei SPC, die in Tabelle 7 beschrieben sind, als (1) neu, (2) nach Spannungsfrei-Machen bei Raumtemperatur für 21 Tage und (3) nach kurzfristiger Orientierung auf 200

Probe	200 % bleibende Hysterese			% Zugverformungsrest		
	neu	spannungs- frei	orien- tiert	neu	spannungs- frei	orien- tiert
2AA4	63	63	33	29	37	6
2AA5	39	39	28	20	22	9
2AA6	31	29	15	17	16	3
2AA7	26	26	11	11	12	3
2AA8	18	15	9	8	9	3
2BB4	63	71	39	40	34	18
2BB5	44	43	28	37	19	12
2BB6	26	31	15	12	12	4
2BB7	19	20	11	9	11	3
2BB8	18	18	10	9	11	3

Beispiel 9

[0100] Gemische wurden in allen Zusammensetzungen von Tabelle 7 gemäß dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt.

Tabelle 9: Gemische, bei denen die FPC ein Reaktorpolymer ist und die SPC wie nachfolgend beschrieben ist.

Probe	Gew.-% SPC1	Gew.-% FPC	500 % Modul		100 % Modul	
			psi	MPa	psi	MPa
2CC1	44,4	44,4				
2CC2	38,8	38,8				
2CC3	33,3	33,3				
2CC4	27,8	27,8	1524	10,51	1082	7,46
2CC5	22,2	22,2	1261	8,69	7,46	5,05
2CC6	16,7	16,7	1119	7,72	581	4,01
2CC7	11,1	11,1	854	5,89	411	2,83
2CC8	5,55	5,55	656	4,52	304	2,10
2DD1	27	62				
2DD2	23	54				
2DD3	20	47				
2DD4	17	39	1647	11,36	1314	9,06
2DD5	13	31	1452	10,01	834	5,75
2DD6	10	23	1196	8,25	610	4,21
2DD7	7	16	885	6,10	388	2,68
2DD8	3	8	670	4,62	283	1,95

[0101] In diesem Beispiel wurden Gemische aus einer ersten Polymerkomponente, Escorene 7132, einem schlagzähen Copolymer, erhältlich von Exxon Chemical Co., Houston, TX, USA, mit einem Ethylengehalt von 9 Gew.-% und 2,0 MFR und zwei zweite Polymerkomponenten (in Tabelle 7 als SPC1 und SPC2 identifiziert) unter Verwendung des oben beschriebenen Verfahrens hergestellt. Die SPC1 hatte eine ML(1+4) bei 125 °C von 11 und einen Ethylengehalt von 14,5 Gew.-%. Die SPC2 hatte eine ML(1+4) bei 125 °C von 21 und einen Ethylengehalt von 5,8 Gew.-%. Die Gemische wurden in einem anderen Zusammensetzungsbereich hergestellt, wie durch die obige Tabelle gezeigt ist. Alle der Zusammensetzungen weisen die erfindungsgemäßen Eigenschaften auf. Die Eigenschaften des Gemisches waren wie geformt gemessen.

Beispiel 10

Tabelle 10: Bleibende Hysterese und Zugverformungsrest für binäre Gemische aus einer FPC und einer SPC und ternäre Gemische aus einer FPC und zwei SPC, beschrieben in Tabelle 9, als (1) neu, (2) nach Spannungsfrei-Machen bei Raumtemperatur für 21 Tage und (3) nach kurzfristiger Orientierung auf 200

Probe	200 % bleibende Hysterese			% Zugverformungsrest		
	neu	spannungs- frei	orien- tiert	neu	span- nungsfrei	orientiert
2CC4	66	77	39	37,5	34,375	14,0625
2CC5	44	41	28	23,4375	18,75	4,6875
2CC6	25	31	16	10,9375	9,375	3,125
2CC7	18	18	10	10,9375	9,375	3,125
2CC8	19	19	11	9,375	7,8125	1,5625
2DD4	89	89	58	53,125	34,375	25
2DD5	44	40	26	20,3125	18,75	6,25
2DD6	31	28	16	10,9375	10,9375	4,6875
2DD7	18	19	9	7,8125	7,8125	3,125
2DD8	21	19	11	4,6875	6,25	3,125

Beispiel 11

[0102] Die Gemische wurden in allen Zusammensetzungen von Tabelle 11 gemäß dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt.

