

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 743**

51 Int. Cl.:

C08F 210/16 (2006.01)
C10M 129/86 (2006.01)
C10N 20/00 (2006.01)
C10N 20/04 (2006.01)
C10N 30/08 (2006.01)
C10N 40/25 (2006.01)
C10M 143/00 (2006.01)
C10M 143/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2009 E 09711515 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **27.10.2010 EP 2243795**

54 Título: **Procedimiento de producción de copolímeros**

30 Prioridad:

14.02.2008 JP 2008033363

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

05.02.2013

73 Titular/es:

MITSUI CHEMICALS, INC. (100.0%)
5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome Minato-ku
Tokyo 105-7117, JP

72 Inventor/es:

IKEDA, SATOSHI;
MATSUDA, AKIHIRO;
SHIMOKAWATOKO, YOSHIKI;
MOHRI, JUNICHI;
SHIMAZAKI, TOSHIYUKI;
TERAO, HIROSHI y
TAKEDA, KOJI

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 394 743 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de copolímeros

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento novedoso para la producción de copolímeros. En más detalle, la invención se refiere a un procedimiento para producir copolímeros que contienen unidades estructurales derivadas de etileno y unidades estructurales derivadas de una α -olefina y tienen propiedades específicas.

10

Antecedentes de la invención

Los productos del petróleo generalmente aumentan de viscosidad con la temperatura decreciente y viceversa, en otras palabras, su viscosidad depende de la temperatura. Se requiere que los aceites lubricantes de automóviles, por ejemplo, tengan una viscosidad menos dependiente de la temperatura. Con el fin de reducir la dependencia de la temperatura de la viscosidad, se mezclan los aceites lubricantes con modificadores de la viscosidad que son polímeros específicos solubles en bases de aceites lubricantes. Los copolímeros de etileno/ α -olefina se usan ampliamente como tales modificadores de la viscosidad, y los modificadores de la viscosidad experimentan diversas mejoras para proporcionar un equilibrio potenciado adicional de los rendimientos de los aceites lubricantes.

20

Los modificadores de la viscosidad se usan habitualmente para impedir la disminución en la viscosidad de los aceites lubricantes a altas temperaturas. En los últimos años, sin embargo, existe una necesidad de modificadores de la viscosidad que puedan suprimir el aumento en la viscosidad de los aceites lubricantes a bajas temperaturas (proporcionando de ese modo excelentes propiedades a baja temperatura). Además, se requiere una excelente estabilidad al cizallamiento porque las composiciones de aceite lubricante se usan generalmente en aplicaciones en las que se aplica una fuerza de cizallamiento. Para mejorar la estabilidad al cizallamiento, se usan habitualmente polímeros de bajo peso molecular. Sin embargo, los modificadores de la viscosidad que tienen un bajo peso molecular han de añadirse en una cantidad aumentada de modo que los aceites lubricantes tengan una viscosidad deseada, provocando de ese modo desventajas económicas. El aumento del peso molecular de los modificadores de la viscosidad y la reducción por tanto de la cantidad de los modificadores mejorará la eficacia económica de los aceites lubricantes, pero también deteriorará la estabilidad al cizallamiento.

25

30

En relación con la técnica en el campo técnico anterior, el documento de patente 1 da a conocer una combinación de copolímeros de etileno/ α -olefina que difieren en el contenido en etileno.

35

Se describe que esta combinación polimérica proporciona excelentes propiedades a baja temperatura. Sin embargo, el equilibrio de rendimientos distintos a las propiedades a baja temperatura es insuficiente.

40

El documento de patente 2 describe copolímeros de etileno/ α -olefina que tienen una composición intramolecular no uniforme, una estrecha distribución de composición intermolecular y una estrecha distribución de peso molecular.

45

En el procedimiento de producción dado a conocer en este documento de patente, la reacción está catalizada por un sistema de un solo catalizador en un reactor tubular en el que se varían las concentraciones de monómeros mediante lo cual se hace que la composición intramolecular sea no uniforme. El copolímero obtenido en ese documento es un denominado gradual (*tapered*) en el que la composición intramolecular en la cadena polimérica cambia gradualmente y la distribución de composición intramolecular es amplia.

50

Sin embargo, el copolímero anterior proporciona propiedades a baja temperatura insuficientes. Esto probablemente es porque el copolímero tiene un segmento no deseado debido a la amplia distribución de composición intramolecular. Para resolver este problema, el documento de patente 3 da a conocer copolímeros que tienen una distribución de composición intramolecular controlada exhaustivamente.

55

Tal como se describe en los ejemplos de producción en este documento de patente, los copolímeros se producen mediante polimerización sucesiva para controlar exhaustivamente propiedades tales como la distribución de composición intramolecular.

60

Sin embargo, la polimerización sucesiva no es productiva a nivel industrial porque han de suministrarse sucesivamente materiales que tienen proporciones de monómeros variadas. Por consiguiente, se desean procedimientos de producción sencillos.

65

Además, el documento de patente 4 da a conocer copolímeros que están controlados exhaustivamente en la distribución de composición intramolecular.

Este documento de patente enseña procedimientos relativamente sencillos para producir los copolímeros a la vez que se controla exhaustivamente la distribución de composición intramolecular.

Sin embargo, el uso de los copolímeros como modificadores de la viscosidad de aceite lubricante da como resultado un equilibrio muy malo de rendimientos de los aceites lubricantes.

5 El documento de patente 5 también describe un procedimiento para producir los copolímeros en el que la reacción está catalizada por un sistema de un solo catalizador.

Documento de patente 1: patente estadounidense n.º 3.697.429

10 Documento de patente 2: documento JP-A-S60-035009

Documento de patente 3: documento JP-A-2003-48931

15 Documento de patente 4: documento US 2006/0199896

Documento de patente 5: documento EP 2 075 268 A1

Descripción de la invención

20 Problemas que han de resolverse en la presente invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para producir copolímeros que se usan como modificadores de la viscosidad de aceite lubricante mediante el cual composiciones de aceite lubricante muestran excelentes propiedades a baja temperatura.

25 Es otro objeto de la invención proporcionar procedimientos para producir los copolímeros con excelente productividad industrial.

Medios para resolver los problemas

30 Un copolímero que se produce según el procedimiento de la presente invención comprende unidades estructurales derivadas de etileno y unidades estructurales derivadas de una α -olefina C3-20 y satisface los siguientes requisitos (1) a (8):

35 (1) el punto de fusión (Tf) según CDB está en el intervalo de 0 a 60°C;

(2) el punto de fusión (Tf) y la densidad D (g/cm³) satisfacen la ecuación {1} a continuación:

$$Tf \geq 1073 \times D - 893 \dots \{1\}$$

40 (3) Mw/Mn según CPG está en el intervalo de 1,6 a 5,0;

(4) la anchura a valor medio (ΔT_{medio}) de un pico de fusión medido mediante DSC no es mayor que 90°C;

45 (5) la anchura a valor medio (ΔT_{medio}) y el punto de fusión (Tf) satisfacen la ecuación {2} a continuación:

$$\Delta T_{\text{medio}} \leq -0,71 \times Tf + 101,4 \dots \{2\}$$

50 (6) el calor de fusión (ΔH) tal como se mide mediante DSC no es mayor que 60 J/g;

(7) la temperatura de cristalización (Tc) según DSC no es mayor que 70°C;

(8) el calor de fusión (ΔH), la temperatura de cristalización (Tc) medida mediante DSC y la temperatura de cristalización medida mediante un método CRYSTAF (T_{crystal}) satisfacen la ecuación {3} a continuación:

$$Tc - T_{\text{crystal}} \geq 0,028 \times \Delta H + 25,3 \dots \{3\},$$

Los copolímeros que se producen según el procedimiento de la presente invención incluyen:

60 copolímeros que contienen unidades estructurales derivadas de etileno y unidades estructurales derivadas de una α -olefina C3-20, obteniéndose los copolímeros mediante polimerización de etileno y una α -olefina C3-20 en presencia de dos o más catalizadores de polimerización y un catalizador de transferencia de cadena, en los que los catalizadores de polimerización proporcionan polímeros con diferentes propiedades en condiciones de
65 polimerización sustancialmente idénticas, y teniendo los copolímeros un punto de fusión (Tf) medido mediante DSC

de 0 a 60°C;

5 copolímeros que contienen unidades estructurales derivadas de etileno y unidades estructurales derivadas de una α -olefina C3-20, obteniéndose los copolímeros mediante polimerización de etileno y una α -olefina C3-20 en presencia de dos o más catalizadores de polimerización y un catalizador de transferencia de cadena, en los que los catalizadores de polimerización proporcionan polímeros con diferentes propiedades en condiciones de polimerización sustancialmente idénticas, y teniendo los copolímeros un punto de fusión (Tf) de 0 a 60°C y una temperatura de cristalización (Tc) no mayor que 70°C, cada uno medido mediante DSC; y

10 copolímeros que contienen unidades estructurales derivadas de etileno y unidades estructurales derivadas de una α -olefina C3-20, obteniéndose los copolímeros mediante polimerización de etileno y una α -olefina C3-20 en presencia de dos o más catalizadores de polimerización y un catalizador de transferencia de cadena, en los que los catalizadores de polimerización proporcionan polímeros con diferentes propiedades en condiciones de polimerización sustancialmente idénticas, y teniendo los copolímeros un punto de fusión (Tf) de 0 a 60°C y una temperatura de cristalización (Tc) no mayor que 70°C, cada uno medido mediante DSC, y el punto de fusión (Tf) y la densidad D (g/cm³) satisfacen la ecuación {1} anterior.

15 En los copolímeros que se producen según el procedimiento de la presente invención, la α -olefina es preferiblemente propileno. Los copolímeros tienen preferiblemente un peso molecular promedio en peso equivalente de poliestireno tal como se mide mediante CPG de 10.000 a 2.000.000.

20 El procedimiento según la presente invención produce los copolímeros descritos anteriormente y comprende polimerizar etileno y una α -olefina C3-20 en presencia de dos o más catalizadores de polimerización y un catalizador de transferencia de cadena, en los que los catalizadores de polimerización proporcionan polímeros con diferentes propiedades en condiciones de polimerización sustancialmente idénticas.

25 Tal como se usa en el presente documento, la expresión condiciones de polimerización sustancialmente idénticas significa que las condiciones son idénticas excepto en los tipos de los catalizadores de polimerización. La expresión polímeros con diferentes propiedades se refieren a copolímeros que tienen diferente razón de composición.

30 **Ventajas de la invención**

Los copolímeros que se producen según el procedimiento de la invención cuando se usan como modificadores de la viscosidad de aceite lubricante proporcionan composiciones de aceite lubricante que muestran excelentes propiedades a baja temperatura.

El procedimiento de la invención produce los copolímeros con excelente productividad industrial.

40 **Realizaciones preferidas de la invención**

El procedimiento de producción según la presente invención se describirá en detalle a continuación en el presente documento.

[Copolímeros]

45 Los copolímeros que se producen según el procedimiento la invención contienen unidades estructurales derivadas de etileno y unidades estructurales derivadas de una α -olefina C3-20.

50 Los ejemplos de las α -olefinas C3-20 incluyen α -olefinas lineales o ramificadas C3-20 tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno; y olefinas cíclicas C3-20 tales como ciclopenteno, ciclohepteno, norborneno, alquilnorbornenos tales como 5-metil-2-norborneno, tetraciclododeceno y 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidronaftaleno.

55 Estas α -olefinas pueden usarse individualmente, o pueden usarse dos o más clases en combinación.

De las α -olefinas, se prefieren propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno y 1-octeno en vista de la viscosidad a baja temperatura, y el propileno es el que se prefiere más.

60 Los copolímeros tienen generalmente un peso molecular promedio en peso equivalente de poliestireno (Mw) tal como se mide mediante CPG (cromatografía de permeación en gel) no menor que 10, 000, preferiblemente no menor que 20.000, más preferiblemente no menor que 40.000, y todavía más preferiblemente no menor que 60.000. El límite superior del peso molecular promedio en peso no está limitado particularmente, pero generalmente es de 2.000.000, preferiblemente de 1.000.000, y de manera particularmente preferible de 500.000.

ES 2 394 743 T3

Los copolímeros que se producen según el procedimiento de la invención satisfacen los requisitos (1) a (8).

Los requisitos (1) a (8) se describen a continuación.

5 <Requisito (1)>

El punto de fusión (Tf) del copolímero está en el intervalo de 0 a 60°C.

10 En la presente invención, el punto de fusión (Tf) se determina con un calorímetro diferencial de barrido (CDB). El punto de fusión (Tf) de los copolímeros está preferiblemente en el intervalo de 5 a 60°C, y de manera particularmente preferible de 10 a 60°C. El punto de fusión (Tf) en este intervalo garantiza que la composición de aceite lubricante que puede obtenerse muestra buenas propiedades a baja temperatura (equilibrio entre la viscosidad a baja temperatura y la fluidez a baja temperatura).

15 <Requisito (2)>

El punto de fusión (Tf) y la densidad D (g/cm³) del copolímero satisfacen la ecuación {1} a continuación:

$$20 \quad T_f \geq 1073 \times D - 893 \dots \{1\}$$

La densidad D de los copolímeros no está limitada particularmente pero está habitualmente en el intervalo de 0,850 a 0,930 g/cm³.

25 La satisfacción de la ecuación {1} garantiza que la composición de aceite lubricante que puede obtenerse muestra buenas propiedades a baja temperatura (equilibrio entre la viscosidad a baja temperatura y la fluidez a baja temperatura).

<Requisito (3)>

30 El copolímero tiene una distribución de peso molecular (Mw/Mn) según CPG en el intervalo de 1,6 a 5,0.

En la invención, la distribución de peso molecular se mide usando poliestirenos monodispersos como patrones. Los copolímeros que se producen según el procedimiento de la invención tienen preferiblemente Mw/Mn en el intervalo de 1,6 a 4,5, y más preferiblemente de 1,6 a 4,0. Esta Mw/Mn garantiza que la composición de aceite lubricante que puede obtenerse muestra buena estabilidad al cizallamiento. Los copolímeros que tienen Mw/Mn en el intervalo anterior pueden producirse mediante el procedimiento de la presente invención tal como se describirá más adelante.

35 <Requisito (4)>

La anchura a valor medio (ΔT_{medio}) de un pico de fusión del copolímero medido mediante CDB no es mayor que 90°C.

40 En la presente invención, la anchura a valor medio de un pico de fusión se mide con un calorímetro diferencial de barrido (CDB).

45 Los copolímeros que se producen según el procedimiento de la invención tienen preferiblemente ΔT_{medio} no mayor que 80°C, y de manera particularmente preferible no mayor que 75°C. Esta anchura a valor medio (ΔT_{medio}) garantiza que la composición de aceite lubricante que puede obtenerse muestra buenas propiedades a baja temperatura (equilibrio entre la viscosidad a baja temperatura y la fluidez a baja temperatura).

50 <Requisito (5)>

La anchura a valor medio (ΔT_{medio}) y el punto de fusión (Tf) del copolímero satisfacen la ecuación {2} a continuación:

$$55 \quad \Delta T_{\text{medio}} \leq -0,71 \times T_f + 101,4 \dots \{2\}$$

La satisfacción de la ecuación {2} garantiza que la composición de aceite lubricante que puede obtenerse muestra buenas propiedades a baja temperatura (equilibrio entre la viscosidad a baja temperatura y la fluidez a baja temperatura).

60 <Requisito (6)>

El calor de fusión (ΔH) del copolímero tal como se mide mediante CDB no es mayor que 60 J/g.

