



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 34 151 T2 2008.01.10**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 263 815 B1**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08F 210/00 (2006.01)**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 34 151.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/35016**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 986 700.3**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/046278**

(86) PCT-Anmeldetag: **21.12.2000**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **28.06.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.12.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **28.03.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **10.01.2008**

(30) Unionspriorität:

**171715 P 21.12.1999 US**

**199093 P 21.04.2000 US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

**KARANDINOS, A. G., B-1932 St-Stevens-Woluwe,  
BE; LOHSE, D. J., Bridgewater, NJ 08807, US;  
GEORJON, Olivier J., B-1150 Brussels, BE;  
LEWTAS, Kenneth, B-3080 Tervuren, BE;  
TANCREDE, Jean M., Baton Rouge, LA, US;  
HARRINGTON, Bruce A., Houston, TX 77062, US;  
NELSON, Keith A., Baton Rouge, LA 70816, US**

(74) Vertreter:

**df-mp, 80333 München**

(54) Bezeichnung: **KLEBSTOFFE AUF DER BASIS VON ALPHA-OLEFINPOLYMEREN**

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**

## VERWANDTE ANMELDUNGEN:

**[0001]** Die vorliegende Anmeldung basiert auf der vorläufigen Anmeldung mit dem Aktenzeichen 60/199,093, eingereicht am 21. April 2000, und der vorläufigen Anmeldung mit dem Aktenzeichen 60/171,715, eingereicht am 21. Dezember 1999.

## GEBIET DER ERFINDUNG

**[0002]** Klebrige  $\alpha$ -Olefin-Interpolymere, Klebstoffzusammensetzungen oder -formulierungen, die solche Interpolymere umfassen, zur Klebanwendung und Klebverfahren und Gegenstände, in denen Klebstoffzusammensetzungen oder -formulierungen verwendet werden.

## ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

**[0003]** Bestimmte  $\alpha$ -Olefin-Interpolymere sind in Klebstoffzusammensetzungen verwendet worden, die nach dem Auftrag eine signifikante Haftfestigkeit liefern, eine gute Haftung auf Papier (z. B. Faserriss auf Kraftpapier), eine Mindestschälfestigkeit von 500 g/cm, ein schwaches Farbbild, wenig Geruch und eine gute thermische Beständigkeit zeigen sollten. Bei PSA-Anwendungen, wenn das Substrat ein OPP-Band ist, sollte der Kugeltest einen Höchstwert von 3 cm bei Umgebungstemperatur, einen Schertemperaturmindestwert von 85°C, eine Scherung (12,5 mm  $\times$  25 mm Fläche unter einem 1-kg-Gewicht) auf Karton bei 40°C von mindestens 30 Stunden ergeben. Die meisten bekannten  $\alpha$ -Olefin-Interpolymere in solchen Zusammensetzungen weisen einen hohen Schmelzpunkt und/oder eine hohe Kristallinität auf. Diese Eigenschaften verhindern, dass solche Materialien allein als ein Klebstoff verwendet werden, da ein Klebstoff eine niedrige Kristallinität zur Flexibilität und einen niedrigen Plateaumodul sowie eine niedrige Viskosität in vielen Anwendungen aufweisen muss (siehe J. Adhesion Sci. Technol. Bd. 3, Nr. 7, S. 551–570 (1989), in dem ein SBS-Blockcopolymer verwendet wird).

**[0004]** In solchen Klebstoffformulierungen des Stands der Technik tragen die  $\alpha$ -Olefin-Interpolymere zu der Haftfestigkeit bei, es werden jedoch Klebrigmacher verwendet, um die Tg für eine gute Haftfestigkeit zu erhöhen und den hohen Plateaumodul auf ein annehmbares Niveau zu senken, indem die Polymerkettenverhakungen zu verringern. Fließverbesserer (Wachse usw.) werden verwendet, um den Fluss zu verbessern und eine Benetzung des Substrats durch die Formulierung zu gewährleisten. Ohne Klebrigmacher und Fließverbesserer können solche Interpolymere verwendet werden, um bei reduzierten Temperaturen heißzusiegeln, werden jedoch im Allgemeinen nicht als Klebstoffe betrachtet.

**[0005]** Die Interpolymere werden vorwiegend von Ethylen oder Propylen abgeleitet (zwecks ethylenbasierter Polymere, siehe WO97-15636-A1; WO99/24516; WO9803603 (EP-912646), in der beispielsweise ein Single-Site-Katalysator verwendet wird; WO97-15636-A1 oder WO94/10256; US-5317070 und WO94/04625, in der syndiotaktisches Polypropylen als die Polymerkomponente verwendet wird und auf Seite 7, Zeile 14, Hexen als Comonomer erwähnt wird. Zwecks propylenbasierter Polymere, siehe weiterhin EP-318049. Zwecks allgemeiner Monomere, bei denen es sich nicht um Propylen oder Ethylen handelt, siehe beispielsweise EP-422498, ein Buten/Propylen-Interpolymer mit bis zu 20 Gew.-% von Propylen abgeleiteten Einheiten.)

**[0006]** Als ein Beispiel für die Interpolymere, die zum Heißsiegeln oder zur Erhöhung der Schlagzähigkeit verwendet werden, wird auf JP62-119212-A2 Bezug genommen. Diese offenbart ein statistisches Copolymer mit von 40–90 Mol-% Propylen, von 10–60 Mol-% eines  $\alpha$ -Olefins wie Buten, Hexen und 4-Methylpenten unter Verwendung eines Ethylenbistetrahydroindenylzirconiumdichlorids des Metallocen-Typs als ein Katalysator. In ähnlicher Weise offenbart JP62-119213-A2 ein statistisches Copolymer von Buten (60–98 Mol-%) mit 2–40 Mol-% C3-20- $\alpha$ -Olefin wie Propylen, Hexen und 4-Methylpenten.

**[0007]** Die Beispiele in JP62-119212-A2 weisen jedoch stark variierende Eigenschaften auf. Beispiel 6 polymerisiert Propylen und Hexen, um 60 Prozent Einheiten, die von Propylen abgeleitet sind, und 40 Mol-% Einheiten, die von Hexen abgeleitet sind, zu ergeben. Die Kristallinität ist 26 % und der Schmelzpunkt ist 123°C. Beispiel 3 setzt Propylen mit 45 Mol-% und mit einem Schmelzpunkt von 50°C und einer Kristallinität von 7 % ein. JP62-119212-A2 offenbart kein Polymer, das eine Kombination struktureller Eigenschaften (beispielsweise Molekulargewicht; Comonomergehalt) aufweist, so dass ein Speichenmodul G', der für Klebanwendungen geeignet ist, unterhalb von 70°C erreicht wird, oder einen niedrigen Schmelzpeak bereitstellt. Von den Polymeren wird gesagt, dass sie Antihafteigenschaften haben, und sind in Klebanwendungen nicht zu gebrauchen.

**[0008]** WO99/67307 offenbart ein Terpolymer, das vorwiegend von Propylen abgeleitete Einheiten umfasst, zur Verwendung als Film, Fasern und Formartikel und auch Sperrschichten. Die Polymere in Tabelle 4 weisen geringe Comonomergehalte, hohe Schmelzpunkte und hohe Molekulargewichte auf.

**[0009]** WO9920644 offenbart eine elastische Zusammensetzung aus Propylenhomopolymeren zur Klebanwendung. Metallocene werden bei der Polymerisation verwendet.

**[0010]** WO 00/17286 betrifft sprühbare Heißschmelzklebstoffe, die sich aus mindestens einem Poly- $\alpha$ -olefin, mindestens einem Öl und mindestens einem Kohlenwasserstoffharz zusammensetzen.

**[0011]** In anderen Dokumenten sind  $\alpha$ -Olefin-Interpolymere, die unter Verwendung eines herkömmlichen Ziegler-Natta-Katalysators mit einer Titanchlorid-Übergangsmetallkomponente und einem Aluminiumalkyl-Aktivator hergestellt werden, um ein Polymer mit einer Monomierzusammensetzung zu ergeben, in der die Mengen von Propylen (Comonomer mit niedrigerem Molekulargewicht) und Comonomer mit höherem Molekulargewicht ungefähr gleich sind, zur Klebanwendung vorgeschlagen worden. Diese wurden als amorphe) P(oly)-(A)lpha-(O)lefine, kurz APAOs, bezeichnet.

**[0012]** US-3954697 offenbart in Beispiel 1 ein Propylen/Hexen-1-Copolymer, das 43 Mol-% von Hexen-1 abgeleitete Einheiten enthält und das heiß auf ein Band aufgetragen werden kann, um ein Haftklebstoffmaterial zu ergeben. Das Polymer kann ohne Additive verwendet werden (siehe Spalte 2, Zeilen 34 bis 39) und kann als ein Schmelzklebstoff auf ein Band ohne Lösemittel aufgebracht werden, um ein PSA-Verhalten aufzuzeigen. In US-3954697 beträgt die Hexenmenge, die als für ein Polymer notwendig erachtet wird, mehr als 40 Mol-% und die Polymerstruktur muss derart sein, dass das Polymer vollkommen amorph ist und keine Restkristallinität (siehe Spalte 3, Zeilen 24 bis 26) oder eine Kristallinität sehr niedriger Größenordnung (siehe Spalte 4, Zeile 8) aufweist. Das Vergleichsbeispiel 9 setzt beispielsweise 18 Mol-% Hexen im Polymer ein und erzielt einen Schmelzpunkt von 145°C, was das Fehlen von Fließeigenschaften oder Schmelzpunkten, die mit einem zufrieden stellenden Klebeverhalten in Verbindung gebracht werden, nahe legt. Diesem Polymer mangelt es an Klebrigkeit bei Umgebungstemperatur.

**[0013]** APAOs mit hohem Propylengehalt und Buten-Comonomer sind hergestellt und unter dem eingetragenen Warenzeichen Rextac vertrieben worden, wobei Katalysatoren, die nicht vom SSC-Typ waren, verwendet wurden. WO98/42780 erörtert die Verwendung solcher Polymere in Klebstoffzusammensetzungen.

**[0014]** Weitere Einzelheiten zu solchen Interpolymeren und ihrer Verwendung in Klebstoffzusammensetzungen lassen sich in US5478891 finden. US5723546 setzt Gemische ein, um die gewünschten Eigenschaften zu erlangen. Einzelheiten lassen sich von US-4217428, US-4178272 und US-3954697 ableiten, die im Allgemeinen hohe Mengen des  $\alpha$ -Olefin-Comonomers mit höherem Molekulargewicht empfehlen.

**[0015]** WO9823699 und EP 620257 offenbaren ein Polymer, in dem von 70 bis 99 Mol-% von einem C6- bis C12- $\alpha$ -Olefin abgeleitet sind und der Rest ein niederes  $\alpha$ -Olefin ist. Die beispielhaft angeführten Kombinationen sind Hexen/Propylen- und Octen/Ethylen-Interpolymere, die mit einem herkömmlichen Ziegler-Natta-Katalysator hergestellt wurden. Das Material kann vernetzt werden, um die Kohäsionsfestigkeit zu verbessern. Dennoch gibt es mit solchen Polymeren und ihrer Anwendung in Klebandwendungen verbundene Nachteile. Solche bekannten APAOs sind inhomogen, weisen beträchtliche Niveaus von extrahierbaren Stoffen und unbefriedigende physikalische Eigenschaften, darunter eine geringe Kohäsionsfestigkeit, auf, die die Anwendungs- und Klebeleistung einschränken.

**[0016]** Die Broschüre „Klebstoff für Hot-Melt-Anwendungen – VESTOPLAST®“ von Degussa-Hüls führt verschiedene Güteklassen von VESTOPLAST® (d. h.  $\alpha$ -Olefin-Copolymere und -Terpolymere, die aus den Monomeren Ethylen, Propylen und 1-Buten hergestellt wurden) sowie deren Anwendung als Klebstoffe auf.

**[0017]** EP-0 442 045-A2 betrifft sprühbare Schmelzklebstoffzusammensetzungen, die auf amorphen Poly- $\alpha$ -olefinen basieren, offenbart jedoch keine spezifischen Eigenschaften der Interpolymere, wie den Speichermodul G' oder die Diadenverteilung.

**[0018]** EP-0 716 121 A1 offenbart eine Polypropylenzusammensetzung, die (A) Polypropylen und (B) ein statistisches Propylen/1-Buten-Copolymer in einem spezifischen Mengenverhältnis umfasst, zur Verwendung in Heißsiegelanwendungen. Ebenfalls offenbart ist ein Polypropylen-Verbundfilm, der (I) eine kristalline Polypropylenschicht und (II) eine Schicht, die aus der Polypropylenzusammensetzung gebildet wurde und auf mindestens eine Oberfläche der kristallinen Polypropylenschicht laminiert ist, umfasst. EP-0 716 121-A1 offenbart

keine bestimmten Eigenschaften des statistischen Copolymers, wie den Speichermodul  $G'$ .

**[0019]** WO 97/15636 betrifft sprühbare Schmelzklebstoffzusammensetzungen, die ein Ethylenpolymer und einen Klebrigmacher umfassen.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0020]** Die Erfindung betrifft (I) neuartige klebrige  $\alpha$ -Olefin-Interpolymere, die größtenteils amorph sind und ein Fließverhalten aufweisen, dass sie zur Klebanwendung geeignet macht. In diesem Gesichtspunkt betrifft die Erfindung außerdem Verfahren zur Herstellung dieser klebrigen  $\alpha$ -Olefin-Interpolymere.