Tabelle 11: Gemische, bei denen die FPC ein isotaktisches Homopolymer ist, aus einem Prozessöl und der SPC sind nachfolgend beschrieben.

Probe	Gew.-% SPC1	Gew.-% FPC	Gew.-% Sunpar 150	500 % Modul		100 % Modul	
				psi	MPa	psi	MPa
2EE1	36	36	20				
2EE2	31	31	20	1355	9,34	1130	7,79
2EE3	27	27	20	1248	8,60	945	6,52
2EE4	22	22	20	1119	7,72	749	5,16
2EE5	18	18	20	902	6,22	532	3,67
2EE6	13	13	20	690	4,76	336	2,32
2EE7	9	9	20	576	3,97	274	1,89
2EE8	4	4	20	386	2,66	176	1,21
2EE9	0	0	20	221	1,52	121	0,83
2FF1	21	50	20				
2FF2	19	44	20	1552	10,70	1313	9,05
2FF3	16	37	20	1442	9,94	1113	7,67
2FF4	13	31	20	1264	8,71	831	5,73
2FF5	11	25	20	1025	7,07	569	3,92
2FF6	8	19	20	798	5,50	387	2,67
2FF7	5	12	20	605	4,17	269	1,85
2FF8	3	6	20	406	2,80	176	1,21

[0103] In diesem Beispiel wurden Gemische aus einer ersten Polymerkomponente, Escorene 4292, einem isotaktischen Homopolymer, erhältlich von Exxon Chemical Co., Houston, TX, USA, mit einer MFR von 0,9 und zwei zweiten Polymerkomponenten (in Tabelle 7 als SPC1 und SPC2 identifiziert) unter Verwendung des oben beschriebenen Verfahrens hergestellt. Die SPC1 hatte eine ML (1+4) bei 125 °C von 11 und einen Ethylengehalt von 14,5 Gew.-%. Die SPC2 hatte eine ML(1+4) bei 125 °C von 21 und einen Ethylengehalt von 5,8 Gew.-%. Sunpar 150 ist ein Prozessöl, erhältlich von Sun Refining Company. Die Gemische wurden in einem anderen Zusammensetzungsbereich hergestellt, wie durch die obige Tabelle gezeigt ist. Alle der Zusammensetzungen weisen die erfindungsgemäßen Eigenschaften auf. Die Eigenschaften des Gemisches wurden wie geformt gemessen.

Beispiel 12

Tabelle 12: Bleibende Hysterese und Zugverformungsrest für binäre Gemische aus einer FPC und zwei SPC, beschrieben in Tabelle 11, als (1) neu, (2) nach Spannungsfrei-Machen bei Raumtemperatur für 21 Tage und (3) nach kurzfristiger Orientierung auf 200

Probe	200 % bleibende Hysterese			% Zugverformungsrest		
	neu	spannungs- frei	orien- tiert	neu	spannungs- frei	orien- tiert
EE3	58	58	43	31,25	28,125	10,9375
EE4	43	46	31	21,875	21,875	7,8125
EE5	36	36	21	15,625	17,1875	4,6875
EE6	25	26	15	10,9375	12,5	4,6875
EE7	18	19	11	7,8125	10,9375	4,6875
EE8	16	18	9	4,6875	7,8125	3,125
EE9	11	13	14	1,5625	4,6875	0
FF3	76	76	53	39,0625	37,5	15,625
FF4	58	53	36	28,125	26,5625	7,8125
FF5	38	38	29	15,625	17,1875	7,8125
FF6	29	24	21	10,9375	10,9375	6,25
FF7	20	19	11	7,8125	7,8125	3,125
FF8	16	18	11	6,25	6,25	3,125

Beispiel 12: Vergleichsgemische

[0104] Vergleichsgemische aus Zusammensetzungen, die denjenigen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ähnlich waren, wurden mit EPR und aePP wie in Tabelle 1 gezeigt hergestellt. In allen Fällen hatten die Gemische eine Zugdehnung von weniger als 500 % und sind nicht in den [Fig. 6](#), [Fig. 7](#) und [Fig. 8](#) wiedergegeben.

