



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 60 2004 010 412 T2 2008.10.16**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 668 089 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **60 2004 010 412.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US2004/030706**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **04 784 549.0**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2005/028584**

(86) PCT-Anmeldetag: **17.09.2004**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **31.03.2005**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **14.06.2006**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **28.11.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **16.10.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C09J 123/08 (2006.01)**

C08F 210/02 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

504412 P 19.09.2003 US

(73) Patentinhaber:

Dow Global Technologies, Inc., Midland, Mich., US

(74) Vertreter:

Weickmann & Weickmann, 81679 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, TR**

(72) Erfinder:

**KARJALA, Teresa, Lake Jackson, TX 77566, US;
KOLTHAMMER, Brian W., Lake Jackson, TX 77566,
US**

(54) Bezeichnung: **MISCHPOLYMERISATE ALS SCHMELZKLEBER UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG**

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

FELD DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Ethylen/Alphaolefin-Interpolymerprodukt, das mindestens ein α -Olefin, welches mit Ethylen interpolymert ist, umfasst und in mindestens einem Aspekt dadurch gekennzeichnet ist, dass es bei Verwendung als Schmelzkleber verbesserte Eigenschaften aufweist. Die Erfindung bezieht sich auch auf ein Verfahren zur Herstellung des Interpolymerprodukts, wobei das Verfahren den Einsatz von zwei oder mehreren Einzentrenkatalysatorsystemen (Single Site-Katalysatorsysteme) in mindestens einer Reaktionsumgebung (oder in einem Reaktor) umfasst und wobei mindestens zwei Katalysatorsysteme (a) unterschiedliche Fähigkeiten oder Reaktivitäten bezüglich des Comonomereinbaus haben und/oder (b) unterschiedliche Terminationskinetik aufweisen, wobei beide Eigenschaften unter den gleichen Polymerisationsbedingungen gemessen werden. Die Interpolymerprodukte sind zum Beispiel nützlich für Anwendungen als Schmelzkleber und auch für Stoß-, Bitumen- und Asphaltmodifizierung, Klebemittel, Dispersionen oder Latizes und hergestellte Artikel, wie zum Beispiel, aber nicht darauf beschränkt, Schäume, Filme, Folien, Formen, Thermoformen, Profile und Fasern.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Ethylenhomopolymere und Copolymere sind eine wohl bekannte Klasse von Olefinpolymeren, aus der verschiedene Kunststoffprodukte hergestellt werden. Solche Produkte beinhalten Schmelzkleber. Die Polymere, die verwendet werden, um solche Klebemittel herzustellen, können aus Ethylen, ggf. mit einem oder mehreren copolymerisierbaren Monomeren, hergestellt werden. Ein Verfahren, das verwendet wird, um Ethylenhomopolymere und Copolymere herzustellen, umfasst die Verwendung eines Koordinationskatalysators, wie zum Beispiel eines Ziegler-Natta-Katalysators, bei geringen Drücken. Konventionelle Ziegler-Natta-Katalysatoren sind typischerweise zusammengesetzt aus verschiedenen Typen einer katalytischen Spezies, wobei sie jeweils unterschiedliche Metalloxidationsstufen aufweisen und mit Liganden unterschiedliche Koordinationsumgebungen haben. Beispiele von solchen heterogenen Systemen sind bekannt und umfassen Metallhalogenide, die durch einen organometallischen Cokatalysator aktiviert werden, wie zum Beispiel auf Magnesiumchlorid geträgertes Titanchlorid, das mit Trialkylaluminium-Verbindungen aktiviert wird. Da diese Systeme mehr als eine katalytische Spezies enthalten, haben sie Polymerisationszentren mit unterschiedlichen Aktivitäten und variierenden Fähigkeiten, Comonomer in eine Polymerkette einzubauen. Die Konsequenz einer solchen Multizentrenchemie ist ein Produkt, dessen Polymerkettenarchitektur verglichen mit einer benachbarten Kette nur schwer kontrolliert werden kann. Darüber hinaus werden an manchen Zentren aufgrund der Unterschiede an den einzelnen Katalysatorzentren Polymere mit hohem Molekulargewicht und in anderen Zentren Polymere mit niedrigem Molekulargewicht hergestellt, was zu einem Polymer mit einer heterogenen Zusammensetzung führt. Die Molekulargewichtsverteilung (gekennzeichnet durch M_w/M_n , auch bezeichnet als Polydispersitätsindex oder „PDI“ oder „MWD“) solcher Polymere kann ziemlich breit sein. Für einige Kombinationen von Heterogenität und breitem MWD sind die mechanischen und anderen Eigenschaften der Polymere manchmal in gewissen Anwendungen weniger erwünscht als in anderen.

[0003] Eine andere Katalysatorstechnologie, die für die Polymerisation von Olefinen von Nutzen ist, basiert auf der Chemie von homogenen Ein-Zentren-Katalysatoren (Single Site-Katalysatoren), die Metallocene umfassen, nämlich organometallische Verbindungen, die einen oder mehrere Cyclopentadienylliganden, die an einem Metall, wie zum Beispiel Hafnium, Titan, Vanadium oder Zircon, angelagert sind, umfassen. Oft wird ein Cokatalysator, wie zum Beispiel oligomeres Methylaluminoxan (auch Methylalumoxan genannt) oftmals verwendet, um die katalytische Aktivität des Katalysators zu steigern.

[0004] Das Einzigartige an Single Site-Katalysatoren inklusive Metallocenen liegt zum Teil in der sterischen und elektronischen Äquivalenz eines jeden aktiven Katalysatorzentrums. Insbesondere sind diese Katalysatoren dadurch gekennzeichnet, dass sie ein einzelnes chemisch stabiles Zentrum anstatt einer Mischung aus Zentren, wie oben für konventionelle Ziegler-Natta-Katalysatoren erörtert, aufweisen. Das resultierende System ist zusammengesetzt aus einer katalytischen Spezies, die eine bestimmte Aktivität und Selektivität aufweist. Polymere, die durch solche Katalysatoren hergestellt werden, werden im Fachgebiet oft als homogene oder Single Site-Harze bezeichnet.

[0005] Eine Konsequenz einer solchen bestimmten Reaktivität ist, dass durch Variation der Metallkomponente und/oder der Liganden und Ligandensubstituenten der Übergangsmetallkomplexkomponente des Single Site-Katalysators eine Vielzahl von Polymerprodukten maßgeschneidert werden kann. Diese umfassen Oligomere und Polymere mit Molekulargewichten (M_n), die von 200 bis größer als 1000000 reichen. Zusätzlich ist

es auch bei Ethylen/Alphaolefin-Interpolymerisationen möglich, die Comonomerreaktivität des Katalysators zu variieren, indem die Metallkomponente und/oder die Liganden und Ligandensubstituenten des Single Site-Katalysators variiert werden, so dass sehr verschiedene Anteile an Comonomer bei einer gegebenen Comonomerkonzentration eingebaut werden. Somit ist es auch möglich, die Dichte des Produkts bei gleicher Comonomerkonzentration in dem Reaktor maßzuschneidern, angefangen bei Produkten mit hohem Comonomereinbau (was zu Dichten kleiner als $0,900 \text{ g/cm}^3$ führt) bis zu Produkten mit annähernd keinem Comonomereinbau (was zu Dichten von größer als $0,950 \text{ g/cm}^3$ führt).

[0006] Ein Verfahren, das diese Variation der Reaktivität des Single Site-Katalysators nutzt, ist zwei oder mehrere solche Katalysatoren in Verbindung mit einer mehrere Reaktoren umfassende Konfiguration einzusetzen, um sogenannte In-Reaktor-Harzmischungen herzustellen, die eine Kombination von Produkten sind, die von jeweils einem Katalysator hergestellt werden. In diesem Fall besteht die Möglichkeit, (i) die Polymerisationsbedingungen in jedem Reaktor unabhängig zu steuern, (ii) den Beitrag eines jeden Reaktorprodukts zur fertigen Polymerzusammensetzung zu steuern (das so genannte Reaktoraufteilungsverhältnis) und (iii) jeden Reaktor mit einem Single Site-Katalysator zu beschicken, was einem solchen Verfahren erlaubt, eine breite Palette von polymeren Produkten herzustellen, die Zusammensetzungen eines jeden Reaktorprodukts sind. Die Möglichkeit, solche In-Reaktor-Mischungen herzustellen, hat im Gegensatz zu dem nachträglichen Mischen von separat hergestellten Komponenten, eindeutige Verfahrensvorteile, wirtschaftliche Vorteile und Vorteile bei der Produktflexibilität bei Anwendungen, für die ein Produkt gebraucht wird, das nicht in einer Konfiguration mit einem Reaktor und einem Katalysator oder mit zwei Reaktoren und einem Katalysator, hergestellt werden kann.

[0007] Zusätzlich erlaubt die gegenseitige Kompatibilität von Single Site-Katalysatormischungen (im Gegensatz zu einer Mischung aus einem Single Site-Katalysator und einem traditionellen Ziegler-Katalysator) auch die Möglichkeit zur Herstellung eines breiten Bereichs von In-Reaktor-Mischungsprodukten in einem einzelnen Reaktor, sogar unter den gleichen Polymerisationsbedingungen, indem Single Site-Katalysatoren mit unterschiedlicher Comonomerreaktivität und/oder Terminationskinetik in den Reaktor eingebracht werden und indem ihre relativen Mengen variiert werden, um die erwünschten endgültigen Eigenschaften des Polymers zu erhalten. Auf diese Weise können auch Reaktormischungen hergestellt werden, die wiederum auf andere Weise nicht erhältlich sind, außer wenn man separat hergestellte Komponenten nachträglich miteinander mischt.

[0008] Es gibt eine Vielzahl von Beispielen beider Produkttypen und Verfahren im Stand der Technik. Zum Beispiel offenbart US-Patent Nr. 5,530,065 (Farley et al.) hitzeversiegelte Artikel und hitzeversiegelbare Filme umfassend eine Polymermischung eines ersten Polymers mit einer engen Molekulargewichtsverteilung und Zusammensetzungsverteilung und einem zweiten Polymer mit einer breiten Molekulargewichtsverteilung und Zusammensetzungsverteilung.

[0009] US-Patent Nr. 5,382,630 und 5,382,631 (Stehling et al.) offenbart lineare Ethylen-Interpolymermischungen mit verbesserten Eigenschaften, die aus Komponenten mit einer engen Molekulargewichtsverteilung ($M_w/M_n \leq 3$) und einer engen Zusammensetzungsverteilung (CDBI > 50%) hergestellt werden.

[0010] US-Patent Nr. 6,545,088 B1 (Kolthammer et al.) offenbart ein Polymerisationsverfahren für Ethylen, ein Alpha-Olefin und ggf. ein Dien, das mittels eines Metallocenkatalysators entweder in einem oder mehreren Reaktoren katalysiert wird.

[0011] US-Patent Nr. 6,566,446 B1 (Kolthammer et al.) offenbart ein Verfahren, das die Interpolymerisation eines ersten homogenen Ethylen/Alpha-Olefininterpolymers und mindestens eines zweiten homogenen Ethylen/Alpha-Olefininterpolymer mittels mindestens zweier Katalysatoren mit gezwungener Geometrie, umfasst. Die Katalysatoren haben unterschiedliche Reaktivitäten, so dass das erste Interpolymer eine enge Molekulargewichtsverteilung und einen sehr hohen Comonomergehalt und relativ hohes Molekulargewicht aufweist und das zweite Ethylen/Alpha-Olefininterpolymer eine enge Molekulargewichtsverteilung und einen geringen Comonomeranteil und ein Molekulargewicht, das kleiner als das des ersten Interpolymers ist, aufweist. Die Interpolymere können in einem Reaktor oder separaten Reaktoren, die parallel oder in Serie geschaltet sind, polymerisiert werden.

[0012] WO 97/48735 (Canich et al.) offenbart ein gemischtes Übergangsmetallkatalysatorsystem für die Olefinpolymerisation, das einen späten Übergangsmetallkatalysator und mindestens ein unterschiedliches Katalysatorsystem, ausgewählt aus der Reihe bestehend aus späten Übergangsmetallkatalysatorsystemen, Übergangsmetallmetallocenkatalysatorsystemen oder Ziegler-Natta-Katalysatorsystemen umfasst.

[0013] US-Patent Nr. 4,939,217 (Stricklen) offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins mit einer multimodalen Molekulargewichtsverteilung, wobei die Polymerisation in Gegenwart von Wasserstoff und einem Katalysatorsystem, das Alumoxan und mindestens zwei verschiedene Metallocene umfasst, die jeweils unterschiedliche Terminationsratenkonstanten bei der Olefinpolymerisation haben, durchgeführt wird.

[0014] US-Patent Nr. 4,937,299 (Ewen et al.) offenbart Polyolefin-Reaktormischungen, die durch Polymerisation von Ethylen und höheren Alpha-Olefinen in der Gegenwart von einem Katalysatorsystem, das zwei oder mehrere Metallocene und Alumoxan umfasst, erhalten werden.

[0015] WO 02/074816 A2 (deGroot et al.) offenbart eine Polymerzusammensetzung (und ein Verfahren zu deren Herstellung), das (a) eine verzweigte Komponente mit hohem Molekulargewicht und (b) eine verzweigte Komponente mit niedrigem Molekulargewicht umfasst.

[0016] WO 02/074817 A2 (Stevens et al.) offenbart ein Polymerisationsverfahren, das das Inkontaktbringen eines oder mehrerer olefinischen Comonomers/olefinischer Comonomere in der Gegenwart von mindestens einem Katalysator für hohes Molekulargewicht und mindestens einem Katalysator für niedriges Molekulargewicht in einem einzigen Reaktor; und das Bewirken der Polymerisation der olefinischen Comonomere in dem Reaktor, um ein Olefinpolymer zu erhalten, wobei beide Katalysatoren die Fähigkeit besitzen, eine im Wesentlichen ähnliche Menge von Comonomeren in das Olefinpolymer einzubauen, umfasst.

[0017] Solche Flexibilität bei der Polymerherstellung ist hochgradig erwünschenswert in gewissen Anwendungen, die nach einer speziellen und einzigartigen Kombination von Polymereigenschaften verlangen. Ein solches Beispiel ist eine Polymerformulierung, die für Schmelzkleberformulierungen („HMA“) eingesetzt wird. Die meisten Schmelzkleber sind Dreikomponentenmischungen eines polymeren Harzes, eines Waxes und eines klebrigmachenden Reagenzes. Obwohl jede Komponente im Allgemeinen in ungefähr gleichen Anteilen in einer HMA-Formulierung vorliegt, wird ihr relatives Verhältnis oft für bestimmte Anwenderwünsche feiner abgestimmt. Typischerweise verleiht die Polymerkomponente der Klebeverbindung ihre Festigkeit, während das Wachs die gesamte Viskosität des Systems reduziert, was das Aufbringen des Klebemittels auf das Substrat, das verbunden werden soll, erleichtert.

[0018] Das Polymerharz von HMA können Ethylenhomopolymere und Interpolymere eines bestimmten Molekulargewichts und einer bestimmten Dichte sein. Solche Interpolymere können ein einzelnes Polymer oder eine Mischungszusammensetzung sein. Zum Beispiel beansprucht U.S.-Patent Nr. 5,530,054 von Tse et al., erteilt am 25. Juni 1996 eine Schmelzkleberzusammensetzung, die im Wesentlichen aus (a) 30 Gewichtsprozent bis 70 Gewichtsprozent eines Ethylencopolymers und 6 Gewichtsprozent bis 30 Gewichtsprozent eines C₃- bis C₂₀- α -Olefinen, das in der Gegenwart einer Katalysatorzusammensetzung, die ein Metallocen und ein Alumoxan umfasst, hergestellt wird, und ein M_w von 20000 bis 100000 aufweist; und (b) aus einem Klebrigmacher aus Kohlenwasserstoff, der von einer genannten Liste ausgewählt ist, besteht.

[0019] U.S.-Patent Nr. 5,548,014 von Tse et al., erteilt am 20. August 1996, beansprucht eine Schmelzkleberzusammensetzung, die eine Mischung von Ethylen/Alpha-Olefincopolymeren umfasst, wobei das erste Copolymer ein M_w von 20000 bis 39000 aufweist und das zweite Copolymer ein M_w von 40000 bis 100000 aufweist. Jeder der Schmelzkleber, die als Beispiel angegeben sind, umfasst eine Copolymermischung, wobei mindestens eines der Copolymere eine Polydispersität von größer als 2,5 aufweist. Darüber hinaus hat das Copolymer mit der geringsten Dichte, das als Beispiel angegeben ist, eine spezifische Dichte von 0,894 g/cm³.

[0020] Es wäre allerdings höchst vorteilhaft in solchen HMA-Anwendungen zu einem Polymer mit solchen Eigenschaften Zugang zu haben, dass es sowohl die Wachs als auch die Polymerkomponenten einer Schmelzklebformulierung substituieren kann.

[0021] Es wäre auch höchst vorteilhaft, ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Polymerzusammensetzung zu haben, das ein Minimum an Mischschritten umfasst, so dass die Kosten und die Variabilität der Formulierung minimiert werden.

[0022] Es wäre auch höchst vorteilhaft, eine Polymerzusammensetzung in den Händen zu halten für die Verwendung in einer HMA-Formulierung und ein Verfahren zu dessen Herstellung, was das Erfordernis der Zugabe von teuren Petroleumwachsen zu den Schmelzklebformulierungen unnötig macht, die primär importiert werden oder aus importierten Öl-basierten Rohstoffen stammen.

[0023] Letztlich wäre es auch höchst vorteilhaft, Zugang zu einem synthetischen Polymer zu haben, (i) mit

Eigenschaften, so dass es sowohl das Wachs als auch die Polymerkomponenten einer Schmelzklebeformulierung substituieren kann; (ii) das hergestellt werden kann durch ein Verfahren, das ein Minimum an Mischschritten umfasst und somit Kosten und Variabilität der Formulierung minimiert, (iii) das, wenn es zu einer Schmelzklebeformulierung zugefügt wird, den Bedarf an teuren Petroleumwachsen (die primär importiert werden und/oder aus importierten Öl-basierten Rohstoffen stammen) in Schmelzklebeformulierungen unnötig macht; und (iv) das bei Zugabe zu HMA-Formulierungen den Formulierungen die Festigkeit und Klebeeigenschaften von kommerziellen HMAs verleiht, während die Formulierungen verbesserte thermische und oxidative Stabilität aufweisen.