**[0021]** In einem Gesichtspunkt stellt die Erfindung ein Polymer bereit, das zur Klebanwendung geeignet ist und nach Abkühlung einen ausreichend hohen Speichermodul aufweist, ohne übermäßig auf das Vorliegen von Komponenten mit niedrigerem Molekulargewicht wie einem Klebrigmacher (der Probleme einer übermäßigen Wanderung seiner Bestandteile verursachen kann und ein Vermischen erforderlich macht) oder niedermolekularer Verunreinigungen, die im Verlauf der Polymerisation gebildet wurden, angewiesen zu sein, und/oder einen niedrigen Schmelzpunkt mit einem engen Schmelzbereich aufweist und/oder ein Monomerverteilungsmuster aufweist, das eine verbesserte Ausgewogenheit von niedrigem Schmelzpunkt und Kohäsionsfestigkeit bereitstellt. Folglich stellt die Erfindung in einem Gesichtspunkt eine Klebstoffzusammensetzung oder -formulierung bereit, die keine oder geringe Klebrigmachermengen enthält und dennoch eine zufrieden stellende Ausgewogenheit von Eigenschaften für eine Klebstoffzusammensetzung bereitstellt.

**[0022]** Zu Vorteilen der Erfindung zählen verbesserte Polymere, die mit reduzierten Klebrigmachermengen oder möglicherweise keinem Klebrigmacher verwendet werden können, um eine Schmelzklebstoffzusammensetzung oder -formulierung bereitzustellen. Diese Polymere können mit reduzierten Lösemittelmengen oder möglicherweise keinem Lösemittel verwendet werden, um eine Klebstoffformulierung mit geringerer Umweltbelastung bereitzustellen. Des Weiteren stellt eine andere Ausführungsform der Erfindung sprühbare Klebstoffzusammensetzungen, einschließlich sprühbarer HMA-Zusammensetzungen, bereit, die vorwiegend Polymere mit einem verringerten Plateaumodul und/oder Molekulargewicht umfassen.

**[0023]** In einer spezifischen Ausführungsform stellt die Erfindung ein Poly- $\alpha$ -olefin-Interpolymer bereit, umfassend

- A) von 60 bis 94 % Einheiten, die von einem  $\alpha$ -Monoolefin abgeleitet sind, mit von 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und
- B) von 6 bis 40 Mol-% Einheiten, die von einem oder mehreren anderen Monoolefinen abgeleitet sind, mit von 4 bis 10 Kohlenstoffatomen und mindestens einem Kohlenstoffatom mehr als A) und
- C) gegebenenfalls von 0 bis 10 Mol-% Einheiten, die von einem anderen copolymerisierbaren ungesättigten Kohlenwasserstoff abgeleitet sind, das sich von A) und B) unterscheidet;

wobei die Diadenverteilung von Komponente A in dem Polymer, wie mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR bestimmt, wie hierin beschrieben, ein Verhältnis von mittels Versuch bestimmter Diadenverteilung gegenüber der berechneten Bernouillische Diadenverteilung von weniger als 1,07 zeigt und der Speichermodul  $G'$  des Polymers, nach Abkühlung bestimmt, wie hierin beschrieben, einen Wert von  $3 \cdot 10^5$  Pa bei einer Temperatur von weniger als  $85^\circ\text{C}$  schneidet.

**[0024]** In einem anderen Gesichtspunkt wird ein Poly- $\alpha$ -olefin-Interpolymer bereitgestellt, aufweisend (I)

- A) von 60 bis 94 % Einheiten, die von einem  $\alpha$ -Monoolefin abgeleitet sind, mit von 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und
- B) von 6 bis 40 Mol-% Einheiten, die von einem oder mehreren anderen Monoolefinen abgeleitet sind, mit von 4 bis 10 Kohlenstoffatomen und mindestens einem Kohlenstoffatom mehr als A) und gegebenenfalls von 0 bis 10 Mol-% Einheiten, die von einem anderen copolymerisierbaren ungesättigten Kohlenwasserstoff abgeleitet sind, das sich von A) und B) unterscheidet;

wobei die Diadenverteilung von Komponente A in dem Polymer, wie mittels  $^{13}\text{C}$ -NMR bestimmt, wie hierin beschrieben, ein Verhältnis von mittels Versuch bestimmter Diadenverteilung gegenüber der berechneten Bernouillesche-Diadenverteilung von weniger als 1,07 zeigt und das Polymer ein Schmelzverhalten, wie mittels DSC bestimmt, wie hierin beschrieben, aufweist, so dass  $T_m$  (Interpolymer) weniger als  $153 - 2,78 \times [C_{B+C}]$  für eine gegebene Konzentration der Komponenten B) und/oder C) beträgt, wobei  $T_m$  der Hauptschmelzpeak des Interpolymers bei einem gegebenen Gehalt an den Komponenten B) und C) in Mol-% ist;  $[C_{B+C}]$  die Mol-% von Komponente B) plus C) ist.

**[0025]** Die Erfindung betrifft weiterhin (II) Klebstoffzusammensetzungen, die vorwiegend aus dem Interpolymer bestehen, und Formulierungen für Klebandwendungen, die das Interpolymer und darüber hinaus begrenzte Mengen von anderen Komponenten wie a) Klebrigmacher zum Senken des Plateaumoduls und/oder b) Fließverbesserer wie niedermolekulare Additive zum Senken der Viskosität der Formulierung in ihrem geschmolzenen Zustand während des Aufbringens der Formulierungen auf ein Substrat umfassen. Antioxidantien, Stabilisierungsmittel usw. können ebenfalls in der Zusammensetzung und den Formulierungen vorliegen.

**[0026]** Solche Zusammensetzungen oder Formulierungen können ein Schmelzklebstoff (hot melt adhesive, HMA) ein und bei substantiellem Fehlen von Lösemittel oder Verdünnungsmittel bei einer Temperatur, die höher als Umgebungstemperatur ist, auf ein Substrat aufgebracht werden, um die Adhäsion zu initiieren und dann auf Umgebungstemperatur abzukühlen, um eine Bindung zu schaffen.

**[0027]** Solche Zusammensetzungen oder Formulierungen können ein Haftklebstoff (pressure sensitive adhesive, PSA) sein und bei substantiellem Fehlen von Lösemittel oder Verdünnungsmittel auf ein Substrat aufgebracht werden, um die Adhäsion bei Umgebungstemperatur initiieren. Wenn der PSA heiß auf sein Substrat aufgebracht wird, um einen Gegenstand zu bilden, beispielsweise ein Band oder Etikett, der anschließend bei Umgebungstemperatur verwendet wird, um die Adhäsion zu initiieren, ist der PSA als ein Haftschemelzklebstoff (hot melt Pressure sensitive adhesive, HMPSA).

**[0028]** Solche Zusammensetzungen oder Formulierungen können als eine Lösung in Gegenwart eines geeigneten Lösemittels für die Komponenten aufgebracht werden, um einen lösungsmittelbasierten Klebstoff (solvent-based adhesive, SBA) zu ergeben. Solche Lösungen werden auf ein Substrat aufgebracht und das Lösemittel wird abgedampft. Die Klebeschicht agiert dann beispielsweise in ähnlicher Weise zu dem HMPSA und wird als ein lösungsmittelbasierter Haftklebstoff (solvent-based pressure sensitive adhesive, SBPSA) bezeichnet.

**[0029]** Die Erfindung betrifft des Weiteren (III) Verfahren, die solche Zusammensetzungen oder Formulierungen verwenden, sowie Gegenstände, die mittels solcher Verfahren erhalten werden. Die Zusammensetzungen und Formulierungen der Erfindung können beispielsweise auf ein Substrat zur Verwendung in Verpackung und für Einwegartikel wie Windeln und andere Hygienepartikel gesprüht werden, vorzugsweise in Fadenform, oder kann für Klebeband verwendet werden.

#### KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

**[0030]** [Fig. 1](#) stellt das DSC-Schmelzverhalten, wie hierin definiert, für ein Rextac der Güteklasse RT 2715 des Stands der Technik und ein erfindungsgemäßes Interpolymer von Beispiel 1 dar;

**[0031]** [Fig. 2](#) stellt die DSC-Schmelzpeaks im Vergleich zum Comonomergehalt für Rextac RT 2715, Beispiele der Erfindung hierin und Beispiele von JP62-119212-A2, auf die hierin Bezug genommen wird, dar;

**[0032]** [Fig. 3](#) trägt  $G'$  über die Temperatur während eines progressiven Kühlzyklus gemäß dem hierin beschriebenen Verfahren für das Polymer von Beispiel 1 und Beispiel 3 auf;

**[0033]** [Fig. 4](#) stellt den erhaltenen NMR-Graphen des Polymers von Beispiel 1 dar und die Peak-Zuordnung wird dazu verwendet, die Polymermikrostruktur für dieses und andere Beispiele zu berechnen.

#### AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0034]** Die Auswahl der Monomergehalte für die Interpolymere der Erfindung kann mit der Auswahl der physikalischen Eigenschaften kombiniert werden, um ein Polymer bereitzustellen, das eine effektive Polymerhauptkette in einem Klebstoff bereitstellt und keine oder reduzierte Mengen von zusätzlichen Komponenten erfordert, um die gewünschte Abgewogenheit von Verarbeitung und Klebstoffeigenschaften zu erzielen. Vorzugsweise ist A) dann von Einheiten mit von 3 bis 6 Kohlenstoffatomen abgeleitet und ist am meisten bevorzugt Propylen; B) ist von Einheiten mit von 4 bis 10 Kohlenstoffatomen abgeleitet, vorzugsweise mindestens einem Kohlenstoffatom mehr als A), und ist am meisten bevorzugt Buten-1, Hexen-1 oder Octen-1 und C) wird von Ethylen abgeleitet.

**[0035]** Vorzugsweise ist das Polymer ein statistisches Copolymer mit einer statistisch zufälligen Verteilung von Komponente B) und im Wesentlichen frei von Blöcken von angrenzenden oder anderen der Monomerkomponente B), wie mittels NMR bestimmt. Die Zufälligkeit kann in kontinuierlicher Verarbeitung durch ein ausrei-

chendes Ausmaß an Rückvermischung in dem Reaktor bereitgestellt werden. In Batchverfahren, wie in den Beispielen hierin angewendet, kann eine ausreichende Zufälligkeit bereitgestellt werden, indem sichergestellt wird, dass die abschließende Monomierzusammensetzung sich nicht unmäßig von der anfänglichen Polymerzusammensetzung unterscheidet. In geeigneter Weise sollte jegliche Batchreaktion bei einer verhältnismäßig geringen Monomerumsetzung angehalten werden.

**[0036]** Diese Monomere können unter Verwendung von metallocenbasierten Katalysatorsystemen leicht polymerisiert werden, um eine geringe Extrahierbarkeit und ein gutes Klebeverhalten bereitzustellen.

**[0037]** In geeigneter Weise enthält das Interpolymer mindestens 65 Mol-% (für gute Kristallinität und Haftfestigkeit) und/oder höchstens 90 Mol-% Einheiten, die von A) abgeleitet sind, um eine unmäßige Kristallinität und eine unerwünschte Steifheit zu vermeiden. Vorteilhafterweise weist das Interpolymer eine Kristallinität von mindestens 3 % und/oder höchstens 20 %, vorzugsweise mindestens 5 Mol-% und höchstens 15 % auf, wie mittels DSC bestimmt. In geeigneter Weise weist die Klebstoffzusammensetzung oder -formulierung, wie als ein Klebstoff angewendet, eine Schmelzenthalpie von 5 bis 33 J/g.

**[0038]** In einer Ausführungsform weist das Interpolymer eine Schmelzenthalpie von mindestens 5 J/g, vorzugsweise mindestens 10 J/g, und/oder höchstens 40 J/g, vorzugsweise höchstens 30 J/g und am meisten bevorzugt höchstens 20 J/g auf, wie mittels DSC bestimmt, wie hierin beschrieben.

**[0039]** Die Struktur und Kristallinität des Interpolymers der Erfindung beeinflusst auch den Schmelzpunkt. Vorzugsweise weist das Interpolymer einen Hauptschmelzpeak, wie mittels DSC bestimmt, von mindestens 40°C und/oder höchstens 130°C, vorzugsweise einen Schmelzpeak von mindestens 50°C und/oder höchstens 90°C auf. Niedrige Kristallinitätsniveaus sollten das Interpolymer mit der erforderlichen Kohäsionsfestigkeit ohne erhebliche Beeinträchtigung der Klebeleistung ausstatten, während das Schmelzverhalten seine Anwendungstemperatur bestimmt.

**[0040]** Durch Auswählen eines Interpolymers mit einer geeigneten Tg kann man auch die Notwendigkeit, das Polymer mit einem Klebrigmacher zu vermischen, mindern oder eliminieren. Vorteilhafterweise weist das Interpolymer eine Tg von mindestens minus 40°C und/oder höchstens minus 5°C, vorzugsweise mindestens minus 30°C und/oder höchstens minus 10°C auf.