Patentansprüche

1. Gemisch mit Heterophasenmorphologie mit einer Zugdehnung von mehr als 650 % (ASTM D790), das eine dispergierte Phase von kristalliner Polymerkomponente in einer kontinuierlichen Phase von kristallisierbarer Copolymerkomponente, wobei

(A) die kristalline Phase in Phasen von weniger als $3\text{ }\mu\text{m} \times 3\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ Größe dispergiert ist, die aus vorwiegend kristallinem isotaktischen Polypropylen mit einem Schmelzpunkt von höher als $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, bestimmt durch Differential Scanning Kalorimetrie in Folge von thermodynamischem Mischen einer gewissen Menge des kristallisierbaren Copolymers der kontinuierlichen Phase bestehen, wobei das kristalline Polypropylen 2 bis 40 Gew.-% des Gemischs bildet,

(B) die kontinuierliche Phase kristallisierbares statistisches Copolymer von Propylen und 5 bis 35 Gew.-% von anderem α -Olefin mit weniger als 10 Kohlenstoffatomen ist und isotaktische Propylensequenzen, die lang genug zum Kristallisieren sind, in Folge von kristallisierbaren Propylensequenzen von isotaktischem Propylen einen Schmelzpunkt von weniger als $105\text{ }^{\circ}\text{C}$, bestimmt durch Differential Scanning Kalorimetrie, besitzt, wobei das kristallisierbare Copolymer 60 bis 98 Gew.-% des Gemischs bildet, und

(C) optionale Komponenten wie Prozessöl, Füllstoffe, Färbemittel, Antioxidantien, Kristallkeimbildner und Fließverbesserer umfasst.

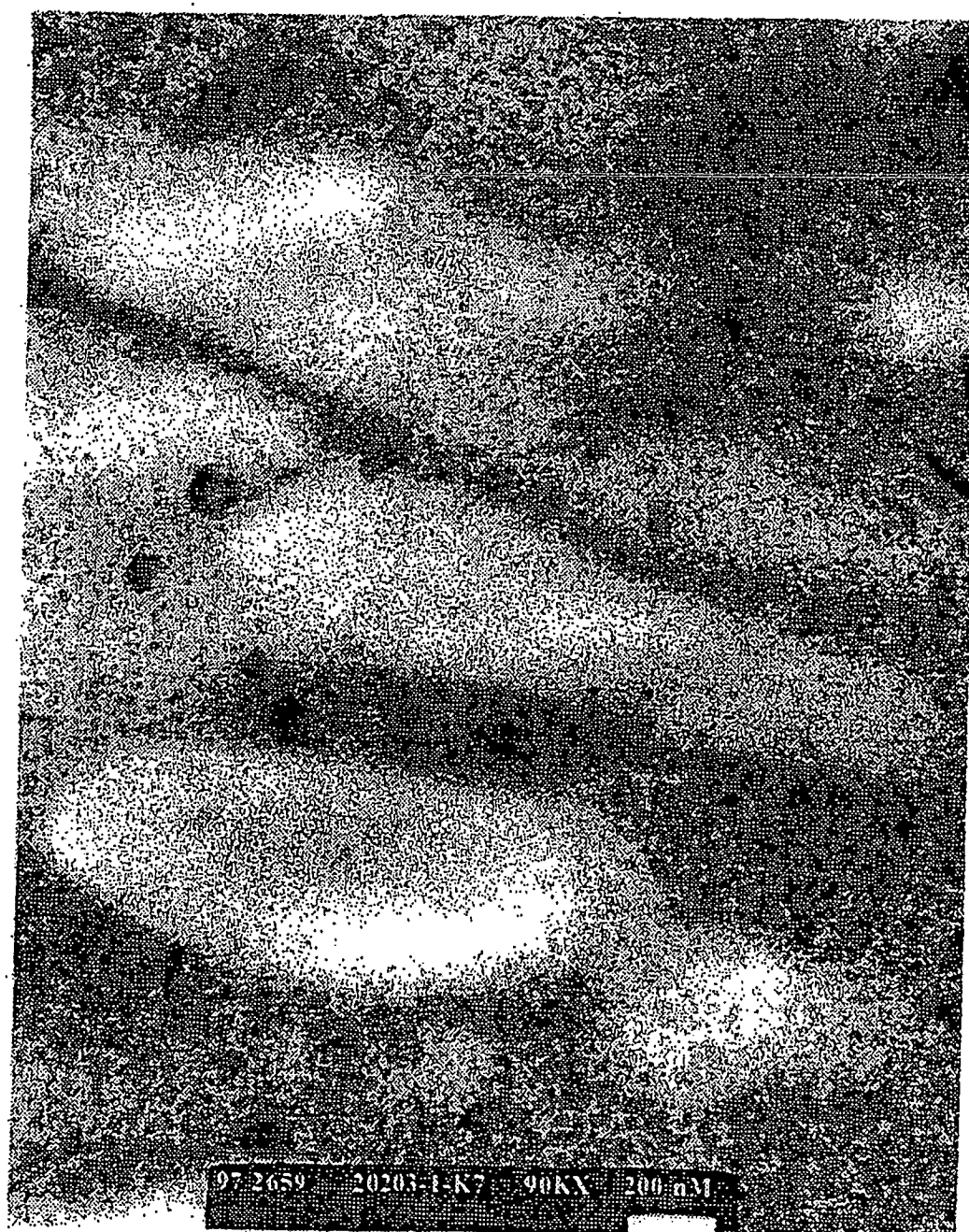
2. Gemisch nach Anspruch 1, bei dem die kristalline Polymerkomponente ferner Ethylen als Comonomer umfasst.