65 Los copolímeros tienen preferiblemente un calor de fusión (ΔH) no mayor que 55 J/g, y más preferiblemente no

mayor que 50 J/g. El límite inferior del calor de fusión no está limitado particularmente pero es preferiblemente de 1 J/g.

5 Este calor de fusión (ΔH) garantiza que la composición de aceite lubricante que puede obtenerse muestra propiedades a baja temperatura mejoradas (fluidez a baja temperatura).

<Requisito (7)>

10 La temperatura de cristalización (T_c) del copolímero según CDB no es mayor que 70°C.

Los copolímeros tienen preferiblemente una temperatura de cristalización (T_c) no mayor que 65°C, y más preferiblemente no mayor que 60°C. El límite inferior de la temperatura de cristalización (T_c) no está limitado particularmente pero es preferiblemente de -10°C.

15 La temperatura de cristalización (T_c) en este intervalo garantiza que la composición de aceite lubricante que puede obtenerse muestra buenas propiedades a baja temperatura (equilibrio entre la viscosidad a baja temperatura y la fluidez a baja temperatura).

<Requisito (8)>

20 El calor de fusión (ΔH), la temperatura de cristalización (T_c) medida mediante CDB y la temperatura de cristalización medida mediante un método CRYSTAF (T_{crystaf}) satisfacen la ecuación {3} a continuación. Más preferiblemente, los copolímeros de la invención satisfacen la ecuación {3'}, todavía más preferiblemente la ecuación {3''}, y de manera particularmente preferible la ecuación {3'''}.
25

$$T_c - T_{\text{crystaf}} \geq 0,028 \times \Delta H + 25,3 \dots \{3\}$$

$$T_c - T_{\text{crystaf}} \geq 0,028 \times \Delta H + 26,3 \dots \{3'\}$$

30 $T_c - T_{\text{crystaf}} \geq 0,028 \times \Delta H + 28,3 \dots \{3''\}$

$$T_c - T_{\text{crystaf}} \geq 0,028 \times \Delta H + 30,3 \dots \{3'''\}$$

35 La satisfacción de la ecuación anterior garantiza que la composición de aceite lubricante que puede obtenerse muestra buenas propiedades a baja temperatura (equilibrio entre la viscosidad a baja temperatura y la fluidez a baja temperatura).

40 En el requisito (1), el punto de fusión (T_f) puede controlarse aumentando o disminuyendo la cantidad de alimentación de monómero de etileno. En general, el punto de fusión (T_f) aumenta con la cantidad creciente de monómero de etileno y disminuye con la cantidad decreciente de monómero de etileno.

45 En el requisito (2), la relación entre T_f y densidad puede controlarse incorporando un bloque de polímero cristalino en la cadena polimérica.

En el requisito (3), M_w/M_n puede controlarse aumentando o disminuyendo la temperatura de polimerización.

50 En el requisito (4), ΔT_{medio} puede controlarse aumentando o reduciendo la concentración de catalizador en el inicio de la polimerización. En detalle, ΔT_{medio} se aumenta aumentando la concentración de catalizador en el inicio de la polimerización. Además, ΔT_{medio} tiende a aumentar en condiciones tales que la polimerización avanza rápidamente.

En el requisito (5), la relación entre ΔT_{medio} y T_f puede controlarse cambiando ΔT_{medio} y T_f de las maneras descritas anteriormente.

55 En el requisito (6), ΔH puede controlarse aumentando o disminuyendo la cantidad de alimentación de monómero de etileno.

60 En el requisito (7), T_c puede controlarse aumentando o disminuyendo la cantidad de alimentación de monómero de etileno. En general, T_c aumenta con la cantidad creciente de monómero de etileno y disminuye con la cantidad decreciente de monómero de etileno.

En el requisito (8), la relación entre ΔH , T_c y T_{crystaf} puede controlarse cambiando las proporciones de dos o más catalizadores de polimerización (por ejemplo, los compuestos de metal de transición (A-1) y (A-2) descritos más adelante), catalizador de transferencia de cadena y monómeros.

Los copolímeros que se producen según el procedimiento de la invención pueden tener cualquier disposición de monómeros sin limitación, pero son generalmente copolímeros de bloque. Según una realización de la presente invención, el copolímero tiene un bloque de polímero (i) que se obtiene a partir de etileno y una α -olefina C3-20 y en el que la razón molar de unidades estructurales derivadas de etileno y unidades estructurales derivadas de α -olefina (etileno/ α -olefina) está en el intervalo de 20/80 a 65/35 y el peso molecular promedio en peso es de desde 5.000 hasta 1.000.000, y un bloque de polímero (ii) que se obtiene a partir de etileno y una α -olefina C3-20 y en el que la razón molar de unidades estructurales derivadas de etileno y unidades estructurales derivadas de α -olefina (etileno/ α -olefina) está en el intervalo de 70/30 a 85/15 y el peso molecular promedio en peso es de desde 5.000 hasta 800.000; y se termina con el bloque de polímero (i) en ambos extremos del copolímero.

De manera deseable, el bloque de polímero (i) se obtiene a partir de etileno y una α -olefina C3-20 y tiene una razón molar de unidades estructurales derivadas de etileno y unidades estructurales derivadas de α -olefina (etileno/ α -olefina) en el intervalo de 20/80 a 65/35, y preferiblemente de 40/60 a 64/36 y un peso molecular promedio en peso que oscila entre 5.000 y 1.000.000, preferiblemente entre 20.000 y 1.000.000, más preferiblemente entre 20.000 y 800.000, y todavía más preferiblemente entre 20.000 y 500.000.

De manera deseable, el bloque de polímero (ii) se obtiene a partir de etileno y una α -olefina C3-20 y tiene una razón molar de unidades estructurales derivadas de etileno y unidades estructurales derivadas de α -olefina (etileno/ α -olefina) en el intervalo de 70/30 a 85/15, y preferiblemente de 73/27 a 82/18 y un peso molecular promedio en peso que oscila entre 5.000 y 800.000, preferiblemente entre 20.000 y 800.000, más preferiblemente entre 40.000 y 600.000, y todavía más preferiblemente entre 40.000 y 500.000.

El bloque de polímero (i) tiene un bajo contenido en etileno y es, por tanto, generalmente de baja cristalinidad o amorfo. El bloque de polímero (ii) tiene un alto contenido en etileno y es, por tanto, generalmente cristalino.

Cuando los bloques de polímero (i) y (ii) tienen una razón molar de etileno/ α -olefina y un peso molecular promedio en peso en los intervalos anteriores, el modificador de la viscosidad de aceite lubricante que puede obtenerse permite una composición de aceite lubricante que muestra excelentes propiedades a baja temperatura. La razón molar de unidades estructurales derivadas de etileno y unidades estructurales derivadas de α -olefina puede controlarse para que se encuentre en el intervalo anterior ajustando las proporciones de monómeros. El peso molecular promedio en peso puede controlarse para que se encuentre en el intervalo anterior ajustando la temperatura de polimerización o la razón de monómero de etileno y catalizador de transferencia de cadena.

Realizaciones preferidas de los copolímeros incluyen (i)-(ii)-(i) y (i)-(ii)-(i)-(ii)-(i). Los copolímeros se representan generalmente mediante (i)-[(ii)-(i)]_n en la que n es un número entero de 1 o más, y preferiblemente de 1 a 3. Se supone que los copolímeros que se producen según el procedimiento de la invención son mezclas de copolímeros de bloque que tienen diferentes valores representados por n. Los copolímeros producidos mediante el método del documento de patente 3 son copolímeros de bloque que tienen una única disposición de monómeros tal como se describió anteriormente.

Los copolímeros que se producen según el procedimiento de la presente invención pueden contener unidades estructurales derivadas de otros monómeros siempre que los copolímeros contengan unidades estructurales derivadas de etileno y α -olefina C3-20 y satisfagan los requisitos (1) a (8) a la vez que todavía se logran los objetos de la invención. Por ejemplo, los copolímeros según las realizaciones específicas descritas anteriormente pueden contener un bloque de polímero (iii) distinto de los bloques de polímero (i) y (ii). El bloque de polímero (iii) puede ser un bloque de homopolímero de una olefina seleccionada de etileno y α -olefinas C3-20, o puede ser un bloque de copolímero al azar de dos o más olefinas seleccionadas de α -olefinas C3-20.

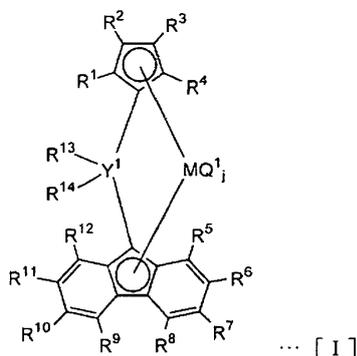
[Procedimiento de producción de copolímeros]

Los copolímeros que se producen según el procedimiento de la presente invención se producen mediante polimerización de etileno y una α -olefina C3-20 en presencia de dos o más catalizadores de polimerización y un catalizador de transferencia de cadena en el que los catalizadores de polimerización proporcionan polímeros con diferentes propiedades en condiciones de polimerización sustancialmente idénticas.

Los catalizadores de polimerización usados en la invención son, por ejemplo, los compuestos de metal de transición (A-1) y (A-2) descritos a continuación. Los compuestos de metal de transición (A-1) y (A-2) se usan habitualmente en combinación con al menos un compuesto (B) seleccionado de compuestos organometálicos (B-1), oxicompuestos de organoaluminio (B-2) y compuestos iónicos de ionización (B-3) que pueden reaccionar con el compuesto de metal de transición (A-1) o (A-2) para formar un par iónico.

<Compuestos de metal de transición (A-1)>

Los compuestos de metal de transición (A-1) usados en la invención son compuestos de metalloceno con puente representados por la fórmula [I] a continuación:



5 Los compuestos de metalloceno con puente de fórmula [I] tienen dos ligandos: un grupo ciclopentadienilo que tiene grupos sustituidos (a continuación en el presente documento también denominado el grupo ciclopentadienilo sustituido) y un grupo fluorenilo.

10 Grupo ciclopentadienilo sustituido

En el grupo ciclopentadienilo sustituido, R^1 y R^3 son átomos de hidrógeno, y R^2 y R^4 se seleccionan de grupos hidrocarbonados C1-20 (f1) y grupos que contienen silicio C1-20 (f2).

15 Los grupos hidrocarbonados C1-20 (f1) incluyen grupos alquilo, grupo alqueno, grupos alquilo y grupos arilo que consisten en carbono e hidrógeno solos; grupos hidrocarbonados que contienen heteroátomos en los que parte de los átomos de hidrógeno unidos directamente a los átomos de carbono en los grupos hidrocarbonados anteriores se sustituyen por átomos de halógeno, grupos que contienen oxígeno, grupos que contienen nitrógeno o grupos que contienen silicio; y grupos hidrocarbonados en los que dos átomos de hidrógeno adyacentes cualesquiera en los grupos hidrocarbonados anteriores se sustituyen por una estructura alicíclica.

20 Los ejemplos específicos de los grupos hidrocarbonados (f1) incluyen grupos alquilo lineales tales como grupos metilo, etilo, n-propilo, alilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo y n-decanilo; grupos alquilo ramificados tales como grupos isopropilo, terc-butilo, amilo, 3-metilpentilo, 1,1-dietilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1-metil-1-propilbutilo, 1,1-dipropilbutilo, 1,1-dimetil-2-metilpropilo y 1-metil-1-isopropil-2-metilpropilo; grupos cicloalquilo tales como grupos ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, norbornilo y adamantilo; grupos arilo tales como grupos fenilo, naftilo, bifenilo, fenantrilo y antraceno y productos sustituidos en los núcleos de los mismos; grupos arilalquilo sustituidos con un grupo arilo tal como grupo bencilo o cumilo; y grupos hidrocarbonados que contienen heteroátomos tales como grupos metoxilo, etoxilo, fenoxilo, N-metilamino, trifluorometilo, tribromometilo, pentafluoroetilo y pentafluorofenilo.

25 Los grupos que contienen silicio C1-20 (f2) incluyen grupos que se unen directamente al átomo de carbono de anillo del grupo ciclopentadienilo mediante enlaces covalentes directos a través de un átomo de silicio, incluyendo los ejemplos grupos alquilsililo y grupos arilsililo. Los ejemplos específicos de los grupos que contienen silicio (f2) incluyen grupos trimetilsililo, trietilsililo y trifenisililo.

30 Se prefiere que R^2 sea un grupo hidrocarbonado C4-20. Los ejemplos de los grupos hidrocarbonados C4-20 incluyen los grupos hidrocarbonados C1-20 (f1) descritos anteriormente excepto grupos metilo, etilo y propilo.

35 Se prefiere que R^4 sea un grupo hidrocarbonado C1-10. Con el fin de aumentar el peso molecular del polímero que puede obtenerse, R^4 es más preferiblemente un grupo alquilo C1-4 tal como un grupo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo o sec-butilo, y es de manera particularmente preferible un grupo metilo, etilo o n-propilo.

40 En la realización más preferida del grupo ciclopentadienilo sustituido, R^4 es un grupo hidrocarbonado C2-4 y R^2 es un grupo sustituyente que es más voluminoso que R^4 , tal como un grupo terc-butilo, metilciclohexilo o metiladamantilo. Tal como se usa en el presente documento, el término voluminoso significa que el grupo sustituyente ocupa un gran volumen.

45 Grupo fluorenilo

50 En el grupo fluorenilo de los compuestos de metalloceno con puente representados por la fórmula [I], R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} y R^{12} se seleccionan cada uno de un átomo de hidrógeno, grupos hidrocarbonados y grupos que contienen silicio. Estos grupos sustituyentes son iguales o diferentes entre sí y pueden unirse juntos para formar un

anillo. Los ejemplos preferidos de los grupos hidrocarbonados incluyen los grupos hidrocarbonados (f1) descritos anteriormente, y los ejemplos preferidos de los grupos que contienen silicio incluyen los grupos que contienen silicio (f2) descritos anteriormente. En una realización todavía más preferida del grupo fluorenilo, R^6 y R^{11} no son cada uno un átomo de hidrógeno. En una realización particularmente realización del grupo fluorenilo, R^6 y R^{11} son los mismos grupos distintos de hidrógeno (por ejemplo, los mismos grupos alquilo).

Puente covalente

La cadena principal del puente que une el grupo ciclopentadienilo sustituido y el grupo fluorenilo es un puente covalente divalente que contiene un átomo de carbono o silicio. El átomo de unión por puente Y^1 en el puente covalente tiene R^{13} y R^{14} que pueden ser iguales o diferentes entre sí. R^{13} y R^{14} se seleccionan de grupos hidrocarbonados C1-40 y grupos que contienen silicio C1-40 y pueden unirse juntos para formar un anillo. Los ejemplos de los grupos hidrocarbonados y los grupos que contienen silicio incluyen los grupos hidrocarbonados (f1), los grupos que contienen silicio (f2) y grupos correspondientes a estos grupos, en los que los átomos de hidrógeno se sustituyen por grupos alquilo, grupos cicloalquilo o grupos arilo.

R^{13} y R^{14} pueden ser grupos arilo o grupos arilo sustituidos que pueden ser iguales o diferentes entre sí. [En la descripción de la fórmula [I], el término grupos arilo significa grupos que se componen únicamente de carbonos de anillos aromáticos e hidrógenos aromáticos (hidrógenos sp^2), y el término grupos arilo sustituidos se define para que sean grupos en los que al menos un hidrógeno aromático (hidrógeno sp^2) de los grupos arilo se sustituye por un grupo distinto de hidrógeno].