**[0041]** Das Polymer kann auch mittels Bezugnahme auf das Fließverhalten ausgewählt werden und weist vorzugsweise einen G'-Wert von weniger als 0,3 Mpa in einem Temperaturfenster irgendwo zwischen der Endanwendungstemperatur und der Verarbeitungstemperatur auf. Mit solch einem niedrigen Elastizitätsmodul zeigt der Klebstoff während der Bindungsbildung eine starke Verformbarkeit und kann somit das Substrat, auf die er aufgebracht wird, effektiv benetzen. Dabei handelt es sich um eine Voraussetzung zum Erzielen einer Klebebindung ausreichender Festigkeit.

**[0042]** In einer Ausführungsform weist das Interpolymer ein G', das bei 120°C nicht höher als 1000 Pascal, vorzugsweise nicht höher als 500 Pascal und am meisten bevorzugt nicht höher als 100 Pascal ist.

**[0043]** Das Interpolymer der Erfindung kann einen beliebigen Mw/Mn aufweisen, solange die Extrahierbarkeit gering ist, wie zuvor angegeben. Wenn ein metallocenbasiertes Katalysatorsystem verwendet wird, besteht der beste Weg, die geringe Extrahierbarkeit zu erzielen, darin, sich auf das enge Mw/Mn zu stützen, das vorteilhafterweise von 1,5 bis 4, insbesondere von 1,8 bis 3,5 beträgt.

**[0044]** Infolge des von dem Polymer zu dem Klebeverhalten der Klebstoffzusammensetzung oder -formulierung beigesteuerten Beitrags kann die Zusammensetzung oder Formulierung verwendet werden, ohne auf ein Lösemittel angewiesen zu sein, z. B. im Wesentlichen frei von flüchtigen Bestandteilen, und keinen oder weniger als 25 Gew.-% Klebrigmacher, vorzugsweise weniger als 20 Gew.-%, mehr bevorzugt weniger als 10 Gew.-% und gegebenenfalls weniger als 3 Gew.-% jeweils eines Antioxidans, Fließverbesserers, Wachses oder Kristallisierungshilfsmittels enthalten. Alternativ beinhaltet die Erfindung das Formulieren des Klebstoffs in einem geeigneten Lösemittel (SBA).

**[0045]** Je nach der Position des tan- $\delta$ , wie mittels Rheologiemessungen bestimmt, kann die Zusammensetzung als ein HMA, PSA oder SBA aufgebracht werden.

**[0046]** Zur optimalen Verwendung als HMA, der mittels Streichen oder Beschichten aufgebracht werden soll, setzt die Interpolymerzusammensetzung oder -formulierung vorzugsweise ein Interpolymer mit einem Schmel-

zindex von 1 bis 2000 g/10 Min., wie gemäß dem Verfahren nach ASTM D1238 bestimmt, vorzugsweise mindestens 5 g/10 Min. und insbesondere mindestens 10 g/10 Min. und vorzugsweise höchstens 1000 g/10 Min. und insbesondere höchstens 500 g/10 Min. ein.

**[0047]** Zur optimalen Verwendung als HMA, der mittels Sprühen aufgebracht werden soll, setzt die Interpolymerzusammensetzung oder -formulierung vorzugsweise ein Interpolymer mit einer Schmelzindexfließfähigkeit von mindestens 1000 ein.

**[0048]** Obwohl das Interpolymer zum Klebeverhalten beiträgt, kann es dennoch wünschenswert sein, dieses zu ergänzen, indem auf andere Bestandteile in der Formulierung vertraut wird. Gegebenenfalls kann die Zusammensetzung oder Formulierung dann weiterhin von 1 bis 25 Gew.-% eines Klebrigmachers und/oder von 1 bis 20 Gew.-% Fließverbesserer umfassen.

**[0049]** Zur optimalen Verwendung als PSA, die mittels Beschichten aufgebracht werden soll, umfasst der Klebstoff vorzugsweise ein Interpolymer mit einem Schmelzindex von 1 bis 5000 g/10 Min., wie gemäß dem Verfahren nach ASTM D1238 bestimmt, vorzugsweise 20 bis 3000 g/10 Min. und insbesondere 100 bis 2000 g/10 Min.

**[0050]** Die Klebstoffe, die das Interpolymer enthalten, können beim Herstellen von Hygieneartikeln verwendet werden, die eine Struktur enthalten, deren Elemente mittels einer wie oben beschriebenen Zusammensetzung oder Formulierung angeklebt sind.

#### Polymerisationsverfahren

**[0051]** Der ausgewählte Katalysator sollte im Allgemeinen zum Herstellen von Polymeren und Copolymeren aus olefinisch, vinylich und acetylenisch ungesättigten Monomeren geeignet sein.

**[0052]** In ihrer weitesten Form kann die Erfindung mit einem beliebigen SSC-Katalysator (SSC = single sited, mit einem Zentrum) durchgeführt werden. Diese enthalten im Allgemeinen ein Übergangsmetall der Gruppen 3 bis 10 des Periodensystems der Elemente und mindestens einen Hilfsliganden, der während der Polymerisation an das Übergangsmetall gebunden bleibt. Vorzugsweise wird das Übergangsmetall in einem reduzierten kationischen Zustand verwendet und mit einem Kokatalysator oder einem Aktivator stabilisiert. Besonders bevorzugt sind Metallocene der Gruppe 4 des Periodensystems der Elemente wie Titan, Hafnium oder Zirkonium, die bei der Polymerisation im einwertigen kationischen  $d^0$ -Zustand verwendet werden und einen oder zwei Hilfsliganden aufweisen, wie hierin im Folgenden ausführlicher beschrieben. Die wichtigen Merkmale solcher Katalysatoren zur Kooordinationspolymerisation sind der Ligand, der zur Abstraktion fähig ist, und der Ligand, in den die Ethylengruppe (die olefinische Gruppe) eingefügt werden kann.

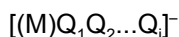
**[0053]** Das Metallocen kann mit einem Kokatalysator verwendet werden, bei dem es sich um Alumoxan, vorzugsweise Methylalumoxan handeln kann, mit einem durchschnittlichen Oligomerisationsgrad von 4 bis 30, wie mittels Dampfdruck-Osmometrie bestimmt. Alumoxan kann modifiziert werden, um Löslichkeit in linearen Alkanen bereitzustellen, wird im Allgemeinen jedoch aus einer Toluollösung verwendet. Solche Lösungen können nicht umgesetztes Trialkylaluminium enthalten und die Alumoxankonzentration wird im Allgemeinen durch Mol Al pro Liter angegeben, wobei dieser Betrag jegliches Trialkylaluminium einschließt, das nicht umgesetzt worden ist, um ein Oligomer zu bilden. Das Alumoxan wird, wenn es als Kokatalysator verwendet wird, im Allgemeinen in einem molaren Überschuss eingesetzt, in einem Molverhältnis von mindestens 50, vorzugsweise mindestens 100 und höchstens 1000, vorzugsweise höchstens 500.

**[0054]** Das Metallocen kann auch mit einem Kokatalysator verwendet werden, bei dem es sich um ein nicht oder schwach koordiniertes Anion handelt (dieser Ausdruck nicht koordinierendes Anion, wie hierin verwendet, beinhaltet schwach koordinierte Anionen). Die Koordination sollte in jedem Fall ausreichend schwach sein, wie durch das Fortschreiten der Polymerisation nachgewiesen, um das Einfügen der ungesättigten Monomerkomponente zu ermöglichen. Das nicht koordinierende Anion kann in einer beliebigen der in der Technik beschriebenen Weisen zugeführt und mit dem Metallocen umgesetzt werden.

**[0055]** Der Vorläufer für das nicht koordinierende Anion kann mit einem Metallocen verwendet werden, das in einem reduzierten Wertigkeitszustand zugeführt wird. Der Vorläufer kann eine Redoxreaktion erfahren. Der Vorläufer kann ein Innenpaar sein, dessen Vorläuferkation in beliebiger Art und Weise neutralisiert und/oder eliminiert wird. Das Vorläuferkation kann ein Ammoniumsalz sein, wie in EP-277003 und EP-277004. Das Vorläuferkation kann ein Triphenylcarboniumderivat sein.

**[0056]** Das nicht koordinierende Anion kann ein halogeniertes, tetraarylsubstituiertes, ein auf Elementen der Gruppen 10–14 basiertes Anion, bei dem es sich nicht um Kohlenstoff handelt, sein, insbesondere jene, die Fluorgruppen, die für Wasserstoffatome substituiert wurden, an den Arylgruppen oder an Alkylsubstituenten an diesen Arylgruppen aufweisen.

**[0057]** Die effektiven Kokatalysatorkomplexe der Erfindung eines Elements der Gruppen 10–14 sind in einer bevorzugten Ausführungsform von einem ionischen Salz abgeleitet, das einen anionischen 4-Koordinaten-Komplex eines Elements der Gruppen 10–14 umfasst, wobei  $A^-$  als:



dargestellt werden kann, wobei M eine oder mehrere Halbmetalle oder Metalle der Gruppen 10–14 ist, vorzugsweise Bor oder Aluminium, und entweder jedes Q ein Ligand ist, der zum Liefern von Elektronen- oder sterischen Effekten wirksam ist, durch die  $[(M')Q_1Q_2\dots Q_n]^-$  als ein nicht koordinierendes Anion geeignet ist, wie in der Technik verstanden wird, oder eine ausreichende Anzahl von Q derart ist, das  $[(M')Q_1Q_2\dots Q_n]^-$  als ein Ganzes ein effektives nicht koordinierendes oder schwach koordinierendes Anion ist. Zu beispielhaften Q-Substituenten zählen insbesondere fluorierte Arylgruppen, vorzugsweise perfluorierte Arylgruppen, und zählen substituierte Q-Gruppen mit zu der Fluorsubstitution zusätzlichen Substituenten, wie fluorierte Hydrocarbylgruppen. Zu bevorzugten fluorierten Arylgruppen zählen Phenyl, Naphthyl und Derivate davon.

**[0058]** Repräsentative Metallocenverbindungen können die Formel:



aufweisen, wobei  $L^A$  ein substituierter Cyclopentadienyl- oder Heterocyclopentadienyl-Hilfsligand ist, der an M  $\pi$ -gebunden ist;  $L^B$  ein Mitglied der Klasse von Hilfsliganden ist, die für  $L_A$  definiert ist, oder J ist, ein Heteroatom-Hilfsligand, der an M  $\sigma$ -gebunden ist; die Liganden  $L^A$  und  $L^B$  durch eine Bindungsgruppe eines Elements der Gruppe 14 kovalent zusammen verbrückt sein können;  $L^C_i$  ein fakultativer neutraler, nicht oxidierender Ligand mit einer koordinativen Bindung an M ist (i entspricht 0 bis 3); M ein Übergangsmetall der Gruppe 4 oder 5 ist und D und E unabhängig monoanionische labile Liganden sind, die jeweils eine  $\sigma$ -Bindung an M aufweisen, gegebenenfalls miteinander oder  $L^A$  oder  $L^B$  verbrückt. Die monoanionischen Liganden sind durch einen geeigneten Aktivator ersetzbar, um das Einfügen eines polymerisierbaren Monomers oder Makromonomers zur Koordinationspolymerisation an der freien Koordinationsstelle der Übergangsmetallkomponente zu ermöglichen.

**[0059]** Zu nicht einschränkenden repräsentativen Metallocenverbindungen zählen Monocyclopentadienylverbindungen wie Pentamethylcyclopentadienyltitanisopropoxid, Pentamethylcyclopentadienyltribenzyltitan, Dimethylsilyltetramethylcyclopentadienyl-tert.-butylamidotitandichlorid, Pentamethylcyclopentadienyltitantrimethyl, Dimethylsilyltetramethylcyclopentadienyl-tert.-butylamid-ozirconiumdimethyl, Dimethylsilyltetramethylcyclopentadienyldecylamidohafniumdihydrid, Dimethylsilyltetramethylcyclopentadienyldecylamidohafniumdimethyl, unverbrückte Biscyclopentadienylverbindungen wie Bis-(1,3-butylmethylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl, Pentamethylcyclopentadienylcyclopentadienylzirconiumdimethyl, (Tetramethylcyclopentadienyl)(n-propylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl; verbrückte Biscyclopentadienylverbindungen wie Dimethylsilylbis(tetrahydroindenyl)zirconiumdichlorid und Silacyclobutyl(tetramethylcyclopentadienyl)(n-propylcyclopentadienyl)zirconiumdimethyl; verbrückte Bisindenylverbindungen wie Dimethylsilylbisindenylzirconiumdichlorid, Dimethylsilylbisindenylhafniumdimethyl, Dimethylsilylbis-(2-methylbenzindenyl)zirconiumdichlorid, Dimethylsilylbis-(2-methylbenzindenyl)zirconiumdimethyl; und Fluorenylliganden enthaltende Verbindungen, z. B. Diphenylmethyl(fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirconiumdimethyl; und die weiteren Mono- und Biscyclopentadienylverbindungen wie die in den US-Patentschriften 5,017,714, 5,324,800 und EP-A-0 591 756 aufgeführten und beschriebenen. Alle Dokumente sind zu Zwecken der US-Patentpraxis durch Bezugnahme aufgenommen.