[0024] Die vorliegende Erfindung stellt eine Zusammensetzung bereit, umfassend ein Ethylen Alphaolefin Interpolymer mit

- i) einem gewichtsmittleren Molekulargewicht (M_n) von 1000 bis 9000; und
- ii) einer Brookfield-Viskosität (gemessen bei 149°C (300°F)) von 0,5 bis 9,0 Pa·s (500 bis 9000 cP); und einem oder mehreren Klebrigmachern, die in einer Menge von 15 bis 40 Gewichtsprozent (bezogen auf das zusammengesetzte Gewicht von Interpolymer und Klebrigmacher) hinzugefügt sind, und wobei die Zusammensetzung
 - a) eine Brookfield-Viskosität (gemessen bei 177°C (350°F)) von 0,4 bis 2,0 Pa·s (400 bis 2000 cP);
 - b) eine Temperatur bei Schäladhäsionsversagen (PAFT) von größer als oder gleich 43,3°C (110°F); und
 - c) eine Temperatur bei Scheradhäsionsversagen (SAFT) von größer als oder gleich 60°C (140°F) aufweist; und
 wobei das Interpolymer einen Anteil mit hohem gewichtsmittleren Molekulargewicht (M_{wh}) und einen Anteil mit geringem gewichtsmittleren Molekulargewicht (M_{wl}) umfasst, und wobei das Verhältnis M_{wh}/M_{wl} von 1,5 bis 20 beträgt, und wobei der Anteil mit hohem gewichtsmittleren Molekulargewicht und der Anteil mit geringem gewichtsmittleren Molekulargewicht mittels verschiedener Katalysatoren, aber mit den gleichen Monomeren, unter den im Wesentlichen gleichen Polymerisationsbedingungen, hergestellt werden.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0025] In einer bevorzugten Ausführungsform ist die vorliegende Erfindung ein Ethylen/Alphaolefin-Interpolymer mit einer Dichte von 0,88 bis 1,06 g/cm³, vorzugsweise von 0,88 bis 0,93 g/cm³, stärker bevorzugt von 0,89 bis 0,92 g/cm³ und noch stärker bevorzugt von 0,895 bis 0,915 g/cm³. Wenn das Ethylen/Alphaolefin-Interpolymer Styrol als Comonomer umfasst, beträgt die Dichte geeigneterweise von 0,931 bis 1,06 g/cm³, bevorzugt von 0,931 bis 1,03 g/cm³ und ebenfalls bevorzugt von 0,931 bis 0,96 g/cm³.

[0026] Das erfindungsgemäße Ethylen/Alphaolefin-Interpolymer hat ein gewichtsmittleres Molekulargewicht (M_n gemessen mittels GPC) von 1000 bis 9000, bevorzugt von 2000 bis zu 9000, bevorzugt bis zu 7000 und stärker bevorzugt bis zu 6000.

[0027] Das erfindungsgemäße Ethylen/Alphaolefin-Interpolymer hat eine Brookfield-Viskosität (gemessen bei 149°C (300°F)) von 0,5 Pa·s bis 9,0 Pa·s (500 bis 9000 cP), bevorzugt 1,0 Pa·s (1000 cP) und stärker bevorzugt von 1,5 Pa·s (1500) bis zu 7,0 Pa·s (7000 cP), bevorzugt bis etwa 6,0 Pa·s (6000 cP), stärker bevorzugt bis zu 5,0 Pa·s (5000 cP).

[0028] Wenn man das erfindungsgemäße Ethylen/Alphaolefin-Interpolymer mit einem Klebrigmacher mischt, resultiert eine Klebemittelzusammensetzung mit einer Brookfield-Viskosität (gemessen bei 177°C (350°F)) von 0,4 Pa·s bis 2,0 Pa·s (400 bis 2000 cP), bevorzugt 0,5 Pa·s (500) und stärker bevorzugt von 0,75 Pa·s (750) bis zu 2,0 Pa·s (2000 cP), bevorzugt bis 1,4 Pa·s (1400 cP), stärker bevorzugt bis zu 1,2 Pa·s (1200 cP).

[0029] Wenn man das erfindungsgemäße Ethylen/Alphaolefin-Interpolymer mit einem Klebrigmacher mischt, resultiert eine Klebemittelzusammensetzung mit einer Temperatur bei Schäladhäsionsversagen (PAFT) von größer als oder gleich 43,3°C (110°F), bevorzugt größer als oder gleich 46,1°C (115°F), stärker bevorzugt von größer als oder gleich 48,8°C (120°F).

[0030] Wenn man das erfindungsgemäße Ethylen/Alphaolefin-Interpolymer mit einem Klebrigmacher mischt, resultiert eine Klebemittelzusammensetzung mit einer Temperatur bei Scheradhäsionsversagen (SAFT) von größer als oder gleich 60°C (40°F), bevorzugt größer als oder gleich 65,5°C (150°F), stärker bevorzugt von größer als oder gleich 76,7°C (170°F).

[0031] In einer bevorzugten Ausführungsform resultiert eine Klebemittelzusammensetzung, wenn man das erfindungsgemäße Ethylen/Alphaolefin-Interpolymer mit einem Klebrigmacher mischt, die 100% Papierabriss

von 25° bis 60°C (77 bis 140°F), bevorzugt 100% Papierabriss von 1,7 bis 60°C (35 bis 140°F) und am stärksten bevorzugt 100% Papierabriss von -17,7° bis 60°C (0 bis 140°F) aufweist.

[0032] Die oben angemerkt resultierenden Klebemittelzusammensetzungen dienen geeigneterweise als Schmelzkleber, wenn sie entsprechend für unterschiedliche Grundanwendungen, bei denen solche HMAs typischerweise eingesetzt werden, formuliert werden.

[0033] Eine andere Ausführungsform der Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung eines Ethylen/Alphaolefin-Interpolymers bereit, wobei das Verfahren umfasst:

- i) Inkontaktbringen eines oder mehrerer olefinischen Monomere in Gegenwart von mindestens zwei Katalysatoren, wobei der eine ein Reaktivitätsverhältnis r_1^H und der andere ein Reaktivitätsverhältnis r_1^L aufweist; und
- ii) Bewirken der Polymerisation der olefinischen Monomere in einem Reaktor, um ein Olefinpolymer zu erhalten, wobei
- iii) jeweils r_1^H und r_1^L von 1 bis 200 ist, und r_1^H/r_1^L von 0,03 bis 30 ist, und wobei ein Katalysator die Herstellung eines ersten Anteils Polymer ermöglicht und der andere Katalysator die Herstellung eines zweiten Anteils Polymer ermöglicht, aus den gleichen Monomeren und unter den im Wesentlichen gleichen Polymerisationsbedingungen, und wobei der erste Anteil Polymer ein homogenes lineares oder im Wesentlichen lineares Ethylenpolymer mit einer Molekulargewichtsverteilung von 2,4 oder weniger ist, und der zweite Anteil Polymer ein homogenes lineares oder im Wesentlichen lineares Ethylenpolymer mit einer Molekulargewichtsverteilung von 2,4 oder weniger ist, und/oder
- iv) ein Katalysator die Herstellung eines ersten Anteils Polymer mit einem hohen Molekulargewicht (M_{wH}) aus den Monomeren unter ausgewählten Polymerisationsbedingungen ermöglicht und der andere Katalysator die Herstellung eines zweiten Anteils Polymer mit, verglichen zu dem ersten Anteil Polymer, einem niedrigen Molekulargewicht (M_{wL}) aus den gleichen Monomeren unter den im Wesentlichen gleichen Polymerisationsbedingungen ermöglicht, und wobei M_{wH}/M_{wL} zwischen 1,5 bis 20 ist, und

wobei der erste Anteil Polymer (M_{wH}) ein homogenes lineares oder im Wesentlichen lineares Ethylenpolymer mit einer Molekulargewichtsverteilung von 2,4 oder weniger ist, und der zweite Anteil Polymer (M_{wL}) ein homogenes lineares oder im Wesentlichen lineares Ethylenpolymer mit einer Molekulargewichtsverteilung von 2,4 oder weniger ist.

[0034] In den erfindungsgemäßen Verfahren stellt ein Katalysator ein Polymer mit einem Molekulargewicht M_{wH} her und der zweite Katalysator stellt ein Polymer mit einem Molekulargewicht M_{wL} her. Das Verfahren umfasst die Herstellung eines C_{2-20} -Olefinhomopolymers oder Interpolymers umfassend (a) Bereitstellen einer kontrollierten Zugabe eines ersten Katalysators in einen Reaktor, (b) Bereitstellen einer kontrollierten Zugabe eines zweiten Katalysators in den Reaktor, wobei jeder Katalysator eine unterschiedliche Fähigkeit hat, Comonomere einzubauen, (c) kontinuierliches Beschicken eines Reaktors mit einem oder mehreren C_{2-20} -Olefinen, (d) kontinuierliches Beschicken eines Reaktors mit dem jeweiligen Katalysator in einer Rate, die ausreicht, um ein Polymer herzustellen, wobei i) das Verhältnis des Molekulargewichts (M_w gemessen mittels GPC) des Polymers, das durch einen Katalysator hergestellt wird, zu dem Molekulargewicht des Polymers, das durch den anderen Katalysator hergestellt wird, M_{wH}/M_{wL} , von 1,5, bevorzugt von 2 bis zu 20, bevorzugt bis zu 15, stärker bevorzugt bis zu 10 ist und/oder ii) die Reaktivität eines jeden Katalysators bezüglich des Comonomers, wie durch das Verhältnis r_1^H/r_1^L beschrieben, zwischen 0,03, bevorzugt zwischen 0,05 und stärker bevorzugt zwischen 0,1 und 30, bevorzugt 20 und stärker bevorzugt 10, fallen soll.

[0035] In einigen bevorzugten Ausführungsformen des Verfahrens wird die Polymerisation in einem einzelnen Reaktor durchgeführt. In anderen bevorzugten Ausführungsformen wurde die Polymerisation in zwei oder mehreren Reaktoren durchgeführt, wobei der erste Reaktor mit dem zweiten Reaktor parallel geschaltet ist, so dass das Mischen in einem dritten Reaktor auftritt. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist der erste Reaktor mit dem zweiten Reaktor in Serie geschaltet, während in anderen die Inhalte des ersten Reaktors nacheinander in den zweiten Reaktor zugegeben werden.

[0036] In einigen bevorzugten Ausführungsformen werden solche Verfahren unter kontinuierlichen Lösungspolymerisationsbedingungen durchgeführt. In einigen bevorzugten Ausführungsformen wird der zweite Reaktor unter kontinuierlichen Lösungspolymerisations-Bedingungen durchgeführt. In einigen bevorzugten Ausführungsformen liegt die Ethylen-Gleichgewichtskonzentration bei 3,5 Gewichts-% oder weniger bezogen auf den Inhalt des ersten Reaktors, 2,5 Gewichts-% oder weniger bezogen auf den Inhalt des Reaktors oder 2,0 Gewichts-% oder weniger bezogen auf den Inhalt des ersten Reaktors. In bestimmten Verfahren hat der erste Reaktor eine Gleichgewichtskonzentration an Polymer von 10 Gewichts-% oder mehr bezogen auf den Inhalt

des ersten Reaktors, 18 Gewichts-% oder mehr bezogen auf den Inhalt des Reaktors oder 20 Gewichts-% oder mehr bezogen auf den Inhalt des Reaktors.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0037] Die vorliegende Erfindung stellt ein Ethylen/Alphaolefin-Interpolymer mit erwünschter Verarbeitbarkeit und erwünschten physikalischen Eigenschaften bereit. Die vorliegende Erfindung stellt auch ein neues Verfahren zur Herstellung des Interpolymers bereit, das das Inkontaktbringen eines oder mehrerer olefinischer Monomere oder Comonomere in der Gegenwart zweier oder mehrerer Einzentren-Katalysatoren (Single Site-Katalysatoren) (wenn ein einzelner Reaktor eingesetzt wird) oder in Gegenwart einer oder mehrerer Single Site-Katalysatoren (wenn ein Verfahren mit mehreren Reaktoren eingesetzt wird) und das Bewirken der Polymerisation der olefinischen Comonomere in dem/den Reaktor(en), um ein olefinisches Polymer zu erhalten, umfasst. Die Katalysatoren weisen bevorzugt die Fähigkeit auf, eine wesentlich unterschiedliche Menge an Comonomer in das hergestellte Polymer einzubauen und ein Polymer von substanziiell unterschiedlichem Molekulargewicht unter ausgewählten Polymerisationsbedingungen herzustellen.

[0038] In der folgenden Beschreibung sind alle offenbaren Zahlen Näherungswerte, unabhängig davon, ob das Wort „etwa“ oder „annähernd“ damit in Verbindung gebracht wird. Sie können um bis zu 1%, 2%, 5% oder manchmal 10 bis 20% variieren. Immer wenn ein numerischer Bereich mit einer unteren Grenze R_L und einer oberen Grenze R_U offenbart wird, wird jede Zahl R , die innerhalb des Bereichs fällt, spezifisch offenbart. Insbesondere sind die folgenden Zahlen R innerhalb des Bereiches spezifisch offenbart: $R = R_L + k \cdot (R_U - R_L)$, wobei k eine Variable ist, die zwischen 1% bis 100% mit 1% Abschnitten liegt, d. h. k ist 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ..., 50%, 51%, 52%, ..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99% oder 100%. Darüber hinaus ist R für jeden numerischen Bereich, der durch zwei Zahlen definiert wird, wie im Text oben definiert, auch spezifisch offenbart.

[0039] Die Bezeichnung „Polymer“ wie sie hierin verwendet wird, bezieht sich auf eine makromolekulare Verbindung, die durch Polymerisation von Monomeren des gleichen oder eines verschiedenen Typs hergestellt wird. Ein Polymer bezieht sich auf Homopolymere, Copolymere, Terpolymere, Interpolymere und so weiter.

[0040] Der Ausdruck „Interpolymer“, wie er hierin verwendet wird, bezieht sich auf ein Polymer, das durch Polymerisation von mindestens zwei Typen von Monomeren oder Comonomeren hergestellt wird. Er umfasst, ist aber nicht beschränkt auf, Copolymere (die gewöhnlich Polymere kennzeichnen, die aus zwei verschiedenen Monomeren oder Comonomeren hergestellt sind), Terpolymeren (die gewöhnlich Polymere kennzeichnen, die aus drei verschiedenen Typen Monomeren oder Comonomeren hergestellt sind) und Tetrapolymeren (die gewöhnlich Polymere kennzeichnen, die aus vier verschiedenen Typen Monomeren oder Comonomeren hergestellt sind), und dergleichen.

[0041] Der Ausdruck „enge Zusammensetzungsverteilung“, wie er hierin verwendet wird, beschreibt die Comonomerzusammensetzung für homogene Interpolymere. Die homogenen Interpolymere mit enger Zusammensetzungsverteilung können auch durch ihren SCBDI (Index der Verteilung der Kurzkettenverzweigungen) oder den CBDI (Zusammensetzungsverteilungsverzweigungsindex) gekennzeichnet werden. Der SCBDI oder CBDI wird definiert als der Gewichtsanteil, der Polymermoleküle mit einem Comonomeranteil innerhalb 50% des Medians des gesamten molaren Comonomeranteils.

[0042] Der CBDI eines Polymers kann leicht aus Daten berechnet werden, die durch im Fachgebiet bekannte Techniken erhalten werden, wie zum Beispiel Elutionsfraktionierung bei steigender Temperatur (hierin abgekürzt als „TREF“) wie zum Beispiel bei Wild et al., Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., Bd. 20, S. 441 (1982) oder in U.S.-Patent Nr. 5,548,014 beschrieben. Das folgende Verfahren zur Berechnung des CBDI kann daher verwendet werden:

- (1) Erzeugen eines normalisierten kumulativen Verteilungsgraphen der Copolymerkonzentration in Abhängigkeit von der Elutionstemperatur, der durch TREF erhalten wird.
- (2) Bestimmen der Elutionstemperatur, bei der 50 Gewichtsprozent des gelösten Copolymers eluiert wurde.
- (3) Bestimmen des molaren Comonomergehalts innerhalb des Copolymeranteils, der bei der Mediantemperatur eluiert.
- (4) Berechnen der begrenzenden Werte des Molanteils von 0,5-mal und 1,5-mal vom molaren Comonomergehalt innerhalb des Copolymeranteils, der bei der Mediantemperatur eluiert.
- (5) Bestimmen der begrenzenden Werte der Elutionstemperatur, die mit den begrenzenden Werten des molaren Anteils im Zusammenhang stehen.
- (6) Partielles Integrieren des Abschnitts der kumulativen Elutionstemperatur-Verteilung zwischen den begrenzenden Werten der Elutionstemperatur.

(7) Ausdrücken des Ergebnisses der partiellen Integration, CDBI, als prozentualen Anteil des ursprünglichen normalisierten kumulativen Verteilungsdiagramms.

[0043] Der Ausdruck „verschiedene Katalysatorsysteme“ wird hierin verwendet in Bezug auf Katalysatorsysteme, die Monomere in verschiedenen Mengen während der Interpolymerisation einbauen. Während sich der Ausdruck prinzipiell auf Katalysatorsysteme mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen relativ zueinander bezieht, bezieht sich der Ausdruck generell auf einen beliebigen Unterschied der zu einem unterschiedlichen Monomereinbau oder unterschiedlichen Polymerisationsreaktivitäten oder Polymerisationsraten führt. So bezieht sich der Ausdruck auch auf Unterschiede in Konzentrationen, Betriebsbedingungen, Einspritzverfahren oder im zeitlichen Ablauf und dergleichen, wenn die Katalysatorsysteme die gleiche chemische Zusammensetzung haben.

[0044] Ein Faktor, der die gesamte MWD beeinflusst, ist der Unterschied zwischen den Molekulargewichten der HMW-Komponente und der LMW-Komponente. Das Verhältnis der Molekulargewichte des Polymers, das durch den einen Katalysator hergestellt wird, zu dem Molekulargewicht des Polymers, das durch den anderen Katalysator hergestellt wird, M_{wH}/M_{wL} ist von 1,5 bis 20, bevorzugt von 1,5 bis 15, stärker bevorzugt von 2 bis 10.

[0045] Ein anderer Faktor, der eine wesentliche Wirkung auf die Gesamt-MWD haben kann, ist die „Polymeraufteilung“ der Zusammensetzung. Eine „Polymeraufteilung“ wird definiert als der Gewichtsanteil der Polymerkomponente mit hohem Molekulargewicht in einer Polymerzusammensetzung. Die relativen Anteile der Komponenten mit hohem und mit niedrigem Molekulargewicht werden aus dem entfalteten GPC-Peak bestimmt. Die erfindungsgemäße Polymerzusammensetzung hat eine Aufteilung von 30% bis 70%, bevorzugt von 40% bis 60%, stärker bevorzugt von 45% bis 55%.

[0046] In dem Verfahren wird ein Katalysator für hohes Molekulargewicht relativ zu einem Katalysator für ein niedriges Molekulargewicht definiert. Ein Katalysator für hohes Molekulargewicht bezieht sich auf einen Katalysator, der ein Polymer mit einem hohen gewichtsmittleren Molekulargewicht M_{wH} aus den Monomeren und beliebigen Comonomeren der Wahl unter einer Reihe von gegebenen Polymerisationsbedingungen herstellt, während ein Katalysator für ein niedriges Molekulargewicht sich auf einen Katalysator bezieht, der ein Polymer mit einem geringen gewichtsmittleren Molekulargewicht M_{wL} aus den gleichen Monomeren und Comonomeren unter den im Wesentlichen gleichen Polymerisationsbedingungen herstellt. Daher beziehen sich die Ausdrücke „Katalysator für niedriges Molekulargewicht“ und „Katalysator für hohes Molekulargewicht“, wie sie hierin verwendet werden, nicht auf das Molekulargewicht eines Katalysators; vielmehr beziehen sie sich auf die Fähigkeit eines Katalysators, ein Polymer mit einem niedrigen oder hohen Molekulargewicht herzustellen. Die intrinsischen Unterschiede im Molekulargewicht in dem Polymer, hergestellt durch den gewählten Katalysator für hohes und niedriges Molekulargewicht, stellt die „Polymeraufteilung“ der Zusammensetzung her.