3. Gemisch nach Anspruch 1, bei dem die kristalline Polymerkomponente ausgewählt ist aus einer Gruppe bestehend aus isotaktischem Polypropylenhomopolymer, Reaktor-Copolymer und schlagzähem Copolymer.
4. Gemisch nach Anspruch 1, bei dem die kristalline Polymerkomponente einen Schmelzpunkt gemäß DSC von gleich oder oberhalb 115 °C hat.
5. Gemisch nach Anspruch 1, bei dem die kristallisierbare Polymerkomponente einen Schmelzpunkt gemäß DSC zwischen 30 °C und 100 °C hat.
6. Gemisch nach Anspruch 1, bei dem die kristallisierbare Polymerkomponente 6 Gew.-% bis 35 Gew.-% Ethylen umfasst.
7. Gemisch nach Anspruch 1, bei dem die kristallisierbare Polymerkomponente eine Schmelzwärme von weniger als 75 J/g (DSC) hat.
8. Gemisch nach Anspruch 1, bei dem die kristallisierbare Polymerkomponente eine Molekulargewichtsverteilung von 2,0 bis 3,2 hat.
9. Gemisch nach Anspruch 1, bei dem die kristallisierbare Polymerkomponente in einem Lösungspolymerisationsverfahren hergestellt worden ist.
10. Gemisch nach Anspruch 1, das zusätzlich Prozessöl umfasst.
11. Gemisch nach Anspruch 1, bei dem die Glasübergangstemperatur des Gemischs niedriger als die Glasübergangstemperatur der kristallisierbaren Polymerkomponente ist.
12. Gemisch nach Anspruch 1, das einen Dehnungsrest nach 200 Längung gleich oder kleiner als 0,02 M + 5 hat, wobei M 500 % Modul ist, ausgedrückt in lb/Zoll² (MPa).
13. Gemisch nach Anspruch 1, das einen Biegemodul (ASTM D790) in kpsi. Zoll/Zoll gleich oder kleiner als 0,013 M-1,3 hat, wobei M 500 % Modul ausgedrückt in lb/Zoll² (MPa) ist.
14. Verfahren zur Herstellung eines Gemischs gemäß Anspruch 1, bei dem das Gemisch durch eine oder mehrere von Alterung, Vernetzung oder Orientierungsbehandlung modifiziert worden ist.
15. Artikel, der das Gemisch gemäß Anspruch 1 umfasst.