**[0060]** Zu bevorzugten Metallocenen zählen verbrückte chirale Biscyclopentadienylderivate, die ein kondensiertes Ringsystem eines Indenyls umfassen. In geeigneter Weise sind diese in der 2-Stellung im Verhältnis zur Brücke substituiert. Am meisten bevorzugt sind solche Verbindungen mit keiner weiteren Substitution neben der in der 2-Stellung.

**[0061]** Zu repräsentativen Übergangsmetallverbindungen, bei denen es sich um kein Metallocen handelt und die als SSCs verwendet werden können, zählen außerdem Tetrabenzylzirconium, Tetrabis(trimethylsilylmethyl)zirconium, Oxotris(trimethylsilylmethyl)vanadium, Tetrabenzylhafnium, Tetrabenzyltitan, Bis(hexamethyl-



disilazido)dimethyltitan, Tris(trimethylsilylmethyl)niobdichlorid, Tris(trimethylsilylmethyl)tantalochlorid.

**[0062]** Weitere metallorganische Übergangsmetallverbindungen, die erfindungsgemäß als Olefinpolymerisationskatalysatoren geeignet sind, werden beliebige der Gruppen 3–10 sein, die mittels Ligandenabstraktion in ein katalytisch aktives Kation umgewandelt und in diesem aktiven Elektronenzustand durch ein nicht koordinierendes oder schwach koordinierendes Anion stabilisiert werden, das ausreichend labil ist, um durch ein olefinisch ungesättigtes Monomer wie Ethylen ausgetauscht zu werden.

**[0063]** Zu beispielhaften SSC-Verbindungen zählen die in der Patentliteratur beschrieben. Die US-Patentschrift 5,318,935 beschreibt verbrückte und unverbrückte Bisamido-Übergangsmetall-Katalysatorverbindungen von Metallen der Gruppe 4, die zu einer Insertionspolymerisation von  $\alpha$ -Olefinen fähig sind. Die internationalen Patentveröffentlichungen WO 96/23010, WO 97/48735 und Gibson et al., Chem. Comm., S. 849–850 (1998), offenbaren diiminbasierte Liganden für Metallverbindungen der Gruppen 8–10, von denen gezeigt wurde, dass sie zur Innenaktivierung und Olefinpolymerisation geeignet sind. Siehe auch WO 97/48735. Katalysatorsysteme einer Polymerisation mit Übergangsmetallen aus Metallen der Gruppen 5–10, wobei das aktive Zentrum des Übergangsmetalls sich in einem hohen Oxidationszustand befindet und durch polyanionische Hilfsligandensysteme mit niedriger Koordinationszahl stabilisiert wird, sind in der US-Patentschrift 5,502,124 und ihrer US-Ausscheidungsanmeldung 5,504,049 beschrieben. Siehe auch die metallorganischen Katalysatorverbindungen der Gruppe 5 der US-Patentschrift 5,851,945 und den Tridentalliganden, der metallorganische Katalysatorverbindungen der Gruppen 5–10 enthält, der gleichzeitig anhängigen US-Anmeldung mit dem Aktenzeichen 09/302243, am 29. April 1999 eingereicht, und ihrem Äquivalent PCT/US99/09306. Verbrückte Bis(arylamido)verbindungen der Gruppe 4 zur Olefinpolymerisation werden von D.H. McConville et al. in *Organometallics* 1995, 14, 5478–5480, beschrieben. Syntheseverfahren und Verbindungscharakterisierung werden dargelegt. Weitere Arbeiten, die in D.H. McConville et al., *Macromolecules* 1996, 29, 5241–5243, erscheinen, beschreiben verbrückte Bis(arylamido)verbindungen der Gruppe 4, die aktive Katalysatoren zur Polymerisation von 1-Hexen sind. Zu weiteren Übergangsmetallverbindungen, die erfindungsgemäß geeignet sind, zählen die in WO 96/40805 beschriebenen. Kationische Metallkomplexe der Gruppe 3 oder Lanthanoidengruppe zur Koordinationspolymerisation von Olefinen werden in der gleichzeitig anhängigen US-Anmeldung mit dem Aktenzeichen 09/408050, am 29. September 1999, und ihrem Äquivalent PCT/US99/22690 offenbart. Die Vorläufermetallverbindungen werden durch einen monoanionischen Bidentathilfsliganden und zwei monoanionische Liganden stabilisiert und sind zur Aktivierung mit den ionischen Kokatalysatoren der Erfindung fähig. Jedes dieser Dokumente ist zu Zwecken der US-Patentpraxis durch Bezugnahme aufgenommen.

**[0064]** Bei Verwendung der Katalysatoren der Erfindung wird das gesamte Katalysatorsystem im Allgemeinen des Weiteren eine oder mehrere metallorganische Verbindungen als Radikalfänger umfassen. Solche Verbindungen, wie in dieser Anmeldung verwendet, sollen jene Verbindungen beinhalten, die zum Entfernen polarer Verunreinigungen aus der Reaktionsumgebung und zum Steigern der Katalysatoraktivität wirksam sind. Verunreinigungen können unbeabsichtigt mit einer beliebigen der Polymerisationsreaktionskomponenten, insbesondere mit dem Lösemittel-, Monomer- und Katalysatorzulauf, eingeführt werden und die Katalysatoraktivität und -stabilität beeinträchtigen. Dies kann in der Verminderung oder sogar Eliminierung der katalytischen Aktivität resultieren, insbesondere wenn ionisierende Anionenvorläufer das Katalysatorsystem aktivieren. Zu den polaren Verunreinigungen oder Katalysatorgiften zählen Wasser, Sauerstoff, Metallverunreinigungen usw. Vorzugsweise werden vor der Lieferung solcher in das Reaktionsgefäß Schritte unternommen, beispielsweise mittels Techniken zur chemischen Behandlung oder sorgfältigen Trennung nach oder während der Synthese oder Herstellung der verschiedenen Komponenten, gewisse geringfügige Mengen metallorganischer Verbindung werden jedoch nach wie vor normalerweise im Polymerisationsvorgang selbst eingesetzt.

**[0065]** In der Regel werden diese Verbindungen metallorganische Verbindungen wie die metallorganischen Verbindungen der Gruppe 13 der US-Patentschriften 5,153,157, 5,241,025 und WO-A-91/09882, WO-A-94/03506, WO-A-93/14132 und die von WO 95/07941 sein. Zu beispielhaften Verbindungen zählen Triethylaluminium, Triethylboran, Triisobutylaluminium, Methylalumoxan und Isobutylaluminiumoxan. Diejenigen Verbindungen mit voluminösen oder linearen  $C_6-C_{20}$ -Hydrocarbylsubstituenten, die kovalent an das Metall- oder Halbmetallzentrum gebunden sind, sind bevorzugt, um eine nachteilige Wechselwirkung mit dem aktiven Katalysator zu minimieren. Zu Beispielen zählen Triethylaluminium, jedoch mehr bevorzugt voluminöse Verbindungen wie Triisobutylaluminium, Triisoprenylaluminium und langkettige lineare alkylsubstituierte Aluminiumverbindungen wie Tri-n-hexylaluminium, Tri-n-octylaluminium oder Tri-n-dodecylaluminium. Wenn Alumoxan als Aktivator verwendet wird, kann jedweder Überschuss über die Menge hinaus, die zum Aktivieren der vorliegenden Katalysatoren benötigt wird, als eine Giffängerverbindung agieren und zusätzliche metallorganische Verbindungen sind möglicherweise nicht erforderlich. Alumoxane können außerdem in Mengen zum Abfangen mit anderen Aktivierungsmitteln verwendet werden, z. B. Methylalumoxan und Triisobutylalumoxan mit

borbasierten Aktivatoren. Die Menge solcher Verbindungen, die mit Katalysatorverbindungen der Erfindung verwendet werden sollen, wird während Polymerisationsreaktionen auf die Menge verringert, die zum Steigern der Aktivität wirksam ist, (und mit der Menge, die zur Aktivierung der Katalysatorverbindungen bei Verwendung in einer Doppelrolle erforderlich ist), da Überschussmengen als Katalysatorgifte wirken können.

**[0066]** Die Katalysatoren können vorteilhaft in homogenen Lösungsverfahren eingesetzt werden. Statistische Polymerisation in homogenen Bedingungen fördert weiterhin die Homogenität des resultierenden Polymers. Im Allgemeinen beinhaltet dies die Polymerisation in einem kontinuierlichen Reaktor, in dem das gebildete Polymer und das zugeführte Ausgangsmonomer und die zugeführten Katalysatormaterialien bewegt werden, um Konzentrationsgradienten zu verringern oder zu vermeiden. Geeignete beinhaltete Verfahren werden oberhalb des Schmelzpunkts der Polymere bei hohem Druck von 10 bis 3000 bar, wobei das Monomer als Verdünnungsmittel fungiert, oder in Lösungspolymerisation unter Verwendung eines Alkanlösemittels durchgeführt.

**[0067]** Jedes dieser Verfahren kann auch in singulären, parallelen oder Serienreaktoren eingesetzt werden. Die Flüssigkeitsverfahren umfassen das Inkontaktbringen von Olefinmonomeren mit dem oben beschriebenen Katalysatorsystem in einem geeigneten Verdünnungsmittel oder Lösemittel und Reagierenlassen der Monomere für eine ausreichende Zeit, um die Copolymere der Erfindung zu produzieren. Hydrocarbyllösemittel sind geeignet, sowohl aliphatisch als auch aromatisch, Hexan ist bevorzugt.

**[0068]** Im Großen und Ganzen kann die Polymerisationsreaktionstemperatur von 40°C bis 250°C variieren. Vorzugsweise wird die Polymerisationsreaktionstemperatur von 60°C bis 220°C betragen. Der Druck kann von etwa 1 mmHg bis 2500 bar, vorzugsweise von 0,1 bar bis 1600 bar, am meisten bevorzugt von 1,0 bis 500 bar variieren.

**[0069]** Das Verfahren kann in einem kontinuierlichen Rührtankreaktor oder mehr als einem in Reihe oder parallel betriebenen Reaktor ausgeführt werden. Diese Reaktoren können eine interne Kühlung aufweisen oder auch nicht und der Monomerzulauf kann gekühlt sein oder auch nicht. Siehe die allgemeine Offenbarung von US-Patentschrift 5,001,205 zwecks allgemeiner Verfahrensbedingungen. Siehe auch die internationale Anmeldung WO 96/33227 und WO 97/22639. Alle Dokumente sind für US-Zwecke zur Beschreibung von Polymerisationsverfahren, Metallocenauswahl und geeigneten Radikalfängerverbindungen durch Bezugnahme aufgenommen.

## BEISPIELE

**[0070]** Die folgenden Beispiele sind nur zu Veranschaulichungszwecken. Die Tests und Messungen, die in den Ansprüchen und den folgenden Beispielen angewendet werden, werden wie folgt durchgeführt:

### Messverfahren I

**[0071]** Die dynamischen Fließeigenschaften wurden mit einer RMS800-Ausrüstung, gefertigt von Rheometric Scientific, Piscataway, New Jersey, USA, bestimmt. Um das Verfahren unter echten Bedingungen, bei dem die Materialien in einem geschmolzenen Zustand aufgebracht und anschließend abgekühlt werden, besser zu simulieren, wurden dynamische Moduln aufgezeichnet, wenn die Temperatur von 120°C auf -20°C gesenkt wurde. Das Ergebnis des Tests ist folglich die Entwicklung des Speichermoduls  $G'$ , des Verlustmoduls  $G''$  sowie des Verhältnisses  $\tan \delta = G''/G'$  in Abhängigkeit von der Temperatur. Messungen wurden bei einer konstanten Frequenz von 1 Hz unter Verwendung einer Platte-Platte-Geometrie mit einem Durchmesser von 12,5 mm vorgenommen. Um Messungen bei Temperaturen unterhalb der Umgebungstemperatur durchzuführen, wurde über den gesamten Test hinaus eine Kühlvorrichtung mit flüssigem Stickstoff verwendet, die gleichzeitig das Risiko eines Abbaus durch Thermooxidation bei hoher Temperatur minimiert. Um Dimensionsveränderungen während der Versuche (Wärmeausdehnung von Werkzeugen und Proben sowie Probenschumpfung während der Kristallisierung) zu kompensieren, wurde der Spalt zwischen den beiden Platten automatisch angepasst, um eine leichte konstante Kompressionskraft auf der Probe aufrechtzuerhalten. Aufgrund des weiten Bereichs des untersuchten mechanischen Verhaltens (vom geschmolzenen Zustand bis hin zum glasartigen Bereich) wurde die Größenordnung der angewendeten Verformung ebenfalls während des Tests angepasst, um das Kraftniveau zwischen messbaren Grenzen zu halten und jederzeit gut innerhalb des linearen viskoelastischen Bereichs zu bleiben.