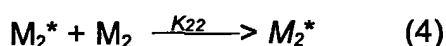
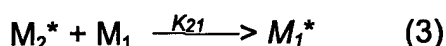
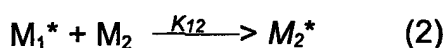
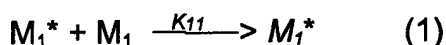
[0047] Ein Katalysator für hohes Molekulargewicht und ein Katalysator für niedriges Molekulargewicht werden somit unter Bezugnahme aufeinander bestimmt. Man weiß nicht, ob ein Katalysator ein Katalysator für hohes Molekulargewicht oder ein Katalysator für niedriges Molekulargewicht ist, solange auch ein anderer Katalysator ausgewählt ist. Die Ausdrücke „hohes Molekulargewicht“ und „niedriges Molekulargewicht“, wie sie hierin verwendet werden, und wenn sie sich auf einen Katalysator beziehen, sind lediglich relative Ausdrücke und beinhalten nicht irgendeinen absoluten Wert im Hinblick auf das Molekulargewicht eines Polymers. Nachdem ein Paar Katalysatoren ausgewählt ist, kann man leicht den Katalysator für das hohe Molekulargewicht durch das folgende Verfahren ermitteln: 1) Auswählen mindestens eines Monomers, das durch die ausgewählten Katalysatoren polymerisiert werden kann; 2) Herstellen eines Polymers unter vorher gewählten Polymerisationsbedingungen aus dem/den ausgewählten Monomer(en) in einem einzelnen Reaktor, der einen der ausgewählten Katalysatoren umfasst; 3) Herstellen eines anderen Polymers unter den im Wesentlichen gleichen Polymerisationsbedingungen aus dem/den gleichen Monomer(en) in einem einzelnen Reaktor, der den anderen Katalysator umfasst; und 4) Messen des Molekulargewichts des jeweiligen Interpolymers. Der Katalysator, der ein höheres M_w hervorbringt, ist der Katalysator für das höhere Molekulargewicht. Im Gegensatz dazu ist der Katalysator, der ein niedrigeres M_w hervorbringt, der Katalysator für das niedrigere Molekulargewicht. Unter Verwendung dieser Methodik ist es möglich, eine Vielzahl von Katalysatoren auf Basis des Molekulargewichts der Polymere, wie sie unter den im Wesentlichen gleichen Bedingungen hergestellt werden können, zu klassifizieren. So kann man drei, vier, fünf, sechs oder mehr Katalysatoren gemäß ihres Molekulargewichtsvermögens auswählen und diese Katalysatoren gleichzeitig in einem einzelnen Polymerisationsreaktor verwenden, um Polymere mit maßgeschneiderten Strukturen und Eigenschaften herzustellen.

[0048] Der Comonomereinbau kann mittels vielen Techniken, die im Fachgebiet bekannt sind, gemessen

werden. Eine Technik, die eingesetzt werden kann, ist die ^{13}C NMR-Spektroskopie, wovon ein Beispiel zur Bestimmung des Comonomergehalts für Ethylen/Alpha-Olefinopolymere bei Randall beschrieben ist (Journal of Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, C29 (2 & 3), 201–317 (1989)). Das grundsätzliche Verfahren zur Bestimmung des Comonomergehalts eines Olefininterpolymers beinhaltet das Vorhandensein eines ^{13}C NMR-Spektrums unter Bedingungen, bei denen die Intensität der Peaks, die den verschiedenen Kohlenstoffatomen in der Probe entsprechen, direkt proportional zur Gesamtanzahl der beitragenden Kerne in der Probe ist.

[0049] Verfahren, die diese Proportionalität sicherstellen, sind im Fachgebiet bekannt und beinhalten, dass man ausreichend Zeit zum Relaxieren nach einem Puls lässt, die Verwendung von gepulsten Entkopplungstechniken, Relaxationsreagenzien und dergleichen. Die relative Intensität eines Peaks oder einer Gruppe von Peaks wird in der Praxis aus dessen computergeneriertem Integral erhalten. Nach Aufnahmen des Spektrums und Integration der Peaks werden die Peaks, die mit dem Comonomer in Verbindung stehen, gekennzeichnet. Diese Kennzeichnung kann durch Bezug auf bekannte Spektren oder auf die Literatur erfolgen oder durch Synthese und Analyse von Modellverbindungen oder durch die Verwendung von isotop markiertem Comonomer. Der Molanteil an Comonomer kann durch das Verhältnis der Integrale, die der Zahl von Molen an Comonomer entsprechen, zu den Integralen, die der Anzahl aller Monomere in dem Interpolymer entsprechen, bestimmt werden, wie zum Beispiel bei Randall beschrieben.

[0050] Die Reaktivitätsverhältnisse von Single Site-Katalysatoren werden generell durch bekannte Verfahren, wie zum Beispiel in „Linear Method for Determining Monomer Reactivity Ratios in Copolymerization“, M. Fineman und S. D. Ross, J. Polymer Science 5, 259 (1950) oder „Copolymerization“, F. R. Mayo und C. Walling, Chem. Rev. 46, 191 (1950) erhalten. Um die Reaktivitätsverhältnisse zu untersuchen, basiert zum Beispiel das weitest verbreitete Copolymerisationsmodell auf den folgenden Gleichungen:



wobei M_i sich auf ein Monomer-Molekül bezieht, das willkürlich als „i“ bezeichnet wird, wobei $i = 1, 2$ ist und M_i^* sich auf eine wachsende Polymerkette bezieht, an die das Monomer i sich gerade angehängt hat.

[0051] Die k_{ii} -Werte sind die Geschwindigkeitskonstanten für die angezeigten Reaktionen. Am Beispiel einer Ethylen/Propylen-Copolymerisation stellt k_{11} die Rate dar, mit der eine Ethylen-Einheit in eine wachsende Polymerkette eingebaut wird, in die vorher ebenfalls eine Ethylen-Monomer-Einheit eingebaut wurde. Die Reaktivitätsverhältnisse folgen als: $r_1 = k_{11}/k_{12}$ und $r_2 = k_{22}/k_{21}$, wobei k_{11} , k_{12} , k_{22} und k_{21} die Geschwindigkeitskonstanten für die Ethylen (1)- oder Propylen (2)-Addition an das Katalysatorzentrum sind, wobei das letzte einpolymerisierte Monomer ein Ethylen (k_{1x}) oder Propylen (k_{2x}) ist.

[0052] Da die Veränderung in r_1 mit der Temperatur von Katalysator zu Katalysator variieren kann, sollte berücksichtigt werden, dass der Ausdruck „unterschiedlicher Comonomer-Einbau“ sich auf Katalysatoren bezieht, die bei den gleichen oder im Wesentlichen gleichen Polymerisationsbedingungen, insbesondere im Hinblick auf die Polymerisationstemperatur verglichen werden. Ein Paar Katalysatoren kann somit keinen „unterschiedlichen Comonomer-Einbau“ bei einer geringen Polymerisationstemperatur aufweisen, aber kann einen „unterschiedlichen Comonomer-Einbau“ bei einer höheren Temperatur aufweisen und umgekehrt. Zum Zwecke der Erfindung bezieht sich „unterschiedlicher Comonomer-Einbau“ auf Katalysatoren, die bei der gleichen oder bei der im Wesentlichen gleichen Polymerisationstemperatur verglichen werden. Da es auch bekannt ist, dass unterschiedliche Cokatalysatoren oder Aktivatoren einen Einfluss auf die Menge des Comonomer-Einbaus bei einer Olefin-Copolymerisation haben können, sollte berücksichtigt werden, dass „unterschiedlicher Comonomer-Einbau“ sich auf Katalysatoren bezieht, die unter Verwendung des/der gleichen oder im Wesentlichen gleichen Cokatalysators/Cokatalysatoren oder Aktivators/Aktivatoren verglichen werden. Zum Zwecke der Erfindung sollte somit ein Test durchgeführt werden, um zu bestimmen, ob zwei oder mehrere Cokatalysatoren einen „unterschiedlichen Comonomer-Einbau“ haben oder nicht, bei dem für jeden Katalysator das gleiche Verfahren der Katalysator-Aktivierung verwendet wird und der Test sollte bei der gleichen Polymerisationstemperatur, gleichem Polymerisationsdruck und Monomergehalt (umfassend Comonomer-Konzentration) durchgeführt werden, wie sie auch verwendet werden bei dem vorliegenden erfindungsgemäßen Verfahren, wenn die einzelnen Katalysatoren zusammen verwendet werden.

[0053] Wenn ein Katalysator für ein niedriges Molekulargewicht mit r_1^L und ein Katalysator für ein hohes Molekulargewicht mit r_1^H ausgewählt werden, ist das r_1 -Verhältnis r_1^H/r_1^L eine andere Möglichkeit, um die Menge an Comonomer-Einbau durch den Katalysator für niedriges und hohes Molekulargewicht zu definieren. Das Verhältnis r_1^H/r_1^L fällt zwischen 0,03 bis 30, bevorzugt zwischen 0,05 bis 20, und am stärksten bevorzugt zwischen 0,1 bis 10. Gewöhnliches Wissen würde manche vermuten lassen, dass ein Interpolymer, das aus Katalysatorpaaren, die ein r_1^H/r_1^L -Verhältnis, das weniger als ausgeglichen ist, hergestellt wird, im Wesentlichen bessere Klebeeigenschaften aufweist als ein Interpolymer, bei dem das Verhältnis größer als 1 ist. Wir haben gefunden, dass exzellente Klebeleistung mit erfindungsgemäßen Interpolymeren erhalten werden kann, die in eine der Kategorien fällt. Vergleiche hierzu die Leistungswerte, die in Tabelle 5 gezeigt sind für die Klebeformulierungen, die aus den 10 Beispielen von Interpolymeren hergestellt wurden, die wiederum wie in Tabelle 3 gezeigt hergestellt wurden. Diese Daten zeigen, dass Formulierungen, die auf den Polymernummern 1–4 und 8 basieren und von Katalysatorpaaren mit einem r_1^H/r_1^L -Verhältnis, das größer als ausgewogen ist, hergestellt sind, überraschenderweise ähnlich gute Klebeeigenschaften aufweisen im Vergleich zu Formulierungen, die auf den Polymernummern 5–7, 9 und 10 basieren, die mit Katalysatorpaaren mit einem r_1^H/r_1^L -Verhältnis, das weniger als ausgeglichen ist, hergestellt sind.

[0054] Im Allgemeinen deutet ein geringeres r_1 eine höhere Fähigkeit des Katalysators zum Einbau von Comonomer an. Umgekehrt deutet im Allgemeinen ein höheres r_1 eine geringere Fähigkeit des Katalysators zum Comonomer-Einbau an (d. h. eine höhere Reaktivität gegenüber Ethylen als gegenüber Comonomer und damit eine Tendenz zur Herstellung eines Ethylen-Homopolymers). Wenn es also erwünscht ist, ein Copolymer mit einer minimalen Dichteaufteilung herzustellen, wäre es bevorzugt, mindestens zwei Katalysatoren mit im Wesentlichen gleichen oder identischen r_1 zu verwenden; auf der anderen Seite, wenn es erwünscht ist, eine Mischung von Homopolymeren und Copolymeren mit einer signifikanten Dichteaufteilung herzustellen, wäre es bevorzugt, mindestens zwei Katalysatoren mit substantiell ungleichem r_1 einzusetzen.

[0055] Die Katalysatoren für hohes Molekulargewicht und die Katalysatoren für niedriges Molekulargewicht können so ausgewählt werden, dass sie die Fähigkeit haben, eine unterschiedliche Menge an Comonomeren in das Polymer einzubauen. Anders gesagt baut jeder Katalysator einen unterschiedlichen Molanteil an Comonomeren in das resultierende Interpolymer bei sonst im Wesentlichen gleichen Temperaturbedingungen, Druckbedingungen und bei gleichem Monomergehalt (umfassend die Comonomer-Konzentration) ein. Eine Möglichkeit, einen „unterschiedlichen“ Molanteil an Comonomeren zu quantifizieren, ist wie folgt, wenn ein Unterschied zwischen dem Comonomer-Einbau des ersten Katalysators und des zweiten Katalysators von einem Delta von mindestens 10 Prozent auftritt. Zum Beispiel bei einem ersten Katalysator, der 20 Mol-% Comonomer einbaut, muss ein zweiter Katalysator 18 oder weniger Mol-% oder 22 oder mehr Mol-% Comonomer einbauen.

[0056] Für alle Ethylen-Homopolymere und Interpolymere, die gerade eben oben beschrieben wurden, haben bevorzugt mindestens zwei Katalysatoren, die in einem einzelnen Reaktor verwendet werden, unterschiedlichen Comonomer-Einbau, und das eingesetzte Verfahren ist ein Gasphasenverfahren, Fällungsverfahren oder Lösungsverfahren. Stärker bevorzugt haben alle Ethylen-Homopolymere und Interpolymere, die gerade oben beschrieben wurden, mindestens zwei Katalysatoren, die in einem einzelnen Reaktor verwendet werden, unterschiedlichen Comonomer-Einbau und M_w^H/M_w^L ist von 1,5 bis 20, bevorzugt von 1,5 bis 15, stärker bevorzugt von 2 bis 10.

[0057] Bevorzugt wird ein kontinuierliches Lösungsverfahren als Verfahren verwendet, insbesondere ein kontinuierliches Lösungsverfahren, bei dem die Polymerkonzentration in dem Reaktor im Gleichgewicht bei mindestens 10 Gewichts-% bezogen auf den Reaktorinhalt und die Ethylen-Konzentration bei 3,5 Gewichts-% oder weniger bezogen auf den Reaktorinhalt liegt.

[0058] Das Verfahren, das noch stärker bevorzugt verwendet wird, ist ein kontinuierliches Lösungsverfahren, bei dem die Polymerkonzentration in dem Reaktor im Gleichgewicht bei mindestens 18 Gewichts-% bezogen auf den Reaktorinhalt und die Ethylen-Konzentration bei 2,5 Gewichts-% oder weniger bezogen auf den Reaktorinhalt liegt.

[0059] Für alle Ethylen-Homopolymere und Interpolymere, die gerade eben oben beschrieben wurden, haben am stärksten bevorzugt mindestens zwei Katalysatoren, die in einem einzelnen Reaktor verwendet werden, einen unterschiedlichen Comonomer-Einbau und das Verfahren, das verwendet wird, ist ein kontinuierliches Lösungsverfahren, bei dem die Polymerkonzentration in dem Reaktor im Gleichgewicht von mindestens 20 Gew.-% bezogen auf den Reaktorinhalt liegt und die Ethylen-Konzentration 2,0 Gew.-% oder weniger bezogen auf den Reaktorinhalt liegt.

[0060] Die Katalysatoren, die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden, stellen homogene Ethylen/ α -Olefin-Interpolymere her, wenn sie einzeln verwendet werden. Der Ausdruck „homogenes Interpolymer“ wird hierin verwendet, um ein lineares oder im Wesentlichen lineares Ethylen-Interpolymer zu bezeichnen, das mittels eines Single Site-Metallocen-Katalysators mit gezwungener Geometrie hergestellt wird. Der Ausdruck „homogen“ bedeutet, dass ein beliebiges Comonomer zufällig innerhalb eines gegebenen Interpolymer-Moleküls verteilt ist und im Wesentlichen alle Interpolymer-Moleküle das gleiche Ethylen/Comonomer-Verhältnis innerhalb des Interpolymers aufweisen. Der Schmelzpeak von homogenen linearen und im Wesentlichen linearen Ethylen-Polymeren, wie er mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) gemessen wird, verbreitert sich mit abnehmender Dichte und/oder mit abnehmendem zahlenmittlerem Molekulargewicht.

[0061] Die homogenen linearen oder im Wesentlichen linearen Ethylen-Polymere sind dadurch gekennzeichnet, dass sie eine enge Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n) aufweisen. Im Falle der linearen und im Wesentlichen linearen Ethylen-Polymere liegt das M_w/M_n bevorzugt bei 1,5 oder höher, bevorzugt bei 1,8 oder höher, bis 2,6 oder niedriger, bevorzugt bis 2,4 oder niedriger.

[0062] Gewisse Interpolymer-Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können, wenn sie mittels mehrerer Single Site-Katalysatoren hergestellt werden, abhängig von den relativen Verteilungen eines jeden aus Katalysator stammenden Produkts viel größere Werte aufweisen. In so einem Fall können die Molekulargewichtsverteilungs-Werte (M_w/M_n)-Werte von 2 bis zu 20, bevorzugt bis zu 15 und stärker bevorzugt bis zu 12 betragen.

[0063] Homogen verzweigte lineare Ethylen/ α -Olefin-Interpolymere können mittels Polymerisationsverfahren (zum Beispiel beschrieben von Elston in U.S.-Pat. Nr. 3,645,992) hergestellt werden, die eine homogene Kurzkettenverzweigungsverteilung bereitstellen. Elston verwendet lösliche Vanadium-Katalysatorsysteme in seinem Polymerisationsverfahren, um solche Polymere herzustellen. Andere, wie zum Beispiel Mitsui Petrochemical Company und Exxon Chemical Company, haben allerdings sogenannte Single Site-Metallocen-Katalysatorsysteme verwendet, um Polymere mit einer homogenen linearen Struktur herzustellen. Homogene lineare Ethylen/ α -Olefin-Interpolymere sind derzeit von Mitsui Petrochemical Company unter dem Markennamen „TAFMER™“ und von Exxon Chemical Company unter dem Markennamen „EXACT™“ erhältlich.

[0064] Im Wesentlichen lineare Ethylenpolymere sind homogene Polymere mit Langkettenverzweigung. Die Langkettenverzweigungen haben die gleiche Comonomerverteilung wie das Polymerrückgrat und können so lang sein, wie etwa die gleiche Länge des Polymerrückgrats. Wenn in der Praxis der Erfindung ein im Wesentlichen lineares Ethylenpolymer eingesetzt wird, kann ein solches Polymer dadurch gekennzeichnet sind, dass es ein Polymerrückgrat hat, das mit von 0,01 bis 3 Langkettenverzweigungen pro 1000 Kohlenstoffatomen substituiert ist.

[0065] Zu quantitativen Bestimmungsmethoden vergleiche zum Beispiel U.S. Pat. Nr. 5,272,236 und 5,278,272; Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3), S. 285–297), die die Messung von Langkettenverzweigungen mittels ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie erörtern, Zimm, G. H. und Stockmayer, W. H., J. Chem. Phys., 17, 1301 (1949); und Rudin, A., Modern Methods of Polymer Characterization, John Wiley & Sons, New York (1991) S. 103–112, die die Verwendung von Gelpermeations-Chromatographie in Verbindung mit einem Kleinwinkellaserstrahlendetektor (GPC-LALLS) und Gelpermeations-Chromatographie gekoppelt mit einem Differentialviskosimeterdetektor (GPC-DV) erörtern.

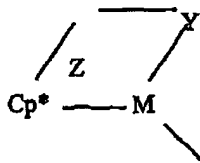
[0066] Am stärksten bevorzugt sind Interpolymere aus Ethylen mit mindestens einem C_3 - C_{30} α -Olefin (zum Beispiel Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten und 1-Octen), wobei Ethylen-Interpolymere mit mindestens einem C_4 - C_{20} - α -Olefin, insbesondere mindestens einem C_6 - C_{10} - α -Olefin, am meisten bevorzugt sind. Eine andere bevorzugte Klasse von Interpolymeren aus Ethylen sind solche, die mit mindestens einem Comonomer, das Styrol ist, hergestellt werden.