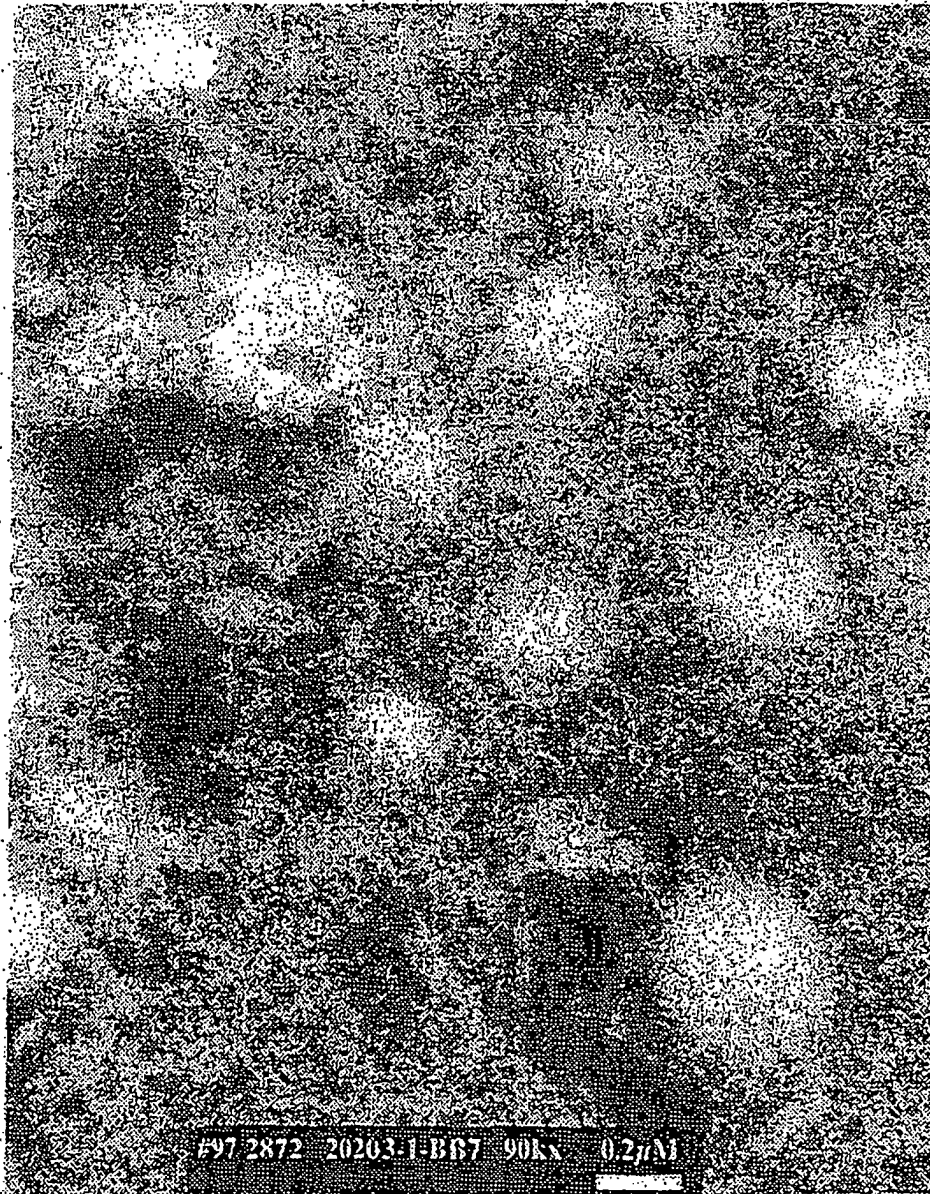
Es folgen 8 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