**[0072]** Der DSC-Peak-Schmelzpunkt und die Kristallinität wurden unter Anwendung einer Vorgehensweise durchgeführt, wie im Folgenden beschrieben. Eine vorherbestimmte Probenmenge wird bei ungefähr 150°C bis 200°C gepresst, um einen Film zu bilden. Ein Mittelstück des Films (vorzugsweise 7 bis 12 mg) wird mit

einem Stanzwerkzeug herausgenommen und 120 Stunden bei Raumtemperatur gehärtet. Danach wurden DSC-Daten erhalten (temperaturmodulierte DSC mit TA Instruments 2920), indem die Probe bei  $-50^{\circ}\text{C}$  abgekühlt wurde und sie anschließend mit  $10^{\circ}\text{C}/\text{Min.}$  auf  $150^{\circ}\text{C}$  erhitzt wurde, wobei sie 5 Min. isothermisch bleibt, bevor ein zweiter Kühl-/Heizzyklus angewendet wird. Die Wärmeereignisse sowohl des ersten als auch des zweiten Zyklus werden aufgezeichnet. Der maximale Schmelzpeak wird als  $T_m$  aufgezeichnet und die Fläche unter dem endothermischen Übergang wird zum Berechnen des Kristallinitätsprozentanteils verwendet. Der Kristallinitätsprozentanteil wird unter Anwendung der Formel  $[\text{Fläche unter der Kurve (Joule/Gramm)}/165 \text{ (Joule/Gramm)}] \cdot 100$  berechnet.

**[0073]** Bei der NMR-Methode handelte es sich um die folgende. Die Probe wurde hergestellt, indem  $\pm 0,5$  g Polymer in 2,5 ml TCB (Trichlorbenzol) gelöst wurden, dem später 0,5 ml Deuterobenzol zugesetzt wurde. Die Analyse wurde mit einem NMR-Instrument bei 300 MHz und 125 Grad Celsius durchgeführt, die Erfassungszeit war 2 s, die Verzögerung 38 s, volle Entkopplung, 1024 Transienten. Das Reaktivitätsverhältnis wurde unter Anwendung der Formel  $4 \cdot \text{PP} \cdot \text{HH}/(\text{PH} + \text{HP})^2$  ermittelt. Bernoulli-Verhalten deutet daraufhin, dass die letzte Comonomereinheit in der wachsenden Kette keinen Einfluss auf die nächste eintretende ausübt, folglich hängt der Einbau nur von der Monomerkonzentration im Zulauf ab. Ein perfektes Bernoulli-System würde ein Produkt von Reaktivitätsverhältnissen von  $\tau_a \cdot \tau_b = 1$  aufweisen. Rextac (ein Ziegler-Natta-Propylencopolymer) beispielsweise, weist ein Produkt von Reaktivitätsverhältnissen von 1,3, das Polymer in der vorliegenden Erfindung eines zwischen  $0,9 < \tau_a \cdot \tau_b < 1,2$  auf. Folglich sind diese Polymere weit mehr Bernouille als das Rextac. Polymer Sequence Determination, J.C. Randall, Academic Press 1977.

**[0074]** Alle Molekulargewichte sind gewichtsmittlere Molekulargewichte, sofern nicht anders angegeben. Die Molekulargewichte (das gewichtsmittlere Molekulargewicht ( $M_w$ ) und das zahlenmittlere Molekulargewicht ( $M_n$ )) wurden mittels Gelpermeationschromatographie, sofern nicht anders angegeben, unter Verwendung eines Gelpermeationschromatographen Waters 150, der mit einem Differentialbrechungsindexdetektor ausgestattet war und unter Verwendung von Polystyrol-Standards kalibriert wurde, gemessen. Die Proben wurden je nach der Löslichkeit der Probe in entweder THF ( $45^{\circ}\text{C}$ ) oder in 1,2,4-Trichlorbenzol ( $145^{\circ}\text{C}$ ) unter Verwendung von drei Shodex GPC AT-80 M/S-Säulen in Serie laufen gelassen. Diese allgemeine Technik ist in „Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials III“, Hrsg. J. Cazes, Marcel Dekker, 1981, Seite 207, erörtert, die zu Zwecken der US-Patentpraxis durch Bezugnahme hierin aufgenommen ist. Es wurden keine Korrekturen für Säulenstreuung eingesetzt; Daten zu allgemein akzeptierten Standards, z. B. Polyethylen 1475 des National Bureau of Standards, zeigten jedoch eine Präzision mit 0,1 Einheiten für  $M_w/M_n$ , die aus den Elutionszeiten berechnet wurde. Die numerischen Analysen wurden unter Verwendung von Expert Ease-Software durchgeführt, die von der Waters Corporation erhältlich ist.

#### Beispiele von Interpolymeren

**[0075]** Die folgenden Beispiele werden dargelegt. Alle Teile, Anteile und Prozentanteile sind auf das Gewicht bezogen, sofern nicht anders angegeben. Alle Beispiele wurden in trockenen, sauerstofffreien Umgebungen und Lösemitteln ausgeführt. Obwohl die Beispiele auf bestimmte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ausgerichtet sein mögen, sind sie nicht als die Erfindung in einer spezifischen Hinsicht einschränkend anzusehen. Die Polymere werden unter Verwendung von Batchreaktoren unter Rühren in einem Labormaßstab hergestellt. In diesen Beispielen werden bestimmte Abkürzungen dazu verwendet, die Beschreibung zu vereinfachen. Diese beinhalten standardmäßige chemische Abkürzungen für die Elemente. Werte des Schmelzindex (melt index, MI) in der Beschreibung und den Ansprüchen wurden gemäß ASTM D1238, Bedingung E, bei  $190^{\circ}\text{C}$  mit einer Belastung von 2,16 kg gemessen.

**[0076]** Das Toluol wurde über einer Natrium-Kalium-Legierung weiter getrocknet. Triethylaluminium wurde von Akzo Nobel bezogen. Elementaranalysen wurden von Galbraith Laboratories, Inc. durchgeführt.

#### HERSTELLUNG DES POLYMERS

##### Beispiel 1

**[0077]** 300 ml vorgereinigtes und entgastes Hexan wurden in einen Edelstahl-Autoklavreaktor mit einem Innenvolumen von 1000 ml gegeben. Der Reaktor war jederzeit unter einer leicht positiven Argonatmosphäre gehalten worden. Somit wurden 2 ml einer Lösung von 10 Gew.-% Methylaluminoxan in Toluol, von Aldrich bereitgestellt, in den Autoklav gegeben. 40 ml vorgereinigtes Hexan wurde zugegeben und das Gemisch gerührt, bis ein stabiler Druck erreicht wurde. Der Reaktor wurde bei einem Druck gehalten, der geringfügig über dem Atmosphärendruck lag. Nacheinander wurden 50 g vorgereinigtes Propylen unter Rühren zugege-

ben. Das Reaktorgemisch wurde auf 90°C erhitzt. Bei dieser Reaktortemperatur wurden vorgemischte 2 mg Dimethylsilylbis-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirconiumdichlorid (1 mg/1 ml Toluol) und 2 ml einer Lösung von 10 Gew.-% Methylaluminoxan in Toluol in den Reaktor gegeben. Die Polymerisation wurde für 30 Minuten durchgeführt. Das Produkt, das in Hexan löslich war, wurde zweimal in angesäuertem Isopropanol ausgefällt. Danach wurde das Produkt abfiltriert und unter vermindertem Druck 24 Std. getrocknet. Die Ausbeute betrug 48 g.

**[0078]** Die Zusammensetzung, wie mittels NMR bestimmt, war zu 73 Mol-% von Propylen abgeleitete Einheiten und zu 27 Mol-% von Hexen abgeleitete Einheiten. Die Molekulargewichte und die Molekulargewichtsverteilung laut GPC waren: Mn = 46.000, Mw = 93.000, Mz = 168.000, Mw/Mn = 2,04.

**[0079]** Die DSC zeigte Tm = 41°C, wobei dieser Schmelzpunkt nur bei der ersten Erhitzung beobachtet wurde (siehe [Fig. 1](#)). Dies liegt in der Tatsache begründet, dass das Material langsam kristallisiert (je nach Material kann die Kristallisation Tage oder sogar Wochen dauern). Die Kristallinität bei der ersten Erhitzung war 6,7 %. Die Glasübergangstemperatur war minus 23°C.

#### Beispiel 2

**[0080]** Die Polymerisation wurde genauso wie in Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, dass die zugeführten Monomeranteile geändert wurden. 73 g des Produkts wurden erhalten. Laut NMR-Daten war die Zusammensetzung zu 74 Mol-% Propylen und zu 26 Mol-% Hexen. Die DSC-Daten zeigten Tm = 43°C, eine Kristallinität von 7 % und Tg = -21°C. Die Molekulargewichtsinformationen wurden mittels GPC erhalten (Mw = 99.000, Mn = 44.000, Mz = 160.000, Mw/Mn = 2,24).

#### Beispiel 3

**[0081]** 500 ml gereinigtes und entgastes Toluol wurden in einen Edelstahl-Autoklavreaktor mit einem Innenvolumen von 1000 ml gegeben. Der Reaktor war jederzeit unter einer leicht positiven N<sub>2</sub>-Atmosphäre gehalten worden. Somit wurde 1 ml einer Lösung von 10 Gew.-% Methylaluminoxan in Toluol in den Autoklav gegeben. Dann wurden 40 ml vorgereinigtes Hexen zugegeben und das Gemisch wurde gerührt, bis ein stabiler Druck erreicht wurde. Der Reaktor wurde bei einem positiven Druck (d. h. geringfügig über dem Atmosphärendruck) gehalten. Nacheinander wurden 150 ml vorgereinigtes flüssiges Propylen unter Rühren zugegeben. Das Reaktorgemisch wurde auf 95°C erhitzt. Bei dieser Reaktortemperatur wurden vorgemischte 0,5 mg Dimethylsilylbis-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirconiumdichlorid (1 mg/1 ml Toluol) und 1 ml einer Lösung von 10 Gew.-% Methylaluminoxan in Toluol in den Reaktor gegeben. Die Polymerisation wurde für 20 Minuten durchgeführt. Das Produkt, das in Hexan löslich war, wurde in leicht angesäuertem Isopropanol ausgefällt. Danach wurde das Produkt abfiltriert, gewaschen und unter vermindertem Druck 24 Std. getrocknet. Die Ausbeute betrug 75,8 g.

**[0082]** Die Zusammensetzung wurde mittels NMR bestimmt (91,9 Mol-% Propylen und 8,1 Mol-% Hexen). Die Molekulargewichte und die Molekulargewichtsverteilung laut GPC-Daten waren: Mn = 11.000, Mw = 25.000, Mw/Mn = 2,2.

**[0083]** Die DSC zeigte Tm = 95°C (Schmelzpeak), Tc = 50°C. Die Kristallinität war 18 %. Die Glasübergangstemperatur war minus 6°C.

#### Beispiel 4

**[0084]** Der in Beispiel 1 beschriebene Polymerisationsvorgang wurde im Wesentlichen befolgt und genauso durchgeführt, mit der Ausnahme, dass die zugeführten Monomeranteile geringfügig geändert wurden und Dimethylsilylbis-(2-methylindenyl)zirconiumdichlorid (1 mg/1 ml Toluol) der verwendete Katalysator ist. Das Produkt, das in Hexan löslich war, wurde in Isopropanol ausgefällt. Danach wurde das Produkt abfiltriert und unter vermindertem Druck 24 Std. getrocknet. Die Ausbeute betrug 70 g.

**[0085]** Die Zusammensetzung wurde mittels NMR bestimmt (79 Mol-% Propylen und 21 Mol-% Hexen). Die Molekulargewichte und die Molekulargewichtsverteilung laut GPC-Daten waren: Mn = 14.000, Mw = 28.000, Mz = 44.000, Mw/Mn = 2,0.

**[0086]** Die DSC zeigte Tm = 45°C (Schmelzpeak), wobei dieser Schmelzpunkt nur bei der ersten Erhitzung beobachtet wurde. Die Kristallinität bei der ersten Erhitzung war 10 %. Die Glasübergangstemperatur war -22°C.

## Beispiel 5

**[0087]** Die Polymerisation wurde genauso wie in Beispiel 4 durchgeführt, mit der Ausnahme, dass 60 ml Hexen in den Autoklav eingeführt wurden und die Reaktionstemperatur 75°C war. Zudem wurden die Zuläufe des Radikalfängers, des Katalysators und des Kokatalysators auf die Hälfte reduziert. 54 g des Produkts wurden erhalten. Laut NMR-Daten war die Zusammensetzung zu 74 Mol-% Propylen und zu 26 Mol-% Hexen. Die DSC-Daten zeigten  $T_m = 42^\circ\text{C}$ , eine Kristallinität von 11 % und  $T_g = -23^\circ\text{C}$ . Die Molekulargewichtsinformationen wurden mittels GPC erhalten ( $M_w = 108.000$ ,  $M_n = 56.000$ ,  $M_z = 171.000$ ,  $M_w/M_n = 1,93$ ).

## Beispiel 6

**[0088]** 500 ml gereinigtes und entgastes Toluol wurden in einen Edelstahl-Autoklavreaktor mit einem Innenvolumen von 1000 ml gegeben. Der Reaktor war jederzeit unter einer leicht positiven  $\text{N}_2$ -Atmosphäre gehalten worden. Somit wurde 1 ml einer Lösung von 10 Gew.-% Methylaluminoxan in Toluol in den Autoklav gegeben. Dann wurden 60 ml vorgereinigtes Hexen zugegeben und das Gemisch wurde gerührt, bis ein stabiler Druck erreicht wurde. Der Reaktor wurde bei einem positiven Druck (d. h. geringfügig über dem Atmosphärendruck) gehalten. Nacheinander wurden 100 ml vorgereinigtes flüssiges Propylen unter Rühren zugegeben. Das Reaktorgemisch wurde auf 60°C erhitzt. Bei dieser Reaktortemperatur wurden vorgemischte 0,5 mg Dimethylsilylbis-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirconiumdichlorid (1 mg/1 ml Toluol) und 1 ml einer Lösung von 10 Gew.-% Methylaluminoxan in Toluol in den Reaktor gegeben. Die Polymerisation wurde für 20 Minuten durchgeführt. Das Produkt, das in Hexan löslich war, wurde in leicht angesäuertem Isopropanol ausgefällt. Danach wurde das Produkt abfiltriert, gewaschen und unter vermindertem Druck 24 Std. getrocknet. Die Ausbeute betrug 68 g.