[0067] Im Wesentlichen lineare Ethylen/ α -Olefin-Interpolymere sind erhältlich bei The Dow Chemical Company als AFFINITY™-Polyolefinplastomere. Im Wesentlichen lineare Ethylen/Alpha-Olefin-Interpolymere können in Übereinstimmung mit den Verfahren, beschrieben in U.S. Pat. Nr. 5,272,236 und in U.S. Pat. Nr. 5,278,272, hergestellt werden.

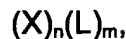
[0068] Die vorliegende Erfindung ist eine Polymerzusammensetzung, die aus Ethylen und Alpha-Olefin stammt und die als eine Alternative zu konventionellen Schmelzklebern, die im Folgendem verwendet werden, um Artikel zu verbinden, und wobei die Zusammensetzung Klebeeigenschaften erzielt, die ähnlich den Klebemitteln sind, die Polymer, Wachs und Klebrigmacher enthalten.

[0069] Die vorliegende Erfindung hat ergeben, dass die Verwendung eines spezifischen Typs eines homogenen Interpolymers unerwartet allein oder in Kombination mit einem Klebrigmacher verwendet werden kann, um kommerziell akzeptable Schmelzkleber herzustellen. Die vorliegende Erfindung ist ein Schmelzkleber umfassend ein spezifisches synthetisches Interpolymer, das, wenn man es mit einem geeigneten Klebrigmacher kombiniert, als eine Alternative zu Schmelzkleberformulierungen verwendet werden kann, die eine Dreikomponentenmischung aus Wachs, Polymer und Klebrigmacher umfassen. Das erfindungsgemäße homogene Interpolymer kann mittels einer Mischung aus Katalysatoren mit gezwungener Geometrie hergestellt werden. Solche Katalysatoren werden in den U.S.-Patenten Nr. 5,064,802, Nr. 5,132,380, Nr. 5,703,187, Nr. 6,034,021, EP 0 468 651, EP 0 514 828, WO 93/19104 und WO 95/00526 offenbart. Eine andere geeignete Klasse von Katalysatoren sind die Metallocen-Katalysatoren, die in U.S.-Patent Nr. 5,044,438, Nr. 5,057,475, Nr. 5,096,867 und Nr. 5,324,800 offenbart sind. Es wird angemerkt, dass Katalysatoren mit gezwungener Geometrie als Metallocen-Katalysatoren bezeichnet werden können und beide manchmal im Fachgebiet als Single Site-Katalysatoren bezeichnet werden.

[0070] Zum Beispiel können Katalysatoren ausgewählt werden aus den Metallkoordinationskomplexen entsprechend der Formel:

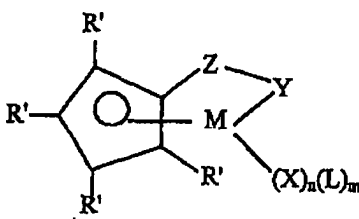


Formel I



wobei M ein Metall der Gruppe 3, 4–10 oder der Lanthanoide des Periodensystems der Elemente ist; Cp* ist eine Cyclopentadienyl oder eine substituierte Cyclopentadienyl-Gruppe, die über eine η^5 -Bindung an M gebunden ist; Z ist ein Rest, der Bor oder ein Mitglied der Gruppe 13 des Periodensystems der Elemente und ggf. Schwefel oder Sauerstoff umfasst, wobei der Rest bis zu 40 Nicht-Wasserstoff-Atome haben kann und ggf. Cp* und Z zusammen ein verschmolzenes Ringsystem bilden; X ist unabhängig von seinem Auftreten, eine anionische Ligandengruppe, wobei X bis zu 30 Nicht-Wasserstoff-Atome hat; n ist 2 weniger als die Valenz von M, wenn Y anionisch ist, oder 1 weniger als die Valenz von M, wenn Y neutral ist; L ist unabhängig vom jeweiligen Auftreten eine neutrale Lewis-Basen-Ligandengruppe, wobei L bis zu 30 Nicht-Wasserstoff-Atome aufweist; m ist 0, 1, 2, 3 oder 4; und Y ist eine anionische oder neutrale Ligandengruppe, die an Z und M gebunden ist, und Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel umfasst und bis zu 40 Nicht-Wasserstoff-Atome aufweist; ggf. bilden Y und Z zusammen ein verschmolzenes Ringsystem.

[0071] Geeignete Katalysatoren können auch ausgewählt werden aus dem Metallkoordinationskomplex, entsprechend der Formel:



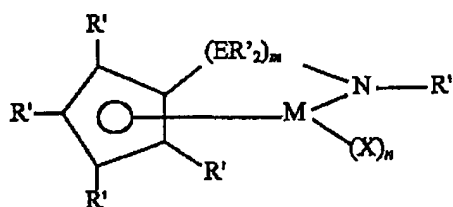
Formel II

wobei R' bei beliebigem Auftreten unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Silyl, Germyl, Cyano, Halogen und Kombinationen davon mit bis zu 20 Nicht-Wasserstoff-Atomen; X ist bei beliebigem Auftreten unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Hydrid, Halogen, Alkyl, Aryl, Silyl, Germyl, Aryloxy, Alkoxy, Amid, Siloxy und Kombinationen davon mit bis zu 20 Nicht-Wasserstoff-Atomen; L ist unabhängig von jeglichem Auftreten ein neutraler Lewis-Basen-Ligand mit bis zu 30 Nicht-Wasserstoff-Atomen; Y ist -O-, -S-, -NR*, -PR*, oder ein neutraler Zwei-Elektronen-Donorligand ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus OR*, SR*, NR*, PR*, M, n und m sind wie bereits definiert; und Z ist SiR*, CR*, SiR*₂SiR*, CR*₂CR*, CR*=CR*, CR*₂SiR*, GeR*, BR*, BR*, wobei R* bei jeglichem Auftreten unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff-, Alkyl-, Aryl-, Silyl-, halogeniertem Alkyl-, halogenierten Aryl-Gruppen mit bis zu 20 Nicht-Wasserstoff-Atomen und Mischungen daraus oder zwei oder mehr R*-Gruppen von Y, Z oder Y und Z bilden ein verschmolzenes Ringsystem.

[0072] Es sollte angemerkt werden, dass während Formel I und die folgenden Formeln für die Katalysatoren eine monomere Struktur anzeigen, der Komplex auch als Dimer oder höheres Oligomer vorliegen kann.

[0073] Ferner ist es bevorzugt, dass mindestens einer von R', Z oder R* ein Elektron-gebender Rest ist. Somit ist es höchst bevorzugt, dass Y eine Stickstoff- oder Phosphor-haltige Gruppe entsprechend der Formel -N(R''')- oder P(R''')- ist, wobei R''' eine C₁₋₁₀-Alkyl oder Aryl, d. h. eine Amido- oder Phosphido-Gruppe ist.

[0074] Zusätzliche Katalysatoren können ausgewählt werden aus den Amidosilan- oder Amidoalkandiyl-Verbindungen entsprechend der Formel:



Formel III

wobei: M Titan, Zircon oder Hafnium ist, die über eine η^5 -Bindung an die Cyclopentadien-Gruppe gebunden sind; R' ist bei jeglichem Auftreten unabhängig ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Silyl, Alkyl, Aryl und Kombinationen davon mit bis zu 10 Kohlenstoff- oder Silizium-Atomen; E ist Silizium oder Kohlenstoff; X ist unabhängig von jeglichem Auftreten Hydrid, Halogen, Alkyl, Aryl, Aryloxy oder Alkoxy mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen; m ist 1 oder 2; und n ist 1 oder 2, abhängig von der Valenz von M.

[0075] Beispiele der obigen Metallkoordinationsverbindungen umfassen, sind aber nicht darauf beschränkt, Verbindungen, bei denen das R' an der Amidogruppe Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, (umfassend Isomere), Norbornyl, Benzyl, Phenyl etc ist; die Cyclopentadienyl-Gruppe ist Cyclopentadienyl, Indenyl, Tetrahydroindenyl, Fluorenyl, Octahydrofluorenyl etc; R' an den vorhergehenden Cyclopentadienyl-Gruppen ist bei beliebigem Auftreten Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl (umfassend Isomere), Norbornyl, Benzyl, Phenyl etc.; und X ist Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, (umfassend Isomere), Norbornyl, Benzyl, Phenyl, etc.

[0076] Spezifische Verbindungen umfassen, sind aber nicht darauf beschränkt, (Tert-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiylzircon-dimethyl, (Tert-butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyltitan-dimethyl, (Methylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiylzircon-dichlorid, (Methylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyltitan-dichlorid, (Ethylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)methylentitan-dichlorid, (Tertbutylamido)diphenyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silanzircon-dibenzyl, (Benzylamido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silantitandichlorid, phenylphosphido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silanzircon-dibenzyl, und dergleichen.

[0077] Eine andere geeignete Klasse von Katalysatoren sind substituierte Indenyl-haltige Metallkomplexe, wie sie in U.S.-Patent Nr. 5,965,756 und Nr. 6,015,868 beschrieben sind. Andere Katalysatoren werden in den gleichzeitig anhängigen Anmeldungen US-A-6,268,444; US-A-6,515,155; US-A-6,613,921 und WO 01/042315 A1 offenbart. Diese Katalysatoren neigen dazu, die Fähigkeit zu haben, ein höheres Molekulargewicht herzustellen.

[0078] Eine Klasse der obigen Katalysatoren ist das Indenyl-haltige Metall, wobei:



Formel IV

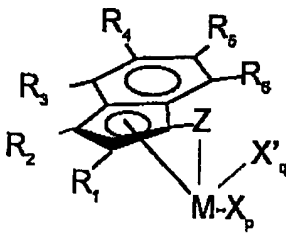
M Titan, Zircon oder Hafnium in der formalen Oxidationsstufe +2, +3 oder +4 ist.

[0079] A' ist eine substituierte Indenyl-Gruppe, die zumindest in der 2- oder 3-Position mit einer Gruppe, ausgewählt aus Hydrocarbyl, Fluor-substituiertem Hydrocarbyl, Hydrocarbyloxy-substituiertem Hydrocarbyl, Dialkylamino-substituiertem Hydrocarbyl, Silyl, Germyl und Mischungen davon, substituiert ist, wobei die Gruppe bis zu 40 Nicht-Wasserstoff-Atome umfasst und das A' ferner kovalent an das M über eine divalente Z-Gruppe gebunden ist; Z ist ein divalenter Rest, der sowohl an A' als auch an M über σ -Bindungen gebunden ist, wobei

die Z-Gruppe Bor oder ein Mitglied der Gruppe 14 des Periodensystems der Elemente umfasst und auch Stickstoff, Phosphor, Schwefel oder Sauerstoff umfasst; X ist eine anionische oder dianionische Ligandengruppe mit bis zu 60 Atomen exklusive der Klasse der Liganden, die zyklische, delokalisierte, π -gebundene Ligandengruppen sind; X' ist unabhängig von jeglichem Auftreten eine neutrale Lewis-Base mit bis zu 20 Atomen; p ist 0, 1 oder 2, und ist zwei weniger als die formale Oxidationsstufe von M, unter der Bedingung, dass, wenn X eine dianionische Ligandengruppe ist, p 1 ist und q 0, 1 oder 2 ist.

[0080] Die obigen Komplexe können als isolierte Kristalle ggf. in reiner Form oder als Mischung mit anderen Komplexen, in Form von solvatisierten Addukten, ggf. in einem Lösungsmittel, insbesondere einer organischen Flüssigkeit, wie auch in Form eines Dimers oder eines chelatisierten Derivats davon auftreten, wobei das chelatisierende Reagenz ein organisches Material, bevorzugt eine neutrale Lewis-Base, insbesondere ein Trihydrocarbylamin, Trihydrocarbylphosphin oder halogeniertes Derivat davon ist.

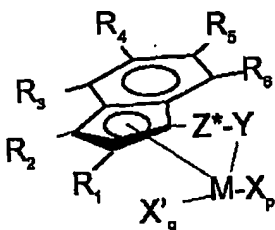
[0081] Andere bevorzugte Katalysatoren sind Komplexe entsprechend der Formel:



Formel V

wobei R_1 und R_2 unabhängig voneinander Gruppen ausgewählt aus Wasserstoff, Hydrocarbyl, Perfluor-substituiertem Hydrocarbyl, Silyl, Germyl und Mischungen davon sind, wobei die Gruppe bis zu 20 Nicht-Wasserstoff-Atome umfasst, unter der Voraussetzung, dass mindestens eines von R_1 oder R_2 nicht Wasserstoff ist; R_3 , R_4 , R_5 und R_6 sind unabhängig voneinander Gruppen ausgewählt aus Wasserstoff, Hydrocarbyl, Perfluor-substituiertem Hydrocarbyl, Silyl, Germyl und Mischungen davon, und wobei die Gruppe bis zu 20 Nicht-Wasserstoff-Atome umfasst; M ist Titan, Zircon oder Hafnium; Z ist ein divalenter Rest, umfassend Bor oder ein Mitglied der Gruppe 14 des Periodensystems der Elemente und umfasst auch Stickstoff, Phosphor, Schwefel oder Sauerstoff, wobei die Gruppe bis zu 60 Nicht-Wasserstoff-Atome aufweist; p ist 0, 1 oder 2; q ist Null oder eins; unter der Voraussetzung, dass, wenn p 2 ist, q Null ist, M in der formalen Oxidationsstufe +4 ist, und X ein anionischer Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Halogenid, Hydrocarbyl, Hydrocarbyloxy, Di(hydrocarbyl)amido, Di(hydrocarbyl)phosphido, Hydrocarbylsulfido und Silyl-Gruppen, sowie Halogen-, Di(hydrocarbyl)amino-, Hydrocarbyloxy- und Di(hydrocarbyl)phosphino-substituierten Derivaten davon, wobei die X-Gruppe bis zu 20 Nicht-Wasserstoff-Atome aufweist; wenn p 1 ist, q Null ist, M in der formalen Oxidationsstufe +3 und X eine stabilisierende anionische Ligandengruppe ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Allyl, 2-(N,N-Dimethylaminomethyl)phenyl und 2-(N,N-Dimethyl)-aminobenzyl ist oder M in der formalen Oxidationsstufe +4 ist und X ein divalentes Derivat von einem konjugierten Dien ist, wobei M und X zusammen eine Metallocyclopenten-Gruppe bilden, und wenn p 0 ist, q 1 ist, M in der formalen Oxidationsstufe +2 ist und X' ein neutrales, konjugiertes oder nicht-konjugiertes Dien ist, das ggf. substituiert mit einer oder mehreren Hydrocarbyl-Gruppen ist, wobei X' bis zu 40 Kohlenstoffatome aufweist und mit M einen π -Komplex bildet.

[0082] Stärker bevorzugte Katalysatoren sind Komplexe entsprechend der Formel:



Formel VI

wobei R_1 und R_2 Wasserstoff oder C_{1-6} -Alkyl sind, unter der Voraussetzung, dass mindestens einer von R_1 oder R_2 nicht Wasserstoff ist; R_3 , R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_{1-6} -Alkyl sind; M Titan ist; Y -O-, -S-, -NR*-, -PR*- ist; Z* SiR^*_2 , CR^*_2 , $SiR^*_2SiR^*_2$, $CR^*_2CR^*_2$, $CR^*=CR^*$, $CR^*_2SiR^*_2$ oder GeR^*_2 ist; R* bei jeglichem Auftreten unabhängig Wasserstoff oder ein Mitglied ausgewählt aus der Gruppe Hydrocarbyl, Hydrocarbyloxy, Silyl, halogeniertem Alkyl, halogeniertem Aryl und Kombinationen davon ist, wobei R* bis zu 20

Nicht-Wasserstoff-Atome umfasst und ggf. zwei R*-Gruppen von Z (wenn R* nicht Wasserstoff ist) oder eine R*-Gruppe von Z und eine R*-Gruppe von Y ein Ringsystem bilden; p ist 0, 1 oder 2; q ist Null oder eins; unter der Voraussetzung, dass, wenn p 2 ist, q Null ist, M in der formalen Oxidationsstufe +4 vorliegt und X unabhängig von jeglichem Auftreten Methyl oder Benzyl ist, unter der Voraussetzung, dass wenn p 1 ist, q Null ist, M in der formalen Oxidationsstufe +3 vorliegt und X 2-(N,N-Dimethyl)aminobenzyl ist; oder M in der formalen Oxidationsstufe +4 vorliegt und X 1,4-Butadienyl ist, und unter der Voraussetzung, dass, wenn p Null ist, q 1 ist, M in der formalen Oxidationsstufe +2 vorliegt und X' 1,4-Diphenyl-1,3-butadien oder 1,3-Pentadien ist. Das letztere Dien ist beispielhaft für unsymmetrische Dien-Gruppen, die zur Herstellung von Metallkomplexen führen, die eigentlich Mischungen von den jeweiligen geometrischen Isomeren sind.

[0083] Andere Katalysatoren, Cokatalysatoren, Katalysatorsysteme und Aktivierungstechniken, die in der Praxis der Erfindung verwendet werden, können solche umfassen, die in US-Patent 5,616,664, WO 96/23010, veröffentlicht am 1. August 1996; WO 99/14250, veröffentlicht am 25. März 1999; WO 98/41529, veröffentlicht am 24. September 1998; WO 97/42241, veröffentlicht am 13. November 1997; WO 97/42241, veröffentlicht am 13. November 1997, offenbart sind; solche, die von Scollard, et al., in J. Am. Chem. Soc 1996, 118, 10008–10009, EP 0 468 537 B1, veröffentlicht am 13. November 1996; WO 97/22635, veröffentlicht am 26. Juni 1997; EP 0 949 278 A2, veröffentlicht am 13. Oktober 1999; EP 0 949 279 A2, veröffentlicht am 13. Oktober 1999; EP 1 063 244 A2, veröffentlicht am 27. Dezember 2000; US-Patent 5,408,017, US-Patent 5,767,208; US-Patent 5,907,021; WO 88/05792, veröffentlicht am 11. August 1988; WO 88/05793, veröffentlicht am 11. August 1988; WO 93/25590, veröffentlicht am 23. Dezember 1993; US-Patent 5,599,761; US-Patent 5,218,071; WO 90/07526, veröffentlicht am 12. Juli 1990; US-Patent 5,972,822; US-Patent 6,074,977; US-Patent 6,013,819; US-Patent 5,296,433; US-Patent 4,874,880; US-Patent 5,198,401; US-Patent 5,621,127; US-Patent 5,703,257; US-Patent 5,728,855; US-Patent 5,731,253; US-Patent 5,710,224; US-Patent 5,883,204; US-Patent 5,504,049; US-Patent 5,962,714; US-Patent 6,150,297; US-Patent 5,965,677; US-Patent 5,427,991; WO 93/21238, veröffentlicht am 28. Oktober 1993; WO 94/03506, veröffentlicht am 17. Februar 1994; WO 93/21242, veröffentlicht am 28. Oktober 1993; WO 94/00500, veröffentlicht am 6. Januar 1994, WO 96/00244, veröffentlicht am 4. Januar 1996, WO 98/50392, veröffentlicht am 12. November 1998; bei Wang, et al., Organometallics 1998, 17, 3149–3151; Younkin, et al., Science 2000, 287, 460–462, Chen und Marks, Chem. Rev. 2000, 100, 1391–1434, Alt und Koppl, Chem. Rev. 2000, 100, 1205–1221; Resconi, et al., Chem. Rev. 2000, 100, 1253–1345; Ittel, et al., ChemRev. 2000, 100, 1169–1203; Coates, Chem. Rev., 2000, 100, 1223–1251; WO 96/13530, veröffentlicht am 9. Mai 1996 offenbart sind. Nützlich sind auch solche Katalysatoren, Cokatalysatoren und Katalysatorsysteme, die in US-Patent Nr. 5,965,756; Nr. 6,150,297; und in den Veröffentlichungen US-A-6,268,444 und US-A-6,515,155 offenbart sind. Zusätzlich sind Verfahren zur Herstellung der vorher genannten Katalysatoren, zum Beispiel in U.S.-Patent Nr. 6,015,868 beschrieben.