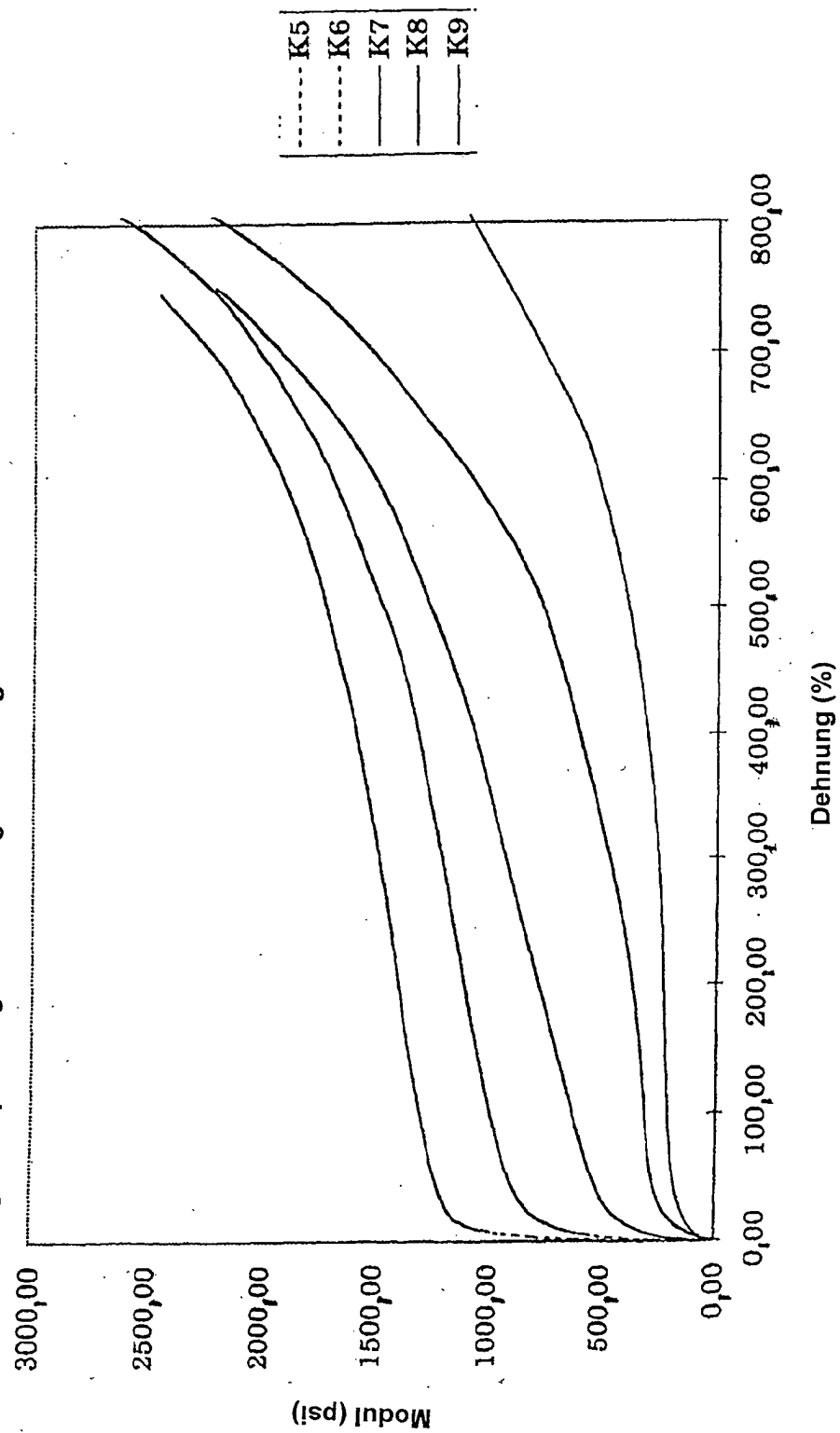




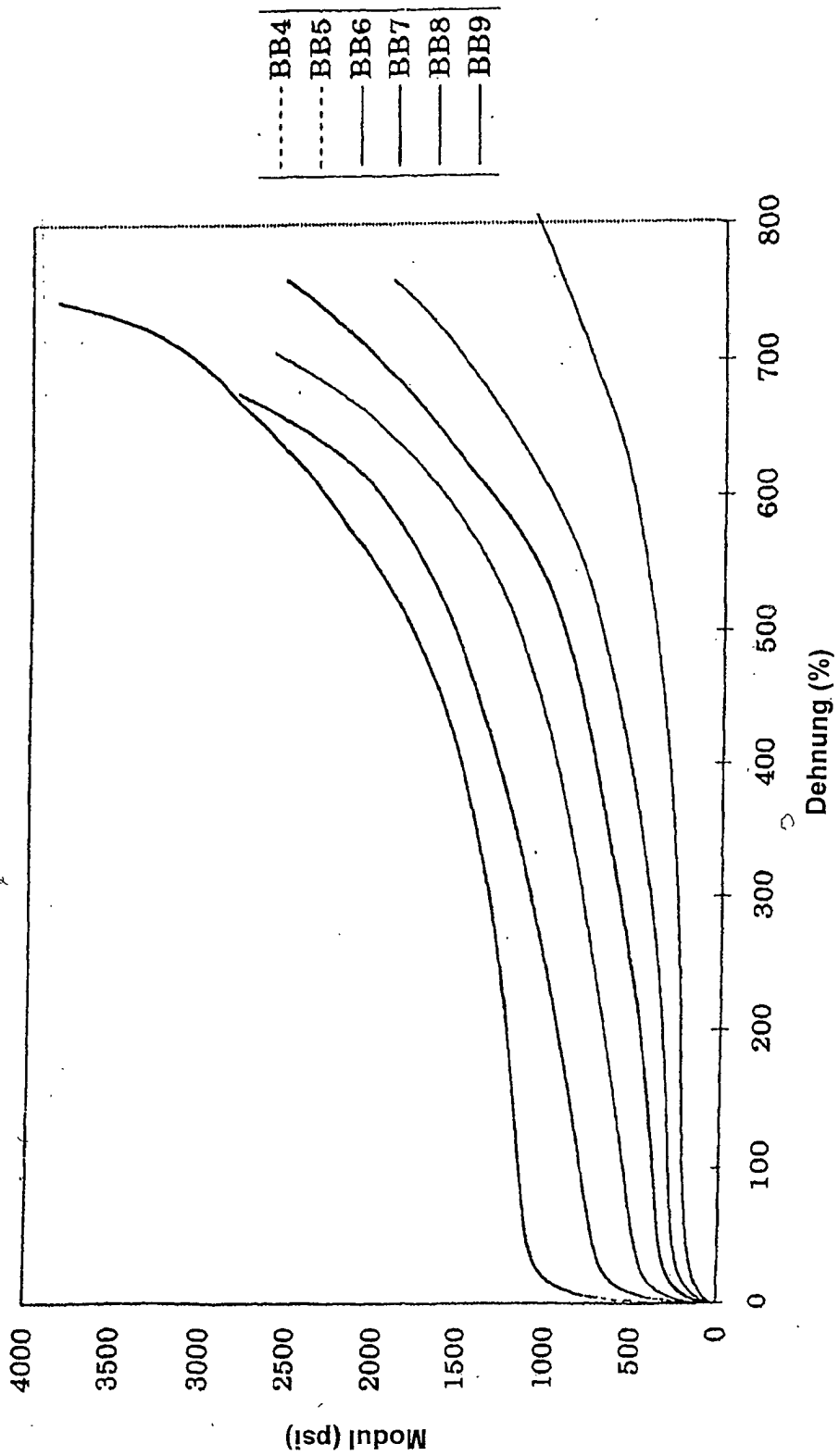
97 2659 20203-1-K7 90KV 200 nm



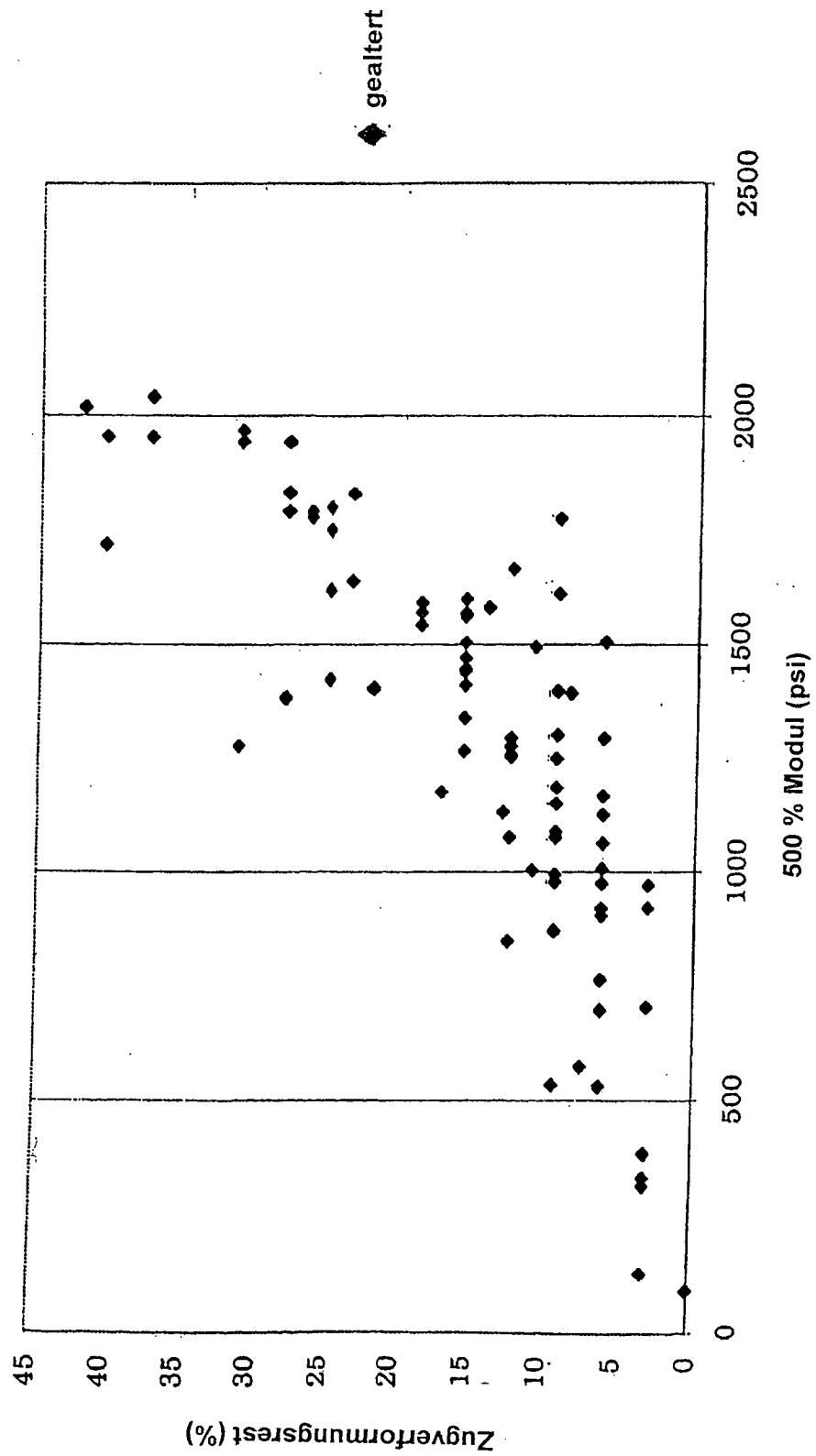
Figur 4: Spannungs-Verformungs-Dehnungsdaten für ein Gemisch einer FPC und einer SPC



Figur 5: Spannungs-Verformungs-Dehnungsdaten für ein Gemisch einer FPC und zweier SPC



Figur 6: 500 % - Modul versus Zugverformungsrest



Figur 7: 500 % - Modul versus Zugverformungsrest (orientiert)