Ejemplos de los grupos arilo y grupos arilo sustituidos incluyen grupos C6-18 que se componen únicamente de carbonos de anillos aromáticos e hidrógenos aromáticos (hidrógenos sp^2) tales como grupos fenilo, naftilo, antrilo y fenantrilo; y grupos arilo sustituidos en los que uno o más hidrógenos aromáticos (hidrógenos sp^2) se sustituyen por grupos sustituyentes, incluyendo los ejemplos específicos grupos arilo C7-30 sustituidos con alquilo o arilo tales como grupos toliilo, xililo, metilnaftilo, bifenilo y terfenilo, grupos fluoroarilo C6-20 tales como grupos fluorofenilo y difluorofenilo, grupos cloroarilo C6-20 tales como grupos clorofenilo y diclorofenilo, grupos bromoarilo C6-20 tales como grupos bromofenilo y dibromofenilo, grupos yodoarilo C6-20 tales como grupos yodofenilo y diyodofenilo, gruposcloroalquilarilo C7-40 tales como grupos (triclorometil)fenilo y bis(triclorometil)fenilo, grupos bromoalquilarilo C7-40 tales como grupos (tribromometil)fenilo y bis(tribromometil)fenilo, grupos yodoalquilarilo C7-40 tales como grupos (triiodometil)fenilo y bis(triiodometil)fenilo, y grupos fluoroalquilarilo C7-40 tales como grupos (trifluorometil)fenilo y bis(trifluorometil)fenilo. De los grupos arilo sustituidos, se prefieren grupos fenilo meta- o para-sustituidos.

Se prefiere que R^{13} y R^{14} se seleccionan de grupos alquilo C1-5, grupo fenilo y grupos fenilo sustituidos C6-10, y se seleccionan más preferiblemente de grupos metilo, fenilo, toliilo (= metilfenilo) y (trifluorometil)fenilo.

Cuando R^4 en el grupo ciclopentadienilo sustituido es un grupo metilo, se prefiere que R^6 y R^7 se unan juntos para formar una estructura alicíclica y R^{10} y R^{11} se unan juntos para formar una estructura alicíclica, en cuyo caso el compuesto de metaloceno con puente puede producir polímeros que tienen un alto punto de fusión. En el caso en el que debe lograrse un alto peso molecular además de un alto punto de fusión, se prefiere que el compuesto de metaloceno con puente tenga R^{13} y R^{14} que son ambos grupos arilo sustituidos además de las condiciones anteriores. Cuando R^4 es un grupo etilo, se prefiere que R^{13} y R^{14} sean ambos grupos arilo o grupos arilo sustituidos, en cuyo caso el compuesto de metaloceno con puente puede producir polímeros de alto peso molecular. En vista de la síntesis fácil del compuesto de metaloceno con puente, se prefiere generalmente que R^{13} y R^{14} sean idénticos.

Otras características estructurales de los compuestos de metaloceno con puente

En la fórmula [I], M es Ti, Zr o Hf, y es preferiblemente Zr o Hf.

Q^1 en cada aparición es un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbonado C1-10, un dieno neutro y conjugado o no conjugado de 10 átomos de carbono o menos, un ligando aniónico o un ligando neutro que puede dar lugar a coordinación mediante electrones de pares solitarios. Los ejemplos de los átomos de halógeno incluyen flúor, cloro, bromo y yodo. Los ejemplos de los grupos hidrocarbonados incluyen grupos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1,1-dietilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1,1,2,2-tetrametilpropilo, sec-butilo, terc-butilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1,3-trimetilbutilo, neopentilo, ciclohexilmetilo, ciclohexilo y 1-metil-1-ciclohexilo.

Los ejemplos de los dienos neutros y conjugados o no conjugados de 10 átomos de carbono o menos incluyen s-cis- o s-trans- η^4 -1,3-butadieno, s-cis- o s-trans- η^4 -1,4-difenil-1,3-butadieno, s-cis- o s-trans- η^4 -3-metil-1,3-pentadieno, s-cis- o s-trans- η^4 -1,4-dibencil-1,3-butadieno, s-cis- o s-trans- η^4 -2,4-hexadieno, s-cis- o s-trans- η^4 -1,3-pentadieno, s-cis- o s-trans- η^4 -1,4-ditolil-1,3-butadieno y s-cis- o s-trans- η^4 -1,4-bis(trimetilsilil)-1,3-butadieno.

Los ejemplos de los ligandos aniónicos incluyen grupos alcoxilo tales como metoxilo, terc-butoxilo y fenoxilo; grupos carboxilato tales como acetato y benzoato; y grupos sulfonato tales como mesilato y tosilato. Los ejemplos de los

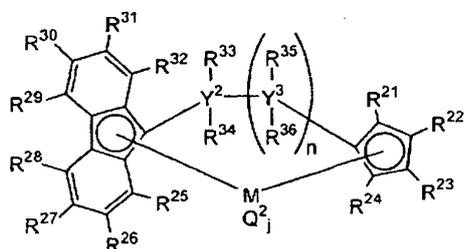
ligandos neutros que pueden dar lugar a coordinación mediante pares de electrones solitarios incluyen compuestos de organofósforo tales como trimetilfosfina, trietilfosfina, trifenilfosfina y difenilmetilfosfina; y éteres tales como tetrahidrofurano, dietil éter, dioxano y 1,2-dimetoxietano. La letra j es un número entero de 1 a 4. Cuando j es 2 o más, la pluralidad de Q^1 pueden ser iguales o diferentes.

Los compuestos de metal de transición representados por la fórmula [I] se conocen y se describen en detalle en el documento WO 2006/025540.

Los compuestos de metal de transición (A-1) catalizan la polimerización de etileno y una α -olefina C3-20 para producir un polímero que tiene un mayor contenido de unidades estructurales derivadas de α -olefina en comparación con los compuestos de metal de transición (A-2) a continuación en condiciones de polimerización sustancialmente idénticas.

<Compuestos de metal de transición (A-2)>

Los compuestos de metal de transición (A-2) usados en la invención son los compuestos de metaloceno con puente representados por la fórmula [II] a continuación:



... [II]

En la fórmula [II], R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{25} , R^{26} , R^{27} , R^{28} , R^{29} , R^{30} , R^{31} y R^{32} se seleccionan de un átomo de hidrógeno, grupos hidrocarbonados y grupos que contienen silicio y pueden ser iguales o diferentes entre sí. Pueden unirse juntos grupos sustituyentes adyacentes de R^{25} a R^{32} para formar un anillo.

Los ejemplos de los grupos hidrocarbonados incluyen grupos alquilo C1-20, grupos arilalquilo C7-20 y grupos arilo C6-20. Los ejemplos específicos incluyen grupos alquilo lineales tales como grupos metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, alilo, *n*-butilo, amilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo, *n*-heptilo, *n*-octilo, *n*-nonilo y *n*-decanilo; grupos alquilo ramificados tales como grupos *tert*-butilo, 3-metilpentilo, 1,1-dietilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1-metil-1-propilbutilo, 1,1-dipropilbutilo, 1,1-dimetil-2-metilpropilo y 1-metil-1-isopropil-2-metilpropilo; grupos cicloalquilo tales como grupos ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, norbornilo y adamantilo; grupos arilo tales como grupos fenilo, naftilo, bifenilo, fenantrilo y antraceno; grupos arilalquilo tales como grupos bencilo y cumilo; y grupos metoxilo, etoxilo, fenoxilo, *N*-metilamino, *N,N*-dimetilamino y *N*-fenilamino.

Los ejemplos de los grupos que contienen silicio incluyen grupos trimetilsililo, trietilsililo, difenilmetilsililo y dimetilfenilsililo.

Pueden unirse juntos grupos adyacentes de R^{25} a R^{32} en el anillo de fluoreno, para formar un anillo. Los ejemplos de tales grupos fluorenilo sustituidos incluyen grupos benzofluorenilo, dibenzofluorenilo, octametiloctahidrodibenzofluorenilo y octametiltetrahidrodiciclopentafluorenilo.

En los compuestos de metaloceno con puente de fórmula [II], es importante que cuando n es 1, R^{21} a R^{36} no sean todos átomos de hidrógeno al mismo tiempo. Cuando n es 1, al menos uno de R^{21} a R^{36} es un grupo hidrocarbonado o un grupo que contiene silicio mediante lo cual se logra una alta actividad de polimerización. Los grupos sustituyentes R^{21} a R^{36} pueden ser iguales o diferentes entre sí. En una realización preferida de los compuestos de metaloceno con puente en vista de la actividad de polimerización, dos o más grupos sustituyentes cualesquiera de R^{26} , R^{27} , R^{30} y R^{31} son grupos hidrocarbonados C1-20. Los grupos hidrocarbonados C1-20 incluyen grupos metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, alilo, *n*-butilo, *tert*-butilo, amilo y *n*-pentilo. En vista de la síntesis fácil del ligando, el ligando es preferiblemente simétrico, es decir, R^{26} y R^{31} son idénticos, y R^{27} y R^{30} son idénticos. Tales realizaciones preferidas incluyen los compuestos de metaloceno con puente en los que R^{26} y R^{27} forman una estructura alicíclica y R^{30} y R^{31} forman una estructura alicíclica idéntica.

Y^2 e Y^3 son cada uno un átomo del grupo 14 y pueden ser iguales o diferentes entre sí. Los ejemplos de átomos del grupo 14 incluyen carbono, silicio, germanio y estaño, prefiriéndose carbono y silicio. En particular, Y^2 y Y^3 son más preferiblemente los mismos átomos. R^{33} , R^{34} , R^{35} y R^{36} son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado. Los grupos hidrocarbonados son tal como se describieron anteriormente en el presente documento.

La letra n es un número entero de 1 a 3, y es preferiblemente 1. R^{33} y R^{35} pueden unirse juntos para formar un anillo.

5 Al mismo tiempo cuando R^{33} y R^{35} se unen juntos para formar un anillo, R^{34} y R^{36} pueden unirse juntos para formar un anillo. Cuando n es 1, R^{33} y R^{35} adyacente pueden formar un anillo. Cuando n es 2, R^{33} y R^{35} en la posición adyacente (posición α) o posición β con respecto a Y^2 pueden formar un anillo. Cuando n es 3, R^{33} y R^{35} en la posición adyacente (posición α), posición β o posición γ con respecto a Y^2 pueden formar un anillo. Estas condiciones también se aplican a R^{34} y R^{36} que forman un anillo. Cuando n es 1, R^{34} y R^{36} adyacente pueden formar un anillo. Cuando n es 2, R^{34} y R^{36} en la posición adyacente (posición α) o posición β con respecto a Y^2 pueden formar un anillo. Cuando n es 3, R^{34} y R^{36} en la posición adyacente (posición α), posición β o posición γ con respecto a Y^2 pueden formar un anillo.

10 M es Ti, Zr o Hf.

Q^2 en cada aparición es un átomo de halógeno, un grupo hidrocarbonado, un ligando aniónico o un ligando neutro que puede dar lugar a coordinación mediante electrones de pares solitarios.

15 La letra j es un número entero de 1 a 4. Cuando j es 2 o más, la pluralidad de Q^2 pueden ser iguales o diferentes entre sí.

20 Los ejemplos de los átomos de halógeno incluyen flúor, cloro, bromo y yodo. Los ejemplos de los grupos hidrocarbonados son tal como se describieron anteriormente en el presente documento.

Los ejemplos de los ligandos aniónicos incluyen grupos alcoxilo tales como metoxilo, terc-butoxilo y fenoxilo; grupos carboxilato tales como acetato y benzoato; y grupos sulfonato tales como mesilato y tosilato.

25 Los ejemplos de los ligandos neutros que pueden dar lugar a coordinación mediante pares de electrones solitarios incluyen compuestos de organofósforo tales como trimetilfosfina, trietilfosfina, trifenilfosfina y difenilmetilfosfina; y éteres tales como tetrahidrofurano, dietil éter, dioxano y 1,2-dimetoxietano. Se prefiere que al menos un Q^2 sea un átomo de halógeno o un grupo alquilo.

30 Los compuestos de metal de transición representados por la fórmula [II] se conocen y se describen en detalle en el documento JP-A-2004-175707.

Además, puede usarse el dicloruro de etilen(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio descrito en Journal of Organometallic Chemistry 561 (1998) 37-47 pueden usarse como el compuesto de metal de transición (A-2).

35 <Compuestos organometálicos (B-1)>

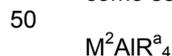
Los ejemplos de los compuestos organometálicos (B-1) en la invención incluyen compuestos organometálicos que contienen elementos del grupo 1, el grupo 1 o el grupo 13 de la tabla periódica, tal como se representa por las siguientes fórmulas.

40 (B-1a) Compuestos de organoaluminio representados por:



45 en la que R^a y R^b pueden ser iguales o diferentes y son cada uno un grupo hidrocarbonado C1-15, y preferiblemente un grupo hidrocarbonado C1-4; X es un átomo de halógeno; $0 < m \leq 3$, $0 \leq n < 3$, $0 \leq p < 3$, $0 \leq q < 3$ y $m+n+p+q = 3$.

(B-1b) Compuestos de complejo de alquilo que contienen un metal del grupo 1 de la tabla periódica y aluminio, tal como se representan por:



en la que M^2 es Li, Na o K; y R^a es un grupo hidrocarbonado C1-15, y preferiblemente un grupo hidrocarbonado C1-4.

55 (B-1c) Compuestos representados por:



60 en la que R^a y R^b pueden ser iguales o diferentes entre sí y son cada uno un grupo hidrocarbonado C1-15, y preferiblemente un grupo hidrocarbonado C1-4; y M^3 es Mg.

También pueden usarse compuestos análogos a los compuestos (B-1a). Los ejemplos de tales compuestos incluyen compuestos de organoaluminio en los que dos o más compuestos de aluminio se unen a través de un átomo de nitrógeno, tal como $(C_2H_5)_2 Al N (C_2H_5) Al (C_2H_5)_2$.

65

Los ejemplos de los compuestos organometálicos (B-1) incluyen además metil-litio, etil-litio, propil-litio, butil-litio, bromuro de metilmagnesio, cloruro de metilmagnesio, bromuro de etilmagnesio, cloruro de etilmagnesio, bromuro de propilmagnesio, cloruro de propilmagnesio, bromuro de butilmagnesio, cloruro de butilmagnesio, dimetilmagnesio, dietilmagnesio, dibutilmagnesio y butiletilmagnesio.

Además, pueden usarse compuestos que pueden formar los compuestos de organoaluminio descritos anteriormente en el sistema de polimerización, incluyendo los ejemplos combinaciones de haluros de aluminio y alquil-litios y combinaciones de haluros de aluminio y alquilmagnesios. De los compuestos organometálicos (B-1), se prefieren los compuestos de organoaluminio. Los compuestos organometálicos (B-1) pueden usarse individualmente, o pueden usarse dos o más clases en combinación.

<Oxicompuestos de organoaluminio (B-2)>

Los oxicompuestos de organoaluminio (B-2) pueden ser aluminoxanos convencionales (alumoxanos) u oxicompuestos de organoaluminio insolubles en benceno tal como se describe en el documento JP-A-H02-78687.