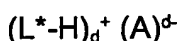
Cokatalysatoren:

[0084] Die oben beschriebenen Katalysatoren können durch Kombination mit einem Aktivierungs-Cokatalysator oder durch Verwendung von Aktivierungstechniken katalytisch aktiv gemacht werden. Geeignete Aktivierungs-Cokatalysatoren zur Verwendung hierin umfassen, sind aber nicht darauf beschränkt, polymere oder oligomere Alumoxane, insbesondere Methylalumoxane, Triisobutylaluminium-modifiziertes Methylalumoxan oder Isobutylalumoxan; neutrale Lewis-Säuren, wie zum Beispiel C1-30-Hydrocarbyl-substituierte Verbindungen der Gruppe 13, insbesondere Tri(hydrocarbyl)aluminium oder Tri(hydrocarbyl)bor-Verbindungen und halogenierte (umfassend perhalogenierte) Derivate davon, mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen in jeder Hydrocarbyl- oder halogenierten Hydrocarbyl-Gruppe, insbesondere perfluorierte Tri(aryl)bor- und perfluorierte Tri(aryl)aluminium-Verbindungen, Mischungen von Fluor-substituierten (Aryl)Bor-Verbindungen mit Alkyl-haltigen Aluminium-Verbindungen, insbesondere Mischungen von Tris(pentafluorphenyl)boran mit Trialkylaluminium oder Mischungen von Tris(pentafluorphenyl)boran mit Alkylalumoxanen, insbesondere Mischungen aus Tris(pentafluorphenyl)boran mit Methylalumoxan und Mischungen aus Tris(pentafluorphenyl)boran mit Methylalumoxan, das mit einem Anteil höherer Alkylgruppen (MMAO) modifiziert ist und am stärksten bevorzugt Tris(pentafluorphenyl)boran und Tris(pentafluorphenyl)aluminium, nicht-polymere, kompatible, nicht-koordinierende, Ionen-bildende Verbindungen (umfassend die Verwendung von solchen Verbindungen unter oxidierenden Bedingungen), insbesondere die Verwendung von Ammonium-, Phosphonium-, Oxonium-, Carbonium-, Silylium- oder Sulfonium-Salzen kompatibler, nicht-koordinierender Anionen oder Ferrocenium-Salze kompatibler, nicht-koordinierender Anionen; Bulkelektrolyse und Kombinationen der vorhergehenden Aktivierungs-Cokatalysatoren und Aktivierungs-Techniken. Die vorangehenden Aktivierungs-Cokatalysatoren und Aktivierungs-Techniken wurden bereits im Hinblick auf verschiedene Metallkomplexe in den folgenden Literaturstellen gelehrt: EP-A-277,003, US-A-5,153,157, US-A-5,064,802, EP-A-468,651 (äquivalent zu U.S.-Seriennr. 07/547,718), EP-A-520,732 (äquivalent zu U.S.-Seriennr. 07/876,268) und EP-A-520,732 (äquivalent zu U.S. Seriennr. 07/884,966, eingereicht am 1. Mai 1992).

[0085] Kombinationen von neutralen Lewis-Säuren, insbesondere die Kombination von einer Trialkylaluminium-Verbindung mit von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen pro Alkyl-Gruppe und einer halogenierten Tri(hydrocarbyl)bor-Verbindung mit von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen pro Hydrocarbyl-Gruppe, insbesondere Tris(pentafluorphenyl)boran, darüber hinaus Kombinationen von solchen neutralen Mischungen aus Lewis-Säuren mit einem polymeren oder oligomeren Alumoxan und Kombinationen von einer einzelnen neutralen Lewis-Säure, insbesondere Tris(pentafluorphenyl)boran mit einem polymeren oder oligomeren Alumoxan, sind besonders geeignete Aktivierungs-Cokatalysatoren. Es wurde beobachtet, dass die effizienteste Katalysator-Aktivierung mittels solch einer Kombination vom Tris(pentafluorphenyl)boran/Alumoxan-Mischung bei verminderten Anteilen an Alumoxan auftritt. Bevorzugte molare Verhältnisse von Metall-Komplexen der Gruppe 4: Tris(pentafluorphenyl)boran:Alumoxan liegen von 1:1:1 bis 1:5:10, insbesondere von 1:1:1 bis 1:3:5. Solch effiziente Verwendung von geringeren Anteilen an Alumoxan lässt die Herstellung von Olefinpolymeren mit hoher katalytischer Effizienz zu, wobei weniger des teuren Alumoxan-Cokatalysators verwendet wird. Zusätzlich werden Polymere mit geringeren Anteilen an Aluminiumresten und somit höherer Klarheit erhalten. Geeignete Ionen-bildende Verbindungen, die in einigen Ausführungsformen der Erfindung als Cokatalysatoren nützlich sind, umfassen ein Kation, das eine Brønsted-Säure ist, die fähig ist, ein Proton abzugeben, und ein kompatibles nicht-koordinierendes Anion A^- . Der Ausdruck „nicht-koordinierend“, wie er hierin verwendet wird, meint ein Anion oder eine Substanz, die entweder nicht zu dem Precursorkomplex, der ein Metall der Gruppe 4 enthält, und das daraus stammende katalytische Derivat, koordiniert oder das/die nur schwach zu derartigen Komplexen koordiniert ist und dabei ausreichend labil bleibt, um von einer neutralen Lewis-Base ersetzt zu werden. Ein nicht-koordinierendes Anion kennzeichnet insbesondere ein Anion, das, wenn es als Ladungs-ausgleichendes Anion in einem kationischen Metallkomplex fungiert, keinen anionischen Substituenten oder kein anionisches Fragment davon auf ein Kation überträgt und dabei mit der Zeit neutrale Komplexe bildet, die die gedachte Verwendung des kationischen Metallkomplexes als einen Katalysator wesentlich beeinträchtigen würden. „Kompatible Anionen“ sind Anionen, die nicht neutral werden, wenn der anfangs gebildete Komplex abbaut und die keine Auswirkung auf die erwünschte anschließende Polymerisation oder andere Verwendungen des Komplexes haben.

[0086] Bevorzugte Anionen sind solche, die einen einzelnen Koordinationskomplex umfassen, der einen Ladungs-tragenden Metall- oder Metalloid-Kern umfasst, wobei das Anion die Ladung der aktiven Katalysator-spezies (das Metallkation) ausgleichen kann, die gebildet werden kann, wenn die zwei Komponenten vereint werden. Auch das Anion sollte ausreichend labil sein, um durch olefinische, diolefinische und acetylenische ungesättigte Verbindungen oder andere neutrale Lewis-Basen, wie zum Beispiel Ether oder Nitrile, ersetzt zu werden. Geeignete Metalle umfassen, sind aber nicht darauf beschränkt, Aluminium, Gold und Platin. Geeignete Metalloide umfassen, sind aber nicht darauf beschränkt, Bor, Phosphor und Silizium. Anionen-haltige Verbindungen, die Koordinationskomplexe umfassen, die wiederum ein einzelnes Metall oder Metalloidatom umfassen, sind natürlich im Fachgebiet bekannt und viele, insbesondere solche Verbindungen, die ein einzelnes Boratom in dem Anionenteil umfassen, sind kommerziell erhältlich.

[0087] Bevorzugt können solche Cokatalysatoren durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden:



Formel VII

wobei L^* eine neutrale Lewis-Base ist; $(L^*-H)^+$ eine Bronsted-Säure ist; A^{d-} ein Anion mit einer Ladung von $d-$ ist, und d eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist. Stärker bevorzugt entspricht A^{d-} der Formel: $[M'Q_4]^-$, wobei M' Bor oder Aluminium in der formalen Oxidationsstufe +3 ist und Q unabhängig von jeglichem Auftreten ausgewählt ist aus Hydrid-, Dialkylamido-, Halogenid-, Hydrocarbyl-, Hydrocarbyloxy-, Halogen-substituierten, Hydrocarbyl-, Halogen-substituierten Hydrocarbyloxy- und Halogen-substituierten Silylhydrocarbyl-Resten (umfassend perhalogenierte Hydrocarbyl-, perhalogenierte Hydrocarbyloxy- und perhalogenierte Silylhydrocarbyl-Reste), und wobei Q bis zu 20 Kohlenstoffatome aufweist, unter der Voraussetzung, dass in nicht mehr als einem Auftreten Q Halogenid ist. Beispiele für geeignete Hydrocarbyloxy- Q -Gruppen sind in U. S.-Patent 5,296,433 offenbart.

[0088] In einer stärker bevorzugten Ausführungsform ist d eins, das heißt das Gegenion hat eine einzelne negative Ladung und ist A^- . Aktivierungs-Cokatalysatoren, die Bor umfassen und besonders nützlich sind bei der Herstellung von erfindungsgemäßen Katalysatoren können durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden

(L*-H)⁺ (M'Q₄);**Formel VIII**

wobei L* wie bereits definiert ist; M' Bor oder Aluminium in einer formalen Oxidationsstufe von 3 ist; und Q eine Hydrocarbyl-, Hydrocarbyloxy-, fluorierte Hydrocarbyl-, fluorierte Hydrocarbyloxy- oder fluorierte Silylhydrocarbyl-Gruppe von bis zu 20 Nicht-Wasserstoff-Atomen ist, unter der Voraussetzung, dass bei nicht mehr als einer Gelegenheit Q Hydrocarbyl ist. Am stärksten bevorzugt ist Q bei jeglichem Auftreten eine fluorierte Aryl-Gruppe, insbesondere eine Pentafluorphenyl-Gruppe. Bevorzugte (L*-H)⁺-Kationen sind N,N-Dimethylanilin, N,N-Di(octadecyl)anilin, Di(octadecyl)methylammonium, Methylbis(hydrierter Talk)ammonium und Tributylammonium.

[0089] Veranschaulichende, aber nicht einschränkende Beispiele von Bor-Verbindungen, die als ein aktivierender Cokatalysator verwendet werden können, sind tri-substituierte Ammonium-Salze, wie zum Beispiel: Trimethylammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat; Triethylammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat; Tripropylammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat; Tri(n-butyl)ammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat; Tri(sec-butyl)ammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat; N,N-Dimethylanilin-tetrakis(pentafluorphenyl)borat; N,N-Dimethylanilin-n-butyltris(pentafluorphenyl)borat; N,N-Dimethylanilin-benzyltris(pentafluorphenyl)borat; N,N-Dimethylanilin-tetrakis(4-(t-butyl)dimethylsilyl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)borat; N,N-Dimethylanilin-tetrakis(4-triisopropylsilyl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)borat; N,N-Dimethylanilin-pentafluorphenoxytris(pentafluorphenyl)borat; N,N-Diethylanilin-tetrakis(pentafluorphenyl)borat; N,N-Dimethyl-2,4,6-trimethylanilin-tetrakis(pentafluorphenyl)borat; Trimethylammonium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorphenyl)borat; Triethylammonium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorphenyl)borat; Tripropylammonium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorphenyl)borat; Tri(n-butyl)ammonium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorphenyl)borat; Dimethyl(t-butyl)ammonium-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorphenyl)borat; N,N-Dimethylanilintetrakis(2,3,4,6-tetrafluorphenyl)-borat; N,N-Diethylanilin-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorphenyl)borat; und N,N-Dimethyl-2,4,6-trimethylanilin-tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorphenyl)borat; Dialkyl-ammonium-Salze, wie zum Beispiel Di(i-propyl)ammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat; und Dicyclohexylammonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat; tri-substituierte Phosphonium-Salze, wie zum Beispiel Triphenylphosphonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat; Tri(o-tolyl)phosphonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat; und Tri(2,6-dimethylphenyl)-phosphonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat; di-substituierte Oxonium-Salze, wie zum Beispiel Diphenyloxonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat; Di(o-tolyl)oxonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat; und Di(2,6-dimethylphenyl)oxonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat; di-substituierte Sulfonium-Salze, wie zum Beispiel: Diphenylsulfonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat; Di(o-tolyl)sulfonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat; und bis(2,6-Dimethylphenyl)sulfonium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat.

[0090] Bevorzugte aktivierende Silyliumsalz-Cokatalysatoren umfassen, sind aber nicht darauf beschränkt, Trimethylsilylium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat, Triethylsilylium-tetrakis(pentafluorphenyl)borat und Ether-substituierte Addukte davon. Silylium-Salze wurden bereits allgemein in J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 383–384, sowie bei Lambert, J. B., et al., Organometallics, 1994, 13, 2430–2443 offenbart. Die Verwendung der obigen Silylium-Salze als Aktivierungs-Cokatalysatoren für Additions- und Polymerisationskatalysatoren wird in U.S.-Patent Nr. 5,625,087 offenbart. Gewisse Alkohol-Komplexe, Mercaptan-Komplexe, Silanol-Komplexe und Oxim-Komplexe mit Tris(pentafluorphenyl)boran sind auch effektive Katalysator-Aktivatoren und können in den erfindungsgemäßen Ausführungsformen verwendet werden. Solche Cokatalysatoren werden in U.S.-Patent Nr. 5,296,433 offenbart.

[0091] Das Katalysatorsystem kann als ein homogener Katalysator durch Zugabe der jeweiligen Komponenten zu einem Lösungsmittel, in dem die Polymerisation in Lösungspolymerisationsverfahren durchgeführt wird, hergestellt werden. Das Katalysatorsystem kann auch hergestellt und eingesetzt werden als ein heterogener Katalysator, indem die jeweiligen Komponenten auf ein Katalysator-Trägermaterial, wie zum Beispiel Silicagel, Aluminiumoxid oder anderes geeignetes anorganisches Trägermaterial adsorbiert werden. Für den Fall, dass die Katalysatoren in heterogener oder geträgerter Form hergestellt werden, ist es bevorzugt, Siliziumdioxid als Trägermaterial zu verwenden.

[0092] Zu jeder Zeit sollten die einzelnen Inhaltsstoffe sowie die Katalysatorkomponenten vor Sauerstoff und Feuchtigkeit geschützt werden. Deshalb sollten die Katalysatorkomponenten und Katalysatoren unter Sauerstoff und feuchtigkeitsfreier Atmosphäre hergestellt und aufbewahrt werden. Bevorzugt werden daher die Reaktionen in Gegenwart eines trockenen Inertgases, wie zum Beispiel Stickstoff oder Argon, durchgeführt.

[0093] Das molare Verhältnis von eingesetztem Metallkomplex zu Aktivierungs-Cokatalysator liegt bevorzugt

bei 1:1000 bis 2:1, stärker bevorzugt bei 1:5 bis 1,5:1, am stärksten bevorzugt bei 1:2 zu 1:1. In dem bevorzugten Fall, bei dem ein Metallkomplex mit Tris(pentafluorphenyl)boran und mit Triisobutylaluminium-modifiziertem Methylalumoxan aktiviert wird, liegt das molare Verhältnis von Übergangsmetall: Bor: Aluminium typischerweise bei 1:10:50 bis 1:0,5:0,1 und insbesondere bei 1:3:5.

[0094] Im Allgemeinen kann die Polymerisation unter Reaktionsbedingungen von einer Ziegler-Natta- oder Metallocen-artigen Polymerisation durchgeführt werden, das heißt, die Reaktordrücke liegen bei Atmosphärendruck bis 354,6 MPa (3500 Atmosphären). Die Reaktortemperatur sollte größer als 80°C, typischerweise von 100°C bis 250°C und bevorzugt von 100°C bis 180°C sein, wobei höhere Reaktortemperaturen, nämlich Reaktortemperaturen von größer als 100°C, im Allgemeinen die Bildung von Polymeren mit niedrigerem Molekulargewicht begünstigen.

[0095] In den meisten Reaktionen ist das eingesetzte molare Verhältniss von Katalysator:polymerisierbaren Verbindungen von 10^{-12} :1 bis 10^{-1} :1, stärker bevorzugt von 10^{-9} :1 bis 10^{-5} :1.

[0096] Lösungspolymerisationsbedingungen bedürfen eines Lösungsmittels für die jeweiligen Komponenten der Reaktion. Bevorzugte Lösungsmittel umfassen Mineralöle und die verschiedenen Kohlenwasserstoffe, die bei Reaktionstemperaturen flüssig sind. Veranschaulichende Beispiele von nützlichen Lösungsmitteln umfassen Alkane, wie zum Beispiel Pentan, Isopentan, Hexan, Heptan, Oktan und Nonan sowie Mischungen der Alkane, umfassend Kerosin und Isopar ETM, erhältlich bei Exxon Chemicals Inc.; Cycloalkane, wie zum Beispiel Cyclopentan und Cyclohexan; und Aromaten, wie zum Beispiel Benzol, Toluol, Xylol, Ethylenbenzol und Diethylbenzol.

[0097] Das Lösungsmittel ist in einer Menge vorhanden, die ausreicht, um Phasenseparation im Reaktor zu verhindern. Da das Lösungsmittel dazu fungiert, Hitze zu absorbieren, führt weniger Lösungsmittel zu einem weniger adiabatischen Reaktor. Das Verhältnis Lösungsmittel:Ethylen (auf Gewichtsbasis) liegt typischerweise bei 2,5:1 bis 12:1, danach verliert der Katalysator an Effizienz. Typischerweise liegt das Verhältnis von Lösungsmittel:Ethylen (auf Gewichtsbasis) zwischen 3,5:1 bis 7:1.

[0098] Die Polymerisation kann in einem diskontinuierlichen oder einem kontinuierlichen Polymerisationsverfahren durchgeführt werden, wobei die kontinuierlichen Polymerisationsverfahren zur Herstellung von im Wesentlichen linearen Polymeren notwendig sind. In einem kontinuierlichen Verfahren werden Ethylencomonomer und ggf. Lösungsmittel und Dien kontinuierlich in die Reaktionszone zugeführt und das Polymerprodukt kontinuierlich daraus entfernt.

Andere Additive

[0099] Die Interpolymere der vorliegenden Erfindung können auch eine Anzahl von zusätzlichen Komponenten, wie zum Beispiel einen Stabilisator, Weichmacher, Füllstoff oder ein Antioxidans umfassen. Unter den anwendbaren Stabilisatoren oder Antioxidantien, die in der erfindungsgemäßen Klebezusammensetzung enthalten sein können, sind gehinderte Phenole mit hohem Molekulargewicht und multifunktionelle Phenole, wie zum Beispiel Schwefel-haltige und Phosphor-haltige Phenole. Gehinderte Phenole, wie sie dem Fachmann bekannt sind, können als phenolische Verbindungen beschrieben werden, die auch sterisch anspruchsvolle Reste in naher Umgebung zu der phenolischen Hydroxyl-Gruppe enthalten. Insbesondere sind tertiäre Molekülgruppen im Allgemeinen an den Benzolring in mindestens einer der Orthopositionen bezogen auf die phenolische Hydroxyl-Gruppe substituiert. Die Anwesenheit dieser sterisch anspruchsvollen substituierten Reste in der Nachbarschaft zu der Hydroxyl-Gruppe dient dazu, deren Streckfrequenz, und entsprechend deren Reaktivität einzuschränken. Diese Hinderung stellt die stabilisierenden Eigenschaften dieser phenolischen Verbindungen bereit.