**[0089]** Die Zusammensetzung wurde mittels NMR bestimmt (91 Mol-% Propylen und 9 Mol-% Hexen). Die Molekulargewichte und die Molekulargewichtsverteilung laut GPC-Daten waren:  $M_n = 55.000$ ,  $M_w = 105.000$ ,  $M_w/M_n = 1,9$ .

**[0090]** Die DSC zeigte  $T_m = 86^\circ\text{C}$  (Schmelzpeak),  $T_c = 25^\circ\text{C}$ . Die Kristallinität war 15 %. Die Glasübergangstemperatur war minus 8°C.

## Beispiel 7

**[0091]** 400 ml gereinigtes und entgastes Hexan wurden in einen Edelstahl-Autoklavreaktor mit einem Innenvolumen von 1000 ml gegeben. Der Reaktor war jederzeit unter einer leicht positiven Argonatmosphäre gehalten worden. Somit wurden 1,5 ml einer Lösung von 10 Gew.-% Methylaluminoxan in Toluol in den Autoklav gegeben. 15 ml gereinigtes Hexen wurden zugegeben und das Gemisch wurde bis zu einem stabilen Druck gerührt. Der Reaktor wurde bei einem leicht positiven Druck gehalten. Nacheinander wurden 50 g vorgereinigtes Propylen unter Rühren zugegeben. Das Reaktorgemisch wurde auf 80°C erhitzt. Bei dieser Reaktortemperatur wurden vorgemischte und ausreichend gealterte 0,8 ml Dimethylsilylbis-(2-methylindenyl)zirconiumdichlorid (mg/ml Toluol) und 1 ml einer Lösung von 10 Gew.-% Methylaluminoxan in Toluol in den Reaktor gegeben. Die Polymerisation wurde für 10 Minuten durchgeführt. Danach wurde der Reaktor abgekühlt und in die Atmosphäre entlüftet. Das Produkt, das in Hexan löslich war, wurde in leicht angesäuertem Isopropanol ausgefällt. Danach wurde das Produkt gewaschen, abfiltriert und unter vermindertem Druck 24 Std. getrocknet. Die Ausbeute betrug 20 g.

**[0092]** Die Zusammensetzung wurde mittels NMR bestimmt (93,6 Mol-% Propylen/6,4 Mol-% Hexen).

**[0093]** Die DSC zeigte einen Schmelzpeak bei 94°C, einen Kristallisationspeak bei 48°C. Die Kristallinität war 18 %. Die Glasübergangstemperatur war -12°C.

## Beispiel 8

**[0094]** 300 ml gereinigtes und entgastes Hexan wurden in einen Edelstahl-Autoklavreaktor mit einem Innenvolumen von 1000 ml gegeben. Der Reaktor war jederzeit unter einer leicht positiven Argonatmosphäre gehalten worden. Somit wurden 1,5 ml einer Lösung von 10 Gew.-% Methylaluminoxan in Toluol in den Autoklav gegeben. 15 ml gereinigtes Octen wurden zugegeben und das Gemisch wurde bis zu einem stabilen Druck gerührt. Der Reaktor wurde bei einem leicht positiven Druck gehalten. Nacheinander wurden 50 g vorgereinigtes Propylen unter Rühren zugegeben. Das Reaktorgemisch wurde auf 90°C erhitzt. Bei dieser Reaktortemperatur wurden vorgemischte und ausreichend gealterte 0,8 ml Dimethylsilylbis-(2-methylindenyl)zirconiumdi-

chlorid, die in 1 ml Toluol gelöst waren (1 mg/1 ml), und 1 ml einer Lösung von 10 Gew.-% Methylaluminoxan in Toluol in den Reaktor gegeben. Die Polymerisation wurde für 15 Minuten durchgeführt. Danach wurde der Reaktor abgekühlt und in die Atmosphäre entlüftet. Das Produkt, das in Hexan löslich war, wurde in leicht angesäuertem Isopropanol ausgefällt. Danach wurde das Produkt gewaschen, abfiltriert und unter vermindertem Druck 24 Std. getrocknet. Die Ausbeute betrug 46 g.

**[0095]** Die Zusammensetzung wurde mittels NMR bestimmt (93,2 Mol-% Propylen/6,8 Mol-% Octen). Die Molekulargewichte und die Molekulargewichtsverteilung laut GPC-Daten waren: Mn = 23.000, Mw = 50.000, Mz = 91.000, Mw/Mn = 2,16.

**[0096]** Die DSC zeigte einen Schmelzpeak bei 94°C. Die Kristallinität war 20 %.

#### Beispiel 9

**[0097]** 300 ml gereinigtes und entgastes Hexan wurden in einen Edelstahl-Autoklavreaktor mit einem Innenvolumen von 1000 ml gegeben. Der Reaktor war jederzeit unter einer leicht positiven Argonatmosphäre gehalten worden. Somit wurden 1,5 ml einer Lösung von 10 Gew.-% Methylaluminoxan in Toluol in den Autoklav gegeben. 45 ml gereinigtes 1-Buten wurden zugegeben und das Gemisch wurde bis zu einem stabilen Druck gerührt. Der Reaktor wurde bei einem leicht positiven Druck gehalten. Nacheinander wurden 50 g vorgereinigtes Propylen unter Rühren zugegeben. Das Reaktorgemisch wurde auf 85°C erhitzt. Bei dieser Reaktortemperatur wurden vorgemischte und ausreichend gealterte 1 ml Dimethylsilylbis-(2-methylindenyl)zirconiumdichlorid, die in 1 ml Toluol gelöst waren (1 mg/1 ml), und 1 ml einer Lösung von 10 Gew.-% Methylaluminoxan in Toluol in den Reaktor gegeben. Die Polymerisation wurde für 30 Minuten durchgeführt. Danach wurde der Reaktor abgekühlt und in die Atmosphäre entlüftet. Das Produkt, das in Hexan löslich war, wurde in leicht angesäuertem Isopropanol ausgefällt. Danach wurde das Produkt gewaschen, abfiltriert und unter vermindertem Druck 24 Std. getrocknet. Die Ausbeute betrug 51,5 g.

**[0098]** Die Zusammensetzung wurde mittels NMR bestimmt (90,7 Mol-% Propylen/9,3 Mol-% 1-Buten). Die Molekulargewichte und die Molekulargewichtsverteilung laut GPC-Daten waren: Mn = 24.000, Mw = 59.000, Mz = 136.000, Mw/Mn = 2,5.

**[0099]** Die DSC zeigte einen Schmelzpeak bei 110°C und einen Kristallisationspeak bei 70°C und eine Tg bei -8°C.

#### Beispiel 10

**[0100]** 400 ml gereinigtes und entgastes Hexan wurden in einen Edelstahl-Autoklavreaktor mit einem Innenvolumen von 1000 ml gegeben. Der Reaktor war jederzeit unter einer leicht positiven Argonatmosphäre gehalten worden. Somit wurden 1,5 ml einer Lösung von 10 Gew.-% Methylaluminoxan in Toluol in den Autoklav gegeben. 30 ml gereinigtes 1-Buten wurden zugegeben und das Gemisch wurde bis zu einem stabilen Druck gerührt. Der Reaktor wurde bei einem leicht positiven Druck gehalten. Nacheinander wurden 50 g vorgereinigtes Propylen unter Rühren zugegeben. Das Reaktorgemisch wurde auf 85°C erhitzt. Bei dieser Reaktortemperatur wurden vorgemischte und ausreichend gealterte 0,2 ml Dimethylsilylbis-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirconiumdichlorid, die in 1 ml Toluol gelöst waren (1 mg/1 ml), und 0,5 ml einer Lösung von 10 Gew.-% Methylaluminoxan in Toluol in den Reaktor gegeben. Die Polymerisation wurde für 15 Minuten durchgeführt. Danach wurde der Reaktor abgekühlt und in die Atmosphäre entlüftet. Das Produkt, das in Hexan löslich war, wurde in leicht angesäuertem Isopropanol ausgefällt. Danach wurde das Produkt gewaschen, abfiltriert und unter vermindertem Druck 24 Std. getrocknet. Die Ausbeute betrug 21,5 g.

**[0101]** Die Zusammensetzung wurde mittels NMR bestimmt (81,4 Mol-% Propylen/18,6 Mol-% 1-Buten). Die Molekulargewichte und die Molekulargewichtsverteilung laut GPC-Daten waren: Mn = 88.000, Mw = 190.000, Mz = 318.000, Mw/Mn = 2,16.

**[0102]** Die DSC zeigte einen Schmelzpeak bei 105°C, einen Kristallisationspeak bei 63°C. Die Kristallinität war 24 % und die Tg war -9°C.

#### Beispiel 11

**[0103]** 400 ml gereinigtes und entgastes Hexan wurden in einen Edelstahl-Autoklavreaktor mit einem Innenvolumen von 1000 ml gegeben. Der Reaktor war jederzeit unter einer leicht positiven Argonatmosphäre gehalten

ten worden. Somit wurden 1,5 ml einer Lösung von 10 Gew.-% Methylaluminoxan in Toluol in den Autoklav gegeben. 40 ml gereinigtes 1-Buten wurden zugegeben und das Gemisch wurde bis zu einem stabilen Druck gerührt. Der Reaktor wurde bei einem leicht positiven Druck gehalten. Nacheinander wurden 50 g vorgereinigtes Propylen unter Rühren zugegeben. Das Reaktorgemisch wurde auf 85°C erhitzt. Bei dieser Reaktortemperatur wurden vorgemischte und ausreichend gealterte 0,2 ml Dimethylsilylbis-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirconiumdichlorid, die in 1 ml Toluol gelöst waren (1 mg/1 ml), und 0,5 ml einer Lösung von 10 Gew.-% Methylaluminoxan in Toluol in den Reaktor gegeben. Die Polymerisation wurde für 15 Minuten durchgeführt. Danach wurde der Reaktor abgekühlt und in die Atmosphäre entlüftet. Das Produkt, das in Hexan löslich war, wurde in leicht angesäuertem Isopropanol ausgefällt. Danach wurde das Produkt gewaschen, abfiltriert und unter vermindertem Druck 24 Std. getrocknet. Die Ausbeute betrug 40 g.

**[0104]** Die Zusammensetzung wurde mittels NMR bestimmt (71,4 Mol-% Propylen/23,1 Mol-% Octen). Die Molekulargewichte und die Molekulargewichtsverteilung laut GPC-Daten waren: Mn = 88.000, Mw = 182.000, Mz = 298.000, Mw/Mn = 2,06.

**[0105]** Die DSC zeigte einen Schmelzpeak bei 96°C, einen Kristallisationspeak bei 52°C. Die Kristallinität war 22 % und die Tg war -16°C.

#### Beispiel 12

**[0106]** 400 ml gereinigtes und entgastes Hexan wurden in einen Edelstahl-Autoklavreaktor mit einem Innenvolumen von 1000 ml gegeben. Der Reaktor war jederzeit unter einer leicht positiven Argonatmosphäre gehalten worden. Somit wurden 1,5 ml einer Lösung von 10 Gew.-% Methylaluminoxan in Toluol in den Autoklav gegeben. 60 ml gereinigtes 1-Buten wurden zugegeben und das Gemisch wurde bis zu einem stabilen Druck gerührt. Der Reaktor wurde bei einem leicht positiven Druck gehalten. Nacheinander wurden 50 g vorgereinigtes Propylen unter Rühren zugegeben. Das Reaktorgemisch wurde auf 95°C erhitzt. Bei dieser Reaktortemperatur wurden vorgemischte und ausreichend gealterte 1 ml Dimethylsilylbis-(2-methylindenyl)zirconiumdichlorid, die in 1 ml Toluol gelöst waren (1 mg/1 ml), und 1 ml einer Lösung von 10 Gew.-% Methylaluminoxan in Toluol und 2 ml gereinigtes Hexan in den Reaktor gegeben. Die Polymerisation wurde für 15 Minuten durchgeführt. Danach wurde der Reaktor abgekühlt und in die Atmosphäre entlüftet. Das Produkt, das in Hexan löslich war, wurde in leicht angesäuertem Isopropanol ausgefällt. Danach wurde das Produkt gewaschen, abfiltriert und unter vermindertem Druck 24 Std. getrocknet. Die Ausbeute betrug 56,6 g.

**[0107]** Die Zusammensetzung wurde mittels NMR bestimmt (67,3 Mol-% Propylen/26,7 Mol-% 1-Buten). Die Molekulargewichte und die Molekulargewichtsverteilung laut GPC-Daten waren: Mn = 19.000, Mw = 40.000, Mz = 70.000, Mw/Mn = 2,22.

**[0108]** Die DSC zeigte einen Schmelzpeak bei 63°C, einen Kristallisationspeak bei 23°C. Die Kristallinität war 13 % und die Tg war -21°C.