<Compuestos (B-3) que reaccionan con el compuesto de metal de transición (A-1) o (A-2) para formar un par iónico>

Los ejemplos de los compuestos (B-3) que pueden reaccionar con los compuestos de metal de transición (A-1) o (A-2) para formar un par iónico (a continuación en el presente documento, también denominados los compuestos iónicos de ionización) incluyen ácidos de Lewis, compuestos iónicos, compuestos de borano y compuestos de carborano tal como se describe en los documentos JP-A-H01-501950, JP-A-H01-502036, JP-A-H03-179005, JP-A-H03-179006, JP-A-H03-207703, JP-A-H03-207704 y la patente estadounidense n.º 5.321.106. También pueden emplearse heteropolícompuestos e isopolícompuestos.

El sistema de catalizador de polimerización según la presente invención contiene los compuestos de metal de transición (A-1) y (A-2) opcionalmente junto con al menos un compuesto (B) (a continuación en el presente documento, también denominado el componente (B)) seleccionado de los compuestos organometálicos (B-1), los oxicompuestos de organoaluminio (B-2) y los compuestos iónicos de ionización (B-3) y puede contener además un soporte (C) y/o un compuesto inorgánico (D) según se requiera.

<Soportes (C) >

El soporte (C) usado opcionalmente en la invención es un compuesto inorgánico u orgánico en forma de sólido granular o particulado fino. Los compuestos inorgánicos preferidos incluyen óxidos porosos, haluros inorgánicos, arcillas, minerales de arcilla y compuestos estratificados con intercambio de iones.

<Componentes de compuesto orgánico (D)>

En la presente invención, los componentes de compuesto orgánico (D) pueden usarse opcionalmente para mejorar el rendimiento de polimerización y las propiedades de los polímeros que pueden obtenerse. Los ejemplos de los compuestos orgánicos incluyen alcoholes, compuestos fenólicos, ácidos carboxílicos, compuestos de fósforo y sulfonatos.

<Catalizadores de transferencia de cadena>

Los catalizadores de transferencia de cadena usados en la invención incluyen agentes de transferencia de cadena y agentes de transporte. Algunos compuestos funcionan como agentes de transferencia de cadena o agentes de transporte dependiendo de la combinación con los catalizadores de polimerización.

Los agentes de transferencia de cadena se refieren a compuestos que facilitan la reacción de transferencia de cadena. Se usan habitualmente en polimerización para controlar el peso molecular.

El término, "agente de transporte" se refiere a un compuesto o mezcla de compuestos empleado en la composición de catalizador de la presente invención que puede provocar el intercambio de polimerilo entre al menos dos sitios de catalizador activos de los catalizadores incluidos en la composición de catalizador en las condiciones de la polimerización. Es decir, la transferencia de un fragmento de polímero se produce tanto a como desde uno o más de los sitios de catalizador activos. En contraposición a un agente de transporte, un "agente de transferencia de cadena" provoca la terminación del crecimiento de la cadena polimérica y representa una transferencia de una vez del polímero en crecimiento desde el catalizador hasta el agente de transferencia. Preferiblemente, el agente de transporte tiene una razón de actividad RA-B/RB-A de desde 0,01 hasta 100, más preferiblemente desde 0,1 hasta 10, lo más preferiblemente desde 0,5 hasta 2,0, y lo más sumamente preferible dese 0,8 hasta 1,2, en el que RA-B es la velocidad de transferencia de polimerilo desde el sitio activo del catalizador A hasta el sitio activo del catalizador B mediante el agente de transporte, y RB-A es la velocidad de transferencia inversa de polimerilo, es

decir, la velocidad de intercambio que parte del sitio activo del catalizador B hasta el sitio activo del catalizador A mediante el agente de transporte. De manera deseable, el producto intermedio formado entre el agente de transporte y la cadena de polimerilo es lo suficientemente estable como para que la terminación de cadena sea relativamente rara. De manera deseable, menos del 90 por ciento, preferiblemente menos del 75 por ciento, más preferiblemente menos del 50 por ciento y de la manera más deseable menos del 10 por ciento de los productos de agente de transporte-polimerilo se terminan antes de obtener 3 bloques o segmentos de polímero distinguibles. De manera ideal, la velocidad de transporte de cadena (definido por el tiempo requerido para transferir una cadena polimérica desde un sitio de catalizador hasta el agente de transporte de cadena y de vuelta a un sitio de catalizador) es equivalente a o más rápida que la velocidad de terminación de polímero, incluso hasta 10 o incluso 100 veces más rápida que la velocidad de terminación de polímero. Esto permite la formación del bloque de polímero en la misma escala temporal que la propagación de polímero.

Seleccionando distintas combinaciones de catalizadores que tienen diferentes velocidades de incorporación de comonomero así como distintas reactividades, y emparejando diversos agentes de transporte o mezclas de agentes con estas combinaciones de catalizador, pueden prepararse productos poliméricos que tienen segmentos de diferentes densidades o concentraciones de comonomeros, diferentes longitudes de bloque y diferentes números de tales segmentos o bloques en cada copolímero. Por ejemplo, si la actividad del agente de transporte es baja con relación a la velocidad de propagación de la cadena polimérica de catalizador de uno o más de los catalizadores, pueden obtenerse combinaciones de polímeros y copolímeros de múltiples bloques de mayor longitud de bloque. Al contrario, si el transporte es muy rápido con relación a la propagación de la cadena polimérica, se obtiene un copolímero que tiene una estructura de cadena más aleatoria y longitudes de bloque más cortas. Un agente de transporte extremadamente rápido puede producir un copolímero de múltiples bloques que tiene propiedades de copolímero sustancialmente al azar. Mediante la selección apropiada tanto de la mezcla de catalizadores como del agente de transporte, pueden obtenerse copolímeros de bloque relativamente puros, copolímeros que contienen segmentos o bloques de polímero relativamente grandes, y/o combinaciones de los anteriores con diversos homopolímeros y/o copolímeros de etileno.

Los ejemplos de los agentes de transferencia de cadena incluyen mercaptanos tales como octil-mercaptano, n-dodecil-mercaptano, t-dodecil-mercaptano, n-hexadecil-mercaptano, n-tetradecil-mercaptano y t-tetradecil-mercaptano; sulfuro de tetraetiluram, tetracloruro de carbono, bromuro de etileno y pentafteniletano; acroleína, metacroleína, alcoholes alílicos, 2-etilhexil-tioglicol y dímero de α -metilestireno.

Los ejemplos de los agentes de transferencia de cadena incluyen además hidrógeno.

Pueden usarse compuestos de organosilicio y compuestos de dialquilzinc como los agentes de transferencia de cadena.

Los ejemplos de los compuestos de organosilicio incluyen los compuestos descritos en *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 2-22 (2008).

Además, pueden usarse los compuestos de organosilicio representados por la fórmula (III) a continuación.



En la fórmula anterior, R^a , R^b y R^c pueden ser iguales o diferentes y son cada uno un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo C1-4 tal como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo o terc-butilo; un grupo arilo C6-12 tal como fenilo o toliilo; un grupo alquilarilo C7-20 tal como etilfenilo o etiltolilo; un grupo arilalquilo C7-20 tal como feniletilo o bencilo; un grupo alcoxilo C1-4 tal como metoxilo, etoxilo, propoxilo o butoxilo; un grupo fluoroalquilo C3-6 tal como 3,3,3-trifluoropropilo; un grupo dialquilamino en el que cada grupo alquilo tiene de 1 a 4 átomos de carbono tal como dimetilamino; o una cadena de diorganopolisiloxano representada por $R^f_3SiO(SiR^f_2O)_n$ que contiene de 1 a 10 unidades de siloxano (en la que R^f es metilo, fenilo, 3,3,3-trifluoropropilo, metoxilo o etoxilo, y n es un número entero de 0 a 9). De éstos, se prefieren hidrógeno, metilo, etilo, isopropilo, isobutilo, 3,3,3-trifluoropropilo, dimetilamino y $R^f_3SiO(SiR^f_2O)_n$.

Los ejemplos preferidos de los compuestos de organosilicio representados por la fórmula (III) incluyen fenilsilano, difenilsilano, fenilmetilsilano, pentametildisiloxano, metilsilano y dimetilsilano.

Los ejemplos de los compuestos de dialquilzinc incluyen los compuestos descritos en *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization/ John Boor, Jr.* (1979).

Además, pueden usarse los compuestos de dialquilzinc representados por la fórmula (IV) a continuación:



en la que R^d y R^e pueden ser iguales o diferentes entre sí y son grupos alquilo C1-20 tales como metilo, etilo, propilo,

isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo y eicosilo.

De éstos, se prefieren los grupos alquilo que tienen de 1 a 12 átomo(s) de carbono, y se prefieren más aquéllos que tienen de 1 a 6 átomo(s) de carbono.

5 Los ejemplos preferidos de los compuestos de dialquilzinc de fórmula (III) incluyen dietilzinc, diisobutilzinc y di-n-decilzinc, prefiriéndose particularmente el dietilzinc.

10 Los agentes de transporte adecuados para su uso en el presente documento incluyen complejos o compuestos de metales del grupo 1, 2, 12 ó 13 que contienen al menos un grupo hidrocarbilo C1-20, preferiblemente compuestos de aluminio, galio o zinc sustituidos con hidrocarbilo que contienen desde 1 hasta 12 carbonos en cada grupo hidrocarbilo, y productos de reacción de los mismo con una fuente de protones. Grupos hidrocarbilo preferidos son grupos alquilo, preferiblemente grupos alquilo C2-8, lineales o ramificados.

15 Los ejemplos de los compuestos de aluminio incluyen los compuestos descritos en Macromolecules, 33, 9192-9199 (2000).

20 Los agentes de transporte más preferidos para su uso en la presente invención son compuestos de trialquilaluminio y dialquilzinc, especialmente trimetilaluminio, trietilaluminio, tri(i-propil)aluminio, tri(i-butil)aluminio, tri(n-hexil)aluminio, tri(n-octil)aluminio, trietilgalio o dietilzinc. Agentes de transporte adecuados adicionales incluyen el producto de reacción o la mezcla formada combinando el compuesto organometálico anterior, preferiblemente un compuesto de trialquil (C1-8)-aluminio o dialquil (C1-8)-zinc, especialmente trietilaluminio, tri(i-propil)aluminio, tri(i-butil)aluminio, tri(n-hexil)aluminio, tri(n-octil)aluminio o dietilzinc, con una cantidad menor a la estequiométrica (con relación al número de grupos hidrocarbilo) de una amina secundaria o un compuesto de hidroxilo, especialmente bis(trimetilsilil)amina, t-butil(dimetil)siloxano, 2-hidroximetilpiridina, di(n-pentil)amina, 2,6-di(t-butil)fenol, etil(1-naftil)amina, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamina) o 2,6-difenilfenol. De manera deseable, se usa suficiente reactivo de amina o hidroxilo de manera que siga habiendo un grupo hidrocarbilo por átomo metálico.

30 Los productos de reacción primarios de las combinaciones anteriores más deseados para su uso en la presente invención como agentes de transporte son di(bis(trimetilsilil)amida) de n-octilaluminio, bis(dimetil(t-butil)silóxido) de i-propilaluminio y di(piridinil-2-metóxido) de n-octilaluminio, bis(dimetil(t-butil)siloxano) de i-butilaluminio, bis(di(trimetilsilil) amida) de i-butilaluminio, di(piridina-2-metóxido) de n-octilaluminio, bis(di(n-pentil)amida) de i-butilaluminio, bis (2,6-di-t-butilfenóxido) de n-octilaluminio, di(etil(1-naftil)amida) de n-octilaluminio, bis(t-butildimetilsilóxido) de etilaluminio, di(bis(trimetilsilil)amida) de etilaluminio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de etilaluminio, bis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacicloheptanoamida) de n-octilaluminio, bis(dimetil(t-butil)silóxido) de n-octilaluminio, (2,6-difenilfenóxido) de etilzinc y (t-butóxido) de etilzinc.

40 El experto apreciará que un agente de transporte adecuado para un catalizador o combinación de catalizadores puede no ser necesariamente tan bueno o ni siquiera satisfactorio para su uso con un catalizador o combinación de catalizadores diferente. Algunos posibles agentes de transporte pueden afectar adversamente al rendimiento de uno o más catalizadores y pueden no desearse para su uso también por ese motivo. Por consiguiente, la actividad del agente de transporte de cadena de manera deseable se equilibra con la actividad catalítica de los catalizadores para lograr las propiedades del polímero deseadas. En algunas realizaciones de la invención, pueden ser obtenerse los mejores resultados mediante el uso de agentes de transporte que tienen una actividad de transporte de cadena (tal como se mide mediante una velocidad de transferencia de cadena) que es menor que la máxima velocidad posible.

Los catalizadores de transferencia de cadena pueden usarse individualmente, o pueden usarse dos o más clases en combinación.

50 <Condiciones de polimerización>

La polimerización en la invención puede llevarse a cabo mediante polimerización en fase líquida tal como polimerización en disolución o polimerización en suspensión, o mediante polimerización en fase gaseosa. La polimerización en fase líquida puede implicar disolventes hidrocarbonados inertes. Los ejemplos de los disolventes hidrocarbonados inertes incluyen hidrocarburos alifáticos tales como propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, decano, dodecano y queroseno; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano y metilciclohexano; hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; hidrocarburos halogenados tales como cloruro de etileno, clorobenceno y diclorometano; y mezclas de estos hidrocarburos. La olefina que va a polimerizarse puede usarse como disolvente.

60 En la polimerización de etileno y una α -olefina C3-20 con los catalizadores de polimerización descritos anteriormente, los compuestos de metal de transición (A-1) y (A-2) se usan generalmente de manera que la cantidad total de los mismos por litro del volumen de reacción esté en el intervalo de 10^{-12} a 1 mol, y preferiblemente de 10^{-10} a 10^{-2} mol. El componente (B-1) puede usarse de manera que la razón molar [(B-1)/M] del componente (B-1) con respecto a todos los átomos de metal de transición (M) en los compuestos de metal de transición (A-1) y (A-2) está

generalmente en el intervalo de 0,01 a 100.000, y preferiblemente de 0,05 a 50.000. El componente (B-2) puede usarse de manera que la razón molar [(B-2)/M] de los átomos de aluminio en el componente (B-2) con respecto a todos los átomos de metal de transición (M) en los compuestos de metal de transición (A-1) y (A-2) está generalmente en el intervalo de 10 a 500.000, y preferiblemente de 20 a 100.000. El componente (B-3) puede usarse de manera que la razón molar [(B-3)/M] del componente (B-3) con respecto a todos los átomos de metal de transición (M) en los compuestos de metal de transición (A-1) y (A-2) está generalmente en el intervalo de 1 a 10, y preferiblemente de 1 a 5.

El componente (D) puede usarse de las siguientes maneras. Cuando el componente (B) es el componente (B-1), el componente (D) puede usarse de manera que la razón molar [(D)/(B-1)] está generalmente en el intervalo de 0,01 a 10, y preferiblemente de 0,1 a 5. Cuando el componente (B) es el componente (B-2), el componente (D) puede usarse de manera que la razón molar [(D)/(B-2)] está generalmente en el intervalo de 0,001 a 2, y preferiblemente de 0,005 a 1. Cuando el componente (B) es el componente (B-3), el componente (D) puede usarse de manera que la razón molar [(D)/(B-3)] está generalmente en el intervalo de 0,01 a 10, y preferiblemente de 0,1 a 5.

El catalizador de transferencia de cadena puede usarse de manera que la razón molar [catalizador de transferencia de cadena/M] del catalizador de transferencia de cadena con respecto a todos los átomos de metal de transición (M) en los compuestos de metal de transición (A-1) y (A-2) está generalmente en el intervalo de 0,01 a 10.000, y preferiblemente de 0,01 a 5.000.

El peso molecular del copolímero que puede obtenerse puede controlarse ajustando la razón de monómeros/catalizadores o el tiempo de polimerización. Los copolímeros descritos anteriormente en el presente documento pueden usarse adecuadamente como modificadores de la viscosidad de aceite lubricante.

Los copolímeros que se producen según el procedimiento de la presente invención son modificadores de la viscosidad de aceite lubricante mediante los cuales se obtienen composiciones de aceite lubricante que tienen excelentes propiedades a baja temperatura.

Ejemplos

La presente invención se describirá basándose en los ejemplos en detalle a continuación en el presente documento sin limitar el alcance de la invención.

[Métodos de medición]

(Composición química del copolímero)

Se usó un aparato de resonancia magnética nuclear LA 500 (RMN) fabricado por JEOL Ltd. El patrón de desplazamiento químico fue un pico de metileno de cadena principal (29,73 ppm). En un tubo de vidrio de cuarzo para RMN disponible comercialmente de 10 mm de diámetro, se añadieron 250-400 mg de la muestra y 3 ml de una mezcla líquida que contenía ortodichlorobenceno (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y benceno-d6 (ISOTEC) en una razón volumétrica de 4:1. Se calentaron estos materiales a 120°C para proporcionar una dispersión uniforme. Se analizó la dispersión a una anchura de impulso de 45° y un tiempo de repetición de impulsos de 5,5 s.

(CDB para el copolímero)

Se calibró un calorímetro diferencial de barrido (CDB) fabricado por Seiko Instruments Inc. con indio. Se prensó el copolímero a 200°C para proporcionar una película delgada, y se pesaron aproximadamente 10 mg de la película y se pusieron en una cápsula de aluminio para CDB. Entonces se cerró herméticamente la cápsula fijando a presión una tapa en la misma. Se puso la cápsula de muestra en una celda de CDB, y se puso una cápsula de aluminio vacía como referencia. Se aumentó la temperatura hasta 150°C a una velocidad de aumento de la temperatura de aproximadamente 50°C/min bajo una atmósfera de nitrógeno, y se mantuvo constante a la temperatura durante aproximadamente 5 minutos. Entonces se disminuyó la temperatura hasta -100°C a una velocidad de disminución de la temperatura de aproximadamente 10°C/min, y se mantuvo constante a la temperatura durante aproximadamente 5 minutos. Después de eso, se calentó la muestra a una velocidad de aumento de la temperatura de aproximadamente 10°C/min hasta que estuvo completamente fundida. Se registró una curva de entalpía durante el proceso de enfriamiento, y se obtuvo la temperatura superior de pico en la curva como temperatura de cristalización de CDB, Tc. Cuando había dos o más picos, se obtuvo la temperatura de la parte superior de pico que estaba más alejada de la línea base como Tc. A partir de la curva de entalpía registrada durante el último proceso de calentamiento, se determinaron el punto de fusión (Tf) y el calor de fusión (ΔH) a partir de la temperatura superior de pico y el área de pico, respectivamente, y se determinó la anchura a valor medio (ΔT_{medio}) del pico de fusión. Cuando había dos o más picos, se obtuvo la temperatura de la parte superior de pico que estaba más alejada de la línea base como Tf.

En el caso en el que había dos o más picos y estos picos no estaban completamente separados entre sí (es decir, la

curva de entalpía indicaba una pluralidad de picos sin volver a la línea base cada vez), se obtuvo el calor de fusión (ΔH) como un área total de los dos o más picos, y se determinó la anchura a valor medio (ΔT_{medio}) basándose en la temperatura superior de pico correspondiente a T_f mientras que se consideraron los picos solapantes como un único pico. En detalle, se obtuvo en este caso la anchura a valor medio determinando la diferencia entre las temperaturas a las que se alcanzaba la mitad de la altura de la parte superior de pico que indica el punto de fusión (T_f) por primera y por última vez. En el caso en el que había dos o más picos y estos picos no estaban completamente separados entre sí (es decir, la curva de entalpía indicaba una pluralidad de picos sin volver a la línea base cada vez), se obtuvo el calor de fusión (ΔH) determinando el área del pico que indica el punto de fusión (T_f), y se determinó la anchura a valor medio (ΔT_{medio}) basándose en el pico que indica el punto de fusión (T_f). En una realización de la presente invención, cuando hay dos o más picos en una curva de CDB, los picos no están completamente separados entre sí.

(CPG para el copolímero)

Se midieron el peso molecular promedio en número (M_n) y el peso molecular promedio en peso (M_w) usando un cromatógrafo de permeación en gel (CPG) de Waters que se había calibrado con sustancias patrón (poliestirenos monodispersos) de pesos moleculares conocidos. Las columnas de separación fueron TSK gel GMH6-HT y TSK gel GMH6-HTL cada una de 7,5 mm de diámetro interno y 600 mm de longitud. La temperatura de columna fue de 140°C. La fase móvil consistía en ortodichlorobenceno (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y el 0,025% en peso de BHT (Takeda Pharmaceutical Company Limited) como antioxidante. Se bombéo la fase móvil a 1,0 ml/min. La concentración de muestra fue del 0,1% en peso. La cantidad de inyección de muestra fue de 500 μl . Se usó un refractómetro diferencial como detector. Se separaron los picos con el procesador de datos SC8010 fabricado por TOSOH CORPORATION. Se determinó un punto mínimo entre picos, y se trazó una línea perpendicular desde el mismo hasta la línea base. Se determinaron M_n , M_w y M_w/M_n con respecto a cada pico, y se calculó una razón de intensidad entre picos.

(Medición de T_{crystaf} del copolímero)

T_{crystaf} se refiere a una temperatura de cristalización medida mediante un método CRYSTAF. En la invención, se midió con CRYSTAF 200+ fabricado por Polymer ChAR. Se disolvió la muestra en ortodichlorobenceno hasta una concentración de 0,66 mg/ml. Se permitió que la disolución estuviera en reposo a 160°C durante 1 hora y luego a 95°C durante 45 minutos, y se enfrió hasta -20°C a una velocidad de disminución de la temperatura de 0,2°C/min. Se detectó la concentración de polímeros precipitados durante la medición con un detector infrarrojo conectado al aparato CRYSTAF. Se detectó la precipitación de polímeros en línea de manera constante, y se representó gráficamente la cantidad de precipitación frente a la temperatura. Se determinaron cuantitativamente los polímeros fraccionados a de 95 a -20°C, y los polímeros fraccionados a menos de -20°C. En una curva cuantitativa de fracciones de polímero, la temperatura de la parte superior de pico que apareció entre 95°C y -20°C se definió como temperatura de cristalización (T_{crystaf}).

(Densidad del copolímero)

Tras la medición de la MFR a 190°C bajo una carga de 2,16 kg, se trató con calor un hilo de copolímero a 120°C durante 1 hora y gradualmente se enfrió lentamente hasta temperatura ambiente en 1 hora. Se midió la densidad del mismo mediante un método de tubo con gradiente de densidad. Se midió la MFR según la norma ASTM D 1238-65T.

(Viscosidad cinemática a 100°C)

Se midió la viscosidad cinemática de la composición de aceite lubricante a 100°C según la norma ASTM D 445. Se prepararon las composiciones de aceite lubricante en los ejemplos de la presente invención de modo que la viscosidad cinemática (VC) fuera de aproximadamente 15 mm^2/s .

(Viscosidad Mini rotary (MR))

Se midió la viscosidad MR de la composición de aceite lubricante a -30°C según la norma ASTM D 4684. La viscosidad MR se usa en la evaluación para que una bomba de aceite funcione a bajas temperaturas. Cuanto menor es el valor, más excelentes son las propiedades a baja temperatura del aceite lubricante.

(Viscosidad de simulador de arranque en frío (SAF))

Se midió la viscosidad SAF viscosidad de la composición de aceite lubricante a -25°C según la norma ASTM D 2602. La viscosidad SAF se usa en la evaluación de la capacidad de deslizamiento (facilidad de puesta en marcha) de un cigüeñal a bajas temperaturas. Cuanto menor es el valor, más excelentes son las propiedades a baja temperatura del aceite lubricante.

(Fluidez a baja temperatura (estabilidad en almacenamiento a baja temperatura))

Se enfrió la composición de aceite lubricante a -18°C durante 1 mes, y se observó la fluidez (aspecto) y se evaluó basándose en los siguientes criterios:

5

AA: La composición fluyó.

CC: La composición se gelificó.

10 [Ejemplo 1]

Se cargó un reactor de presión continua de 1 l purgado meticulosamente con nitrógeno con 1 l de n-hexano deshidratado y purificado. Alimentando de manera continua n-hexano a 1,1 l/h, se aumentó la presión total hasta 3,5 MPa. Se suministró de manera continua una disolución en hexano 0,004 mmol/ml de triisobutilaluminio (TIBA, fabricado por Tosoh Finechem Corporation) a 750 ml/h, y se suministró de manera continua una disolución en hexano 0,001 mmol/ml de dietilzinc (fabricado por KANTO CHEMICAL CO., INC.) a 750 ml/h. Además, se suministró de manera continua una disolución 0,07 mmol/ml de metilaluminoxano (TMAO-341 fabricado por Tosoh Finechem Corporation) como cocatalizador a 43 ml/h. Además, se suministraron de manera continua una disolución en hexano 0,000035 mmol/ml de dicloruro de difenilmetileno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(2,7-di-terc-butilfluorenil)zirconio y una disolución 0,000105 mmol/ml de dicloruro de etileno(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio cada una a 43 ml/h, mediante lo cual no hubo ninguna fase gaseosa en el reactor. Al mismo tiempo, se descargó de manera continua el líquido de polimerización desde una parte superior del reactor de polimerización mientras que la cantidad del líquido de polimerización en el reactor se mantenía en 1 l. Posteriormente, se suministraron de manera continua etileno y propileno al reactor de polimerización a 36 NI/h y 0,24 l/h, respectivamente. Se realizó la copolimerización mientras que se mantenía la temperatura a 80°C haciendo circular un refrigerante y vapor en una camisa conectada a la parte exterior del reactor de polimerización.

La copolimerización en las condiciones anteriores dio como resultado una disolución de polimerización que contenía un copolímero de etileno/propileno. Se vertió la disolución de polimerización en una gran cantidad de metanol y de ese modo se precipitó el copolímero de etileno/propileno. Se secó el copolímero a presión reducida a 130°C durante 24 horas. Las propiedades del copolímero se exponen en la tabla 1.

30 [Ejemplo 2]

Se cargó un reactor de presión continua de 1 l purgado meticulosamente con nitrógeno con 1 l de n-hexano deshidratado y purificado. Alimentando de manera continua n-hexano a 1,1 l/h, se aumentó la presión total hasta 3,5 MPa. Se suministró de manera continua una disolución en hexano 0,004 mmol/ml de triisobutilaluminio (TIBA, fabricado por Tosoh Finechem Corporation) a 750 ml/h, y se suministró de manera continua una disolución en hexano 0,0016 mmol/ml de dietilzinc (fabricado por KANTO CHEMICAL CO., INC.) a 750 ml/h. Además, se suministró de manera continua una disolución 0,06 mmol/ml de metilaluminoxano (TMAO-341 fabricado por Tosoh Finechem Corporation) como cocatalizador a 40 ml/h. Además, se suministraron de manera continua una disolución en hexano 0,00006 mmol/ml de dicloruro de difenilmetileno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(2,7-di-terc-butilfluorenil)zirconio y una disolución 0,00006 mmol/ml de dicloruro de etileno(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio cada una a 40 ml/h, mediante lo cual no hubo ninguna fase gaseosa en el reactor. Al mismo tiempo, se descargó de manera continua el líquido de polimerización desde una parte superior del reactor de polimerización mientras que la cantidad del líquido de polimerización en el reactor se mantenía en 1 l. Posteriormente, se suministraron de manera continua etileno y propileno al reactor de polimerización a 36 NI/h and 0,24l/h, respectivamente. Se realizó la copolimerización mientras que se mantenía la temperatura a 80°C haciendo circular un refrigerante y vapor en una camisa conectada a la parte exterior del reactor de polimerización.

La copolimerización en las condiciones anteriores dio como resultado una disolución de polimerización que contenía un copolímero de etileno/propileno. Se vertió la disolución de polimerización en una gran cantidad de metanol y de ese modo se precipitó el copolímero de etileno/propileno. Se secó el copolímero a presión reducida a 130°C durante 24 horas. Las propiedades del copolímero se exponen en la tabla 1.

50 [Ejemplo 3]

Se cargó un reactor de presión continua de 1 l purgado meticulosamente con nitrógeno con 1 l de n-hexano deshidratado y purificado. Alimentando de manera continua n-hexano a 1,1 l/h, se aumentó la presión total hasta 3,5 MPa. Se suministró de manera continua una disolución en hexano 0,004 mmol/ml de triisobutilaluminio (TIBA, fabricado por Tosoh Finechem Corporation) a 750 ml/h, y se suministró de manera continua una disolución en hexano 0,0016 mmol/ml de dietilzinc (fabricado por KANTO CHEMICAL CO., INC.) a 750 ml/h. Además, se suministró de manera continua una disolución 0,09 mmol/ml de metilaluminoxano (TMAO-341 fabricado por Tosoh Finechem Corporation) como cocatalizador a 40 ml/h. Además, se suministraron de manera continua una disolución en hexano 0,00006 mmol/ml de dicloruro de difenilmetileno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(2,7-di-

65

tercbutilfluorenil)zirconio y una disolución 0,00012 mmol/ml de dicloruro de etilen(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio cada una a 40 ml/h, mediante lo cual no hubo ninguna fase gaseosa en el reactor. Al mismo tiempo, se descargó de manera continua el líquido de polimerización desde una parte superior del reactor de polimerización mientras que la cantidad del líquido de polimerización en el reactor se mantenía en 1 l. Posteriormente, se suministraron de manera continua etileno y propileno al reactor de polimerización a 36 NI/h y 0,24 l/h, respectivamente. Se realizó la copolimerización mientras que se mantenía la temperatura a 80°C haciendo circular un refrigerante y vapor en una camisa conectada a la parte exterior del reactor de polimerización.

La copolimerización en las condiciones anteriores dio como resultado una disolución de polimerización que contenía un copolímero de etileno/propileno. Se vertió la disolución de polimerización en una gran cantidad de metanol y de ese modo se precipitó el copolímero de etileno/propileno. Se secó el copolímero a presión reducida a 130°C durante 24 horas. Las propiedades del copolímero se exponen en la tabla 1.

[Ejemplo 4]

Se cargó un reactor de presión continua de 1 l purgado meticulosamente con nitrógeno con 1 l de n-hexano deshidratado y purificado. Alimentando de manera continua n-hexano a 1,1 l/h, se aumentó la presión total hasta 3,5 MPa. Se suministró de manera continua una disolución en hexano 0,004 mmol/ml de triisobutilaluminio (TIBA, fabricado por Tosoh Finechem Corporation) a 750 ml/h, y se suministró de manera continua una disolución en hexano 0,0016 mmol/ml de dietilzinc (fabricado por KANTO CHEMICAL CO., INC.) a 750 ml/h. Además, se suministró de manera continua una disolución 0,12 mmol/ml de metilaluminoxano (TMAO-341 fabricado por Tosoh Finechem Corporation) como cocatalizador a 40 ml/h. Además, se suministraron de manera continua una disolución en hexano 0,00006 mmol/ml de dicloruro de difenilmetileno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(2,7-di-terc-butilfluorenil)zirconio y una disolución 0,00018 mmol/ml de dicloruro de etilen(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio cada una a 40 ml/h, mediante lo cual no hubo ninguna fase gaseosa en el reactor. Al mismo tiempo, se descargó de manera continua el líquido de polimerización desde una parte superior del reactor de polimerización mientras que la cantidad del líquido de polimerización en el reactor se mantenía en 1 l. Posteriormente, se suministraron de manera continua etileno y propileno al reactor de polimerización a 36 NI/h y 0,24 l/h, respectivamente. Se realizó la copolimerización mientras que se mantenía la temperatura a 80°C haciendo circular un refrigerante y vapor en una camisa conectada a la parte exterior del reactor de polimerización.

La copolimerización en las condiciones anteriores dio como resultado una disolución de polimerización que contenía un copolímero de etileno/propileno. Se vertió la disolución de polimerización en una gran cantidad de metanol y de ese modo se precipitó el copolímero de etileno/propileno. Se secó el copolímero a presión reducida a 130°C durante 24 horas. Las propiedades del copolímero se exponen en la tabla 1.

[Ejemplo 5]

Se cargó un reactor de presión continua de 1 l purgado meticulosamente con nitrógeno con 1 l de n-hexano deshidratado y purificado. Alimentando de manera continua n-hexano a 1,1 l/h, se aumentó la presión total hasta 3,5 MPa. Se suministró de manera continua una disolución en hexano 0,004 mmol/ml de triisobutilaluminio (TIBA, fabricado por Tosoh Finechem Corporation) a 750 ml/h, y una disolución en hexano 0,0016 mmol/ml de dietilzinc (fabricado por KANTO CHEMICAL CO., INC.) a 750 ml/h. Además, se suministró de manera continua una disolución 0,06 mmol/ml de metilaluminoxano (TMAO-341 fabricado por Tosoh Finechem Corporation) como cocatalizador a 40 ml/h. Además, se suministraron de manera continua una disolución en hexano 0,00006 mmol/ml de dicloruro de difenilmetileno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(2,7-di-terc-butilfluorenil)zirconio y una disolución 0,00006 mmol/ml de dicloruro de etilen(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio cada una a 40 ml/h, mediante lo cual no hubo ninguna fase gaseosa en el reactor. Al mismo tiempo, se descargó de manera continua el líquido de polimerización desde una parte superior del reactor de polimerización mientras que la cantidad del líquido de polimerización en el reactor se mantenía en 1 l. Posteriormente, se suministraron de manera continua etileno y propileno al reactor de polimerización a 41 NI/h y 0,24 l/h, respectivamente. Se realizó la copolimerización mientras que se mantenía la temperatura a 80°C haciendo circular un refrigerante y vapor en una camisa conectada a la parte exterior del reactor de polimerización.

La copolimerización en las condiciones anteriores dio como resultado una disolución de polimerización que contenía un copolímero de etileno/propileno. Se vertió la disolución de polimerización en una gran cantidad de metanol y de ese modo se precipitó el copolímero de etileno/propileno. Se secó el copolímero a presión reducida a 130°C durante 24 horas. Las propiedades del copolímero se exponen en la tabla 1.

[Tabla 1]

| | | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 | Ejemplo 4 | Ejemplo 5 |
|----------------------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Contenido en etileno | % molar | 65,2 | 56,3 | 61,5 | 67,8 | 56,9 |
| Mw x 10 ⁴ | g/mol | 11,9 | 11,3 | 11,8 | 11,5 | 11,2 |
| Mw/Mn | | 1,9 | 2,0 | 2,0 | 1,9 | 2,0 |

| | | | | | | |
|---------------------------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Densidad | g/cm ³ | 0,858 | 0,858 | 0,861 | 0,865 | 0,861 |
| Tf | °C | 30,2 | 40,6 | 40,5 | 40,9 | 48,9 |
| 1073 x densidad - 893 | | 27,6 | 27,6 | 30,9 | 35,1 | 30,9 |
| ΔH | J/g | 33 | 14 | 24 | 34 | 16 |
| ΔT _{medio} | °C | 61,1 | 65,2 | 62,9 | 59,3 | 62,7 |
| -0,71 x T _m + 101,4 | | 80,0 | 72,6 | 72,6 | 72,4 | 66,7 |
| T _c | °C | 18,1 | 28,7 | 28,1 | 29,4 | 38,2 |
| T _{crystaf} | °C | -11,5 | -3,5 | -3,2 | -2,9 | 0,1 |
| T _c - T _{crystaf} | °C | 29,6 | 32,2 | 31,3 | 32,3 | 38,1 |
| 0,028 x ΔH + 25,3 | | 26,2 | 25,7 | 26,0 | 26,3 | 25,7 |

[Ejemplo comparativo 1]

5 Se cargó un reactor de presión continua de 1 l purgado meticulosamente con nitrógeno con 1 l de n-hexano deshidratado y purificado. Alimentando de manera continua n-hexano a 0,53 l/h, se aumentó la presión total hasta 3,6 MPa. Se suministró de manera continua una disolución en hexano 0,0003 mmol/ml de metilaluminoxano (MMAO-3A fabricado por Tosoh Finechem Corporation) a 186 ml/h, y se suministró de manera continua una disolución en hexano 0,0009 mmol/ml de dietilzinc (fabricado por KANTO CHEMICAL CO., INC.) a 625 ml/h. Además, se suministró de manera continua una disolución 0,00038 mmol/ml de (tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio (fabricado por ASAHI GLASS CO., LTD.) como cocatalizador a 81 ml/h. Además, se suministraron de manera continua una disolución en hexano 0,00026 mmol/ml de dimetil[N-(2,6-di(1-metiletil)fenilamido)(2-metilfenil)(1,2-fenilen-(6-piridin-2-diil)metano)]hafnio y una disolución 0,00019 mmol/ml de dimetil-1,2-bis-(3,5-di-terc-butilfenil)(1-(N-(2-metilciclohexil)imino)metil)(2-oxoil)zirconio cada una a 44 ml/h, mediante lo cual no hubo ninguna fase gaseosa en el reactor. Al mismo tiempo, se descargó de manera continua el líquido de polimerización desde una parte superior del reactor de polimerización mientras que la cantidad del líquido de polimerización en el reactor se mantenía en 1 l. Posteriormente, se suministraron de manera continua etileno y 1-buteno al reactor de polimerización a 52 NI/h y 0,29 l/h, respectivamente. Se realizó la copolimerización mientras que se mantenía la temperatura a 80°C haciendo circular un refrigerante y vapor en una camisa conectada a la parte exterior del reactor de polimerización.

20 La copolimerización en las condiciones anteriores dio como resultado una disolución de polimerización que contenía un copolímero de etileno/1-buteno. Se vertió la disolución de polimerización en una gran cantidad de metanol y de ese modo se precipitó el copolímero de etileno/1-buteno. Se secó el copolímero a presión reducida a 130°C durante 24 horas. Las propiedades del copolímero se exponen en la tabla 2.

25 [Ejemplo comparativo 2]

30 Se cargó un reactor de presión continua de 1 l purgado meticulosamente con nitrógeno con 1 l de n-hexano deshidratado y purificado. Alimentando de manera continua n-hexano a 0,53 l/h, se aumentó la presión total hasta 3,6 MPa. Se suministró de manera continua una disolución en hexano 0,0003 mmol/ml de metilaluminoxano (MMAO-3A fabricado por Tosoh Finechem Corporation) a 186 ml/h, y se suministró de manera continua una disolución en hexano 0,0009 mmol/ml de dietilzinc (fabricado por KANTO CHEMICAL CO., INC.) a 625 ml/h. Además, se suministró de manera continua una disolución 0,00038 mmol/ml de (tetrakis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbenio (fabricado por ASAHI GLASS CO., LTD.) como cocatalizador a 81 ml/h. Además, se suministraron de manera continua una disolución en hexano 0,00026 mmol/ml de dimetil-[N-(2,6-di(1-metiletil)fenilamido)(2-metilfenil)(1,2-fenilen-(6-piridina-2-diil)metano)]hafnio y una disolución 0,00019 mmol/ml de dimetil-1,2-bis-(3,5-di-terc-butilfenil)(1-(N-(2-metilciclohexil)imino)metil)(2-oxoil)zirconio cada una a 44 ml/h, mediante lo cual no hubo ninguna fase gaseosa en el reactor. Al mismo tiempo, se descargó de manera continua el líquido de polimerización desde una parte superior del reactor de polimerización mientras que la cantidad del líquido de polimerización en el reactor se mantenía en 1 l. Posteriormente, se suministraron de manera continua etileno y 1-buteno al reactor de polimerización a 53 NI/h y 0,29 l/h, respectivamente. Se realizó la copolimerización mientras que se mantenía la temperatura a 80°C haciendo circular un refrigerante y vapor en una camisa conectada a la parte exterior del reactor de polimerización.

45 La copolimerización en las condiciones anteriores dio como resultado una disolución de polimerización que contenía un copolímero de etileno/1-buteno. Se vertió la disolución de polimerización en una gran cantidad de metanol y de ese modo se precipitó el copolímero de etileno/1-buteno. Se secó el copolímero a presión reducida a 130°C durante 24 horas. Las propiedades del copolímero se exponen en la tabla 2.

50 [Ejemplo comparativo 3]

Se cargó un reactor de presión continua de 1 l purgado meticulosamente con nitrógeno con 1 l de n-hexano deshidratado y purificado. Alimentando de manera continua n-hexano a 1,1 l/h, se aumentó la presión total hasta 3,5 MPa. Se suministró de manera continua una disolución en hexano 0,004 mmol/ml de triisobutilaluminio (TIBA,

fabricado por Tosoh Finechem Corporation) a 750 ml/h, y se suministró de manera continua una disolución en hexano 0,0016 mmol/ml de dietilzinc (fabricado por KANTO CHEMICAL CO., INC.) a 750 ml/h. Además, se suministró de manera continua una disolución 0,06 mmol/ml de metilaluminoxano (TMAO-341 fabricado por Tosoh Finechem Corporation) como cocatalizador a 40 ml/h. Además, se suministraron de manera continua una disolución en hexano 0,00006 mmol/ml de dicloruro de difenilmetileno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(2,7-di-terc-butilfluorenil)zirconio y una disolución 0,00006 mmol/ml de dicloruro de etileno(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio cada una a 40 ml/h, mediante lo cual no hubo ninguna fase gaseosa en el reactor. Al mismo tiempo, se descargó de manera continua el líquido de polimerización desde una parte superior del reactor de polimerización mientras que la cantidad del líquido de polimerización en el reactor se mantenía en 1 l. Posteriormente, se suministraron de manera continua etileno y propileno al reactor de polimerización a 26 NI/h y 0,24 l/h, respectivamente. Se realizó la copolimerización mientras que se mantenía la temperatura a 80°C haciendo circular un refrigerante y vapor en una camisa conectada a la parte exterior del reactor de polimerización.

La copolimerización en las condiciones anteriores dio como resultado una disolución de polimerización que contenía un copolímero de etileno/propileno. Se vertió la disolución de polimerización en una gran cantidad de metanol y de ese modo se precipitó el copolímero de etileno/propileno. Se secó el copolímero a presión reducida a 130°C durante 24 horas. Las propiedades del copolímero se exponen en la tabla 2.

[Ejemplo comparativo 4]

Se cargó un reactor de presión continua de 1 l purgado meticulosamente con nitrógeno con 1 l de n-hexano deshidratado y purificado. Alimentando de manera continua n-hexano a 1,1 l/h, se aumentó la presión total hasta 3,5 MPa. Se suministró de manera continua una disolución en hexano 0,004 mmol/ml de triisobutilaluminio (TIBA, fabricado por Tosoh Finechem Corporation) a 750 ml/h, y se suministró de manera continua una disolución una disolución en hexano 0,0016 mmol/ml de dietilzinc (fabricado por KANTO CHEMICAL CO., INC.) a 750 ml/h. Además, se suministró de manera continua una disolución 0,13 mmol/ml de metilaluminoxano (TMAO-341 fabricado por Tosoh Finechem Corporation) como cocatalizador a 40 ml/h. Además, se suministraron de manera continua una disolución en hexano 0,00006 mmol/ml de dicloruro de difenilmetileno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(2,7-di-terc-butilfluorenil)zirconio y una disolución 0,0002 mmol/ml de dicloruro de etileno(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio cada una a 40 ml/h, mediante lo cual no hubo ninguna fase gaseosa en el reactor. Al mismo tiempo, se descargó de manera continua el líquido de polimerización desde una parte superior del reactor de polimerización mientras que la cantidad del líquido de polimerización en el reactor se mantenía en 1 l. Posteriormente, se suministraron de manera continua etileno y propileno al reactor de polimerización a 26 NI/h y 0,24 l/h, respectivamente. Se realizó la copolimerización mientras que se mantenía la temperatura a 80°C haciendo circular un refrigerante y vapor en una camisa conectada a la parte exterior del reactor de polimerización.

La copolimerización en las condiciones anteriores dio como resultado una disolución de polimerización que contenía un copolímero de etileno/propileno. Se vertió la disolución de polimerización en una gran cantidad de metanol y de ese modo se precipitó el copolímero de etileno/propileno. Se secó el copolímero a presión reducida a 130°C durante 24 horas. Las propiedades del copolímero se exponen en la tabla 2.

[Ejemplo comparativo 5]

Se cargó un reactor de presión continua de 1 l purgado meticulosamente con nitrógeno con 1 l de n-hexano deshidratado y purificado. Alimentando de manera continua n-hexano a 1,1 l/h, se aumentó la presión total hasta 3,5 MPa. Se suministró de manera continua una disolución en hexano 0,004 mmol/ml de triisobutilaluminio (TIBA, fabricado por Tosoh Finechem Corporation) a 750 ml/h, y se suministró de manera continua una disolución en hexano 0,0016 mmol/ml de dietilzinc (fabricado por KANTO CHEMICAL CO., INC.) a 750 ml/h. Además, una disolución 0,06 mmol/ml de metilaluminoxano (TMAO-341 fabricado por Tosoh Finechem Corporation) como cocatalizador a 40 ml/h. Además, se suministraron de manera continua una disolución en hexano 0,00006 mmol/ml de dicloruro de difenilmetileno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(2,7-di-terc-butilfluorenil)zirconio y una disolución 0,00006 mmol/ml de dicloruro de etileno(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio cada una a 40 ml/h, mediante lo cual no hubo ninguna fase gaseosa en el reactor. Al mismo tiempo, se descargó de manera continua el líquido de polimerización desde una parte superior del reactor de polimerización mientras que la cantidad del líquido de polimerización en el reactor se mantenía en 1 l. Posteriormente, se suministraron de manera continua etileno y propileno al reactor de polimerización a 40 NI/h y 0,15 l/h, respectivamente. Se realizó la copolimerización mientras que se mantenía la temperatura a 80°C haciendo circular un refrigerante y vapor en una camisa conectada a la parte exterior del reactor de polimerización.

La copolimerización en las condiciones anteriores dio como resultado una disolución de polimerización que contenía un copolímero de etileno/propileno. Se vertió la disolución de polimerización en una gran cantidad de metanol y de ese modo se precipitó el copolímero de etileno/propileno. Se secó el copolímero a presión reducida a 130°C durante 24 horas. Las propiedades del copolímero se exponen en la tabla 2.

[Ejemplo comparativo 6]

Se cargó un reactor de presión continua de 1 l purgado meticulosamente con nitrógeno con 1 l de n-hexano deshidratado y purificado. Alimentando de manera continua n-hexano a 1,1 l/h, se aumentó la presión total hasta 3,5 MPa. Se suministró de manera continua una disolución en hexano 0,004 mmol/ml de triisobutilaluminio (TIBA, fabricado por Tosoh Finechem Corporation) a 750 ml/h, y se suministró de manera continua una disolución en hexano 0,0016 mmol/ml de dietilzinc (fabricado por KANTO CHEMICAL CO., INC.) a 750 ml/h. Además, se suministró de manera continua una disolución 0,09 mmol/ml de metilaluminoxano (TMAO-341 fabricado por Tosoh Finechem Corporation) como cocatalizador a 40 ml/h. Además, suministraron de manera continua una disolución en hexano 0,00006 mmol/ml de dicloruro de difenilmetileno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(2,7-di-terc-butilfluorenil)zirconio y una disolución 0,00012 mmol/ml de dicloruro de etileno(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio se cada una a 40 ml/h, mediante lo cual no hubo ninguna fase gaseosa en el reactor. Al mismo tiempo, se descargó de manera continua el líquido de polimerización desde una parte superior del reactor de polimerización mientras que la cantidad del líquido de polimerización en el reactor se mantenía en 1 l. Posteriormente, se suministraron de manera continua etileno y propileno al reactor de polimerización a 40 NI/h y 0, 15 l/h, respectivamente. Se realizó la copolimerización mientras que se mantenía la temperatura a 80°C haciendo circular un refrigerante y vapor en una camisa conectada a la parte exterior del reactor de polimerización.

La copolimerización en las condiciones anteriores dio como resultado una disolución de polimerización que contenía un copolímero de etileno/propileno. Se vertió la disolución de polimerización en una gran cantidad de metanol y de ese modo se precipitó el copolímero de etileno/propileno. Se secó el copolímero a presión reducida a 130°C durante 24 horas. Las propiedades del copolímero se exponen en la tabla 3.

[Ejemplo comparativo 7]

Se cargó un reactor de presión continua de 1 l purgado meticulosamente con nitrógeno con 1 l de n-hexano deshidratado y purificado. Alimentando de manera continua n-hexano a 1,1 l/h, se aumentó la presión total hasta 3,5 MPa. Se suministró de manera continua una disolución en hexano 0,004 mmol/ml de triisobutilaluminio (TIBA, fabricado por Tosoh Finechem Corporation) a 750 ml/h, y se suministró de manera continua una disolución en hexano 0,0016 mmol/ml de dietilzinc (fabricado por KANTO CHEMICAL CO., INC.) a 750 ml/h. Además, se suministró de manera continua una disolución 0,06 mmol/ml de metilaluminoxano (TMAO-341 fabricado por Tosoh Finechem Corporation) como cocatalizador a 40 ml/h. Además, se suministraron de manera continua una disolución en hexano 0,00006 mmol/ml de dicloruro de difenilmetileno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(2,7-di-terc-butilfluorenil)zirconio y una disolución 0,00008 mmol/ml de dicloruro de etileno(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio cada una a 40 ml/h, mediante lo cual no hubo ninguna fase gaseosa en el reactor. Al mismo tiempo, se descargó de manera continua el líquido de polimerización desde una parte superior del reactor de polimerización mientras que la cantidad del líquido de polimerización en el reactor se mantenía en 1 l. Posteriormente, se suministraron de manera continua etileno y propileno al reactor de polimerización a 36 NI/h y 0,24 l/h, respectivamente. Se realizó la copolimerización mientras que se mantenía la temperatura a 80°C haciendo circular un refrigerante y vapor en una camisa conectada a la parte exterior del reactor de polimerización.

La copolimerización en las condiciones anteriores dio como resultado una disolución de polimerización que contenía un copolímero de etileno/propileno. Se vertió la disolución de polimerización en una gran cantidad de metanol y de ese modo se precipitó el copolímero de etileno/propileno. Se secó el copolímero a presión reducida a 130°C durante 24 horas. Las propiedades del copolímero se exponen en la tabla 3.

[Tabla 2]

| | | Ejemplo comparativo 1 | Ejemplo comparativo 2 | Ejemplo comparativo 3 | Ejemplo comparativo 4 | Ejemplo comparativo 5 |
|-----------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Contenido en etileno | % molar | 82,3 | 82,2 | 53,7 | 59,6 | 57,7 |
| Mw x 10 ⁴ | g/mol | 9,3 | 11,3 | 11,9 | 11,8 | 11,2 |
| Mw/Mn | | | | 1,9 | 1,9 | 2,1 |
| Densidad | g/cm ³ | 0,866 | 0,844 | 0,854 | 0,856 | 0,868 |
| Tf | °C | 115,9 | 117,9 | -10,9 | -11,1 | 80,7 |
| 1073 x densidad - 893 | | 36,2 | 12,6 | 23,3 | 25,5 | 38,4 |
| ΔH | J/g | 40 | 44 | 9 | 20 | 23 |
| ΔT _{medio} | °C | | | | | |
| -0,71 x Tm + 101,4 | | | | | | |
| Tc | °C | 89 | 99 | 7,2 | 6,9 | 61,9 |
| T _{crystal} | °C | 30 | 30 | *1 | *1 | 24 |

| | | | | | | |
|--------------------------------|----|------|------|------|------|------|
| $T_c - T_{crystaf}$ | °C | 59 | 69 | *1 | *1 | 37,9 |
| $0,028 \times \Delta H + 25,3$ | | 26,4 | 26,5 | 25,6 | 25,9 | 25,9 |

*1: no medible

[Tabla 3]

5

| | | Ejemplo comparativo 6 | Ejemplo comparativo 7 |
|-------------------------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|
| Contenido en etileno | % molar | 72,6 | 74,8 |
| $M_w \times 10^4$ | g/mol | 11,1 | 10,9 |
| M_w/M_n | | 2,0 | 1,9 |
| Densidad | g/cm ³ | 0,889 | 0,866 |
| Tf | °C | 79,9 | 41,8 |
| $1073 \times \text{densidad} - 893$ | | 60,9 | 36,2 |
| ΔH | J/g | 53 | 66 |
| ΔT_{medio} | °C | | |
| $-0,71 \times T_m + 101,4$ | | | |
| Tc | °C | 60,2 | 29,4 |
| $T_{crystaf}$ | °C | 23 | 0,9 |
| $T_c - T_{crystaf}$ | °C | 37,2 | 28,5 |
| $0,028 \times \Delta H + 25,3$ | | 26,8 | 27,1 |

[Ejemplo 6]

10 Se cargó un reactor de presión continua de 1 l purgado meticulosamente con nitrógeno con 1 l de n-hexano deshidratado y purificado. Alimentando de manera continua n-hexano a 1,1 l/h, se aumentó la presión total hasta 3,5 MPa. Se suministró de manera continua una disolución en hexano 0,004 mmol/ml de triisobutilaluminio (TIBA, fabricado por Tosoh Finechem Corporation) a 750 ml/h, y se suministró de manera continua una disolución en hexano 0,0016 mmol/ml de dietilzinc (fabricado por KANTO CHEMICAL CO., INC.) a 750 ml/h. Además, se

15 suministró de manera continua una disolución 0,09 mmol/ml de metilaluminoxano (TMAO-341 fabricado por Tosoh Finechem Corporation) como cocatalizador a 40 ml/h. Además, se suministraron de manera continua una disolución en hexano 0,00006 mmol/ml de dicloruro de difenilmetileno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(2,7-di-terc-butilfluorenil)zirconio y una disolución 0,00012 mmol/ml de dicloruro de etileno(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio cada una a 40 ml/h, mediante lo cual no hubo ninguna fase gaseosa en el reactor. Al mismo tiempo, se descargó de manera continua el líquido de polimerización desde una parte superior del reactor de polimerización mientras que la

20 cantidad del líquido de polimerización en el reactor se mantenía en 1 l. Posteriormente, se suministraron de manera continua etileno y propileno al reactor de polimerización a 36 NI/h y 0,24 l/h, respectivamente. Se realizó la copolimerización mientras que se mantenía la temperatura a 80°C haciendo circular un refrigerante y vapor en una camisa conectada a la parte exterior del reactor de polimerización.

25 La copolimerización en las condiciones anteriores dio como resultado una disolución de polimerización que contenía un copolímero de etileno/propileno. Se vertió la disolución de polimerización en una gran cantidad de metanol y de ese modo se precipitó el copolímero de etileno/propileno. Se secó el copolímero a presión reducida a 130°C durante 24 horas. El copolímero tenía un contenido en etileno del 61,5% molar, un punto de fusión (Tf) de 40,5°C, un calor de fusión de 24,0 J/g, cada uno medido mediante CDB, y M_w/M_n de 2,0, Las propiedades del copolímero se

30 exponen en la tabla 4.

[Ejemplo 7]

35 Se cargó un reactor de presión continua de 1 l purgado meticulosamente con nitrógeno con 1 l de n-hexano deshidratado y purificado. Alimentando de manera continua n-hexano a 1,1 l/h, se aumentó la presión total hasta 3,5 MPa. Se suministró de manera continua una disolución en hexano 0,004 mmol/ml de triisobutilaluminio (TIBA, fabricado por Tosoh Finechem Corporation) a 750 ml/h, y se suministró de manera continua una disolución en hexano 0,0016 mmol/ml de dietilzinc (fabricado por KANTO CHEMICAL CO., INC.) a 750 ml/h. Además, se

40 suministró de manera continua una disolución 0,09 mmol/ml de metilaluminoxano (TMAO-341 fabricado por Tosoh Finechem Corporation) como cocatalizador a 40 ml/h. Además, se suministraron de manera continua una disolución en hexano 0,00006 mmol/ml de dicloruro de difenilmetileno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(2,7-di-terc-butilfluorenil)zirconio y una disolución 0,00012 mmol/ml de dicloruro de etileno(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio cada una a 40 ml/h, mediante lo cual no hubo ninguna fase gaseosa en el reactor. Al mismo tiempo, se descargó de manera continua el líquido de polimerización desde una parte superior del reactor de polimerización mientras que la

45 cantidad del líquido de polimerización en el reactor se mantenía en 1 l. Posteriormente, se suministraron de manera

continua etileno y propileno al reactor de polimerización a 38 NI/h y 0,24 l/h, respectivamente. Se realizó la copolimerización mientras que se mantenía la temperatura a 80°C haciendo circular un refrigerante y vapor en una camisa conectada a la parte exterior del reactor de polimerización.

- 5 La copolimerización en las condiciones anteriores dio como resultado una disolución de polimerización que contenía un copolímero de etileno/propileno. Se vertió la disolución de polimerización en una gran cantidad de metanol y de ese modo se precipitó el copolímero de etileno/propileno. Se secó el copolímero a presión reducida a 130°C durante 24 horas. El copolímero tenía un contenido en etileno del 65,9% molar, un punto de fusión (Tf) de 48,1°C, un ΔT_{medio} de 65,1°C, un calor de fusión de 29,1 J/g, cada uno medido mediante CDB, y $-0,71 \times T_f + 101,4 = 60,1$. Las propiedades del copolímero se exponen en la tabla 4.

[Ejemplo 8]

- 15 Se cargó un reactor de presión continua de 1 l purgado meticulosamente con nitrógeno con 1 l de n-hexano deshidratado y purificado. Alimentando de manera continua n-hexano a 1,1 l/h, se aumentó la presión total hasta 3,5 MPa. Se suministró de manera continua una disolución en hexano 0,004 mmol/ml de triisobutilaluminio (TIBA, fabricado por Tosoh Finechem Corporation) a 750 ml/h, y se suministró de manera continua una disolución en hexano 0,0016 mmol/ml de dietilzinc (fabricado por KANTO CHEMICAL CO., INC.) a 750 ml/h. Además, se suministró de manera continua una disolución 0,09 mmol/ml de metilaluminoxano (TMAO-341 fabricado por Tosoh Finechem Corporation) como cocatalizador a 40 ml/h. Además, se suministraron de manera continua una disolución en hexano 0,00006 mmol/ml de dicloruro de difenilmetileno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(2,7-di-terc-butilfluorenil)zirconio y una disolución 0,00006 mmol/ml de dicloruro de etileno(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio cada una a 40 ml/h, mediante lo cual no hubo ninguna fase gaseosa en el reactor. Al mismo tiempo, se descargó de manera continua el líquido de polimerización desde una parte superior del reactor de polimerización mientras que la cantidad del líquido de polimerización en el reactor se mantenía en 1 l. Posteriormente, se suministraron de manera continua etileno y propileno al reactor de polimerización a 36 NI/h y 0,24 l/h, respectivamente. Se realizó la copolimerización mientras que se mantenía la temperatura a 80°C haciendo circular un refrigerante y vapor en una camisa conectada a la parte exterior del reactor de polimerización.

- 20 La copolimerización en las condiciones anteriores dio como resultado una disolución de polimerización que contenía un copolímero de etileno/propileno. Se vertió la disolución de polimerización en una gran cantidad de metanol y de ese modo se precipitó el copolímero de etileno/propileno. Se secó el copolímero a presión reducida a 130°C durante 24 horas. El copolímero tenía un contenido en etileno del 67,9% molar, una temperatura de cristalización (Tc) de 28,1°C, un calor de fusión de 31,0 J/g, cada uno medido mediante CDB, a T_{crystaf} mediante el método CRYSTAF de $-3,6^\circ\text{C}$, $T_c - T_{\text{crystaf}} = 31,7^\circ\text{C}$, y $0,028 \times \Delta H + 25,3 = 26,2$. Las propiedades del copolímero se exponen en la tabla 5.

[Ejemplo comparativo 8]

- 40 Se cargó un autoclave de vidrio de 1000 ml purgado meticulosamente con nitrógeno con 800 ml de tolueno seco, y se hizo pasar propileno a su través a 100 l/h durante 15 minutos. Se mantuvo la temperatura del sistema a 25°C, y se añadieron 15,0 mmol en cuanto a aluminio de metilaluminoxano. Además, se añadieron 0,15 mmol de [dicloruro de bis[N-(3-t-butil-saliciliden)-2,3,4,5,6-pentafluoroanilinato]titanio (IV)], y se cambió el suministro de gas a un gas de mezcla de etileno/propileno (6,5/93,5 l/h), seguido por agitación durante 60 minutos. Luego, se detuvo el suministro de etileno, y se suministró en su lugar un gas de mezcla de propileno/nitrógeno (60/40 l/h), seguido por agitación durante 10 minutos. Posteriormente, se cambió el suministro de gas a un gas de mezcla de etileno/propileno (85/15 l/h), seguido por agitación durante 6 minutos. Luego se terminó la reacción añadiendo 20 ml de metanol y 5 ml de ácido clorhídrico 1,0 N. Se agitó el sistema de manera continua durante 30 minutos bajo una corriente de nitrógeno. Se eliminaron las cenizas de la disolución de polimerización con agua destilada y se vertió en 1,5 l de metanol, precipitando de ese modo un polímero. Se recogió el polímero y se secó a 130°C a presión reducida durante 10 horas, y se obtuvieron 9,37 g de un polímero de etileno/propileno. El copolímero tenía un contenido en etileno del 63,7% molar, un punto de fusión de 42,3°C, un calor de fusión de 20,8 J/g, cada uno medido mediante CDB, y Mw/Mn de 1,3. Las propiedades del copolímero se exponen en la tabla 4.

[Ejemplo comparativo 9]

- 55 Se cargó un autoclave de vidrio de 1000 ml purgado meticulosamente con nitrógeno con 800 ml de tolueno seco, y se hizo pasar propileno a su través a 100 l/h durante 15 minutos. Se mantuvo la temperatura del sistema a 50°C, y se añadieron 15,0 mmol en cuanto a aluminio de metilaluminoxano. Además, se añadieron 0,15 mmol de [dicloruro de bis[N-(3-t-butil-saliciliden)-2,3,4,5,6-pentafluoroanilinato]titanio (IV)], y se cambió el suministro de gas a un gas de mezcla de etileno/propileno (6,5/93,5 l/h), seguido por agitación durante 60 minutos. Luego se detuvo el suministro de etileno, y se suministró en su lugar un gas de mezcla de propileno/nitrógeno (60/40 l/h), seguido por agitación durante 10 minutos. Posteriormente, se cambió el suministro de gas a un gas de mezcla de etileno/propileno (85/15 l/h), seguido por agitación durante 6 minutos. Luego se terminó la reacción añadiendo 20 ml de metanol y 5 ml de ácido clorhídrico 1,0 N. Se agitó el sistema de manera continua durante 30 minutos bajo una corriente de nitrógeno. Se eliminaron las cenizas de la disolución de polimerización con agua destilada y se vertió en 1,5 l de metanol,

precipitando de ese modo un polímero. Se recogió el polímero y se secó a 130°C a presión reducida durante 10 horas, y se obtuvieron 7,19 g de un polímero de etileno/propileno. El copolímero tenía un contenido en etileno del 62,5% molar, un punto de fusión de 40,9°C, un calor de fusión de 21,2 J/g, cada uno medido mediante CDB, y Mw/Mn de 1,4. Las propiedades del copolímero se exponen en la tabla 4.

5 [Ejemplo comparativo 10]

10 Se llevó a cabo la polimerización según un método usando un reactor tubular tal como se describe en el documento JP-AS60-35009. Se vertió la disolución de polímero resultante en una gran cantidad de metanol, y de ese modo se precipitó un copolímero de etileno/propileno. Se secó el copolímero a presión reducida a 130°C durante 24 horas. El copolímero tenía un contenido en etileno del 64,9% molar, un punto de fusión (Tf) de 49,8°C, un ΔT_{medio} de 109,1°C, un calor de fusión de 27,1 J/g, cada uno medido mediante CDB, y $-0,71 \times T_f + 101,4 = 66,0$. Las propiedades del copolímero se exponen en la tabla 4.

15 [Ejemplo comparativo 11]

20 Se cargó un reactor de presión continua de 1 l purgado meticulosamente con nitrógeno con 1 l de n-hexano deshidratado y purificado. Alimentando de manera continua n-hexano a 1,1 l/h, se aumentó la presión total hasta 3,5 MPa. Se suministró de manera continua una disolución en hexano 0,004 mmol/ml de trisobutilaluminio (TIBA, fabricado por Tosoh Finechem Corporation) a 750 ml/h. Además, se suministró de manera continua una disolución 0,09 mmol/ml de metilaluminoxano (TMAO-341 fabricado por Tosoh Finechem Corporation) como cocatalizador a 40 ml/h. Además, se suministraron de manera continua una disolución en hexano 0,00006 mmol/ml de dicloruro de difenilmetileno(3-terc-butil-5-metilciclopentadienil)(2,7-diterc-butilfluorenil)zirconio y una disolución 0,00012 mmol/ml de dicloruro de etileno(ciclopentadienil)(fluorenil)zirconio cada una a 40 ml/h, mediante lo cual no hubo ninguna fase gaseosa en el reactor. Al mismo tiempo, se descargó de manera continua el líquido de polimerización desde una parte superior del reactor de polimerización mientras que la cantidad del líquido de polimerización en el reactor se mantenía en 1 l. Posteriormente, se suministraron de manera continua etileno y propileno al reactor de polimerización a 36 NI/h y 0,24 l/h, respectivamente. Se realizó la copolimerización mientras que se mantenía la temperatura a 80°C haciendo circular un refrigerante y vapor en una camisa conectada a la parte exterior del reactor de polimerización.

35 La copolimerización en las condiciones anteriores dio como resultado una disolución de polimerización que contenía un copolímero de etileno/propileno. Se vertió la disolución de polimerización en una gran cantidad de metanol y de ese modo se precipitó el copolímero de etileno/propileno. Se secó el copolímero a presión reducida a 130°C durante 24 horas. El copolímero tenía un contenido en etileno del 68,8% molar, una temperatura de cristalización (Tc) de 27,8°C, un calor de fusión de 33,0 J/g, cada uno medido mediante CDB, a T_{crystaf} mediante el método CRYSTAF de 2,1°C, $T_c - T_{\text{crystaf}} = 25,7^\circ\text{C}$, y $0,028 \times \Delta H + 25,3 = 26,2$. Las propiedades del copolímero se exponen en la tabla 5.

40 [Tabla 4]

| | | Ejemplo 6 | Ejemplo comparativo 8 | Ejemplo comparativo 9 | Ejemplo 7 | Ejemplo comparativo 10 |
|--------------------------------|-------------------|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------|------------------------|
| Contenido en etileno | % molar | 61,5 | 63,7 | 62,5 | 65,9 | 64,9 |
| Mw x 10 ⁴ | g/mol | | | | | |
| Mw/Mn | | 2,0 | 1,3 | 1,4 | | |
| Densidad | g/cm ³ | | | | | |
| Tf | °C | 40,5 | 42,3 | 40,9 | 48,1 | 49,8 |
| 1073 x densidad - 893 | | | | | | |
| ΔH | J/g | 24 | 21 | 21 | 29 | 27 |
| ΔT_{medio} | °C | | | | 60,1 | 109,1 |
| $-0,71 \times T_m + 101,4$ | | | | | 67,2 | 66,0 |
| Tc | °C | | | | | |
| T_{crystaf} | °C | | | | | |
| $T_c - T_{\text{crystaf}}$ | °C | | | | | |
| $0,028 \times \Delta H + 25,3$ | | | | | | |

[Tabla 5]

| | | Ejemplo 8 | Ejemplo comparativo 11 |
|--------------------------------|-------------------|-----------|------------------------|
| Contenido en etileno | % molar | 67,9 | 68,8 |
| Mw x 10 ⁴ | g/mol | | |
| Mw/Mn | | | |
| Densidad | g/cm ³ | | |
| Tf | °C | | |
| 1073 x densidad - 893 | | | |
| ΔH | J/g | 31 | 33 |
| ΔT_{medio} | °C | | |
| $-0,71 \times T_m + 101,4$ | | | |
| Tc | °C | 28,1 | 27,8 |
| T _{crystaf} | °C | -3,6 | 2,1 |
| Tc - T _{crystaf} | °C | 31,7 | 25,7 |
| $0,028 \times \Delta H + 25,3$ | | 26,2 | 26,2 |

5 En general, las propiedades del polímero varían dependiendo de los procedimientos de polimerización y los aparatos de polimerización.

10 La comparación entre el ejemplo 6 y los ejemplos comparativos 8 y 9 muestra que los polímeros obtenidos mediante polimerización viva (un procedimiento dado a conocer en el documento de patente 3) no satisfacen el requisito (3) según la presente invención. A partir de la comparación entre el ejemplo 7 y el ejemplo comparativo 10, la polimerización usando un reactor tubular tal como se describe en el documento JP-A-S60-35009 (el documento de patente 2) no proporciona polímeros que satisfagan los requisitos (4) y (5) de la presente invención. La comparación del ejemplo 8 y el ejemplo comparativo 11 muestra que los polímeros no satisfacen el requisito (8) de la presente invención cuando no se usan los catalizadores de transferencia de cadena (un procedimiento dado a conocer en el documento de patente 1).

15 [Ejemplo 9]

20 Se preparó una composición de aceite lubricante a partir del 86,9% en peso de una base de aceite lubricante que era aceite mineral 120 Neutral (nombre comercial, fabricado por ESSO Co., Ltd.) que tenía una viscosidad cinemática a 100°C de 4,60 mm²/s, el 1,6% en peso del copolímero del ejemplo 1 como modificador de la viscosidad de aceite lubricante, el 0,5% en peso de reductor del punto de escurrimiento ACLUBE 146 (fabricado por Sanyo Chemical Industries, Ltd.) y el 11,0% en peso de dispersante detergente LZ 20003C (fabricado por The Lubrizol Corporation). Se evaluaron los rendimientos de la composición de aceite lubricante. Los resultados se muestran en la tabla 6.

25 [Ejemplo 10]

30 Se preparó una composición de aceite lubricante y se evaluó de la misma manera que en el ejemplo 9, excepto en que se usó el copolímero del ejemplo 2 como modificador de la viscosidad de aceite lubricante y se cambiaron las cantidades de materiales tal como se describe en la tabla 6. Los resultados se muestran en la tabla 6.

[Ejemplo 11]

35 Se preparó una composición de aceite lubricante y se evaluó de la misma manera que en el ejemplo 9, excepto en que se usó el copolímero del ejemplo 3 como modificador de la viscosidad de aceite lubricante y se cambiaron las cantidades de materiales tal como se describe en la tabla 6. Los resultados se muestran en la tabla 6.

[Ejemplo 12]

40 Se preparó una composición de aceite lubricante y se evaluó de la misma manera que en el ejemplo 9, excepto en que se usó el copolímero del ejemplo 4 como modificador de la viscosidad de aceite lubricante y se cambiaron las cantidades de materiales tal como se describe en la tabla 6. Los resultados se muestran en la tabla 6.

[Ejemplo 13]

45 Se preparó una composición de aceite lubricante y se evaluó de la misma manera que en el ejemplo 9, excepto en que se usó el copolímero del ejemplo 5 como modificador de la viscosidad de aceite lubricante y se cambiaron las

ES 2 394 743 T3

cantidades de materiales tal como se describe en la tabla 6. Los resultados se muestran en la tabla 6.

[Tabla 6]

| | | Ejemplo 9 | Ejemplo 10 | Ejemplo 11 | Ejemplo 12 | Ejemplo 13 |
|---|--------------------|-----------|------------|------------|------------|------------|
| [Materiales] | | | | | | |
| Base de aceite lubricante | % en peso | 87,2 | 87,1 | 87,1 | 87,1 | 87,1 |
| Dispersante detergente | % en peso | 11,0 | 11,0 | 11,0 | 11,0 | 11,0 |
| Reductor del punto de escurrimiento | % en peso | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Copolímero | | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 | Ejemplo 4 | Ejemplo 5 |
| | % en peso | 1,3 | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 |
| [Propiedades físicas del aceite lubricante] | | | | | | |
| Viscosidad cinemática a 100°C | mm ² /s | 15,03 | 14,98 | 14,89 | 15,04 | 14,91 |
| MRV | mPa·s | 33000 | 31000 | 28000 | 25000 | 33000 |
| CCS | mPa·s | 7320 | 7390 | 7250 | 7110 | 7360 |
| Fluidez a baja temperatura | | AA | AA | AA | AA | AA |

5

[Ejemplos comparativos 12 a 18]

Se prepararon composiciones de aceite lubricante y se evaluaron de la misma manera que en el ejemplo 9, excepto en que se usaron los copolímeros del ejemplo comparativos 1 a 7 como modificador de la viscosidad de aceite lubricante y se cambiaron las cantidades de materiales tal como se describe en la tabla 7 u 8, Los resultados se muestran en las tablas 7 y 8.

10

[Tabla 7]

| | | Ejemplo comparativo 12 | Ejemplo comparativo 13 |
|---|--------------------|------------------------|------------------------|
| [Materiales] | | | |
| Base de aceite lubricante | % en peso | 86,9 | 87,1 |
| Dispersante detergente | % en peso | 11,0 | 11,0 |
| Reductor del punto de escurrimiento | % en peso | 0,5 | 0,5 |
| Copolímero | | Ejemplo comparativo 1 | Ejemplo comparativo 2 |
| | % en peso | 1,6 | 1,4 |
| [Propiedades físicas del aceite lubricante] | | | |
| Viscosidad cinemática a 100°C | mm ² /s | 14,95 | 15,02 |
| MRV | mPa·s | 1) | 1) |
| CCS | mPa·s | 1) | 1) |
| Fluidez a baja temperatura | | CC | CC |

15

1): El aceite se gelificó a temperatura ambiente y fue imposible la medición de viscosidad

[Tabla 8]

| | | Ejemplo comparativo 14 | Ejemplo comparativo 15 | Ejemplo comparativo 16 | Ejemplo comparativo 17 | Ejemplo comparativo 18 |
|-------------------------------------|-----------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| [Materiales] | | | | | | |
| Base de aceite lubricante | % en peso | 87,1 | 87,1 | 87,1 | 87,1 | 87,2 |
| Dispersante detergente | % en peso | 11,0 | 11,0 | 11,0 | 11,0 | 11,0 |
| Reductor del punto de escurrimiento | % en peso | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| Copolímero | | Ejemplo comparativo 3 | Ejemplo comparativo 4 | Ejemplo comparativo 5 | Ejemplo comparativo 6 | Ejemplo comparativo 7 |

ES 2 394 743 T3

| | | | | | | |
|---|--------------------|-------|------------|-------|------------|-------|
| | % en peso | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,4 |
| [Propiedades físicas del aceite lubricante] | | | | | | |
| Viscosidad cinemática a 100°C | mm ² /s | 14,86 | 14,95 | 15,01 | 15,05 | 14,92 |
| MRV | mPa·s | 80200 | No medible | 70600 | No medible | 63000 |
| CCS | mPa·s | 7540 | 7460 | 7330 | 6970 | 7400 |
| Fluidez a baja temperatura | | AA | AA | CC | CC | AA |

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar un copolímero que comprende unidades estructurales derivadas de etileno y unidades estructurales derivadas de una α -olefina C3-20 y que satisface los siguientes requisitos (1) a (8):
- 5 (1) el punto de fusión (Tf) según CDB está en el intervalo de 0 a 60°C;
- (2) el punto de fusión (Tf) y la densidad D (g/cm³) satisfacen la ecuación {1} a continuación:
- 10
$$Tf \geq 1073 \times D - 893 \dots \{1\}$$
- (3) Mw/Mn según CPG está en el intervalo de 1,6 a 5,0;
- (4) la anchura a valor medio (ΔT_{medio}) de un pico de fusión medido mediante CDB no es mayor que 90°C;
- 15 (5) la anchura a valor medio (ΔT_{medio}) y el punto de fusión (Tf) satisfacen la ecuación {2} a continuación:
- $$\Delta T_{\text{medio}} \leq -0,71 \times Tf + 101,4 \dots \{2\}$$
- 20 (6) el calor de fusión (ΔH) tal como se mide mediante CDB no es mayor que 60 J/g;
- (7) la temperatura de cristalización (Tc) según CDB no es mayor que 70°C;
- 25 (8) el calor de fusión (ΔH), la temperatura de cristalización (Tc) medida mediante CDB y la temperatura de cristalización medida mediante un método CRYSTAF (T_{crystaf}) satisfacen la ecuación {3} a continuación:
- $$Tc - T_{\text{crystaf}} \geq 0,028 \times \Delta H + 25,3 \dots \{3\},$$
- 30 en el que el procedimiento comprende polimerizar etileno y una α -olefina C3-20 en presencia de dos o más catalizadores de polimerización y un catalizador de transferencia de cadena en el que los catalizadores de polimerización pueden proporcionar polímeros con diferentes propiedades en condiciones de polimerización sustancialmente idénticas.
- 35 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la α -olefina es propileno.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el polímero tiene un peso molecular promedio en peso equivalente de poliestireno tal como se mide mediante CPG de 10.000 a 2.000.000.