[0100] Repräsentative gehinderte Phenole umfassen, sind aber nicht darauf beschränkt, 2,4,6-trialkylierte Monohydroxy-Phenole; 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzol; Pentaerythritol-tetrakis-3(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat, kommerziell erhältlich unter dem Handelsnamen IRGANOX[®] 1010; n-Octadecyl-3(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat; 4,4'-Methylenbis(4-methyl-6-tert-butyl-phenol); 4,4'-Thiobis(6-tert-butyl-o-cresol); 2,6-Di-tertbutylphenol; 6-(4-Hydroxyphenoxy)-2,4-bis(n-octylthio)-1,3,5-triazin; 2-(n-Octylthio)ethyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzoat; Di-n-octadecyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-benzylphosphonat und Sorbitol-hexa(3,3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionat.

[0101] Antioxidantien umfassen, sind aber nicht darauf beschränkt, butyliertes Hydroxyanisol („BHA“) oder

butyliertes Hydroxytoluol („BHT“), die auch dazu benutzt werden können, um die Formulierung thermisch stabiler zu machen. Diese Stabilisatoren und Antioxidantien werden in Mengen, die zwischen 0,01 Gewichts-% bis 5 Gew.-% bezogen auf die Formulierung liegen, zugegeben.

[0102] Die Verwendung bekannter Synergisten in Verbindung mit den Antioxidantien kann die Leistung dieser Antioxidantien weiter erhöhen. Einige dieser bekannten Synergisten sind zum Beispiel Thiodipropionatester und -phosphate. Chelatisierende Reagenzien und Metalldeaktivatoren können auch verwendet werden. Beispiele für diese Verbindungen umfassen Ethylendiamintetraessigsäure („EDTA“) und stärker bevorzugt deren Salze sowie Disalicylpropylendiamin. Distearylthiodipropionat ist besonders nützlich. Wenn diese Stabilisatoren zu den Klebezusammensetzungen hinzugefügt werden, sind sie im Allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gewichtsprozent und stärker bevorzugt im Bereich von 0,25 bis 1,0 Gewichtsprozent zugegen.

[0103] Die vorliegende Erfindung umfasst auch die Zugabe von einem polymeren Additiv zu dem Klebemittel. Das polymere Additiv kann ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus Ethylenmethylacrylat-Polymeren, die 10 bis 28 Gewichtsprozent Methylacrylat enthalten; Ethylenacrylsäure-Copolymeren mit einer Säurezahl von 25 bis 150; Polyethylen; Polypropylen; Poly(buten-1-co-ethylen)-Polymeren und Ethylen-n-butyl-acrylat-Copolymeren mit niedrigem Molekulargewicht und/oder niedrigem Schmelzindex. Wenn solch ein polymeres Additiv hinzugefügt wird, ist es in Mengen bis zu 15 Gewichtsprozent bezogen auf die Zusammensetzung zugegen.

[0104] Abhängig von den spezifischen Endanwendungen, die den Formulierungen der Interpolymere zugeordnet sind, können andere Additive, wie zum Beispiel Weichmacher, Pigmente und Farbstoffe umfasst sein. Ein Weichmacher kann anstelle oder in Kombination mit einem zweiten Klebrigmacher verwendet werden, um die Viskosität zu modifizieren und die Klebeeigenschaften einer Klebezusammensetzung zu verbessern.

[0105] Zu den Zusammensetzungen kann auch ein Dispergiermittel hinzugefügt werden. Das Dispergiermittel kann eine Chemikalie sein, die selbst verursacht, dass die Zusammensetzung von der Oberfläche, auf die sie appliziert worden ist, dispergiert wird, zum Beispiel unter wässrigen Bedingungen. Das Dispergiermittel kann auch ein Reagenz sein, das bei chemischer Modifizierung verursacht, dass die Zusammensetzung von der Oberfläche, auf die sie appliziert worden ist, dispergiert wird. Wie dem Fachmann bekannt ist, umfassen Beispiele für diese Dispergiermittel Tenside, Emulgatoren und verschiedene kationische, anionische oder nicht-ionische Dispergiermittel. Verbindungen, wie zum Beispiel Amine, Amide und deren Derivate sind Beispiele für kationische Dispergiermittel. Seifen, Säuren, Ester und Alkohole sind unter den bekannten anionischen Dispergiermitteln einzuordnen. Der Zusatz von einem Dispergiermittel kann die Wiederverwendbarkeit von Produkten, auf die ein Schmelzkleber appliziert worden ist, beeinträchtigen.

[0106] Die Tenside können aus einer Vielzahl von bekannten oberflächenaktiven Reagenzien ausgewählt werden. Diese können nicht-ionische Verbindungen umfassen, wie zum Beispiel Ethoxylate, die bei kommerziellen Anbietern erhältlich sind. Beispiele umfassen Alkohol-Ethoxylate, Alkylamin-Ethoxylate, Alkylphenol-Ethoxylate, Octylphenol-Ethoxylate und dergleichen. Andere Tenside, wie zum Beispiel eine Vielzahl von Fettsäure-Estern, können eingesetzt werden, zum Beispiel, aber nicht darauf beschränkt, Glycerin-Ester, Polyethylenglycol-Ester und Sorbitan-Ester.

Klebrigmacher

[0107] Um Schmelzkleber aus den erfindungsgemäßen Polymeren zu formulieren, lässt die Zugabe eines Klebrigmachers ein Binden bevor das Klebemittel fest wird oder abbundet zu. Ein Beispiel dafür ist das Verkleben von Cerealien-Schachteln mit hoher Geschwindigkeit, bei dem die überlappenden Laschen der Schachtel aneinander anhaften müssen, während sich der Schmelzkleber verfestigt.

[0108] Der Klebrigmacher ist in einer Menge von 15 bis 40 Gewichtsprozent (bezogen auf das kombinierte Gewicht des Interpolymers und des Klebrigmachers) zugegen.

[0109] Solche klebrig machenden Stoffe umfassen aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe und modifizierte Kohlenwasserstoffe und hydrierte Varianten; Terpene und modifizierte Terpene und hydrierte Varianten; und Harze und Harz- Varianten und hydrierte Varianten und Mischungen davon. Diese klebrig machenden Stoffe haben einen Ring und Kugelerweichungspunkt von 70°C bis 150°C und weisen typischerweise eine Viskosität bei 177°C (350°F) von nicht mehr als 2,0 Pass (2000 Centipoise), gemessen mittels eines Brookfield-Viskosimeters, auf.

[0110] Sie sind auch in unterschiedlichen Hydrierungsgraden oder Sättigungsgraden erhältlich, was ein anderer häufig verwendeter Ausdruck ist. Nützliche Beispiele beinhalten Eastotac™ H-100, H-115, H-130 und H-142 von Eastman Chemical Co. in Kingsport, Tenn., die teilweise hydrierte cycloaliphatische Petroleum-Kohlenwasserstoff-Harze umfassen, mit Erweichungspunkten von 100°C, 115°C bzw. 130°C. Diese sind als E-Klasse, R-Klasse, L-Klasse und W-Klasse erhältlich, die die unterschiedlichen Hydrierungsgrade anzeigen, wobei E die am wenigsten hydrierte und W die am meisten hydrierte Klasse ist. Die E-Klasse hat eine Bromzahl von 15, die R-Klasse eine Bromzahl von 5, die L-Klasse eine Bromzahl von 3 und die W-Klasse weist eine Bromzahl von 1 auf. Eastotac™H-142R von Eastman Chemical Co. hat einen Erweichungspunkt von etwa 140°C. Andere nützliche klebrig machende Stoffe beinhalten Escorex™5300, 5400 und 5637, partiell hydrierte aliphatische Petroleum-Kohlenwasserstoff-Harze und Escorex™5600, ein teilweise hydriertes aromatisches modifiziertes Petroleum-Wasserstoff-Harz, die alle von Exxon Chemical Co. in Houston, Tex., erhältlich sind; Wingtack™ Extra, welches ein aliphatisches aromatisches Petroleum-Kohlenwasserstoff-Harz und erhältlich bei Goodyear Chemical Co. in Akron, Ohio, ist; Herculite™ 2100, ein partiell hydriertes cycloaliphatisches Petroleum-Kohlenwasserstoff-Harz, erhältlich bei Hercules, Inc. in Wilmington, Del.

[0111] Eine Vielzahl von Harzen und modifizierten Harzen mit unterschiedlichen Hydrierungsgraden, umfassend Gummi-Harze, Holz-Harze, Tallöl-Harze, destillierte Harze, dimerisierte Harze und polymerisierte Harze, sind erhältlich. Einige spezifische modifizierte Harze umfassen Glycerin- und Pentaerythritol-Ester aus Holz-Harzen und Tallöl-Harzen. Kommerziell erhältliche Klassen umfassen, sind aber nicht darauf beschränkt, Silvatac™ 1103, ein Pentaerythritol-Harzester erhältlich von Arizona Chemical Co., Unitac™ R-100 Lite, ein Pentaerythritol-Harzester von Union Camp in Wayne, N. J., Permalyn™ 305, ein Erythritol-modifiziertes Holzharz erhältlich bei Hercules und Foral 105, ein hochgradig hydrierter Pentaerythritol-Harzester, ebenfalls erhältlich bei Hercules. Sylvatec™ R-85 und 295 sind Harzsäuren mit einem Schmelzpunkt von 85°C bzw. 95°C und erhältlich von Arizona Chemical Co., und Foral AX ist eine hydrierte Harzsäure mit einem Schmelzpunkt bei 70°C erhältlich bei Hercules, Inc. Nirez V-2040 ist ein phenolisch modifiziertes Terpenharz erhältlich bei Arizona Chemical Co.

[0112] Piccotac 115 als anderer beispielhafter Klebrigmacher hat eine Viskosität von 1,6 Pa·s (1600 Centipoise) bei 177°C (350°F). Andere typische Klebrigmacher weisen Viskositäten von viel weniger als 1,6 Pa·s (1600 Centipoise) bei 177°C (350°F) auf, zum Beispiel von 0,05 bis 0,3 Pa·s (50 bis 300 Centipoise).

[0113] Beispielhafte aliphatische Harze umfassen solche, die unter den Handelsnamen Eastotac™, Escorex™, Piccotac™, Mercurus™, Wingtack™, Hi-Rez™, Quintone™, Tackirol™ etc. erhältlich sind. Beispielhafte Polyterpen-Harze umfassen solche, die unter den Handelsnamen Nirez™, Piccolyte™, Wingtack™, Zonarex™ etc. erhältlich sind. Beispiele für hydrierte Harze umfassen solche, die unter den Handelsnamen Escorex™, Arkon™, Clearon™ etc. erhältlich sind. Beispielhafte gemischte aliphatisch-aromatische Harze umfassen solche, die unter den Handelsnamen Escorex™, Regalite™, Hercures™, AR™, Imprez™, Norsolene™ M, Marukarez™, Arkon™ M, Quintone™ etc. erhältlich sind. Andere Klebrigmacher können eingesetzt werden, vorausgesetzt, dass sie mit dem homogenen linearen oder im Wesentlichen linearen Ethylen/Alpha-Olefin-Interpolymer kompatibel sind.

[0114] Obwohl die vorliegende Erfindung mit einem gewissen Grad an Spezifität beschrieben worden ist, sollen die unten stehenden Beispiele zum bloßen Zweck der Veranschaulichung der vorliegenden Erfindung verstanden werden, der Schutzbereich der vorliegenden Erfindung sollte aber durch die Ansprüche definiert werden.

HERSTELLUNG DER BEISPIELE

[0115] Wenn nicht anderweitig gekennzeichnet, werden die folgenden Testmethoden eingesetzt und Prozentangaben oder Teile sind in Gewichtsprozent oder Gewichtsteilen angegeben.

[0116] Die Dichte wird gemäß ASTM D-792 gemessen. Die Proben werden vor der Messung bei Umgebungsbedingungen 24 Stunden getempert.

[0117] Der Comonomergehalt des erfindungsgemäßen Polymers wird mittels magnetischer Kernresonanz (NMR)-Analyse bestimmt. Die Analyseprobe wird hergestellt, indem etwa 3 g einer 50/50-Mischung aus Tetrachlorethan-d²/Ortho-dichlorbenzol (zu der ausreichend Chrom-acetylacetonat zugefügt ist, so dass die Mischung 0,025 M an Chromverbindung aufweist) zu einer Probe von 0,4 g des Polymers in ein 10 mm NMR-Röhrchen gegeben werden. Die Proben werden im Röhrchen gelöst und homogenisiert, indem es selbst und dessen Inhalt auf 150°C/302°F geheizt wird. Die Daten werden mittels eines Varian Unity Plus 400 MHz

NMR-Spektrometers, entsprechend einer ^{13}C -Resonanzfrequenz von 100,6 Mhz, aufgenommen. Die Erfassung der Parameter wird so gewählt, dass eine quantitative ^{13}C -Datenerfassung in der Gegenwart von Chromacetylacetonat, das als ein Relaxationsreagens fungiert, sichergestellt wird. Die Daten werden mittels gepulster ^1H -Entkopplung, 4000 Transienten pro Datendatei, einem 6 Sekunden Pulsrepetitionsdelay, Spektralbreite von 24,200 Hz und einer Dateigröße von 64 K Datenpunkten erfasst, wobei der Probenkopf auf 130°C (266°F) erhitzt wird.

[0118] Molekulargewichte werden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Das chromatographische System besteht aus entweder einer Polymer Laboratories Model PL-210 oder einer Polymer Laboratories Model PL-220. Diese Säule und die Karussellabteile werden bei 140°C betrieben. Drei Polymer Laboratories 10 Mikrometer gemischte B-Säulen werden mit 1,2,4-Trichlorbenzol als Lösungsmittel verwendet. Die Proben werden in einer Konzentration von 0,1 g Polymer auf 50 ml Lösungsmittel hergestellt. Das Lösungsmittel, das verwendet wird, um die Proben vorzubereiten, enthält 200 ppm butyliertes Hydroxytoluol (BHT). Die Proben werden hergestellt, indem sie zwei Stunden bei 160°C leicht geschüttelt werden. Das verwendete Injektionsvolumen ist 100 Mikroliter und die Flussrate beträgt 1,0 ml/Min. Die Kalibrierung des GPC-Säulensets wird mittels eines Polystyrolstandards mit enger Molekulargewichtsverteilung, erhältlich bei Polymer Laboratories, durchgeführt. Die Molekulargewichte aus dem Polymerstandardpeak werden auf Polyethylen-Molekulargewichte mittels geeigneter Mark-Houwink-Koeffizienten für Polyethylen und Polystyrol mit der Gleichung umgerechnet (wie beschrieben von Williams und Ward in Journal of Polymer Science, Polymer Letters, Bd. 6, (621) 1968):

$$M_{\text{Polyethylen}} = A(M_{\text{Polystyrol}})^B$$

wobei M das Molekulargewicht ist, A einen Wert von 0,4316 hat und B gleich 1,0 ist. Polyethylen-äquivalente Molekulargewichtsbestimmungen werden mittels Viscotek TriSEC-Software Version 3.0 durchgeführt.

[0119] Gewichtsmittleres Molekulargewicht, M_w , wird auf normierte Art und Weise gemäß der folgenden Formel: $M_j = (\sum w_i (M_i^j))$ berechnet, wobei w_i der Gewichtsanteil an Molekülen mit Molekulargewicht M_i ist, der aus der GPC-Säule in der Fraktion i eluiert wird, und $j = 1$ ist, für den Fall, dass M_w berechnet wird, und $j = -1$ ist, für den Fall, dass M_n berechnet wird.

[0120] Die Schmelzviskosität wird gemäß dem folgenden Verfahren bestimmt: Viskosität wurde gemäß dem ASTM D 3236-Verfahren, mittels eines Brookfield Laboratories DVII+ Viskosimeters, ausgestattet mit Einweg-Aluminium-Probenkammern, gemessen. Die verwendete Spindel ist eine SC-31 Heißschmelzspindel, geeignet zur Messung von Viskositäten in der Größenordnung von 0,03 bis 100 Pa·s (30 bis 100000 Centipoise). Eine Rasierklinge wird eingesetzt, um die Proben in Stücke zu schneiden, die klein genug sind, damit sie in die 2,54 cm (1 Inch) breite und 12,7 cm (5 Inch) hohe Probenkammer hinein passen. Die Probe wird in die Kammer platziert, die dann in ein Brookfield-Thermosel eingesetzt wird und mit gebogenen Spitzzangen am Platz gehalten wird. Die Probenkammer hat eine Aussparung am Boden, die in den Boden des Brookfield-Thermosels hinein passt, um sicherzustellen, dass die Kammer sich nicht dreht, wenn die Spindel eingesetzt wird und sich dreht. Die Probe wird auf die gewünschte Temperatur (149°C (300°F) oder 177°C (350°F)) aufgeheizt, wobei eine zusätzliche Probe hinzugefügt wird, bis die geschmolzene Probe etwa 2,54 cm (1 Inch) unter der Kante der Probenkammer steht. Der Viskosimeterapparat wird abgesenkt und die Spindel wird in die Probenkammer getaucht. Das Absenken wird fortgesetzt, bis die Ausleger an dem Viskosimeter sich an den Thermosel angehängen haben. Das Viskosimeter wird angeschaltet und auf eine Scherrate eingestellt, die zu einem Drehmoment im Bereich von 30 bis 60 Prozent führt. 15 Minuten lang wird jede Minute abgelesen oder solange abgelesen bis die Werte sich stabilisieren, wobei jeweils das zuletzt Abgelesene aufgezeichnet wird.

[0121] Der Tropfpunkt wird mittels ASTM D 3954 an einem Mettler Toledo FP90-Zentralprozessor mit einer FP83HT-Tropfpunktzelle gemessen.

[0122] Der Anteil an Kristallinität wird mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmt, wobei ein von TA Instruments angebotenes Modell Q1000 dynamischer Differenzchromatograph verwendet wird. Eine Probe von etwa 5 bis 8 mg Gewicht wird aus dem Material geschnitten, das geprüft werden soll, und direkt in das DSC-Pfännchen zur Analyse gegeben. Bei Materialien mit höherem Molekulargewicht wird gewöhnlich ein dünner Film von der Probe gepresst, allerdings ist für die erfindungsgemäßen Proben eine solche Vorbereitung nicht notwendig, da sie entweder zu klebrig sind oder während des Pressens zu leicht fließen. Proben zum Testen können allerdings aus Plättchen herausgeschnitten werden, die zum Prüfen der Dichte hergestellt und verwendet werden. Die Probe wird zunächst auf 180°C erhitzt und isotherm bei dieser Temperatur 3 Minuten lang gehalten, um ein vollständiges Schmelzen sicherzustellen (erstes Aufheizen).