**[0109]** Tabelle 1 fasst die Polymerisationsbedingungen und Polymereigenschaften der vorstehenden Beispiele zusammen.

**[0110]** Die Tabelle 2 zeigt die <sup>13</sup>C-NMR-Ergebnisse für die vorstehenden Beispiele.

**[0111]** Tabelle 3 stellt Daten zur Klebeleistung ausgewählter Polymere, die wie oben beschrieben hergestellt wurden, in einer HMA-Anwendung bereit.

**[0112]** Angesichts dessen, dass die Polymere der Erfindung ohne Verwendung von Klebrigmachern eingesetzt werden können, ist es wahrscheinlich, dass sie mittels Sprühens aufgebracht werden können. Techniken zur kontinuierlichen Fadenbildung umfassen das schnelle Strecken eines Schmelzklebstofffadens, der durch eine Düse extrudiert wird. Folglich ist ein gutes Fließverhalten in der Düse selbst notwendig und die Fähigkeit, einen kontinuierlichen Faden ohne Reißen aufrechtzuerhalten, ist erforderlich. Die Polymere der Erfindung weisen eine enge Molekulargewichtsverteilung auf, die den bereits in sprühbaren Formulierungen verwendeten Polymeren, wie Styrol-Triblockcopolymeren oder mit Metallocen katalysierte Plastomere (EP-858489, WO-9715636), ähnlich ist. Die Elastizität im geschmolzenen Zustand ist verringert, folglich wird das Auftreten von unerwünscht hohen Spannungen im gestreckten Faden vermieden. Im Gegensatz zu stark klebrig gemachten Systemen liefert das substantielle Fehlen niedermolekularer Spezies (d. h. Klebrigmacher, Weichmacher) in der gegenwärtigen Erfindung eine weitere Garantie der Kohäsion der Systeme im geschmolzenen Zustand, da nahezu alle Moleküle lang genug sind, um sich ineinander zu verfangen. Dies wird den unerwünsch-

ten Kohäsionsbruch des Schmelzklebstoffadens bei Sprühvorgängen weiter verzögern, wodurch sich neue Wege zum Erzielen noch schnellerer Produktionsliniengeschwindigkeiten eröffnen.

**[0113]** Die Polymere der Erfindung wurden auch auf eine Lösemittelösung mit einer geringfügigen Klebrigmachermenge angewendet. Es wurde ein Ergebnis mit leichtem Ablösen gezeigt, das aufgrund des Fehlens nichtpolymerer Kontaminanten eine Eignung in Anwendungen anzeigt, in denen nach dem Entfernen des Bands kein Rückstand auf der Oberfläche zurückgelassen werden darf, wie medizinisches Band.

**[0114]** Die Polymere der Erfindung sind auch zur Verwendung in Klebstoffen, Dichtmassen und Beschichtungen konzipiert. Sie können als Schmelzklebstoffe für sich oder mit anderen Komponenten wie Klebrigmachern, Antioxidantien, die Kristallinität modifizierenden Mitteln usw. zugegeben werden. Sie können in einem geeigneten Lösemittel für sich oder mit anderen Komponenten wie Klebrigmachern, Antioxidantien, die Kristallinität modifizierenden Mitteln usw. zugegeben werden und das Lösemittel wird nach Auftrag auf ein Substrat abgedampft.



Amtliches Zeichen:

DE 600 34 151.8

Anmelder:

ExxonMobil Chemical Patents Inc.

Unser Zeichen:

EXX10602EPDE

Titel:

KLEBSTOFFE AUF DER BASIS VON ALPHA-OLEFINPOLYMEREN

Tabelle 1

Beispiel	TM	Kokatalysator	Al/Zr-Molverhältnis	Mol-% C <sub>3</sub> <sup>≡</sup>	Comonomer	Mw x[10 <sup>3</sup> ]	Mw/Mn	Tm [°C]	Tg [°C]	Kristallinität X%
1	Dimethylsilylbis-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirconiumdichlorid	MAO	1000	73	Hexen	93	2,0	41	-23	6,7
2	Dimethylsilylbis-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirconiumdichlorid	MAO	1000	75	Hexen	99	2,2	43	-21	7,0
3	Dimethylsilylbis-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirconiumdichlorid	MAO	2000	92	Hexen	25	2,2	95	-6	18
4	Dimethylsilylbis-(2-methylindenyl)zirconiumdichlorid	MAO	800	79	Hexen	28	2,0	45	-22	10
5	Dimethylsilylbis-(2-methylindenyl)zirconiumdichlorid	MAO	800	74	Hexen	108	1,9	42	-23	11

Forts.

Beispiel	TM	Kokatalysator	Al/Zr-Molverhältnis	Mol-% C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	Comonomer	M <sub>w</sub> x[10 <sup>3</sup> ]	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	T <sub>m</sub> [°C]	T <sub>g</sub> [°C]	Kristallinität X%
6	Dimethylsilylbis-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirconiumdichlorid	MAO	2000	90	Hexen	105	1,9	86	-8	15
7	Dimethylsilylbis-(2-methylindenyl)zirconiumdichlorid	MAO	1000	94	Hexen	96	2,3	94	-12	18
8	Dimethylsilylbis-(2-methylindenyl)zirconiumdichlorid	MAO	1000	93	Octen	50	2,2	94	-17	20
9	Dimethylsilylbis-(2-methylindenyl)zirconiumdichlorid	MAO	800	90,7	Buten	59	2,5	110	-8	25
10	Dimethylsilylbis-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirconiumdichlorid	MAO	5000	81,4	Buten	190	2,2	105	-9	23

Forts.

Beispiel	TM	Kokatalysator	Al/Zr-Molverhältnis	Mol-% C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	Comonomer	Mw x[10 <sup>3</sup> ]	Mw/Mn	T <sub>m</sub> [°C]	T <sub>g</sub> [°C]	Kristallinität X%
11	Dimethylsilylbis-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirconiumdichlorid	MAO	5000	71,4	Buten	180	2,1	96	-16	21
12	Dimethylsilylbis-(2-methylindenyl)zirconiumdichlorid	MAO	800	67,3	Buten	40	2,2	63	-21	13

Tabelle 2

Beispiel	Molfraktion von PP-Diaden (Versuch)	Molfraktion von PP-Diaden (Bernouillian, berechnet)	PP-Diad (erw.) / PP-Diad (berechn.)	Reaktivitätsverhältnisse $R_A \times R_B$
Rextac	0,488	0,454	1,075	1,35
1	0,537	0,543	0,989	0,92
2	0,540	0,543	0,995	0,93
3	0,846	0,847	0,999	0,85
4	0,632	0,627	1,008	1,18
5	0,551	0,546	1,009	1,14
6	0,828	0,829	0,999	0,85
7	0,877	0,876	1,001	1,13
8	0,870	0,869	1,001	1,12
9	0,823	0,823	1,000	1,06
10	0,659	0,662	0,995	0,87
11	0,586	0,5912	1,009	0,85
12	0,538	0,537	1,002	1,04

Tabelle 3

HMA-Auswertung - Polymer unvermischt bei 150 °C aufgebracht	Rextac RT 2715 Unvermishtes Polymer	5	1	2
Viskosität bei 180 °C (mPas) (Brookfield wie 8. / Spindel 21)	2280	14800	1920	3030
Erweichungspunkt (°C)	109,5	72,5	75	72,5
(Durchschnitt von 2 Proben) (Herzog wie 1.)	109,3 / 109,06	72,3 / 75,6	74,7 / 75,9	73,7 / 72,4
Beschichtung (°C) (Acumeter wie 1.)	150	150	150	150
Pressenlaminiierung bei ... (°C) (PHI- Presse, 4400 Psi für 30 s)	110 (PE) / 150 (Al & PP)	110 (PE) / 150 (Al & PP)	110 (PE) / 150 (Al & PP)	110 (PE) / 150 (Al & PP)
Winkelschälversuch bei Raumtemp. auf PE (G/cm)	478	455	480	375
(Durchschnitt von 3 Proben)	Adhäsionsversagen 410/400/380	Adhäsionsversagen 450/375/540	Adhäsionsversagen	Adhäsionsversagen
Winkelschälversuch bei Raumtemp. auf Al (G/cm)	397	432	387	302
(Durchschnitt von 3 Proben)	Adhäsionsversagen 410/400/380	Adhäsionsversagen 430/450/415	Adhäsionsversagen	Adhäsionsversagen

Forts.

HMA-Auswertung - Polymer unvernichtet bei 150 °C aufgebracht	Rextac RT 2715 Unvernichtetes Polymer	5	1	2
Winkelschälversuch bei Raumtemp. auf PP (G/cm)	498	542	400	370
(Durchschnitt von 3 Proben)	Adhäsionsversagen 410/400/380	Adhäsionsversagen 450/375/540	Adhäsionsversagen	Adhäsionsversagen
Warmscheren (Min.)	25	5	26	28
HMA-Auswertung - Polymer unvernichtet bei 150 °C aufgebracht	Rextac RT 2715 Unvernichtetes Polymer	5	1	2
(1 Zoll x ½ Zoll x 1 kg / Durchschnitt von 3 Proben)	25 / 28 / 21	5 / 6 / 5	31 / 29 / 19	23 / 29 / 33
Schertemperatur (°C)	52	42	48,5	42
(1 Zoll x ½ Zoll x 0,5 kg / Durchschnitt von 3 Proben)	51,3 / 52,9 / 51,8	42,2 / 42,8 / 41,7	49,2 / 46,5 / 49,7	41,7 / 42,8 / 42,2

Forts.

HMA-Auswertung - Polymer unvermischt bei 150 °C aufgebracht	Rextac RT 2715 Unvermishtes Polymer	5	1	2
Statische Scherung bei 60 °C (Min.)	4,5	1	3	1
(1 Zoll x ½ Zoll x 1 kg / Durchschnitt von 3 Proben)	4 / 5 / 4	1 / 1 / 1	4 / 3 / 2	1 / 1 / 1

## Patentansprüche

1. Poly- $\alpha$ -olefin-Interpolymer, umfassend:

A) 60 bis 94 % Einheiten, die von einem  $\alpha$ -Monoolefin mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen abgeleitet sind, und  
B) 6 bis 40 Mol-% Einheiten, die von einem oder mehreren anderen Monoolefin(en) mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen und mindestens einem Kohlenstoffatom mehr als A) abgeleitet sind, und  
C) gegebenenfalls 0 bis 10 Mol-% Einheiten, die von einem anderen copolymerisierbaren ungesättigten Kohlenwasserstoff abgeleitet sind, der von A) und B) verschieden ist;  
wobei die Diadenverteilung von Komponente A in dem Polymer, bestimmt gemäß  $^{13}\text{C}$ -NMR wie hier beschrieben, ein Verhältnis der experimentell bestimmten Diadenverteilung zu der berechneten Bernoullischen Diadenverteilung von weniger als 1,07 zeigt;  
der Speichermodul  $G'$  des Polymers, bestimmt nach Kühlen wie hier beschrieben, einen Wert von  $3 \cdot 10^5$  Pa bei einer Temperatur von weniger als  $85^\circ\text{C}$  schneidet, und  
der Wert von  $M_w/M_n$  1,5 bis 4 beträgt.

2. Poly- $\alpha$ -olefin-Interpolymer nach Anspruch 1, wobei das Polymer unter Verwendung eines Katalysatorsystems auf Metallocenbasis produziert worden ist.

3. Interpolymer nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Gehalt an B) in Kombination mit C) weniger als 40 Mol-% beträgt und der Speichermodul  $G'$  des Polymers, bestimmt nach Kühlen wie hier beschrieben, einen Speichermodul  $G'$  von  $3 \cdot 10^5$  Pa bei einer Temperatur von weniger als  $70^\circ\text{C}$  schneidet.

4. Interpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Wert von  $R_A \times R_B$ , bestimmt gemäß NMR wie hier beschrieben, wobei  $R_A$  das Reaktivitätsverhältnis von Komponente A gegenüber Komponente B ist und  $R_B$  das Verhältnis von Komponente B gegenüber Komponente A ist, kleiner als 1,4 ist.

5. Interpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das durchschnittliche Molekulargewicht (Gewichtsmittel) des Polymers, bestimmt mittels GPC wie hier beschrieben, kleiner als 120 000 und mindestens 20 000 ist, der Speichermodul  $G'$  des Polymers, bestimmt nach Kühlen wie hier beschrieben, einen Speichermodul  $G'$  von  $3 \cdot 10^5$  Pascal bei einer Temperatur von weniger als  $70^\circ\text{C}$  schneidet.

6. Interpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei A) von Einheiten mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen abgeleitet ist; B) von Einheiten mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen abgeleitet ist, und C) von Ethylen abgeleitet ist.

7. Interpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei mindestens 65 Mol-% von A) abgeleitete Einheiten und nicht mehr als 94 Mol-% A); mindestens 6 Mol-% B) und nicht mehr als 30 Mol-% B) und nicht mehr als 5 Mol-% C) vorhanden sind.

8. Interpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das eine Schmelzwärme von mindestens 5 J/g und nicht mehr als 40 J/g hat, bestimmt mittels DSC wie hier beschrieben.

9. Interpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, das eine  $T_g$ , bestimmt mittels DSC wie hier beschrieben, von nicht mehr als  $-5^\circ\text{C}$  und mindestens  $-40^\circ\text{C}$  hat.

10. Interpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei  $G'$  bei  $120^\circ\text{C}$  nicht größer als 1000 Pascal ist.

11. Interpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit einem  $M_w/M_n$ , bestimmt mittels GPC wie hier beschrieben, von weniger als 3 und mindestens 1,6.

12. Klebstoffzusammensetzung oder -formulierung, die ein Interpolymer nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 11 enthält, das mindestens 10 Gew.-% des Gesamtgewichts der Formulierung und nicht mehr als 90 Gew.-% des Gesamtgewichts der Formulierung von einem flüchtigen Lösungsmittel auf Kohlenwasserstoffbasis enthält.

13. Verpackungsmaterial oder -gegenstand, das bzw. der eine Struktur enthält, deren Elemente mit einer Klebstoffzusammensetzung oder -formulierung nach Anspruch 12 geklebt sind.

14. Hygienekleidungsstück, das eine Struktur enthält, deren Elemente mit einer Klebstoffzusammensetzung



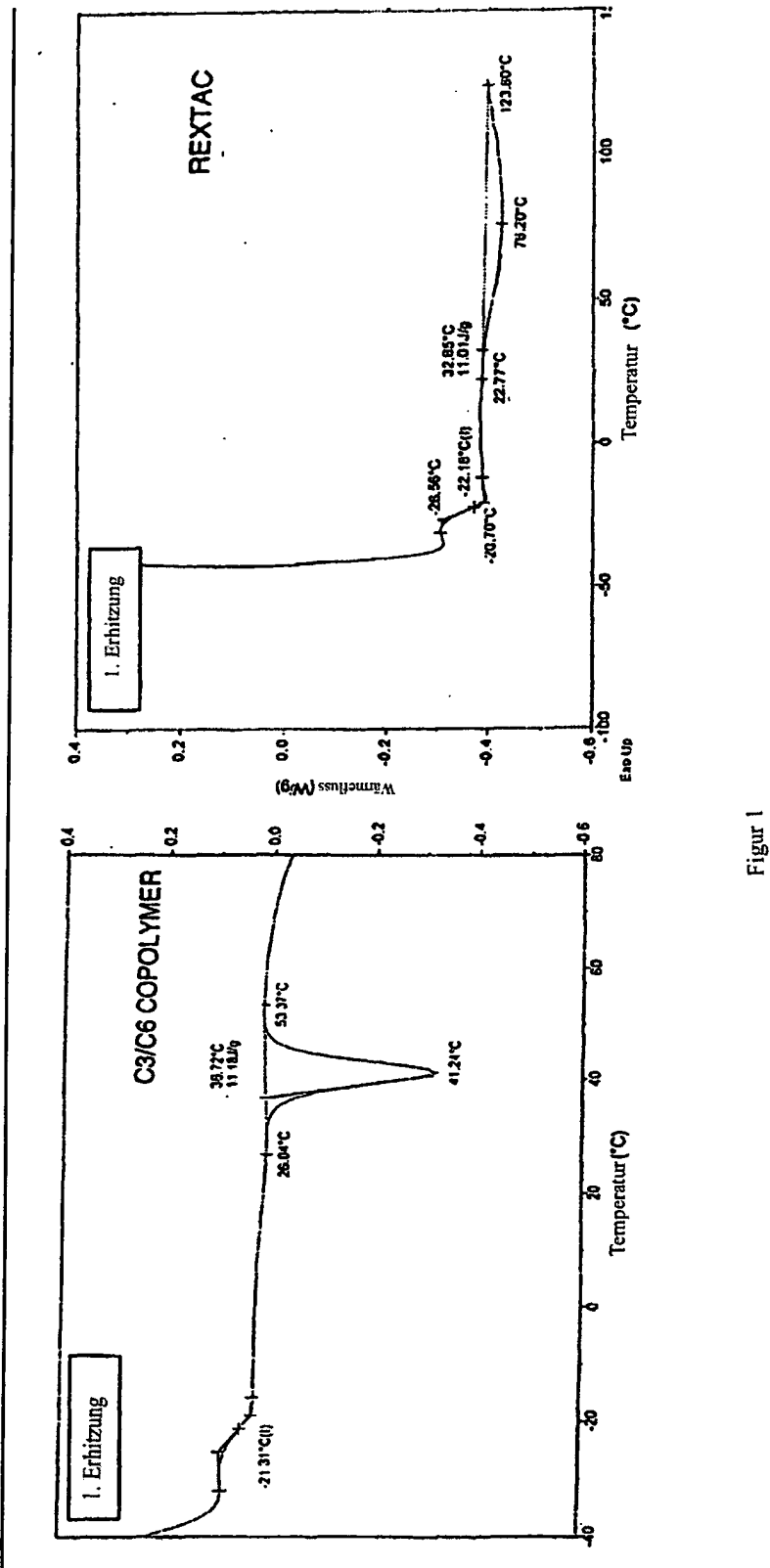
zung oder -formulierung nach Anspruch 12 geklebt sind.

15. Verfahren zum Verkleben zweier Substrate miteinander, bei dem eine Klebstoffzusammensetzung nach Anspruch 12 bei erhöhter Temperatur mit anschließendem Abkühlen auf Umgebungstemperatur oder mit Ausüben von Druck auf die Grenzfläche zwischen den Substraten aufgebracht wird, bis Adhäsion entstanden ist.

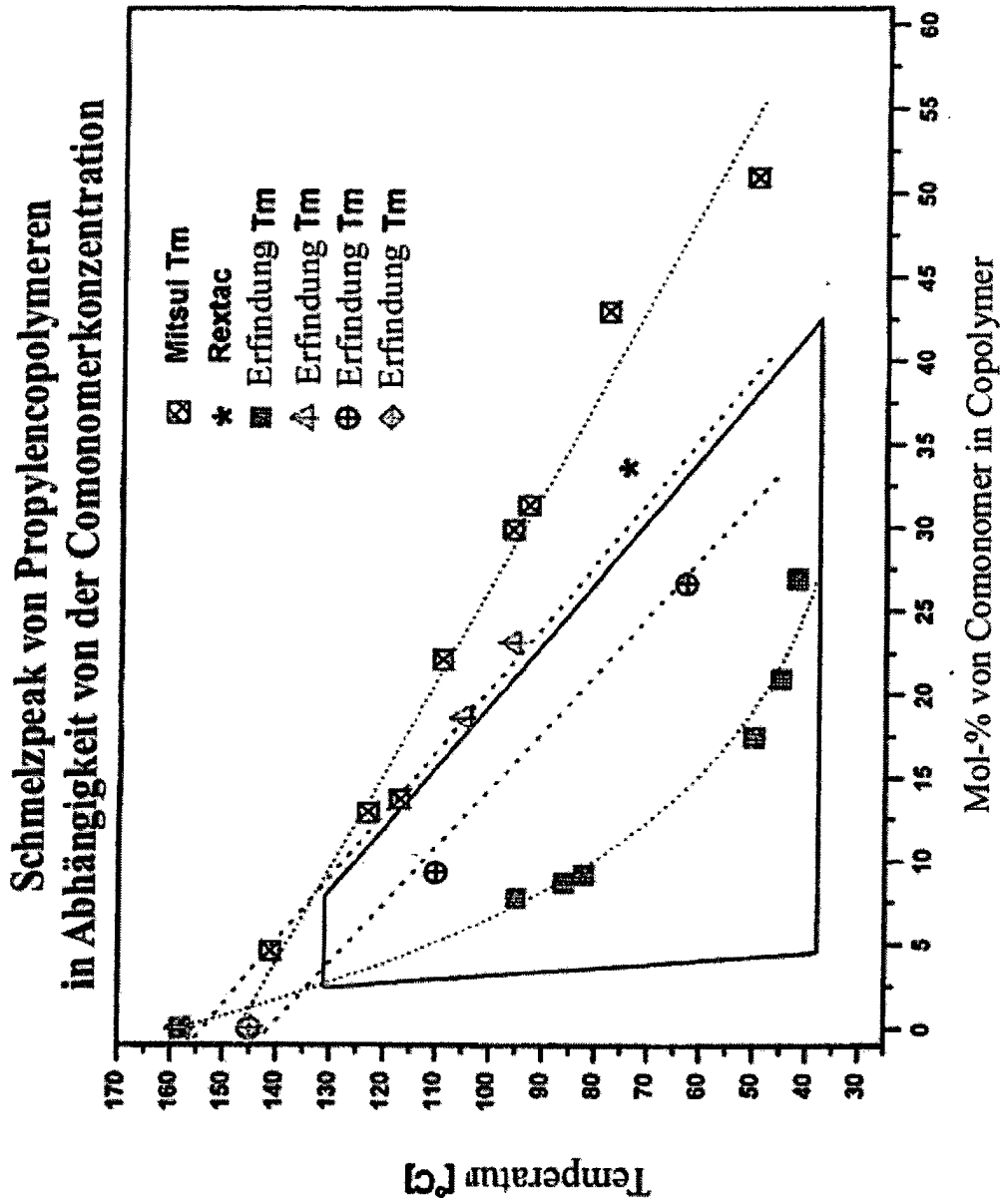
16. Verfahren zur Herstellung des Poly- $\alpha$ -olefin-Interpolymers wie in einem der Ansprüche 1 bis 11 definiert, wobei das Verfahren eine Polymerisationsstufe unter Verwendung eines Katalysatorsystems auf Metallocenbasis umfasst.

Es folgen 4 Blatt Zeichnungen

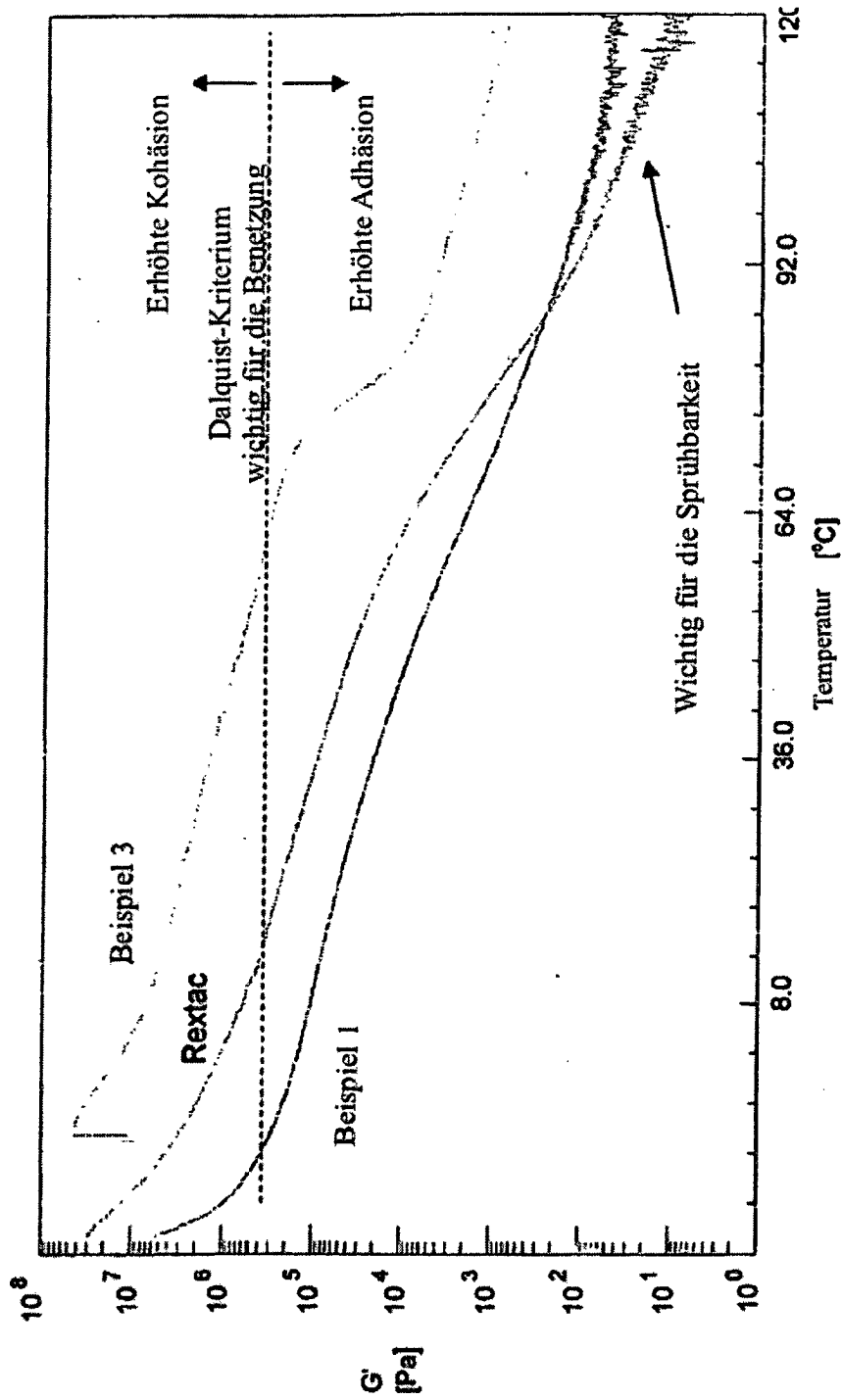
Anhängende Zeichnungen



Figur 1



Figur 2



Figur 3