[0123] Anschließend wird die Probe bei einer Rate von 10°C pro Minute auf minus 60°C abgekühlt und bei dieser Temperatur isotherm 3 Minuten gehalten und danach wird sie wieder bei einer Rate von 10°C pro Minute auf 150°C aufgeheizt (zweites Aufheizen) und das Thermogramm dieses zweiten Aufheizens wird als die „zweite Aufheizkurve“ gekennzeichnet. Die Thermogramme werden als Watt/Gramm (Energie) in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

[0124] Mittels der Schmelzwärme-Daten aus der zweiten Aufheizkurve, kann der Anteil an Kristallinität in einer Probe mit der Gleichung kalkuliert werden (die Schmelzwärme wird gewöhnlich automatisch von typischer kommerzieller DSC-Ausrüstung durch Integration der relevanten Fläche unter der Heizkurve ausgerechnet):

$$\text{Anteil Krist.} = H_f / 292 \text{ J/g} \times 100,$$

wobei Anteil Krist. den Anteil an Kristallinität darstellt und H_f die Schmelzwärme der Ethylen-Interpolymer-Probe in Joules pro Gramm (J/g) darstellt.

[0125] Wenn nicht anders gekennzeichnet, werden die Schmelzpunkte der erfindungsgemäßen Interpolymer- und Klebformulierungen-Proben aus den zweiten Aufheizkurven, die aus der DSC, wie oben beschrieben, erhalten werden, bestimmt.

[0126] Die Auswertung der Klebeeigenschaften der erfindungsgemäßen Formulierungen wird durch Beschichtung auf 18,1 kg (40 Pfund) Kraftpapier durchgeführt.

[0127] Die Prüfung für die Temperatur bei Scheradhäsionsversagen („SAFT“) (eine gewöhnlich verwendete Prüfung, um die Klebeleistung zu bewerten und denen geläufig, die in der Branche Erfahrung haben) wird mittels eines Standard-SAFT-Prüfungsverfahrens (ASTM D 4498) mit 500 g Gewichten durchgeführt. Die Prüfungen werden bei Raumtemperatur (25°C (77°F)) begonnen wobei die Temperatur mit einer durchschnittlichen Rate von 0,5°C pro Minute steigt.

[0128] Die Temperatur bei Schäladhäsionsversagen („PAFT“) wird mittels ASTM D-4498 durchgeführt, der für die Schälvariante modifiziert ist und bei dem 100 Gramm Gewichte verwendet werden.

[0129] Proben zur SAFT- und PAFT-Prüfung werden hergestellt, indem zwei Bögen von 18,1 kg (40 Pfund) Kraftpapier mit jeweils einer Größe von etwa 152 × 305 mm (6 × 12 Inch) verwendet werden. Auf dem unteren Bogen werden längs und voneinander getrennt durch eine Lücke von 25 mm (1 Inch) zwei 45 oder 51 mm (1,75 oder 2 Inch) breite Streifen eines einseitigen druckempfindlichen Bands, wie zum Beispiel Abdeckband, parallel angebracht. Die Klebemittelprobe, die untersucht werden soll, wird auf 177°C (350°F) aufgeheizt und wird gleichmäßig ins Zentrum der Lücke, die durch die Bandstreifen gebildet wird, herunter geträufelt. Bevor das Klebemittel sich übermäßig verdickt, werden anschließend zwei Glasstäbe längs der Bögen herunter geschoben, wobei ein Stab gleich auf den Bändern gefahren wird und der Stab auf jeder Seite der Lücke durch einen Streifen des gleichen Bandes in Abstand gehalten wird, gefolgt von dem zweiten Stab und (zwischen den zwei Stäben) von dem zweiten Bogen Papier. Dies wird auf eine solche Art und Weise gemacht, dass der erste Stab das Klebemittel in der Lücke zwischen den Bandstreifen gleichmäßig verteilt und der zweite Stab den zweiten Bogen über der Lücke und auf den Bandstreifen gleichmäßig andrückt. Somit wird ein einzelner 2,54 cm (1 Inch) breiter Klebemittelproben-Streifen zwischen den zwei Bandstreifen erzeugt, der die Papierbögen verbindet. Die so gebundenen Bögen werden kreuzweise in Streifen von 2,54 cm (1 Inch) Breite und etwa 7,62 cm (3 Inch) Länge geschnitten, wobei jeder Streifen eine 25 × 25 mm (1 × 1 Inch) Verbindung durch die Klebemittelprobe im Zentrum aufweist. Die Streifen können dann wie gewünscht für SAFT oder PAFT eingesetzt werden.

[0130] Der Anteil an Faserriss auf Wellpappe-Ganzstoff wird gemäß Standard-Industrieprüfungsverfahren durchgeführt. Das Klebemittel wird auf 177°C (350°F) aufgeheizt und auf den Wellpappe-Ganzstoff aufgebracht, der in 25 × 76 mm (1 × 3 Inch) rechteckige Bögen geschnitten ist, wobei die gewellten Rillen längs verlaufen. Das zu untersuchende Klebemittel wird längs verlaufend als ein etwa 5 mm (0,2 Inch) breiter Streifen aufgebracht und kann mit einem Spatel oder einem Schmelzklebeapplikator herunter gezogen werden. Anschließend wird ein zweiter Streifen innerhalb zwei Sekunden aufgetragen und 5 Sekunden unter mäßigem Druck gehalten, um zu laminieren. Laminierte Proben werden mindestens 24 Stunden bei einer zur Prüfung ausgewählten Temperatur konditioniert. Ein laminiertes Bogen wird nahe an einer Ecke mit einem Spatel gehalten, eine Ecke einer der laminierten Bögen wird zurückgefaltet, um eine Handhalterung zu bilden. Die gefaltete Ecke wird so schnell wie möglich im etwa 45–90 Grad Winkel relativ zur Längsachse des Bogens gezogen, um die Klebebindung zu zerreißen, wobei das Laminat so nah wie möglich an die Heizquelle oder Kühl-

quelle gehalten wird, um die Konditionierungs-Temperatur aufrecht zu erhalten. Der Anteil an gerissener Faser wird in 25% Inkrementen geschätzt (Faserriss oder FT), d. h. 0%, 25%, 50%, 75% und 100%. Wenn nicht anders angegeben, wird die FT-Prüfung gewöhnlich an fünf Proben wiederholt und der Durchschnitt dieser fünf Durchgänge angegeben.

Tabelle 1 – Kommerziell erhältliche Materialien, die in Bewertungen verwendet werden

Inhaltsstoff	Anbieter
Scorez 5637	ExxonMobil Chemical Company Houston, TX – aromatisch modifiziertes cycloaliphatisches Kohlenwasserstoff-Klebrigmacherharz mit einem Erweichungspunkt von 127–133°C
ADVANTRA® HL-9250	H. B. Fuller Company St. Paul, MN – formuliertes Klebemittel für Karton und unbeschichtete gewellte Ganzstoffe mit einer Viskosität von 0,86 Pa·s (860 cP) bei 177°C (350°F) und einer spezifischen Dichte von 0,929 g/cm ³ .
ADVANTRA® HL-9256	H. B. Fuller Company St. Paul, MN – formuliertes Klebemittel für Deckblatt und beschichtete Karton-Ganzstoffe mit einer Viskosität von 0,75 Pa·s (750 cP) bei 177°C (350°F) und einer spezifischen Dichte von 0,943 g/cm ³ .
HL-7268	H. B. Fuller Company St. Paul, MN – formuliertes Klebemittel zum Verbinden einer Vielzahl von Substraten mit einer Viskosität von 0,96 Pa·s (960 cP) bei 177°C (350°F).
HL-2835	H. B. Fuller Company St. Paul, MN – formuliertes Klebemittel mit mäßiger Erhärtungsgeschwindigkeit, guter Flexibilität, zum Verbinden einer Vielzahl von Substraten mit einer Viskosität von 1,07 Pa·s (1070 cP) bei 177°C (350°F).
80-8488	Henkel Consumer Adhesives Inc. Avon, OH – formuliertes Klebemittel zum Verbinden einer Vielzahl von Substraten mit einer Viskosität von 1,08 Pa·s (1080 cP) bei 177°C (350°F).
80-8368	Henkel Consumer Adhesives Inc. Avon, OH – formuliertes Klebemittel zum Verbinden einer Vielzahl von Substraten mit einer Viskosität von 0,97 Pa·s (970 cP) bei 177°C (350°F).

Polymer-Herstellung

[0131] Eine Serie von Ethylen/ α -Olefin-Interpolymeren wurde in einem kontinuierlich gerührten Behälterreaktor mit 1 Gallone Fassungsvermögen, der mit einem Ölbad ummantelt war, hergestellt. Ein Magnetrührer mit Lightning A-320-Antriebsrädern sorgte für den Mischvorgang. Der Reaktor lief bei 3,275 kPa (475 psig) voll mit Flüssigkeit. Der Verfahrensfluss wurde am Boden eingeleitet und oben am Behälter ausgeleitet. Ein Wärmeübertragungsöl zirkulierte durch die Ummantelung des Reaktors, um etwas von der Reaktionswärme zu entfernen. Am Ausfluss des Reaktors war ein Micro-Motion™ Flussmeter angebracht, das den Fluss und die Dichte der Lösung maß. Alle Leitungen am Ausfluss des Reaktors wurden mit 344,7 kPa (50 psi) Dampf beaufschlagt und waren isoliert.

[0132] Isopar E-Lösungsmittel und Comonomer wurden in den Reaktor bei 206,8 kPa (30 psig) Druck eingespeist. Der Lösungsmittel-Zufluss zu den Reaktoren wurde mittels eines Micro-Motion™-Massenflussmeters gemessen. Eine Diaphragma-Pumpe mit einstellbarer Geschwindigkeit steuerte die Lösungsmittel-Flussrate und erhöhte den Lösungsmitteldruck auf Reaktordruck. Das Comonomer wurde mittels eines Micro-Motion-Massenflussmeters dosiert und der Fluss wurde durch ein Research-Steuerungsventil gesteuert. Der Comonomer-Strom wurde mit dem Lösungsmittel-Strom beim Einsaugen an der Lösungsmittel-Pumpe gemischt und wird mit dem Lösungsmittel in den Reaktor gepumpt. Das verbleibende Lösungsmittel wurde mit Ethylen und (ggf.) Wasserstoff kombiniert und an den Reaktor abgegeben. Der Ethylen-Strom wurde mittels eines Micro-Motion™-Massenflussmeters direkt vor dem, den Fluss steuernden, Research-Ventil gemessen. Drei Brooks-Flussmeter/Flusssteuerungselemente (1–200 Standardkubikzentimeter und 2–100 Standardkubikzentimeter) wurden verwendet, um Wasserstoff in den Ethylen-Strom am Auslass des Ethylen-Steuerungsventils abzugeben.

[0133] Die Ethylen- oder Ethylen/Wasserstoff-Mischung wurde mit dem Lösungsmittel/Comonomer-Strom bei Umgebungstemperatur kombiniert. Die Temperatur des Lösungsmittel/Monomers, wie es in den Reaktor eintritt, wurde mit zwei Wärmetauschern gesteuert. Dieser Strom tritt am Boden des kontinuierlich gerührten Behälterreaktors mit 1 Gallone Fassungsvermögen ein.

[0134] In einem Behälter, in dem inerte Atmosphäre herrschte, wurde eine Lösung der Übergangsmetall-Verbindungen durch Mischen geeigneter Volumina der beiden konzentrierten Lösungen der Komponenten mit Lösungsmittel hergestellt, um die endgültige Katalysatorlösung bekannter Konzentration und Zusammensetzung bereitzustellen. Diese Lösung wurde für den Transport in den Polymerisationsreaktor unter Stickstoffatmosphäre in einen Druckbehälter überführt, der an eine Hochdruck-Dosierpumpe angeschlossen war.

[0135] In dem gleichen Behälter, in dem inerte Atmosphäre herrschte, wurden Lösungen des primären Cokatalysators, Methylbis(hydriertes Talgalkyl)ammonium-tetrakis-(pentafluorphenyl)borat und des zweiten Cokatalysators, MMAO Typ 3A, in Lösungsmittel hergestellt und in separate Druckbehälter, wie bereits für die Katalysatorlösung beschrieben, überführt. Das Verhältnis von A1 zu Übergangsmetall und B zu Übergangsmetall wurde durch Steuerung des Volumenausstrags der einzelnen Dosierpumpen eingestellt, um die molaren Verhältnisse in dem Polymerisationsreaktor zu erhalten, wie sie in Tabelle 2 dargestellt sind. Das Katalysatorsystem mit mehreren Komponenten und dessen Lösungsmittelmenge tritt auch am Boden in den Reaktor ein, allerdings durch einen anderen Eingang als der Monomer-Strom.

[0136] Die Polymerisation wurde nach jeweiliger Messung der Lösungsdichte durch Zugabe von Wasser in die Reaktorproduktleitung angehalten,. Der Reaktor-Ausflussstrom trat dann in ein angeschlossenes Reaktor-Heizelement ein, das zusätzliche Energie für die schnelle Entfernung des Lösungsmittels bereitstellt. Diese schnelle Verdampfung tritt auf, sobald der Ausfluss das angeschlossene Reaktor-Aufheizelement verlässt und der Druck von 3,275 kPa (475 psig) auf 69 kPa (10) am Reaktordruck-Steuerungsventil fällt.

[0137] Das durch schnelle Verdampfung erhaltene Polymer trat in einen mit heißem Ölbad ummantelten Verdampfer ein. Annähernd 90% der flüchtigen Verbindungen wurden aus dem Polymer im Verdampfer entfernt. Die flüchtigen Verbindungen treten am oberen Ende des Verdampfers aus. Der verbleibende Strom wird an einem mit einem gekühlten, Wasser-ummantelten Austauscher kondensiert und tritt anschließend in einen mit Glycol ummantelten Lösungsmittel/Ethylen-Separierungskessel ein. Das Lösungsmittel wird am Boden des Kessels entfernt und Ethylen wird oben abgelassen. Der Ethylen-Strom wird mittels eines Micro-Motion-Massenflussmeters gemessen. Diese Messung von unreaktiertem Ethylen wurde dazu benutzt, um den Ethylen-Umsatz zu berechnen. Das Polymer wurde in dem Verdampfer getrennt und mit einer Zahnrad-Pumpe heraus gepumpt. Das Produkt wird in ausgefütterten Pfannen gesammelt und in einem Vakuumofen bei 140°C für 24 Stunden getrocknet.

[0138] Tabelle 2 fasst die kinetischen Parameter der Katalysatoren, die verwendet wurden, zusammen, Tabelle 3 fasst die Polymerisationsbedingungen und Tabelle 4 fasst die Eigenschaften der erhaltenen Polymere zusammen.

Tabelle 2 – Reaktivitätsverhältnisse der Katalysatoren, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden

Katalysator ^a	Reaktivitätsverhältnis ^b
CAT-1	13
CAT-2	3
CAT-3	90
CAT-4	8

^a

CAT 1 war $(C_5Me_4SiMe_2N^iBu)Ti(\eta^4-1,3\text{-pentadien})$, hergestellt gemäß Beispiel 17 von US-Patent 5,556,928.

CAT 2 war $(1H\text{-Cyclopenta}[1]\text{-phenanthren-2-yl})dimethyl(t\text{-butylamido})silantitandimethyl$, hergestellt gemäß Beispiel 1 und 2 von US-Patent 5,150,297.

CAT 3 war $(C_5Me_4SiMe_2N^iBu)ZrMe_2$, hergestellt gemäß Beispiel 1 und 86 von US-Patent 5,703,187.

CAT 4 war $[N\text{-}(1,1\text{-dimethylethyl})\text{-}1,1\text{-dimethyl-}1\text{-}[1,2,3,4,5\text{-}\eta\text{-}3,4\text{-diphenyl-}2,4\text{-cyclopentadienyl-}1\text{-yl)]silanaminato(2)\text{-kN}\text{-}dimethyl\text{-titan}$, hergestellt gemäß Beispielen 1 und 2 von WO 02/092610.

^b Gemessen bei 150°C mittels Octen-1 als Comonomer.

Tabelle 3 – Herstellungsbedingungen für Ethylen/ α -Olefin-Interpolymere

Bsp.-Nr.	Reaktor-Temp. °C	Lösungsmittefluss kg/Std. (lb/Std.)	Ethylen-Fluss kg/Std. (lb/Std.)	Okten-Fluss kg/Std. (lb/Std.)	Wasserstoff-Fluss (Standard-Kubikzentimeter)	C2-Umsatz (%)	B ⁰ /Tr ^c molares Verhältnis	MMAO ^b /Tr ^c molares Verhältnis	Katalysatoren	Molares Verhältnis Katalysator	r ¹ H/r ¹ L
1	150,32	11,43 (25,20)	1,22 (2,68)	0,57 (1,25)	174,48	89,47	1,21	10,07	CATS-1/2	1:1	13/3
2	150,50	11,68 (25,76)	1,2 (2,65)	0,39 (0,86)	111,75	89,69	1,47	6,01	CATS-1/2	1:3	13/3
3	150,38	11,70 (25,80)	1,2 (2,65)	0,34 (0,76)	113,80	90,37	1,51	6,04	CATS-1/2	1:3	13/3
4	149,88	11,69 (25,77)	1,2 (2,65)	0,39 (0,85)	150,35	80,15	1,37	5,96	CATS-1/2	1:3	13/3
5	129,73	9,46 (20,87)	1,2 (2,65)	0,47 (1,03)	97,77	90,46	1,47	5,99	CATS-1/3	1:1	13/90
6	130,03	9,44 (20,81)	1,2 (2,65)	0,48 (1,06)	69,90	90,13	1,48	5,83	CATS-1/3	1:20	13/90
7	119,13	9,42 (20,78)	1,2 (2,65)	0,53 (1,17)	47,98	90,03	1,49	5,93	CATS-1/3	1:20	13/90
8	149,65	11,57 (25,51)	1,2 (2,65)	0,45 (1,00)	83,20	90,40	1,06	4,95	CATS-1/4	1:1	13/8
9	120,28	11,43 (25,20)	1,2 (2,65)	0,73 (1,60)	13,45	90,44	1,08	4,91	CATS-1/3	1:10	13/90
10	150,20	11,61 (25,60)	1,2 (2,65)	0,33 (0,73)	121,97	90,35	1,08	4,95	CATS-2/4	2:1	3/8

^a Der primäre Cokatalysator war für alle Polymerisationen Armeeniumborat, [Methylbis(hydriertes Talgalkyl)ammonium-tetrakis(pentafluor)phenylborat, hergestellt wie in U.S.-Patent Nr. 5,919,983, Bsp. 2.

^b Der sekundäre Cokatalysator war für alle Polymerisationen ein modifiziertes Methylalumoxan (MMAO), erhältlich von Akzo Nobel als MMAO-3A (CAS.-Nr 146905-79-10).

^c Bei Beispielen 1-4, 8 und 10 bezieht sich der Ausdruck Tr auf den gesamten Titangehalt des gemischten Katalysatorsystems. Bei Beispielen 5-7 und 9 bezieht sich der Ausdruck Tr nur auf den Zr-Gehalt des gemischten Katalysatorsystems.

^d Für Beispiele 1-4 und 8 kann festgehalten werden, dass das r¹H/r¹L-Verhältnis die Ausgeglichenheit übersteigt und überraschenderweise (siehe Tabelle 5) die Eigenschaften der Formulierungen, die aus solchen Interpolymeren hergestellt werden, ziemlich gut sind und mit denen aus Beispielen 5-7 und 9-10 vergleichbar sind.

Tabelle 4 – Eigenschaften der Ethylen/1-Okten-Interpolymeren

Bsp.- Nr.	Viskosität bei 147,2 °C (300 °F) (Pa·s) (cP)	Dichte (g/cm ³)	M _w	M _n	M _w /M _n	Gew.- % Com.	Mol.-% Com.	Tropf- punkt (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	T _{m3} (°C)	Schmelz- wärme (J/g)	% Krist	T _{c1} (°C)	T _{c2} (°C)	T _{c3} (°C)
1	1,600 (1600)	0,8941	9570	4180	2,29	23,40	7,10	113,3	81,2	107,0	111,1	96,2	33	97,1	55,0	
2	2,879 (2879)	0,9040	11200	5030	2,23	19,80	5,81	116,9	86,3	110,3	114,6	113,3	39	99,8	73,4	
3	2,859 (2859)	0,9083	11300	5220	2,16	18,30	5,30	117,8	89,4	111,4	115,6	121,4	42	101,2	77,1	
4	2,744 (2744)	0,9092	10900	5060	2,15	18,10	5,23	118,4	90,0	112,3	116,1	125,9	43	102,7	78,2	
5	2,804 (2804)	0,9091	11200	2700	4,15	18,40	5,34	109,6	103,3			120,7	41	91,1	52,1	
6	2,889 (2889)	0,9089	12000	2080	5,77	18,90	5,50	112,1	95,1	107,2		125,8	43	94,7		
7	2,684 (2684)	0,9052	12800	1590	8,05	19,30	5,64	113,5	93,7	110,2		130,9	45	97,1	81,1	
8	3,047 (3047)	0,9086	11000	4610	2,39	17,70	5,10	109,6	96,7	103,3		130,2	45	93,6	54,2	
9	3,113 (3113)	0,9067	17000	1130	15,04	18,80	5,50	116,1	93,1	113,7		136,7	47	100,8		
10	2,855 (2855)	0,9084	10800	3940	2,74	18,30	6,30	114,6	93,3	105,6	110,6	134,7	46	95,0	82,3	55,1

[0139] Die Inhaltsstoffe wurden in einem Teilbehälter auf ein Gesamtgewicht von 100 g abgewogen und miteinander vermischt. Das Klebrigmacher-Harz wurde in den Behälter zugegeben und 10 Minuten aufgeheizt, wobei ein Heizmantel zur Temperatursteuerung verwendet wurde. Das Polymer wurde langsam innerhalb von 3–5 Minuten zugegeben. Sobald die Inhaltsstoffe aufgeschmolzen waren, wurden sie per Hand mittels eines Metallspatels mit mäßiger Geschwindigkeit gemischt. Nach vollständiger Zugabe des Polymers wurde das Klebemittel weitere 15 Minuten gemischt, um die Einheitlichkeit sicherzustellen. In allen Fällen war die endgültige Klebemittel-Temperatur (177 bis 182°C) (350–360°F). Die Eigenschaften der resultierenden Klebemittel sind in Tabelle 5 zusammengefasst und können mit den Eigenschaften einiger kommerziell erhältlicher Klebemittel, die in Tabelle 6 zusammengefasst sind, verglichen werden.

Tabelle 5 – Eigenschaften von Schmelzklebern hergestellt aus erfindungsgemäßen Ethylen/Okten-Interpolymeren

Polymer- Bsp.-Nr.	Polymer (Gew.-%)	Escorez 5637 (Gew.-%)	Papier- abriss (%)*				PAFT (°C) ((°F))	SAFT (°C) ((°F))	Viskosität bei 177 °C(350°F) (Pa·s) ((cP))
			-17,8 °C (0 °F)	1,7 °C (35 °F)	25 °C (77 °F)	48,9 °C (120 °F)			
1	78	22	0	25		(100)	43,3 (110)	96,1 (205)	1,115 (1115)
1	73	27	0	0		(100)	48,3 (119)	95,0 (203)	1,050 (1050)
1	68	32	0	0		(100)	53,3 (128)	93,9 (201)	0,950 (950)
2	78	22	0	100	100	(100)	43,3 (110)	99,4 (211)	1,060 (1060)
2	73	27	0	100	100	(100)	47,8 (118)	97,8 (208)	0,935 (935)
2	68	32	0	0	100	(100)	55,0 (131)	97,8 (208)	0,820 (820)
3	78	22	0	50	100	(100)	43,3 (110)	102 (215)	1,080 (1080)
3	73	27	0	25	100	(100)	55,6 (132)	100 (212)	0,980 (980)
3	68	32	0	0	100	(100)	68,9 (156)	99,4 (211)	0,660 (660)
4	78	22	0	50	100	(100)	48,9 (120)	102 (215)	0,570 (570)
4	73	27	0	25	100	(100)	50,0 (122)	101 (213)	0,500 (500)
4	68	32	0	0	100	100	55,6 (132)	99,4 (211)	0,470 (470)
5	78	22	0	100	100	100	43,9 (111)	95,0 (203)	1,050 (1050)
5	73	27	0	25	100	100	46,1 (115)	94,4 (202)	0,960 (960)
5	68	32	0	0	100	100	47,8 (118)	93,3 (200)	0,860 (860)
6	78	22	0	50	100	100	40 (104)	95,0 (203)	1,000 (1000)
6	73	27	0	0	100	100	46,1 (115)	94,4 (202)	0,945 (945)

Polymer- Bsp.-Nr.	Polymer (Gew.-%)	Escorez 5637 (Gew.-%)	Papier- Abriss (%) *						60,0 °C (140 °F)	PAFT (°C) ((°F))	SAFT (°C) ((°F))	Viskosität bei 177 °C(350°F) (Pa·s) ((cP))
			-17,8 °C (0 °F)	1,7 °C (35 °F)	25 °C (77 °F)	48,9 °C (120 °F)	50,0 °C (120 °F)	51,1 °C (124 °F)				
6	68	32	0	0	100	100	100	100	51,1 (124)	93,3 (200)	0,850 (850)	
Vergleich 7	78	22	25	25	NM	50	50	50	35 (95)	98,3 (209)	0,925 (925)	
Vergleich 7	73	27	0	25	100	100	100	75	42,8 (109)	97,2 (207)	0,840 (840)	
7	68	32	0	0	100	100	100	100	52,8 (127)	96,1 (205)	0,755 (755)	
Vergleich 8	83	17	0	100	NM	100	100	100	32,2 (90)	101 (214)	1,300 (1300)	
Vergleich 8	78	22	0	50	NM	100	100	100	42,8 (109)	97,8 (208)	1,205 (1205)	
8	73	27	0	0	NM	100	100	100	52,2 (126)	97,2 (207)	1,100 (1100)	
8	68	32	0	0	NM	100	100	100	53,3 (128)	97,2 (207)	1,035 (1035)	
Vergleich 9	83	17	100	100	NM	50	50	0	32,2 (90)	100 (212)	1,140 (1140)	
Vergleich 9	78	22	100	100	NM	100	100	0	32,2 (90)	98,9 (210)	1,070 (1070)	
Vergleich 9	73	27	75	100	NM	100	100	75	32,2 (90)	97,8 (208)	0,930 (930)	
9	68	32	0	100	NM	100	100	100	43,9 (111)	97,8 (208)	0,810 (810)	
Vergleich 10	83	17	0	100	NM	100	100	100	40,6 (105)	96,1 (205)	1,175 (1175)	
10	78	22	0	100	NM	100	100	100	44,4 (112)	95,6 (204)	1,115 (1115)	
10	73	27	0	100	NM	100	100	100	52,2 (126)	94,4 (202)	1,040 (1040)	
10	68	32	0	0	NM	100	100	100	55,0 (131)	95,0 (203)	0,920 (920)	

* NM = Nicht gemessen

Tabelle 6 – Eigenschaften kommerzieller Schmelzkleber

Vergleichs- Bsp. -Nr.	Handels- name	Viskosität bei 177 °C (350°F) (Pa·s)/(cP))	Papier- abriss (%)*				PAFT (°C) (°F)	SAFT (°C) (°F)
			-17,8 °C (0 °F)	1,7 °C (35 °F)	25 °C (77 °F)	48,9 °C (120 °F)		
1	ADVANTRA HL-9250	0,860 (860)	100	100	100	100	61,1 (142)	92,2 (198)
2	ADVANTRA HL-9256	0,750 (750)	0	100	100	100	66,1 (151)	88,9 (192)
3	HL-7268	0,960 (960)	--	--	100	100	62,2 (144)	88,9 (192)
4	HL-2835	1,070 (1070)	100	100	100	100	52,2 (126)	67,2 (153)
5	80-8488	1,080 (1080)	--	100	100	100	65,6 (150)	80,0 (176)
6	80-8368	0,970 (970)	--	100	100	100	61,1 (142)	87,8 (190)

Patentansprüche

1. Zusammensetzung umfassend ein Ethylen Alphaolefin Interpolymer mit
 - i) einem gewichtsmittleren Molekulargewicht (M_n) von 1000 bis 9000; und
 - ii) einer Brookfield-Viskosität (gemessen bei 149°C (300°F)) von 0,5 bis 9,0 Pa·s (500 bis 9000 cP); und einem oder mehreren Klebrigmachern, die in einer Menge von 15 bis 40 Gewichtsprozent (bezogen auf das zusammengesetzte Gewicht von Interpolymer und Klebrigmacher) hinzugefügt sind, und wobei die Zusammensetzung
 - a) eine Brookfield-Viskosität (gemessen bei 177°C (350°F)) von 0,4 bis 2,0 Pa·s (400 bis 2000 cP);
 - b) eine Temperatur bei Schäladhäsionsversagen (PAFT) von größer als oder gleich 43,3°C (110°F); und
 - c) eine Temperatur bei Scheradhäsionsversagen (SAFT) von größer als oder gleich 60°C (140°F) aufweist; und wobei das Interpolymer einen Anteil mit hohem gewichtsmittleren Molekulargewicht (M_{WH}) und einen Anteil mit geringem gewichtsmittleren Molekulargewicht (M_{WL}) umfasst, und wobei das Verhältnis M_{WH}/M_{WL} von 1,5 bis 20 beträgt, und wobei der Anteil mit hohem gewichtsmittleren Molekulargewicht und der Anteil mit geringem gewichtsmittleren Molekulargewicht mittels verschiedener Katalysatoren, aber mit den gleichen Monomeren, unter den im Wesentlichen gleichen Polymerisationsbedingungen, hergestellt werden.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Ethylen Alphaolefin Interpolymer iii) eine Dichte von 0,88 bis 1,06 g/cm³ aufweist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei das Ethylen Alphaolefin Interpolymer aus olefinischen Comonomer-Reaktanden stammt, die mindestens Ethylen und Styrol umfassen, und iii) eine Dichte von 0,931 bis 1,06 g/cm³ aufweist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 2, wobei das Ethylen Alphaolefin Interpolymer iii) eine Dichte von 0,88 bis 0,93 g/cm³ aufweist.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, wobei das Ethylen Alphaolefin Interpolymer
 - i) eine Dichte von 0,89 bis 0,92 g/cm³;
 - ii) ein zahlenmittleres Molekulargewicht (M_n) von 1250 bis 7000; und
 - iii) eine Brookfield-Viskosität (gemessen bei 149°C (300°F)) von 1,0 bis 6,0 Pa·s (1000 bis 6000 cP) aufweist; und wobei, wenn ein oder mehrere Klebrigmacher in einer Menge von 20 bis 35 Gewichtsprozent (bezogen auf das zusammengesetzte Gewicht von Interpolymer und Klebrigmacher) zu dem Ethylen Alphaolefin Interpolymer hinzugefügt sind, die resultierende Zusammensetzung
 - a) eine Brookfield-Viskosität (gemessen bei 177°C (350°F)) von 0,5 bis 1,4 Pa·s (500 bis 1400 cP);
 - b) eine Temperatur bei Schäladhäsionsversagen (PAFT) von größer als oder gleich 46,1°C (115°F); und
 - c) eine Temperatur bei Scheradhäsionsversagen (SAFT) von größer als oder gleich 65,6°C (150°F); und
 - d) 100% Papierabriss von 1,7 bis 60°C (35 bis 140°F), aufweist.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 4, wobei das Ethylen Alphaolefin Interpolymer
 - i) eine Dichte von 0,895 bis 0,915 g/cm³;
 - ii) ein zahlenmittleres Molekulargewicht (M_n) von 1500 bis 6000; und
 - iii) eine Brookfield-Viskosität (gemessen bei 149°C (300°F)) von 1,5 bis 5,0 Pa·s (1500 bis 5000 cP) aufweist; und wobei, wenn ein oder mehrere Klebrigmacher in einer Menge von 20 bis 35 Gewichtsprozent (bezogen auf das zusammengesetzte Gewicht von Interpolymer und Klebrigmacher) zu dem Ethylen Alphaolefin Interpolymer hinzugefügt sind, die resultierende Zusammensetzung
 - a) eine Brookfield-Viskosität (gemessen bei 177°C (350°F)) von 0,75 bis 1,2 Pa·s (750 bis 1200 cP);
 - b) eine Temperatur bei Schäladhäsionsversagen (PAFT) von größer als oder gleich 48,9°C (120°F); und
 - c) eine Temperatur bei Scheradhäsionsversagen (SAFT) von größer als oder gleich 76,7°C (170°F); und
 - d) 100% Papierabriss von -17,8 bis 60°C (0 bis 140°F), aufweist.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 4, wobei das Interpolymer ein Copolymer aus Ethylen/Propylen, Ethylen/1-Buten, Ethylen/4-Methyl-1-penten, Ethylen/1-Penten, Ethylen/1-Hexen oder Ethylen/1-Octen ist.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, ferner umfassend eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Stabilisatoren, Weichmachern, Füllstoffen, Antioxidantien, Schutzmitteln, Synergisten, Farbstoffen und Pigmenten.
9. Ein Verfahren zur Herstellung eines Ethylen Alphaolefin Interpolymers, wobei das Verfahren umfasst:
 - i) Inkontaktbringen eines oder mehrerer olefinischen Monomere in Gegenwart von mindestens zwei Katalysa-

toren, wobei der eine ein Reaktivitätsverhältnis r_1^H und der andere ein Reaktivitätsverhältnis r_1^L aufweist; und
 ii) Bewirken der Polymerisation der olefinischen Monomere in einem Reaktor, um ein Olefinpolymer zu erhalten, wobei

iii) jeweils r_1^H und r_1^L von 1 bis 200 ist, und r_1^H/r_1^L von 0,03 bis 30 ist, und wobei ein Katalysator die Herstellung eines ersten Anteils Polymer ermöglicht und der andere Katalysator die Herstellung eines zweiten Anteils Polymer ermöglicht, aus den gleichen Monomeren und unter den im Wesentlichen gleichen Polymerisationsbedingungen, und wobei der erste Anteil Polymer ein homogenes lineares oder im Wesentlichen lineares Ethylenpolymer mit einer Molekulargewichtsverteilung von 2,4 oder weniger ist, und der zweite Anteil Polymer ein homogenes lineares oder im Wesentlichen lineares Ethylenpolymer mit einer Molekulargewichtsverteilung von 2,4 oder weniger ist, und/oder

iv) ein Katalysator die Herstellung eines ersten Anteils Polymer mit einem hohen Molekulargewicht (M_{wH}) aus den Monomeren unter ausgewählten Polymerisationsbedingungen ermöglicht und der andere Katalysator die Herstellung eines zweiten Anteils Polymer mit, verglichen zu dem ersten Anteil Polymer, einem niedrigen Molekulargewicht (M_{wL}), aus den gleichen Monomeren, unter den im Wesentlichen gleichen Polymerisationsbedingungen, ermöglicht, und wobei M_{wH}/M_{wL} von 1,5 bis 20 liegt, und wobei der erste Anteil Polymer (M_{wH}) ein homogenes lineares oder im Wesentlichen lineares Ethylenpolymer mit einer Molekulargewichtsverteilung von 2,4 oder weniger ist, und der zweite Anteil Polymer (M_{wL}) ein homogenes lineares oder im Wesentlichen lineares Ethylenpolymer mit einer Molekulargewichtsverteilung von 2,4 oder weniger ist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Katalysatoren Einzentren-Katalysatoren (Single Site-Katalysatoren) sind.

11. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Katalysatoren Metallocenkatalysatoren sind.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei mindestens einer der Metallocenkatalysatoren ein Katalysator mit gezwungener Geometrie ist.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei der mindestens eine Katalysator mit gezwungener Geometrie ($C_5Me_4SiMe_2N^tBu$)Ti(η^4 -1,3-pentadien) ist.

14. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Katalysatoren ($C_5Me_4SiMe_2N^tBu$)Ti(η^4 -1,3-pentadien) und (1H-Cyclopenta[1]-phenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamido)silantitandimethyl sind.

15. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Katalysatoren ($C_5Me_4SiMe_2N^tBu$)ZrMe₂ und ($C_5Me_4SiMe_2N^tBu$)Ti(η^4 -1,3-pentadien) sind.

16. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Katalysatoren [N-(1,1-Dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-[1,2,3,4,5- η]-3,4-diphenyl-2,4-cyclopentadienyl-1-yl]silanaminato(2)-kN]dimethyl-titan und ($C_5Me_4SiMe_2N^tBu$)Ti(η^4 -1,3-pentadien) sind.

17. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Katalysatoren [N-(1,1-Dimethylethyl)-1,1-dimethyl-1-[1,2,3,4,5- η]-3,4-diphenyl-2,4-cyclopentadienyl-1-yl]silanaminato(2)-kN]dimethyl-titan und (1H-Cyclopenta[1]-phenanthren-2-yl)dimethyl(t-butylamido)silantitandimethyl sind.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 1, hergestellt durch ein Verfahren umfassend:

a) Inkontaktbringen eines oder mehrerer olefinischen Monomere in der Gegenwart von mindestens einem Katalysator für hohes Molekulargewicht mit einem Reaktivitätsverhältnis r_1^H und mindestens einem Katalysator für geringes Molekulargewicht mit einem Reaktivitätsverhältnis r_1^L in einem einzelnen Reaktor; und

b) Bewirken der Polymerisation der olefinischen Monomere in dem Reaktor, um ein olefinisches Polymer zu erhalten; und

c) jeweils r_1^H und r_1^L von 1 bis 200 ist, und r_1^H/r_1^L zwischen 0,03 bis 30 liegt; und/oder

d) der Katalysator für hohes Molekulargewicht die Herstellung eines Anteils Polymer mit einem hohen Molekulargewicht, M_{wH} , aus den Monomeren unter ausgewählten Polymerisationsbedingungen ermöglicht und der Katalysator für ein geringes Molekulargewicht die Herstellung eines Anteils Polymer mit einem geringen Molekulargewicht, M_{wL} , aus den gleichen Monomeren, unter den im Wesentlichen gleichen Polymerisationsbedingungen ermöglicht, wobei M_{wH}/M_{wL} von 1,5 bis 20 liegt.

19. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Ethylen Alphaolefin Interpolymer den Rest von mindestens zwei Katalysatoren, nämlich einen ersten Katalysator mit einem Reaktivitätsverhältnis r_1^H und einem zweiten Katalysator mit einem Reaktivitätsverhältnis r_1^L umfasst, und wobei jeweils r_1^H und r_1^L unabhängig von-

einander einen Wert von 1 bis 200, und r_1^H/r_1^L einen Wert von 0,03 bis 30 aufweisen.

20. Zusammensetzung nach Anspruch 19, wobei das Verhältnis r_1^H/r_1^L einen Wert größer als 1 hat.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen