



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 04 595 T2** 2006.11.30

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 554 320 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 04 595.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/30910**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 799 356.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/031250**

(86) PCT-Anmeldetag: **01.10.2003**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **15.04.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **20.07.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **12.04.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.11.2006**

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

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 210/16 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

415595 P **02.10.2002** **US**

424880 P **08.11.2002** **US**

(73) Patentinhaber:

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

(74) Vertreter:

Weickmann & Weickmann, 81679 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**KARJALA, Teresa, Lake Jackson, TX 77566, US;
YALVAC, Selim, Lake Jackson, TX 77566, US;
KARJALA, Thomas, Lake Jackson, TX 77566, US;
VANDERLENDE, D., Daniel, Sugar Land, TX 77479,
US; KOLTHAMMER, W., Brian, Lake Jackson, TX
77566, US; STEVENS, C., James, Richmond, TX
77469, US; DIEHL, F., Charles, Lake Jackson, TX
77566, US**

(54) Bezeichnung: **FLÜSSIGE UND GELARTIGE NIEDERMOLEKULARE ETHYLENPOLYMERE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft homogene flüssige Ethylen/alpha-Olefin-Polymere mit geringem Molekulargewicht, mit einem Molekulargewicht im Zahlenmittel (M_n) gemäß Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie von weniger als 25.000, einer Gesamtkristallinität, gemäß Bestimmung durch DSC, von weniger als 10%, und einem Fließpunkt, gemäß Messung durch ASTM D97, von weniger als 50 °C.

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft auch homogene gelartige Ethylen/alpha-Olefin-Polymere mit geringem Molekulargewicht, mit einem Molekulargewicht im Zahlenmittel (M_n), gemäß Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie, von weniger als 25.000, einer Gesamtkristallinität, gemäß Messung durch DSC, von weniger als 50% und einem Fließpunkt, gemäß Messung durch ASTM D97, von weniger als 90 °C.

[0003] Ethylenpolymere werden typischerweise im Hinblick auf ihre Dichte und ihr Molekulargewicht charakterisiert. Die Ausdrücke „Polyethylen mit ultrageringer Dichte“ (ULDPE) und „lineares Polyethylen mit sehr geringer Dichte“ (LULDPE) sind austauschbar in der Polyethylentechnik verwendet worden, um die Polymeruntergruppe linearer Polyethylene mit geringer Dichte mit einer Dichte von kleiner als oder gleich etwa 0,915 g/cm³ zu bezeichnen. Der Ausdruck „lineares Polyethylen mit geringer Dichte“ (LLDPE) wird dann auf diejenigen linearen Polyethylene angewendet, die eine Dichte über etwa 0,915 g/cm³ aufweisen. Wenngleich die Dichte solcher Polymere typischerweise gesteuert wird durch Variieren der Menge Comonomer in dem ethylenischen Polymer, ist in praktischer Hinsicht die niedrigste Dichte, die für Ethylenpolymere erreichbar ist, eine Funktion der Comonomereinbaukapazität des Katalysators, der verwendet wird, um die Polymerisation zu bewirken.

[0004] Die Polymerisation oder Copolymerisation von Ethylen in der Gegenwart von herkömmlichen Übergangsmetall-Ziegler-Katalysatoren führt zur Bildung von heterogenen linearen Polymeren, die fest sind und typischerweise eine effektive Dichte-Grenze von ungefähr 0,90 g/cm³ aufweisen. Jedoch mit dem Aufkommen der sogenannten „Einstellen“-Katalysatoren ist diese Grenze für die niedere Dichte weiter erniedrigt worden, aufgrund der verbesserten Comonomereinbaukapazität solcher Systeme. Einstellen-Katalysatoren, einschließlich Metallocene (welche organometallische Verbindungen sind, die ein oder mehrere Cyclopentadienylliganden enthalten, die an ein Metall gebunden sind, wie etwa Hafnium, Titan, Vanadium oder Zirkonium) erzeugen homogene lineare Ethylen/alpha-Olefin-Copolymere. U.S. Patent Nr. 3,645,992 von Elston offenbart homogene lineare Ethylenolefincopolymere, die hergestellt werden unter Verwendung eines löslichen Vanadiumkatalysators. Darin werden homogene Copolymere definiert als Polymere, worin das Comonomer statistisch innerhalb eines gegebenen Moleküls verteilt ist, und worin im Wesentlichen alle Copolymermoleküle das gleiche Verhältnis von Ethylen zu Comonomer aufweisen. Die homogenen Polymere sind ebenfalls so definiert, dass sie eine enge Zusammensetzungsverteilung aufweisen, d.h. sie haben nur ein einziges Schmelzsignal und es fehlt ihnen im Wesentlichen ein messbarer „linearer“ Polymeranteil.

[0005] Die U.S. Patente Nr. 5,272,236 und 5,278,272 offenbaren im Wesentlichen lineare Ethylenolefincopolymere, hergestellt unter Verwendung eines Einstellen-Polymerisationskatalysators mit gespannter Geometrie. Die offenbaren im Wesentlichen linearen Copolymere sind dadurch gekennzeichnet, dass sie von etwa 0,01 bis etwa 3 Langkettenverzweigungen pro 1000 Kohlenstoffe aufweisen. Im Unterschied zu den homogenen Copolymeren von Elston sind die offenbaren im Wesentlichen linearen Copolymere gekennzeichnet durch eine Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n), die unabhängig von dem I_{10}/I_2 ist, entsprechend Messung gemäß ASTM D-1238.

[0006] Zusätzlich zur Polymerdichte variiert das Molekulargewicht eines ethylenischen Polymers stark in Abhängigkeit von der Anwendung für welche es verwendet werden soll. Im Allgemeinen sind für die meisten Funktionen, die erforderlich sind zur Verarbeitung des Polymers in einen Gegenstand (z.B. Folien, Schäume, Fasern oder Formgegenstände) vernünftig hohe Molekulargewichte erforderlich, typischerweise über einem Molekulargewicht im Zahlenmittel (M_n) von 30.000.

[0007] Wenn jedoch solche Polymere als ein Additiv für eine bekannte Zusammensetzung verwendet werden, können solche Molekulargewichtsgrenzen noch weiter erniedrigt werden, in Abhängigkeit von dem Leistungsspektrum der letztendlichen Zusammensetzung für die das Polymeradditiv zur Verbesserung verwendet werden soll. Polymere Additive werden z.B. in Zusammensetzungen verwendet, die verwendet werden für Beschichtungen, Adhäsionsmittel, Verarbeitungsadditive, Schmiermittel und Brennstoffadditive, Emulgiermittel, Plastifizierungsmittel (zur Verbesserung von Eigenschaften, wie etwa Glasübergangstemperatur („Tg“)), Dichtungsmittel und Dichtungen, Textilien, Faser/Stoff-Beschichtung, Schutzbeschichtungen und Bindemittel, als auch Haftadditive. Eine typische Anwendung eines Ethylenpolymeradditivs in solchen Formulierungen würde zum

Variieren der letztendlichen Viskosität sein. Typischerweise würde zum Erhöhen der Viskosität der Formulierung ein Polymeradditiv mit hohem Molekulargewicht verwendet werden, während zum Erniedrigen der Viskosität der Formulierung ein Polymer mit geringem Molekulargewicht verwendet würde.

[0008] Zusätzlich zu Viskositätsmodifizierungsmitteln können auch Polymeradditive als Dispergiermittel in einer Vielzahl von Anwendungen verwendet werden. Zum Beispiel umfassen synthetische Kohlenwasserstofföle typischerweise ein Gemisch aus mindestens einem Kohlenwasserstoffgrundöl und einem oder mehreren polymeren Additiven. Typischerweise werden Dispergiermitteladditive verwendet in Schmierölen, um unlösliche Materialien, die durch Oxidation gebildet werden, in Suspension zu halten, wobei Schlammflockung und Präzipitation verhindert werden. Bisher werden solche Dispergiermittel hauptsächlich gebildet durch Derivatisieren von Olefinpolymeren, wie etwa Polyisobutylen, wobei der hohe Grad an Nicht-Sättigung in solchen verwendet werden kann als eine Stelle zur Funktionalisierung mit polaren Molekülen (z.B. Maleinsäureanhydrid-Pfropfen auf die Polymerdoppelbindungen). Diese weitere Funktionalisierung mit polaren Gruppen verbessert die Dispergiereigenschaften der Polymere in solchen Schmierölzusammensetzungen. Ethylenische Polymere sind ebenfalls in dieser Dispergieranwendung verwendet worden. Zum Beispiel offenbart WO 94/19436 Ethylen/Buten-Copolymere, hergestellt unter Verwendung eines Biscyclopentadienylmetallocenkatalysators mit einem Fließpunkt von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder weniger, einem M_n von 1500-7500 und einem Ethylengehalt von weniger oder gleich 50 Gewichtsprozent, und worin mindestens 30% aller Polymerketten terminiert sind mit Ethylvinyliden-gruppen. Diese Gruppen werden dann weiter funktionalisiert mit polaren Resten bzw. Gruppen, um die Dispergiereigenschaften zu verbessern. Andere Anwendungen polymerer Additive in Ölzusammensetzungen umfassen das Verhindern der Kristallisation von Wachsen und anderen polymeren Resten wenn das Öl auf Temperaturen gekühlt wird, die seinem Fließpunkt nahe kommen (d.h. die niedrigste Temperatur, bei welcher ein Öl fließen wird). Diese Fähigkeit zum Verhindern von Wachskristallisation kann wichtig sein beim Bohren, Gewinnen und Transportieren von Öl aus dem Untergrund, da solche Arbeitsschritte typischerweise zum Kühlen des Öles führen wenn es den Bohrlochkopf erreicht, und Wachskristallisation kann zum Verstopfen von nachgeschalteten Öltransfersystemen führen. Daher würde die Zugabe von Polymeradditiven, die eine vorteilhafte Wirkung auf den Fließpunkt haben (d.h. welche einen niedrigen Fließpunkt haben, im Besonderen im Vergleich mit der Umgebungstemperatur) besonders Arbeitsschritte verbessern, die Sieben, Filtrieren und Pumpen des Öls erforderlich machen, durch Verringern der Neigung zum Verstopfen einer solchen Ausstattung und Minimieren des Erfordernisses von Abhilfemaßnahmen, wie etwa lokales Beheizen der Transferausstattung oder mechanisches Entfernen von Verstopfungen in blockierten Leitungen. Ähnlich, wenn Polymeradditive in der Zusammensetzung aus anderen Gründen enthalten sind, dürfen sie nicht nachteilig (Erhöhung) den Fließpunkt der letztendlichen Ölzusammensetzungen aus obigen Gründen beeinflussen.

[0009] U.S. Patent Nr. 6,262,324 B1 offenbart ein Verfahren zum Herstellen von Ethylenalpha-Olefin-Copolymeren und Terpolymeren mit 50-75 Mol-% Ethylen, einem Molekulargewicht von weniger als 2000, einer Molekulargewichtsverteilung von weniger als 2,5, einer Kopf-Schwanz-Molekülstruktur mit einer statistischen Monomerverteilung, einer Bromzahl > 2 und einem Fließpunkt von weniger als $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, worin das Copolymer erhalten wird durch Cracken eines Vorläuferpolymers, hergestellt unter Verwendung eines Metallocen/Alumoxankatalysatorsystems.

[0010] WO 01/18109 A1 offenbart Plastifizierungsmittel für Polypropylen, die Ethylen/alpha-Olefin-Copolymere mit geringem Molekulargewicht sind, welche mischbar sind mit Polypropylen und ein Molekulargewicht, M_w , von 500 bis 10.000, eine Molekulargewichtsverteilung, M_w/M_n , gemäß Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie, von etwa 1,5 bis etwa 3, aufweisen, und welche einen Comonomergehalt von 20 bis 70 Mol-%, eine T_g von größer oder gleich $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis kleiner oder gleich $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und eine Kristallinität von weniger oder gleich 5% aufweisen und hergestellt werden unter Verwendung eines Metallocen/Alumoxankatalysatorsystems.

[0011] U.S. Patent Nr. 6,017,859 offenbart Ethylen/alpha-Olefin-Copolymere mit einem M_n von 300-15.000, einer mittleren Ethylensequenzlänge von 1-3, im Mittel mindestens 5 Verzweigungen pro 100 Kohlenstoffatomen, wobei mehr oder gleich 50% dieser Verzweigungen Methyl- und/oder Ethylverzweigungen sind, und worin mindestens 30% der Polymerketten terminiert sind mit einer Vinyl- oder Vinylengruppe, und worin weniger oder gleich 15% der Polymerketten terminiert sind durch Vinylidengruppen und trisubstituierte Olefingruppen. Das Polymer wurde hergestellt unter Verwendung eines Metallocen/Alumoxankatalysatorsystems.

[0012] Die U.S. Patente Nr. 6,054,544 und 6,335,410 B1 offenbaren nicht-fließfähige Ethylenpolymere mit einer engen Molekulargewichtsverteilung, d.h. einem M_w/M_n von weniger als 2,5, und einem ultrageringen Molekulargewicht, was nachgewiesen wird durch ein mittleres Molekulargewicht im Zahlenmittel (M_n) von nicht mehr als 11.000, und mit einer Kristallinität gemäß Messung durch DSC zwischen 10 und 80%.

[0013] Zusätzlich zu dem geringen Molekulargewicht und der geringen Dichte wäre es besonders geeignet, wenn solche Polymeradditive ebenfalls in flüssiger Form verfügbar wären, was nicht nur Transfer- und Zuführungssysteme für ein solches Additiv vereinfachen würde, sondern ebenfalls ein Mischen eines solchen Additivs in eine flüssige Zusammensetzung verbessern würde. Zusätzlich würden solche Polymere in flüssiger Form dann nicht nur als ein Additiv für ein Öl zur Verfügung stehen, sondern könnten an sich als das Grundmaterial für Schmiermittelzusammensetzungen verwendet werden. Die flüssige Form würde ebenfalls eine leichte Zugabe des Polymeradditivs erleichtern, wobei geringe oder keine Erhitzung zum Einmischen anderer Komponenten in allen bereits genannten Anwendungen besteht.

[0014] U.S. Patent Nr. 6,063,973 offenbart stark verzweigte synthetische Polyethylenfluide mit hohen Viskositätsindizes (94-145 VI), niederen Fließpunkten (-60°C bis -10°C) und einem Verzweigungsindex von etwa 151 bis 586 Verzweigungen pro 1000 $-\text{CH}_2$ -Gruppen. Die verzweigte Struktur der Polymere wurde erhalten durch Polymerisieren von Ethylen in der Gegenwart eines $\text{TaCl}_5/\text{AlEtCl}_2$ - oder $\text{TiCl}_4/\text{AlEtCl}_2$ -Katalysatorsystems.

[0015] U.S. Patent Nr. 4,704,491 offenbart ein flüssiges statistisches Ethylen/ α -Olefin-Copolymer mit einem Ethylengehalt von 10-85 Mol-%, einem mittleren Molekulargewicht im Zahlenmittel (M_n) gemäß Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie von 300-10.000, einer Molekulargewichtsverteilung, M_w/M_n , gemäß Messung durch Gelpermeationschromatographie, von etwa 1,5 bis etwa 2,5, einem Jodwert von 0- 85, einem Viskositätsindex von 130 bis 350, einem Zündpunkt von mindestens 240°C und einem Fließpunkt von weniger als oder gleich 0°C .

[0016] Zusätzlich zu dem, dass es eine Flüssigkeit ist, könnte ein polymeres Additiv, das eine im Wesentlichen amorphe Struktur aufweist, stark die Mischbarkeit mit den Grundpolymersystemen erhöhen. Die niedere Tg von solchen Additivpolymeren würde zu verbesserten Niedertemperatureigenschaften führen, entweder an sich oder in Materialien, in welche es eingemischt wurde.

[0017] Daher wäre es besonders vorteilhaft über homogene flüssige Ethylen/ α -Olefin-Copolymere mit geringem Molekulargewicht zu verfügen, die hergestellt werden mit einem Einstellen-Katalysatorsystem, die hohe Comonomergehalte aufweisen, nahezu vollständig amorph sind (das heißt, ein Gesamtprozentanteil von Kristallinität von weniger als 10, vorzugsweise weniger als 5, bevorzugter weniger als 2%) als auch flüssig sind und geringe Glasübergangstemperaturen aufweisen. Dies wird für verbesserte Kompatibilität mit anderen Materialien, leichtes Mischen und die Fähigkeit zum Modifizieren des Fließverhaltens und den Eigenschaften der letztendlichen Formulierung führen, wodurch ihre Verwendung in einer Vielzahl von Anwendungen gefördert wird. Da solche Polymere in flüssiger Form sind, können sie schließlich ebenfalls nicht nur als ein Additiv, sondern auch als das Grundmaterial für synthetische Ölzusammensetzungen verwendet werden.

[0018] Im Speziellen betrifft die vorliegende Erfindung homogene flüssige Ethylen/ α -Olefin-Polymere mit geringem Molekulargewicht, mit einem Molekulargewicht im Zahlenmittel (M_n), gemäß Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie, von weniger als 25.000, einer Gesamtkristallinität von weniger als 10% und einem Fließpunkt, gemäß Messung durch ASTM D97, von weniger als 50°C .

[0019] In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden homogene, gelartige Ethylen/ α -Olefin-Polymere mit geringem Molekulargewicht, mit einem Molekulargewicht im Zahlenmittel (M_n), gemäß Messung durch Gelpermeationschromatographie, von weniger als 25.000, einer Gesamtkristallinität von weniger als 50% und einem Fließpunkt, gemäß Messung durch ASTM D97, von weniger als 90°C bereitgestellt. Wenngleich sie nicht flüssig sind, weisen die gelartigen Polymere der vorliegenden Erfindung einige der Vorteile der flüssigen Polymere auf, einschließlich verbesserte Kompatibilität mit anderen Materialien, leichtes Mischen und die Möglichkeit zum Modifizieren des Fließverhaltens und der Eigenschaften der letztendlichen Formulierung.

[0020] Die vorliegende Erfindung liefert weiterhin ein Verfahren zum Herstellen der flüssigen homogenen Ethylenpolymere mit geringem Molekulargewicht der Erfindung, umfassend: Umsetzen von Ethylen und mindestens einem ethylenisch ungesättigten Comonomer bei einer Reaktionstemperatur von mindestens 80°C in der Gegenwart eines Einstellen-Katalysators, um ein flüssiges homogenes Ethylen/ α -Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht, mit einem Molekulargewicht im Zahlenmittel (M_n), gemäß Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie, von weniger als 25.000, einer Gesamtkristallinität von weniger als 10% und einem Fließpunkt, gemäß Messung durch ASTM D97, von weniger als 50°C , bereitzustellen.

[0021] In einer Ausführungsform dieses Verfahrens wird die Polymerisation durchgeführt bei ausreichend ho-

hen Comonomergehalten, sodass die Zugabe von Wasserstoff in den Reaktor nicht erforderlich ist, um das gewünschte flüssige Polymer mit geringem Molekulargewicht zu erzeugen.

[0022] Die vorliegende Erfindung liefert weiterhin ein Verfahren zum Herstellen der gelartigen homogenen Ethylenpolymere mit geringem Molekulargewicht der Erfindung, umfassend: Umsetzen von Ethylen und mindestens einem ethylenisch ungesättigten Comonomer bei einer Reaktionstemperatur von mindestens 80 °C in der Gegenwart eines Einstellen-Katalysators, um ein flüssiges Ethylen/alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht, mit einem Molekulargewicht im Zahlenmittel (M_n), gemäß Messung durch Gelpermeationschromatographie, von weniger als 25.000, einer Gesamtkristallinität von weniger als 50% und einem Fließpunkt, gemäß Messung durch ASTM D97, von weniger als 90 °C, bereitzustellen.

[0023] In einer Ausführungsform dieses Verfahrens wird die Polymerisation bei ausreichend hohen Comonomergehalten durchgeführt, sodass die Zugabe von Wasserstoff in den Reaktor nicht erforderlich ist, um das gewünschte gelartige Polymer mit geringem Molekulargewicht zu erzeugen.

[0024] Die homogenen flüssigen oder gelartigen Polymere mit hohem Comonomergehalt und geringem Molekulargewicht finden dort Anwendung wo sie verbesserte Leistungsfähigkeit zeigen gegenüber derzeit verfügbaren Polymeren mit geringem Molekulargewicht. Hauptanwendungen für diese Polymere umfassen Beschichtungen, Adhäsionsmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Schmiermittel, Brennstoff- und Öl-Fließpunkt- und Waskristallisationsverringereungs-Additive, Viskositätsindexverbesserungsmittel, Scherstabilisierungsmittel, Klebrigmacher, Verarbeitungshilfsmittel, Kompatibilisierungsmittel, Emulgiermittel, Plastifizierungsmittel (zur Verbesserung von Eigenschaften, wie etwa T_g), Dichtungsmittel und Dichtungen, Textilien, Faser/Stoff-Beschichtungen, Schutzbeschichtungen und Bindemittel. Die oben beschriebenen Polymere werden ebenfalls Anwendung in formulierten Produkten, in Kombination mit einem großen Bereich anderer Polymere, Copolymere, Füllstoffe, Wachse, Pigmente, Additive und Verarbeitungshilfsmitteln, finden.

[0025] Da die homogenen flüssigen und gelartigen Polymere mit hohem Comonomergehalt und geringem Molekulargewicht der vorliegenden Erfindung geringere Viskositäten aufweisen als Polymere mit höherem Molekulargewicht und kompatibel sind mit vielen anderen Polymeren (z.B. Polyolefine, Styrolblockcopolymere, Ethylenacrylsäurecopolymere), können sie daher auch verwendet werden mit Compoundiervorrichtungen und Verarbeitungsvorrichtungen zum Modifizieren ihrer Produkte und Bereitstellen von Fließverbesserungen ohne Verlust von physikalischen Eigenschaften, die verbunden sind mit Ölen (wie etwa Verlust von Schlagfestigkeit und Migration an die Oberfläche, wodurch Bedruckbarkeit, der Eindruck beim Tasten und Schmutzaufnahme beeinträchtigt werden). Die Polymere der vorliegenden Erfindung können ebenfalls Polymeradhäsion in Extrusionsbeschichtungs- und Laminierungssystemen verbessern wenn sie als eine Gemischkomponente verwendet werden.

[0026] Ein noch weiterer Vorteil der Polymere der vorliegenden Erfindung ist, dass ihre niederen Kristallinitäten es ihnen erlauben, mit hohen Gehalten von Füllstoffen (z.B. Talk, Kohleschwarz, Silika, Magnesiumhydroxid, Calciumcarbonat, Aluminiumtrihydrat, usw.) und/oder anderen Additiven, wie etwa Antioxidantien (z.B. Irganox 1010, ein gehindertes Phenol; Irgafos 168, ein Phosphit; etc.), Haftadditiven (z.B. Polyisobutylen), Antiblockadditiven, Färbemitteln, Pigmenten, Wachsen, Kernbildungsmitteln, Extenderölen, Flammverzögerungsmitteln und Klebrigmachern, beladen zu werden. Die Menge Füllstoff, die in das Polymer eingebracht werden kann, wird nur begrenzt durch die Molekülstruktur der Füllstoff-enthaltenden Zusammensetzung und/oder das Ausmaß, zu welchem der Füllstoff die anderen Verbesserungen, die durch das Polymer hervorgerufen werden, nicht beeinträchtigt. Feststoffgehalte von 70 Gew.-%, 80 Gew.-% oder mehr, basierend auf dem kombinierten Gewicht aus der Polymerzusammensetzung und dem Füllstoff, können erreicht werden. Diese hohe Beladungskapazität ist besonders geeignet in Vormischungs- bzw. Masterbatch-Anwendungen, z.B. unter Verwendung einer relativ geringen Menge Polymer, um ein oder mehrere Füllstoffe und/oder Additive in eine viel größere Menge einer Zusammensetzung einzubringen.

[0027] Daher können hohe Füllstoffbeladungen dann in anderen Polymeren wirkungsvoller verteilt werden aufgrund der durch die flüssigen Polymere verbesserten Fließcharakteristika. Zusätzlich liefert ihre geringe Viskosität eine bessere Additivverteilung ohne übermäßiges Erhitzen und Scheren, wobei Polymerzerersetzung minimiert wird. Diese ausgezeichneten Disperdiercharakteristika können auch die Effizienz des Füllstoffs erhöhen und seine Leistungsfähigkeit verbessern (siehe z.B. Verbesserung der Klarheit von gefärbten Konzentraten, die in dem flüssigen Polymer dispergiert sind). Die Einfachheit der Verarbeitung solcher flüssigen Polymer-Vormischungen, die stark gefüllt sind, können für die Compoundiervorrichtungen zu Kosteneinsparungen führen durch erhöhten Additivdurchsatz und weniger Qualitätsverlust, der aus Polymerzerersetzung resultiert. Schließlich können die geringe Viskosität und die Schmelzpunkte der flüssigen Polymere zu geringeren Ver-

fahrenheittemperaturen für hitzeempfindliche Additive, wie etwa Treibmittel und Quervernetzungsmittel, führen.

[0028] Die oben beschriebenen Polymere und Zusammensetzungen, die ein oder mehrere Interpolymere umfassen und verbesserte Ausgewogenheit von Verarbeitung/Eigenschaft aufweisen, können zu einer Reihe verschiedener Strukturen verarbeitet werden, einschließlich Schäume, Fasern, Folien, Spritzgussgegenstände, Druckgussgegenstände, Thermoformgegenstände, extrudierte Gegenstände, kalandierte Gegenstände, Heißschmelzadditive, Selbstkleber, Abdichtzusammensetzungen, als Bindemittel für Füller, Pigmente und als Träger für Additivpackungen.

[0029] Diese und andere Ausführungsformen der beanspruchten Erfindung werden in der unten angegebenen detaillierten Beschreibung vollständiger ausgeführt.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0030] Wenn es nicht anders angegeben ist, sind die folgenden Testverfahren zu verwenden: Das Molekulargewicht wird bestimmt unter Verwendung von Gelpermeationschromatographie (GPC) auf einer Waters 150 °C-Hochtemperaturchromatographieeinheit, ausgestattet mit drei Säulen gemischter Porosität (Polymer Laboratories 103, 104, 105 und 106), Betrieben bei einer Systemtemperatur von 140 °C. Das Lösungsmittel ist 1,2,4-Trichlorbenzol, von welchem 0,3 gewichtsprozentige Lösungen der Proben zur Injektion vorbereitet werden. Die Flussrate ist 1,0 ml/min und die Injektionsmenge ist 100 Mikroliter.

[0031] Die Polyethylenmolekuläräquivalentgewichte werden bestimmt durch Verwendung geeigneter Mark-Houwink-Koeffizienten für Polyethylen und Polystyrol (wie von Williams und Ward in Journal of Polymer Science, Polymer Letters, Band 6, S. 621, 1968 beschrieben), um zu folgender Gleichung zu gelangen:

$$M_{\text{Polyethylen}} = a \cdot (M_{\text{Polystyrol}})^b.$$

[0032] In dieser Gleichung ist $a = 0,4316$ und $b = 1,0$.

[0033] Das Molekulargewicht im Zahlenmittel, M_n , eines Polymers wird ausgedrückt als das erste Moment einer Auftragung der Anzahl von Molekülen in jedem Molekulargewichtsbereich gegen das Molekulargewicht. Tatsächlich ist das das Gesamtmolekulargewicht aller Moleküle, dividiert durch die Anzahl von Molekülen und es wird berechnet auf die übliche Art gemäß der folgenden Formel:

$$M_n = \sum n_i \cdot m_i / \sum n_i = \sum w_i / \sum (w_i / M_i)$$

[0034] Worin

n_i = Anzahl von Molekülen mit dem Molekulargewicht M_i
 w_i = Gewichtsanteil Material mit dem Molekulargewicht M_i und
 $\sum n_i$ = Gesamtanzahl Moleküle.

[0035] Das Molekulargewicht im Gewichtsmittel, M_w , wird auf die übliche Art gemäß der folgenden Formel berechnet: $M_w = \sum w_i \cdot M_i$, worin w_i und M_i der Gewichtsanteil bzw. das Molekulargewicht der i-ten Fraktion sind, die von der GPC-Säule eluiert.

[0036] Das Verhältnis dieser beiden Mittelwerte, die Molekulargewichtsverteilung (MWD oder M_w/M_n) wird hier verwendet, um die Breite der Molekulargewichtsverteilung zu definieren.

[0037] Die Schmelzviskosität wird gemäß dem folgenden Verfahren unter Verwendung eines Brookfield Laboratories DVII + Viskosimeters in Einweg-Aluminiumprobekammern bestimmt. Die verwendete Spindel ist eine SC-31 Heißschmelzspindel, die geeignet ist zum Messen von Viskositäten im Bereich von 10 bis 100.000 Centipoise. Die Probe wurde in die Kammer gegossen, welche wiederum in ein Brookfield Thermosel eingebracht und an Ort und Stelle mit gebogenen Nadelzangen befestigt wurde. Die Probenkammer weist eine Kerbe am Boden auf, die auf den Boden des Brookfield Thermosel passt, um sicherzustellen, dass es der Kammer nicht möglich ist, sich zu drehen, wenn die Spindel eingebracht wird und rotiert. Die Probe wird auf die erforderliche Temperatur erhitzt, wobei zusätzliche Probe zugegeben wird bis die geschmolzene Probe etwa 1 Zoll unter der Oberseite der Probenkammer ist. Die Viskometervorrichtung wird abgesenkt und die Spindel in die Probenkammer eingetaucht. Das Absenken wird fortgesetzt bis sich die Klammern des Viskosimeters auf dem Thermosel ausrichten. Das Viskosimeter wird angeschaltet und auf eine Scherrate eingestellt, welche zu einer

Drehmomentanzeige im Bereich von 30 bis 60 Prozent führt. Die Anzeigen werden jede Minute für etwa 15 Minuten oder bis sich die Werte stabilisieren, aufgenommen, wobei die letzte Ablesung aufgezeichnet wird.

[0038] Der Prozentanteil Kristallinität wird durch Differenzialscanningkalorimetrie unter Verwendung eines TA Q1000 bei 10 °C/min bestimmt. Die Probe wurde auf 180 °C erhitzt und bei dieser Temperatur für 3 Minuten gehalten. Sie wurde dann bei 10 °C/min auf -90 °C abgekühlt. Sie wurde dann bei 10 °C/min auf 150 °C erhitzt. Die Schmelztemperaturen und Prozent Kristallinität sind durch die zweite Heizkurve angegeben. Der Prozentanteil Kristallinität kann berechnet werden durch die Gleichung:

$$\text{Prozent C} = (A/292 \text{ J/g}) \times 100,$$

worin Prozent C die Prozent Kristallinität darstellt und A die Schmelzwärme des Polymers auf Ethylenbasis in J/g darstellt. Der Schmelzpunkt, Kristallisationspunkt und die Glasübergangstemperatur wurden ebenfalls durch dieses Verfahren bestimmt.

[0039] Der Fließpunkt wird unter Verwendung von ASTM D-97 bestimmt.

[0040] Die kinematische Viskosität wird unter Verwendung von ASTM D445 bestimmt.

[0041] Die Dichte wird im Wesentlichen gemäß ASTM D-792 unter Verwendung des folgenden Verfahrens bestimmt:

1. Ein Glaskörper, exakt 10,0000 ml Volumen, hergestellt von Mettler, wird an Luft gewogen.
2. Der Senkkörper wird unter einer analytischen Waage aufgehängt.
3. Der Senkkörper wird dann in der Flüssigkeit angeordnet.
4. Der Unterschied zwischen dem Schwimmgewicht und dem Gewicht an Luft des Senkkörpers wird bestimmt. Dieses Delta ist gleich dem Gewicht von 10,0000 ml der Flüssigkeit gemäß dem Archimedes-Prinzip.
5. Der Unterschied im Gewicht des Senkkörpers wird durch 10,0000 geteilt und dies ist die angegebene Dichte der Flüssigkeit in g/cm³ (Genauigkeit von 3 signifikanten Stellen).

[0042] Octeneinbau wird bestimmt unter Verwendung von ¹³C NMR-Analyse, unter Verwendung der folgenden Verfahren:

- 1) Ungefähr 0,5 g Polymer werden in einem 10 mm-NMR-Rohr angeordnet. Ungefähr 1 g Lösungsmittel wird in das Rohr zugegeben, welches dann mit einem Deckel versehen wird und in einem Heizblock bei ungefähr 130 °C für 20 bis 30 Minuten angeordnet wird, um das Polymer zu schmelzen. Das Rohr wird aus dem Heizblock entnommen und man lässt es abkühlen. Die Probe wird auf ihr Endvolumen gebracht durch Zugabe von 2 g Lösungsmittel. Das verwendete Lösungsmittel ist ein 50/50-Gemisch von ortho-Dichlorbenzol und Tetrachlorethan-d₂, d.h. 0,025 M in Chromacetylacetonat (Relaxationsmittel). Die unverschlossenen Rohre werden in dem Stickstoffbehälter für ungefähr 20 Minuten angeordnet, um Oxidation der Probe während des Erhitzens zu verhindern. Die Proben werden mit einem Deckel versehen und dann wieder in den Heizblock übergeführt, bei ungefähr 130 °C, um das Polymer zu lösen. Eine Heizpistole wird periodisch verwendet, um die Probe eicht zu refluxieren für eine gründliche Homogenisierung.

2) Datenaufnahme

¹³C NMR-Spektren von Ethylen/Octen-Polymerproben werden auf einem 400 MHz NMR-Spektrometer aufgenommen. Man lässt die Proben für ungefähr 1 Stunde in dem Spektrometer äquilibrieren. Die Proben werden geshimmt durch Optimierung des Deuteriumlocks. Die Aufnahmeparameter, die verwendet werden, um die ¹³C NMR-Daten aufzunehmen, sind wie folgt:

Blockgröße = 32K

Durchlaufweite = 24.200 Hz

Pulsweite = 90°

Anzahl von Scans = 4000

Temperatur = 130 °C

Zykluszeit = 6 s

¹³C NMR-Analyse der Propylen/Ethylen-Copolymere wurde verwendet zum Bestimmen des Ethylen- und Propylengehalts, unter Verwendung des folgenden Verfahrens;

¹³C NMR-Analyse

Die Proben wurden hergestellt durch Zugabe von ungefähr 3 g eines 50/50-Gemischs von Tetrachlorethan-d₂/ortho-Dichlorbenzol, d.h. 0,025 M, in Chromacetylacetonat (Relaxationsmittel) zu 0,4 g Probe des Polymers in einem 10 mm-NMR-Rohr. Die Proben wurden gelöst und homogenisiert durch Erhitzen des Rohrs und seines Inhalts auf 150 °C. Die Daten wurden gesammelt unter Verwendung eines Varian Unity

Plus 400 MHz-Spektrometers, was einer ^{13}C -Resonanzfrequenz von 100,4 MHz entspricht. Die Aufnahmeparameter wurden ausgewählt, um quantitative ^{13}C Datenaufnahme in der Gegenwart des Relaxationsmittels sicherzustellen. Die Daten wurden aufgenommen unter Verwendung von Gate ^1H -Entkopplung, 4000 Übergänge pro Datei, einer 6sec Pulsrepetitionsverzögerung, einer Spektralweite von 24.200 Hz und einer Dateigröße von 32K Datenpunkten, wobei der Probenkopf auf 130 °C erhitzt war.

Endgruppenanalyse

[0043] Endgruppenanalyse aller Proben wurde durchgeführt unter Verwendung von ^1H NMR, unter Verwendung des folgenden Verfahrens:

Die Proben wurden hergestellt durch Zugabe von ungefähr 0,100 g Polymer in 2,5 ml Lösungsmittel in einem 10 mm-NMR-Rohr. Das Lösungsmittel ist ein 50/50-Gemisch von 1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 und Perchlorethylen. Die Proben wurden gelöst und homogenisiert durch Erhitzen und Vortexen des Rohrs und seiner Inhalte bei 110 °C. Die Daten wurden gesammelt unter Verwendung eines Varian Unity Plus 400 MHz NMR-Spektrometers. Die Aufnahmeparameter, die für das Presat-Experiment verwendet wurden, umfassen eine Pulsweite von 30 μs , 200 Übergänge pro Datei, eine 1,6 sec Aufnahmezeit, eine Spektralweite von 10.000 Hz, eine Dateigröße von 32K Datenpunkten, eine eingestellte Temperatur von 110 °C, eine D1-Verzögerungszeit von 4,40 sec, Satdly 4,0 sec und eine Satpwr von 16.

[0044] Der Ausdruck „homogenes Polymer“ bedeutet, dass in einem Ethylen/ α -Olefin-Interpolymer (1) das α -Olefin-Comonomer statistisch innerhalb eines gegebenen Polymermoleküls verteilt ist, (2) im Wesentlichen alle Polymermoleküle das gleiche Verhältnis von Ethylen zu Comonomer aufweisen und (3) dem Interpolymer im Wesentlichen ein messbarer Anteil (kristallines) Polymer mit hoher Dichte fehlt, gemäß Messung durch bekannte Fraktionierungstechniken, wie etwa z.B. ein Verfahren, das Polymerfraktionierungselutionen als eine Funktion der Temperatur umfasst. Beispiele homogener Polymere umfassen die im Wesentlichen linearen Polymere, die definiert sind wie in U.S. Patent Nr. 5,272,236 (Lai et al.), in U.S. Patent Nr. 5,278,272, U.S. Patent Nr. 6,054,544 und U.S. Patent Nr. 6,335,410 B.

[0045] Der Ausdruck „Interpolymer“ wird hier verwendet, um ein Copolymer oder ein Terpolymer oder dgl. anzugeben. Das heißt, mindestens ein anderes Copolymer ist polymerisiert mit Ethylen, um das Interpolymer herzustellen.

[0046] Der Ausdruck „flüssiges Polymer“ wird hier verwendet, um ein homogenes Ethylen/ α -Olefin-Polymer mit einem Molekulargewicht im Zahlenmittel (M_n), gemäß Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie, von weniger als 25.000, einer Gesamtkristallinität von weniger als 10% und einem Fließpunkt, gemäß Messung durch ASTM D97, von weniger als 50 °C anzugeben.

[0047] Der Ausdruck „gelartiges Polymer“ wird hier verwendet, um ein homogenes Ethylen/ α -Olefin-Polymer mit einem Molekulargewicht im Zahlenmittel (M_n), gemäß Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie, von weniger als 25.000, einer Gesamtkristallinität von weniger als 50% und einem Fließpunkt, gemäß Messung durch ASTM D97, von weniger als 90 °C anzugeben.

[0048] Die flüssigen und gelartigen Polymere der vorliegenden Erfindung werden ein homogenes Polymer von Ethylen mit mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer, konjugierten oder nicht-konjugiertes Dien, Polyen, etc. sein.

[0049] Die homogenen flüssigen und gelartigen Ethylen/ α -Olefin-Polymere mit geringem Molekulargewicht der Erfindung können Interpolymere von Ethylen und mindestens einem geeigneten Comonomer sein. Bevorzugte Comonomere umfassen C_{3-20} - α -Olefine (insbesondere Propylen, Isobutylen, 1-Buten, 1-Hexen, 3-Methyl-1-penten, 4-Methyl-1-penten, 1-Hexen und 1-Octen), C_{4-40} -nicht-konjugierte Diene, Styrol, Alkyl-substituiertes Styrol, Tetrafluorethylen, Vinylbenzocyclobuten, 1,4-Hexadien, Naphthene (z. B. Cyclopenten, Cyclohexen und Cycloocten) und Gemische davon. Am bevorzugtesten sind Propylen und 1-Octen.

[0050] Wenn Ethylenpropylen-Interpolymere (EPDMs) hergestellt werden, sind die Diene typischerweise nicht-konjugierte Diene mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen. Repräsentative Beispiele geeigneter nicht-konjugierter Diene, die verwendet werden können, um die Terpolymere herzustellen, umfassen:

- (a) geradkettige acyclische Diene, wie etwa 1,4-Hexadien; 1,5-Heptadien; und 1,6-Octadien;
- (b) verzweigt-kettige acyclische Diene, wie etwa 5-Methyl-1,4-hexadien; 3,7-Dimethyl-1,6-octadien; und 3,7-Dimethyl-1,7-octadien;
- (c) alicyclische Einringdiene, wie etwa 4-Vinylcyclohexen; 1-Allyl-4-isopropylidencyclohexan; 3-Allylcyclo-

penten; 4-Allylcyclohexen; und 1-Isopropenyl-4-butenylcyclohexen;

(d) Mehring-alicyclische fusionierte und verbrückte Ringdiene, wie etwa Dicyclopentadien; Alkenyl, Alkyliden, Cycloalkenyl und Cycloalkylidennorbornene, wie etwa 5-Methylen-2-norbornen; 5-Methylen-6-methyl-2-norbornen; 5-Methylen-6,6-dimethyl-2-norbornen; 5-Propenyl-2-norbornen; 5-(3-Cyclopentyl)-2-norbornen; 5-Ethyliden-2-norbornen; 5-Cyclohexyliden-2-norbornen; etc.

[0051] Die bevorzugten Diene werden ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus 1,4-Hexadien; Dicyclopentadien; 5-Ethyliden-2-norbornen; 5-Methylen-2-norbornen; 7-Methyl-1,6-octadien; 4-Vinylcyclohexen; etc. Ein bevorzugtes konjugiertes Dien, das verwendet werden kann, ist Pipyrylen.

[0052] Bevorzugteste Monomere sind Ethylen, Propylen und Ethylidennorbornen oder Gemische von Ethylen und ein C_{3-8} - α -Olefin und am meisten bevorzugt Propylen und 1-Octen.

[0053] Die homogenen flüssigen und gelartigen Ethylen/alpha-Olefin-Polymere der Erfindung mit geringem Molekulargewicht werden gekennzeichnet sein durch ein mittleres Molekulargewicht im Zahlenmittel (M_n) von weniger als 25.000, bevorzugter weniger als 15.000, noch bevorzugter weniger als 11.000, und am bevorzugtesten weniger als 9.000. Unter Verwendung des Verfahrens der Erfindung können Molekulargewichte im Zahlenmittel von weniger als 5.000 erhalten werden.

[0054] Die homogenen flüssigen und gelartigen Ethylen/alpha-Olefin-Polymere mit geringem Molekulargewicht werden gekennzeichnet sein durch eine Schmelzviskosität bei 150 °C von weniger als 20.000, vorzugsweise weniger als 10.000, bevorzugter weniger als 5.000, und am bevorzugtesten weniger als 1.000 cP, wobei Schmelzviskositäten bei 150 °C von weniger als 500 cP, leicht erreicht werden. Jedoch wenn ein Dien eine Komponente des flüssigen Polymers mit geringem Molekulargewicht ist, ist die Schmelzviskosität bei 100 °C vorzugsweise weniger als 120.000 cP.

[0055] Die homogenen flüssigen und gelartigen Ethylen/alpha-Olefin-Polymere mit geringem Molekulargewicht der Erfindung werden eine Tg von weniger als -30 °C, vorzugsweise weniger als -50 °C, vorzugsweise weniger als -60 °C haben.

[0056] Die homogenen flüssigen und gelartigen Ethylen/alpha-Olefin-Polymere mit geringem Molekulargewicht der Erfindung werden im Wesentlichen amorph sein und eine prozentuale Gesamtkristallinität von weniger als 10%, vorzugsweise weniger als 7%, bevorzugter weniger als 5% und noch bevorzugter weniger als 2%, gemäß Messung durch DSC, aufweisen.

[0057] Die homogenen flüssigen und gelartigen Ethylen/alpha-Olefin-Polymere mit geringem Molekulargewicht der Erfindung werden eine prozentuale Gesamtkristallinität von weniger als 50%, vorzugsweise weniger als 40%, bevorzugter weniger als 30% und noch mehr bevorzugt weniger als 20%, gemäß Messung durch DSC, aufweisen.

[0058] Die homogenen flüssigen Ethylen/alpha-Olefin-Polymere mit geringem Molekulargewicht der Erfindung werden einen Comonomereinbau in dem fertigen Polymer von größer als 15, vorzugsweise größer als 30, bevorzugter größer als 40 und noch mehr bevorzugt größer als 50 Mol-% aufweisen.

[0059] Die homogenen gelartigen Ethylen/alpha-Olefin-Polymere mit geringem Molekulargewicht der Erfindung werden einen Comonomereinbau in dem fertigen Polymer von größer als 10, vorzugsweise größer als 12, bevorzugter größer als 13 und noch mehr bevorzugt größer als 15 Mol-% aufweisen.

[0060] Die homogenen flüssigen oder gelartigen Ethylen/alpha-Olefin-Polymere mit geringem Molekulargewicht der Erfindung werden typischerweise eine Dichte von weniger als 0,870 g/cm³ aufweisen.

[0061] Die homogenen flüssigen Ethylen/alpha-Olefin-Polymere mit geringem Molekulargewicht der Erfindung werden typischerweise, einen Gehalt von Vinyliden in dem Polymer von weniger als 35, vorzugsweise weniger als 30, bevorzugter weniger als 25 und noch mehr bevorzugt weniger als 20% pro Kette (basierend auf M_n) aufweisen.

[0062] Die homogenen gelartigen Ethylen/alpha-Olefin-Polymere mit geringem Molekulargewicht der Erfindung werden typischerweise einen Gehalt von Vinylidenen in den Polymeren von weniger als 15, vorzugsweise weniger als 10, bevorzugter weniger als 5 und noch mehr bevorzugt weniger als 3% pro Kette (basierend auf M_n) aufweisen.

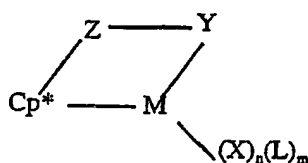
[0063] Die homogenen flüssigen Ethylen/alpha-Olefin-Polymere mit geringem Molekulargewicht der Erfindung sind dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Fließpunkt von weniger als 50 °C, gemäß Messung durch ASTM D-97, aufweisen.

[0064] Vorzugsweise wird der Fließpunkt weniger als 40 °C, bevorzugter weniger als 25 °C und noch mehr bevorzugt weniger als 15 °C und am meisten bevorzugt weniger als 0 °C sein.

[0065] Die homogenen gelartigen Ethylen/alpha-Olefin-Polymere mit geringem Molekulargewicht der Erfindung sind dadurch gekennzeichnet, dass sie einen Fließpunkt von weniger als 90 °C, gemäß Messung durch ASTM D-97, aufweisen. Vorzugsweise wird der Fließpunkt kleiner als 80 °C, bevorzugter kleiner als 70 °C und noch mehr bevorzugt kleiner als 60 °C und am meisten bevorzugt kleiner als 40 °C.

[0066] Die homogenen flüssigen und gelartigen Ethylen/alpha-Olefin-Polymere mit geringem Molekulargewicht der Erfindung können hergestellt werden unter Verwendung der Katalysatoren mit gespannter Geometrie, die offenbart sind in den U.S. Patenten Nr. 5,064,802, Nr. 5,132,380, Nr. 5,703,187, Nr. 6,034,021, EP 0 468 651, EP 0 514 828, WO 93/19104 und WO 95/00526. Eine andere geeignete Klasse von Katalysatoren sind die Metallocenkatalysatoren, die offenbart sind in den U.S. Patenten Nr. 5,044,438; Nr. 5,057,475; Nr. 5,096,867 und Nr. 5,324,800. Es wird angemerkt, dass Katalysatoren mit gespannter Geometrie als Metallocenkatalysatoren betrachtet werden können, und beide werden manchmal in der Technik als Einstellen-Katalysatoren bezeichnet.

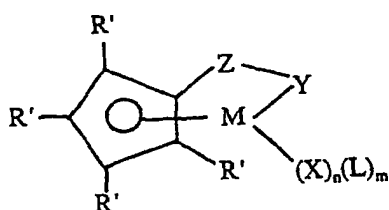
[0067] Zum Beispiel können Katalysatoren ausgewählt werden aus Metallkoordinationskomplexen, entsprechend der Formel:



Formel I

worin: M ein Metall der Gruppe 3, 4-10 oder der Lanthanidenreihe des Periodensystems der Elemente ist; Cp* eine Cyclopentadienyl- oder substituierte Cyclopentadienylgruppe ist, gebunden auf eine η^5 -Bindungsart an M; Z ein Rest ist, der Bor oder ein Element der Gruppe 14 des Periodensystems der Elemente und optional Schwefel oder Sauerstoff umfasst, wobei der Rest bis zu 40 Nicht-Wasserstoffatome aufweist und worin optional Cp* und Z zusammen ein fusioniertes Ringsystem bilden; X unabhängig bei jedem Auftreten eine anionische Ligandengruppe ist, wobei das X bis zu 30 Nicht-Wasserstoffatome aufweist; n 2 kleiner als die Valenz von M ist, wenn Y anionisch ist, oder 1 kleiner als die Valenz von M ist, wenn Y neutral ist; L unabhängig bei jedem Auftreten eine neutrale Lewis-Base-Ligandengruppe ist, wobei das L bis zu 30 Nicht-Wasserstoffatome aufweist; m 0, 1, 2, 3 oder 4 ist; und Y eine anionische oder neutrale Ligandengruppe ist, gebunden an Z und M, umfassend Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel, und mit bis zu 40 Nicht-Wasserstoffatomen, wobei optional Y und Z zusammen ein fusioniertes Ringsystem bilden.

[0068] Geeignete Katalysatoren können auch ausgewählt werden aus dem Metallkoordinationskomplex der Formel:



Formel II

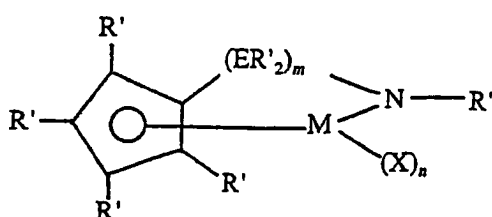
entspricht, worin R' bei jedem Auftreten unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Silyl, Germyl, Cyano, Halogen und Kombinationen davon mit bis zu 20 Nicht-Wasserstoffatomen; X bei jedem Auftreten unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Hydrid, Halogen, Alkyl, Aryl, Silyl, Germyl, Aryloxy, Alkoxy, Amid, Siloxy und Kombinationen davon, mit bis zu 20 Nicht-Wasserstoffa-

tomen; L unabhängig bei jedem Auftreten ein neutraler Lewis-Base-Ligand mit bis zu 30 Nicht-Wasserstoffatomen ist; Y -O-, -S-, -NR*, -PR*- oder ein neutraler Zweielektronendonorligand ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus OR*, SR*, NR*₂, PR*₂; M, n und m wie zuvor definiert sind; und Z SiR*₂, CR*₂, SiR*₂SiR*₂, CR*₂CR*₂, CR*=CR*, CR*₂SiR*, GeR*₂, BR*, BR*₂ ist; worin: R* bei jedem Auftreten unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Silyl, halogeniertem Alkyl, halogenierten Arylgruppen mit bis zu 20 Nicht-Wasserstoffatomen, und Gemischen davon, oder zwei oder mehr R*-Gruppen aus Y, Z oder beide aus Y und Z ein fusioniertes Ringsystem bilden.

[0069] Es sollte angemerkt werden, dass während die Formel I und die folgenden Formeln eine monomere Struktur für die Katalysatoren angeben, der Komplex als ein Dimer oder höheres Oligomer vorliegen kann.

[0070] Weiterhin ist bevorzugt mindestens eines aus R', Z oder R* ein Elektronenschiebender Rest. Daher ist Y besonders bevorzugt eine Stickstoff- oder Phosphor-enthaltende Gruppe, entsprechend der Formel -N(R''')- oder -P(R''')-, worin R''' C₁₋₁₀-Alkyl oder Aryl ist, d.h. eine Amido- oder Phosphidogruppe.

[0071] Zusätzliche Katalysatoren können ausgewählt sein aus den Amidosilan- oder Amidoalkandiylverbindungen, entsprechend der Formel:



Formel III

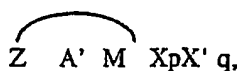
worin: M Titan, Zirkonium oder Hafnium ist, gebunden auf eine η^5 -Bindungsart an die Cyclopentadienylgruppe; R' bei jedem Auftreten unabhängig ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Silyl, Alkyl, Aryl und Kombinationen davon mit bis zu 10 Kohlenstoff- oder Siliciumatomen; E Silicium oder Kohlenstoff ist; X unabhängig bei jedem Auftreten Hydrid, Halogen, Alkyl, Aryl, Aryloxy oder Alkoxy mit bis zu 10 Kohlenstoffen ist; m 1 oder 2 ist; und n 1 oder 2 ist, in Abhängigkeit von der Valenz von M.

[0072] Beispiele der obigen Metallkoordinationsverbindungen umfassen, ohne darauf begrenzt zu sein, Verbindungen, worin R' auf der Amidogruppe Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl (einschließlich Isomere), Norbornyl, Benzyl, Phenyl, usw. ist; die Cyclopentadienylgruppe Cyclopentadienyl, Indenyl, Tetrahydroindenyl, Fluorenyl, Octahydrofluorenyl, usw. ist; R' auf den vorhergehenden Cyclopentadienylgruppen bei jedem Auftreten Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl (einschließlich Isomere), Norbornyl, Benzyl, Phenyl, usw. ist; und X Chlor, Brom, Jod, Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl (einschließlich Isomere), Norbornyl, Benzyl, Phenyl, usw. ist.

[0073] Spezifische Verbindungen umfassen, ohne darauf begrenzt zu sein, (Tertbutylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiylzirkoniumdimethyl, (tert-Butylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyltitandimethyl, (Methylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiylzirkoniumdichlorid, (Methylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-1,2-ethandiyltitandichlorid, (Ethylamido)(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)-methylenitandichlor, (tert-Butylamido)diphenyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silanzirkoniumdibenzyl, (Benzylamido)dimethyl-(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silantitandichlorid, und (Phenylphosphido)dimethyl(tetramethyl- η^5 -cyclopentadienyl)silanzirkoniumdibenzyl.

[0074] Eine andere geeignete Klasse von Katalysatoren sind substituiertes Indenyl-enthaltende Metallkomplexe, wie in den U.S. Patenten Nr. 5,965,756 und Nr. 6,015,868 offenbart. Andere bevorzugte Katalysatoren sind offenbart im U.S. Patent 5,616,664 und anhängigen Anmeldungen: Die U.S. Anmeldungen mit der Serienr. 09/230,185; und Nr. 09/715,380 und die U.S. Provisional Application mit der Serienr. 60/215,456; Nr. 60/170,175 und Nr. 60/393,862. Diese Katalysatoren neigen dazu höhere Molekulargewichtsleistungsfähigkeit aufzuweisen.

[0075] Eine Klasse der obigen Katalysatoren ist das Indenyl-enthaltende Metall, worin:

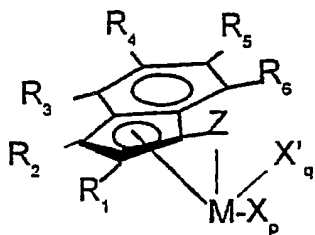


Formel IV

M Titan, Zirkonium oder Hafnium im formalen Oxidationszustand +2, +3 oder +4 ist;
 A' eine substituierte Indenylgruppe ist, die substituiert ist an mindestens der 2- oder 3-Position mit einer Gruppe, ausgewählt aus Kohlenwasserstoff, Fluorsubstituiertem Kohlenwasserstoff, Hydrocarbyloxy-substituiertem Kohlenwasserstoff, Dialkylamino-substituiertem Kohlenwasserstoff, Silyl, Germyl und Gemischen davon, wobei die Gruppe bis zu 40 Nicht-Wasserstoffatome enthält, und wobei das A' weiterhin kovalent gebunden ist an M mittels einer divalenten Z-Gruppe; Z ein divalenter Rest ist, der sowohl an A' als auch M über σ -Bindungen gebunden ist, wobei Z Bor oder ein Mitglied der Gruppe 14 des Periodensystems der Elemente umfasst, und ebenfalls Stickstoff, Phosphor, Schwefel oder Sauerstoff umfasst; X eine anionische oder dianionische Ligandengruppe mit bis zu 60 Atomen ist, einschließlich der Klasse von Liganden, die cyclische, delokalisierte, π -gebundene Ligandengruppen sind; X' unabhängig bei jedem Auftreten eine neutrale Lewis-Base mit bis zu 20 Atomen ist; p 0, 1 oder 2 ist und zwei kleiner ist als der formale Oxidationszustand von M, mit der Maßgabe, dass, wenn X eine dianionische Ligandengruppe ist, p 1 ist; und q 0, 1 oder 2 ist.

[0076] Die obigen Komplexe können als isolierte Kristalle vorliegen, optional in reiner Form, als ein Gemisch mit anderen Komplexen in der Form eines solvatisierten Addukts, optional in einem Lösungsmittel, im Besonderen einer organischen Flüssigkeit als auch in der Form eines Dimers oder chelatisierten Derivats davon, worin das Chelatisierungsmittel ein organisches Material ist, vorzugsweise eine neutrale Lewis-Base, im Besonderen ein Trihydrocarbylamin, Trihydrocarbylphosphin oder ein halogeniertes Derivat davon.

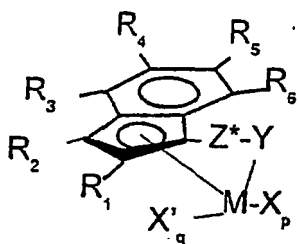
[0077] Bevorzugte Katalysatoren sind Komplexe entsprechend der Formel:



Formel V

worin R_1 und R_2 unabhängig Gruppen sind, ausgewählt aus Wasserstoff, Kohlenwasserstoff, Perfluor-substituiertem Kohlenwasserstoff, Silyl, Germyl und Gemischen davon, die Gruppe bis zu 20 Nicht-Wasserstoffatome enthält, mit der Maßgabe, dass mindestens eines aus R_1 oder R_2 nicht Wasserstoff ist; R_3 , R_4 , R_5 und R_6 unabhängig Gruppen sind, ausgewählt aus Wasserstoff, Kohlenwasserstoff, Perfluor-substituiertem Kohlenwasserstoff, Silyl, Germyl und Gemischen davon, wobei die Gruppe bis zu 20 Nicht-Wasserstoffatome enthält; M Titan, Zirkonium oder Hafnium ist; Z ein divalenter Rest ist, umfassend Bor, oder ein Mitglied der Gruppe 14 des Periodensystems der Elemente, und ebenfalls Stickstoff, Phosphor, Schwefel oder Sauerstoff umfasst, wobei der Rest bis zu 60 Nicht-Wasserstoffatome aufweist; p 0, 1 oder 2 ist; q Null oder Eins ist; mit der Maßgabe, dass: wenn p 2 ist, q Null ist, M im formalen Oxidationszustand +4 ist und X ein anionischer Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Kohlenwasserstoff, Hydrocarbyloxy, Di(hydrocarbyl)amido, Di(hydrocarbyl)phosphido, Hydrocarbylsulfido- und Silylgruppen, als auch Halogen-, Di(hydrocarbyl)amino-, Hydrocarbyloxy- und Di(hydrocarbyl)phosphinosubstituierten Derivaten davon, die X-Gruppe bis zu 20 Nicht-Wasserstoffatome aufweist, wenn p 1 ist, q Null ist, M im formalen Oxidationszustand +3 ist, und X eine stabilisierende anionische Ligandengruppe ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Allyl, 2-(N,N-Dimethylaminomethyl)phenyl und 2-(N,N-Dimethyl)aminobenzyl, oder M im formalen Oxidationszustand +4 ist, und X ein divalentes Derivat eines konjugierten Diens ist, M und X zusammen eine Metallocyclopentengruppe bilden, und wenn p 0 ist, q 1 ist, M im formalen Oxidationszustand +2 ist, und X' ein neutrales, konjugiertes oder nichtkonjugiertes Dien ist, optional substituiert mit einer oder mehreren Kohlenwasserstoffgruppen, das X' bis zu 40 Kohlenstoffatome aufweist und einen π -Komplex mit M bildet.

[0078] Mehr bevorzugte Katalysatoren sind Komplexe entsprechend der Formel:



Formel VI

worin: R_1 und R_2 Wasserstoff oder C_{1-6} -Alkyl sind, mit der Maßgabe, dass mindestens eines aus R_1 oder R_2 nicht Wasserstoff ist; R_3 , R_4 , R_5 und R_6 unabhängig Wasserstoff oder C_{1-6} -Alkyl sind; M Titan ist; Y -O-, -S-, -NR^{*}-, -PR^{*}- ist; Z^{*} SiR^{*}₂, CR^{*}₂, SiR^{*}₂SiR^{*}₂, CR^{*}₂CR^{*}₂, CR^{*}=CR^{*}, CR^{*}₂SiR^{*}₂ oder GeR^{*}₂ ist; R^{*} bei jedem Auftreten unabhängig Wasserstoff oder ein Mitglied ist, ausgewählt aus Kohlenwasserstoff, 1-Hydrocarbyloxy, Silyl, halogeniertem Alkyl, halogeniertem Aryl und Kombinationen davon, wobei R^{*} bis zu 20 Nicht-Wasserstoffatome aufweist und optional zwei R^{*}-Gruppen aus Z (wenn R^{*} nicht Wasserstoff ist), oder eine R^{*}-Gruppe aus Z und eine R^{*}-Gruppe aus Y ein Ringsystem bilden; p 0, 1 oder 2 ist, q Null oder Eins ist; mit der Maßgabe, dass: wenn p 2 ist, q Null ist, M im formalen Oxidationszustand +4 ist und X unabhängig bei jedem Auftreten Methyl oder Benzyl ist, wenn p 1 ist, q Null ist, M im formalen Oxidationszustand +3 ist und X 2-(N,N-Dimethyl)aminobenzyl ist; oder M im formalen Oxidationszustand +4 ist und X 1,4-Butadienyl ist und wenn p 0 ist, q 1 ist, M im formalen Oxidationszustand +2 ist und X' 1,4-Diphenyl-1,3-butadien oder 1,3-Pentadien ist. Das letztere Dien ist beispielhaft für unsymmetrische Diengruppen, die zur Herstellung von Metallkomplexen führen, die eigentlich Gemische der entsprechenden geometrischen Isomere sind.

[0079] Andere Katalysatoren, Cokatalysatoren, Katalysatorsysteme und Aktivierungstechniken, die in der Praxis der hier offenbarten Erfindung verwendet werden können, können diejenigen umfassen, die offenbart sind in WO 96/23010, veröffentlicht am 1. August 1996, WO 99/14250, veröffentlicht am 25. März 1999, WO 98/41529, veröffentlicht am 24. September 1998, WO 97/42241, veröffentlicht am 13. November 1997, WO 97/42241, veröffentlicht am 13. November 1997, diejenigen, die offenbart sind von Scollard, et al., in J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 10008-10009, EP 0 468 537 B1, veröffentlicht am 13. November 1996, WO 97/22635, veröffentlicht am 26. Juni 1997, EP 0 949 278 A2, veröffentlicht am 13. Oktober 1999; EP 0 949 279 A2, veröffentlicht am 13. Oktober 1999; EP 1 063 244 A2, veröffentlicht am 27. Dezember 2000; US Patent 5,408,017; US Patent 5,767,208; US Patent 5,907,021; WO 88/05792, veröffentlicht am 11. August 1988; WO 88/05793, veröffentlicht am 11. August 1988; WO 93/25590, veröffentlicht am 23. Dezember 1993; US Patent 5,599,761; US Patent 5,218,071; WO 90/07526, veröffentlicht am 12. Juli 1990; US Patent 5,972,822; US Patent 6,074,977; US Patent 6,013,819; US Patent 5,296,433; US Patent 4,874,880; US Patent 5,198,401; US Patent 5,621,127; US Patent 5,703,257; US Patent 5,728,855; US Patent 5,731,253; US Patent 5,710,224; US Patent 5,883,204; US Patent 5,504,049; US Patent 5,962,714; US Patent 5,965,677; US Patent 5,427,991; WO 93/21238, veröffentlicht am 28. Oktober 1993; WO 94/03506, veröffentlicht am 17. Februar 1994, WO 93/21242, veröffentlicht am 28. Oktober 1993; WO 94/00500, veröffentlicht am 6. Januar 1994, WO 96/00244, veröffentlicht am 4. Januar 1996, WO 98/50392, veröffentlicht am 12. November 1998, Wang et al., Organometallics 1998, 17, 3149-3151; Younkin, et al., Science 2000, 287, 460-462, Chen und Marks, Chem. Rev. 2000, 100, 1391-1434, Alt und Koppl, Chem. Rev. 2000, 100, 1205-1221; Resconi et al., Chem. Rev. 2000, 100, 1253-1345; Ittel et al., Chem. Rev. 2000, 100, 1169-1203; Coates, Chem. Rev., 2000, 100, 1223-1251; und WO 96/13530, veröffentlicht am 9. Mai 1996. Ebenfalls geeignet sind diejenigen Katalysatoren, Cokatalysatoren und Katalysatorsysteme, die offenbart sind in USSN 09/230,185, eingereicht am 15. Januar 1999, US Patent 5,965,756; US 6,150,297; und USSN 09/715,380, eingereicht am 17. November 2000. Zusätzlich sind Verfahren zum Herstellen der zuvor genannten Katalysatoren beschrieben, z.B. in U.S Patent Nr. 6,015,868.

[0080] Die oben beschriebenen Katalysatoren können katalytisch aktiv gemacht werden durch Kombination mit einem aktivierenden Cokatalysator oder durch Verwendung einer Aktivierungstechnik. Geeignete Aktivierungscokatalysatoren zur Verwendung hierin umfassen, ohne darauf begrenzt zu sein, polymere oder oligomere Alumoxane, im Besonderen Methylalumoxan, Triisobutylaluminium-modifiziertes Methylalumoxan oder Isobutylalumoxan; neutrale Lewis-Säuren, wie etwa C_{1-30} -Kohlenwasserstoff-substituierte Gruppe 13-Verbindungen, im Besonderen Tri(kohlenwasserstoff)aluminium- oder Tri(kohlenwasserstoff)borverbindungen und halogenierte (einschließlich perhalogenierte) Derivate davon, mit von 1 bis 30 Kohlenstoffen in jeder Kohlenwasserstoff- oder halogenierten Kohlenwasserstoffgruppe, im Spezielleren perfluorierte Tri(aryl)bor- und perfluorierte Tri(aryl)aluminiumverbindungen, Gemische von Fluor-substituierten (Aryl)borverbindungen mit Alkyl enthaltenden Aluminiumverbindungen, im Besonderen Gemische von Tris(pentafluorphenyl)boran mit Trialkylaluminium oder Gemische von Tris(pentafluorphenyl)boran mit Alkylalumoxanen, im Spezielleren Gemische

von Tris(pentafluorphenyl)boran mit Methylalumoxan und Gemische von Tris(pentafluorphenyl)boran mit Methylalumoxan, modifiziert mit einem prozentualen Anteil höherer Alkylgruppen (MMAO) und im Speziellesten Tris(pentafluorphenyl)boran und Tris(pentafluorphenyl)aluminium; nicht-polymere, kompatible, nicht-koordinierende, Ionen-bildende Verbindungen (einschließlich der Verwendung solcher Verbindungen unter oxidierenden Bedingungen), im Speziellen die Verwendung von Ammonium-, Phosphonium-, Oxonium-, Carbonium-, Silylium- oder Sulfoniumsalzen von kompatiblen, nichtkoordinierenden Anionen, oder Ferroceniumsalsen von kompatiblen, nichtkoordinierenden Anionen; Masseelektrolyse und Kombinationen der vorhergehenden Aktivierungscokatalysatoren und -techniken. Die vorhergehenden Aktivierungscokatalysatoren und Aktivierungstechniken sind früher gelehrt worden in Bezug auf verschiedene Metallkomplexe in den folgenden Referenzen: EP-A-277,003, US-A-5,153,157, US-A-5,064,802, EP-A-468,651 (äquivalent zu U.S. Seriennr. 07/547,718), EP-A-520,732 (äquivalent zu U.S. Seriennr. 07/876,268) und EP-A-520,732 (äquivalent zu U.S. Seriennr. 07/884,966, eingereicht am 1. Mai 1992).

[0081] Kombinationen neutraler Lewis-Säuren, im Besonderen die Kombination einer Trialkylaluminiumverbindung mit von 1 bis 4 Kohlenstoffen in jeder Alkylgruppe und einer halogenierten Tri(kohlenwasserstoff)borverbindung mit von 1 bis 20 Kohlenstoffen in jeder Kohlenwasserstoffgruppe, im Besonderen Tris(pentafluorphenyl)boran, weitere Kombinationen solcher neutraler Lewis-Säuregemische mit einem polymeren oder oligomeren Alumoxan und Kombinationen aus einer einzelnen neutralen Lewis-Säure, im Besonderen Tris(pentafluorphenyl)boran mit einem polymeren oder oligomeren Alumoxan, sind besonders wünschenswerte Aktivierungscokatalysatoren. Es ist beobachtet worden, dass die wirkungsvollste Katalysatoraktivierung unter Verwendung einer solchen Kombination eines Tris(pentafluorphenyl)boran/Alumoxangemischs auftritt bei reduzierten Gehalten von Alumoxan. Bevorzugte molare Verhältnisse von Gruppe 4-Metallkomplex:Tris(pentafluorphenyl)boran:Alumoxan sind von 1:1:1 bis 1:5:10, bevorzugter von 1:1:1 bis 1:3:5. Eine solche effiziente Verwendung von geringeren Gehalten Alumoxan erlaubt die Herstellung von Olefinpolymeren mit hohen katalytischen Wirkungsgraden, unter Verwendung einer geringeren Menge des teuren Alumoxancokatalysators. Zusätzlich werden Polymere mit geringeren Gehalten von Aluminiumrückstand und daher größerer Klarheit erhalten.

[0082] Geeignete Ionen-bildende Verbindungen, die geeignet sind als Cokatalysatoren in einigen Ausführungsformen der Erfindung, umfassen ein Kation, das eine Brönsted-Säure ist, die in der Lage ist zum Abgeben eines Protons, und ein kompatibles, nicht-koordinierendes Anion, A^- . Wie hier verwendet, bedeutet der Ausdruck „nicht-koordinierend“ ein Anion oder eine Substanz, die entweder nicht-koordiniert an das Gruppe 4-Metall, das Vorläuferkomplex enthält, und das katalytische Derivat, das davon abgeleitet ist, oder welches/welche nur schwach an solche Komplexe koordiniert, wobei sie/es ausreichend labil bleibt, um ersetzt zu werden durch eine neutrale Lewis-Base. Ein nicht-koordinierendes Anion betrifft im Speziellen ein Anion, das wenn es als ein Ladungsausgleichsanion in einem kationischen Metallkomplex dient, keinen anionischen Substituenten oder ein Fragment davon auf das Kation überträgt, wobei neutrale Komplexe während der Zeit gebildet werden, welche wesentlich die vorgesehene Anwendung des kationischen Metallkomplexes als ein Katalysator stören würden. „Kompatible Anionen“ sind Anionen, die nicht zur Neutralität abgebaut werden, wenn sich der Anfangs gebildete Komplex zersetzt und nicht störend sind mit der gewünschten nachfolgenden Polymerisation oder anderen Verwendungen des Komplexes.

[0083] Bevorzugte Anionen sind diejenigen, die einen Einstellen-Koordinationskomplex enthalten, umfassend ein Ladungs-tragendes Metall oder einen Metalloidkern, wobei das Anion in der Lage ist zum Ausgleichen der Ladung der aktiven Katalysatorspezies (das Metallkation), welche gebildet werden kann, wenn die beiden Komponenten vereinigt werden. Ebenfalls sollte das Anion ausreichend labil sein, um ersetzt zu werden durch olefinisch, diolefinisch und acetylenisch ungesättigte Verbindungen oder andere neutrale Lewis-Basen, wie etwa Ether oder Nitrile. Geeignete Metalle umfassen, ohne darauf begrenzt zu sein, Aluminium, Gold und Platin. Geeignete Metalloide umfassen, ohne darauf begrenzt zu sein, Bor, Phosphor und Silicium. Verbindungen, die Anionen umfassen, welche Koordinationskomplexe umfassen, die ein einzelnes Metall- oder Metalloidatom enthalten, sind natürlich im Stand der Technik bekannt, und viele, im Besonderen solche Verbindungen, die ein einzelnes Boratom in dem Anionenteil enthalten, sind kommerziell erhältlich.

[0084] Bevorzugte solche Cokatalysatoren können dargestellt werden durch die folgende allgemeine Formel:

Formel VII

$(L^*-H)_d^+ (A)^{d-}$ worin L^* eine neutrale Lewis-Base ist; $(L^*-H)^+$ eine Brönsted-Säure ist; A^{d-} ein Anion mit einer Ladung von d^- ist und d eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist. Bevorzugter entspricht A^{d-} der Formel: $[M^+Q_d]^-$, worin M^+ Bor oder Aluminium im formalen Oxidationszustand +3 ist; und Q unabhängig bei jedem Auftreten ausgewählt

ist aus Hydrid, Dialkylamido, Halogenid, Kohlenwasserstoff, Hydrocarbyloxid, Halogen-substituiertem Kohlenwasserstoff, Halogensubstituiertem Hydrocarbyloxy und Halogen-substituierten Silylhydrocarbylgruppen (einschließlich perhalogenierte Hydrocarbyl-, perhalogenierte Hydrocarbyloxy- und perhalogenierte Silylhydrocarbylreste), wobei Q bis zu 20 Kohlenstoffe aufweist, mit der Maßgabe, dass bei nicht mehr als einem Auftreten Q Halogenid ist. Beispiele geeigneter Hydrocarbyloxid Q-Gruppen sind in U.S. Patent 5,296,433 offenbart.

[0085] In einer bevorzugteren Ausführungsform ist d Eins, d.h. das Gegenion hat eine einzelne negative Ladung und ist A^- . Aktivierungscokatalysatoren, die Bor umfassen, die besonders geeignet sind bei der Herstellung von Katalysatoren der Erfindung können durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden:

Formel VIII

$(L^*-H)^+(M'Q_4)$ worin L^* wie zuvor definiert ist; M' Bor oder Aluminium im formalen Oxidationszustand 3 ist; und Q eine Kohlenwasserstoff-, Hydrocarbyloxy-, fluorierte Kohlenwasserstoff-, fluorierte Hydrocarbyloxy- oder fluorierte Silylhydrocarbylgruppe mit bis zu 20 Nicht-Wasserstoffatomen ist, mit der Maßgabe, dass bei nicht mehr als einem Auftreten Q Kohlenwasserstoff ist. Am meisten bevorzugt ist Q bei jedem Auftreten eine fluorierte Arylgruppe, im Besonderen eine Pentafluorphenylgruppe. Bevorzugte $(L^*-H)^+$ -Kationen sind N,N-Dimethylanilinium, N,N-Di(octadecyl)anilinium, Di(octadecyl)methylammonium, Methylbis(hydrierter Talg)ammonium und Tributylammonium. Veranschaulichende, jedoch nicht begrenzende Beispiele von Borverbindungen, die als ein Aktivierungscokatalysator verwendet werden können, sind trisubstituierte Ammoniumsalze, wie etwa: Trimethylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat; Triethylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat; Tripropylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat; Tri(n-butyl)ammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat; Tri(secbutyl)ammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat; N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat; N,N-Dimethylanilinium-n-butyltris(pentafluorphenyl)borat; N,N-Dimethylaniliniumbenzyltris(pentafluorphenyl)borat; N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(4-(t-butyl dimethylsilyl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)borat; N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(4-(triisopropylsilyl)-2,3,5,6-tetrafluorphenyl)borat; N,N-Dimethylaniliniumpentafluorphenoxyltris(pentafluorphenyl)borat; N,N-Diethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat; N,N-Dimethyl-2,4,6-trimethylaniliniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat; Trimethylammoniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluorphenyl)borat; Triethylammoniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluorphenyl)borat; Tripropylammoniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluorphenyl)borat; Tri(n-butyl)ammoniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluorphenyl)borat, Dimethyl(t-butyl)ammoniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluorphenyl)borat; N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluorphenyl)borat; N,N-Diethylaniliniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluorphenyl)borat; und N,N-Dimethyl-2,4,6-trimethylaniliniumtetrakis(2,3,4,6-tetrafluorphenyl)borat; Dialkylammoniumsalze, wie etwa: Di(i-propyl)ammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat und Dicyclohexylammoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat; trisubstituierte Phosphoniumsalze, wie etwa: Triphenylphosphoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Tri(o-tolyl)phosphoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat und Tri(2,6-dimethylphenyl)phosphoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat; disubstituierte Oxoniumsalze, wie etwa: Diphenyloxoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Di(o-tolyl)oxoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat und Di(2,6-dimethylphenyl)oxoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat; disubstituierte Sulfoniumsalze, wie etwa: Diphenylsulfoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Di(o-tolyl)sulfoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat und Bis(2,6-dimethylphenyl)sulfoniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat.

[0086] Bevorzugte Silyliumsalzaktivierungscokatalysatoren umfassen, ohne darauf begrenzt zu sein, Trimethylsilyliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat, Triethylsilyliumtetrakis(pentafluorphenyl)borat und Ether-substituierte Addukte davon. Silyliumsalze sind früher unter diesem Oberbegriff offenbart worden in J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384 als auch Lambert, J. B., et al., Organometallics, 1994, 13, 2430-2443. Die Verwendung der obigen Silyliumsalze als Aktivierungscokatalysatoren für Additionspolymerisationskatalysatoren ist im U.S. Patent Nr. 5,625,087 offenbart. Bestimmte Komplexe von Alkoholen, Mercaptanen, Silanolen und Oximen mit Tris(pentafluorphenyl)boran sind ebenfalls wirkungsvolle Katalysatoraktivatoren und können in Ausführungsformen der Erfindung verwendet werden. Solche Cokatalysatoren sind im U.S. Patent Nr. 5,296,433 offenbart.

[0087] Das Katalysatorsystem kann hergestellt werden als ein homogener Katalysator durch Zugabe der erforderlichen Komponenten zu einem Lösungsmittel, worin Polymerisation durch Lösungspolymerisationsverfahren durchgeführt werden wird. Das Katalysatorsystem kann auch hergestellt und verwendet werden als ein heterogener Katalysator durch Adsorbieren der erforderlichen Komponenten auf einem Katalysatorträgermaterial, wie etwa Silikagel, Aluminiumoxid oder einem anderen geeigneten anorganischen Trägermaterial. Bei einer Herstellung in heterogener oder geträgerter Form ist es bevorzugt, Silika als das Trägermaterial zu verwenden.

[0088] Zu allen Zeiten sollten die einzelnen Bestandteile, als auch die Katalysatorkomponenten vor Sauer-

stoff und Feuchtigkeit geschützt sein. Daher sollten die Katalysatorkomponenten und Katalysatoren hergestellt und gewonnen werden in einer Sauerstoff- und feuchtigkeitsfreien Atmosphäre. Vorzugsweise werden die Reaktionen daher in der Gegenwart eines trockenen Inertgases, wie etwa z.B. Stickstoff oder Argon, durchgeführt.

[0089] Das molare Verhältnis von Metallkomplex:Aktivierungscokatalysator, das verwendet wird, liegt vorzugsweise von 1:1000 bis 2:1, bevorzugter von 1:5 bis 1,5:1, am bevorzugtesten von 1:2 bis 1:1. In dem bevorzugten Falle, worin ein Metallkomplex aktiviert wird durch Trispentafluorphenylboran und Triisobutylaluminium-modifiziertes Methylalumoxan, ist das molare Verhältnis von Titan: Bor: Aluminium typischerweise von 1:10:50 bis 1:0,5:0,1 am typischsten etwa 1:3:5.

[0090] Im Allgemeinen sollte die Polymerisation unter Bedingungen für Ziegler-Natta- oder Metallocen-Typ-Polymerisationsreaktionen durchgeführt werden, d.h. bei Reaktordrücken im Bereich von Atmosphärendruck bis 3500 Atmosphären (34,5 kPa). Die Reaktortemperatur sollte größer als 80 °C, typischerweise von 100 °C bis 250 °C, und vorzugsweise von 100 °C bis 150 °C sein, wobei höhere Reaktortemperaturen, d.h. Reaktortemperaturen von größer als 100 °C im Allgemeinen die Bildung von Polymeren mit geringerem Molekulargewicht begünstigen.

[0091] In einer Ausführungsform des Verfahrens, das verwendet wird, um die flüssigen Polymere mit geringem Molekulargewicht herzustellen, wird kein Wasserstoff in dem Reaktor verwendet. Es ist ebenfalls ein Merkmal dieses Verfahrens, dass die Comonomereinspeisung in den Reaktor ausreichend ist, um einen Comonomereinbau in das fertige Polymer von größer als 15, vorzugsweise größer als 30, bevorzugter größer als 40 und sogar noch mehr bevorzugt größer als 50 Mol-% zu erzeugen.

[0092] Im Allgemeinen wird das Polymerisationsverfahren durchgeführt mit einer Druckdifferenz von Ethylen von 10 bis 1000 psi (70 bis 7000 kPa), am bevorzugtesten 40 bis 60 psi (300 bis 400 kPa). Die Polymerisation wird im Allgemeinen bei einer Temperatur von 80 bis 250 °C, vorzugsweise von 90 bis 170 °C und am meisten bevorzugt von größer als 95 bis 140 °C durchgeführt.

[0093] In den meisten Polymerisationsreaktionen ist das verwendete molare Verhältnis von Katalysator:polymerisierbare Verbindungen von 10^{-12} :1 bis 10^{-1} :1, bevorzugter von 10^{-9} :1 bis 10^{-5} :1.

[0094] Lösungspolymerisationsbedingungen verwenden ein Lösungsmittel für die jeweiligen Komponenten der Reaktion. Bevorzugte Lösungsmittel umfassen Mineralöle und die verschiedenen Kohlenwasserstoffe, die bei Reaktionstemperaturen flüssig sind. Veranschaulichende Beispiele geeigneter Lösungsmittel umfassen Alkane, wie etwa Pentan, Isopentan, Hexan, Heptan, Octan und Nonan, als auch Gemische von Alkanen, einschließlich Kerosin und Isopar ETM, erhältlich von Exxon Chemicals Inc.; Cycloalkane, wie etwa Cyclopentan und Cyclohexan; und Aromaten, wie etwa Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol und Diethylbenzol.

[0095] Das Lösungsmittel wird in einer Menge vorliegen, die ausreichend ist, um Phasentrennung in dem Reaktor zu vermeiden. Da das Lösungsmittel dazu dient Wärme zu absorbieren, führt weniger Lösungsmittel zu einem weniger adiabatischen Reaktor. Das Verhältnis (Gewichtsbasis) Lösungsmittel:Ethylen wird typischerweise von 2,5:1 bis 12:1 sein, wobei jenseits dieses Punktes die Katalysatoreffizienz leidet. Das typischste Verhältnis von Lösungsmittel:Ethylen (Gewichtsbasis) ist im Bereich von 5:1 bis 10:1.

[0096] Die Polymerisation kann als ein Chargen- oder kontinuierliches Polymerisationsverfahren durchgeführt werden, wobei kontinuierliche Lösungsmittelpolymerisationsverfahren für die Herstellung von Polymeren mit geringem Molekulargewicht der Erfindung am bevorzugtesten ist. In einem kontinuierlichen Verfahren werden Ethylen, Comonomer und optional Lösungsmittel und Dien kontinuierlich in die Reaktionszone eingebracht und das Polymerprodukt wird kontinuierlich daraus entfernt.

[0097] Die homogenen Ethylen/alpha-Olefin-Polymere mit geringem Molekulargewicht der Erfindung können polymerisiert werden in einem ersten Reaktor, wobei ein zweites Polymer (mit höherem Molekulargewicht und/oder verschiedener Dichte und/oder ein heterogenes) in einem zweiten Reaktor polymerisiert wird, der in Reihe oder parallel verbunden ist mit dem, worin das Polymer mit geringem Molekulargewicht hergestellt wird, um die Reaktor-Polymer-Gemische mit wünschenswerten Eigenschaften herzustellen. Ein Beispiel für ein Doppelreaktorverfahren, das gemäß den Lehren dieser Offenbarung angepasst werden kann, um Gemische herzustellen, worin mindestens eine Komponente das homogene flüssige oder gelartige Ethylen/alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht der Erfindung ist, ist offenbart in WO 94/00500 (äquivalent U.S. Serienr. 07/904,770) als auch USSN 08/10958, eingereicht am 29. Januar 1993.

[0098] Die homogenen Ethylen/alpha-Olefin-Polymere mit geringem Molekulargewicht, die hier offenbart sind, können verwendet werden, um Schmiermittel herzustellen oder können als Öladditive verwendet werden. Die hier offenbarten Polymere können verwendet werden, um eine von mehreren Komponenten der Schmier- oder Ölzusammensetzungen zu ersetzen, die offenbart sind in den folgenden U.S. Patenten: 6,310,164 mit dem Titel „Unsaturated copolymers, processes for preparing the same, and compositions containing the same“ („Ungesättigte Copolymere, Verfahren zu deren Herstellung und Zusammensetzungen, die dieselben enthalten“); 6,110,880 mit dem Titel „Polyolefin block copolymer viscosity modifier“ („Polyolefinblockcopolymerviskositätsmodifizierungsmittel“); 6,100,224 mit dem Titel „Copolymers of ethylene alpha-olefin macromers and dicarboxylic monomers and derivatives thereof, useful as additives in lubricating oils and in fuels“ („Copolymere von Ethylen-alpha-Olefin-Makromeren und Dicarbonsäuremonomeren und Derivate davon, die geeignet sind als Additive in Schmierölen und in Brennstoffen“); 6,084,046 mit dem Titel „Copolymer and copolymer composition“ („Copolymer und Copolymerzusammensetzung“); 6,030,930 mit dem Titel „Polymers derived from ethylene and 1-butene for use in the preparation of lubricant dispersant additives“ („Polymere, die von Ethylen und 1-Buten abgeleitet sind zur Verwendung bei der Herstellung von Schmierdispersieradditiven“); 6,017,859 mit dem Titel „Polymers derived from olefins useful as lubricant and fuel oil additives processes for preparation of such polymers and additives and use thereof“ („Polymere, die von Olefinen abgeleitet sind, die geeignet sind als Schmier- und Brennstofföladditive, Verfahren zur Herstellung solcher Polymere und Additive und Verwendung davon“); 5,912,212 mit dem Titel „Lubricating oil composition“ („Schmierölzusammensetzung“); 5,811,739 mit dem Titel „Polymers derived from olefins useful as lubricant and fuel oil additives, processes for preparation of such polymers and additives and use thereof (PT-1267)“ („Polymere, die von Olefinen abgeleitet sind, die geeignet sind als Schmier- und Brennstofföladditive, Verfahren zur Herstellung von solchen Polymeren und Additiven und die Verwendung davon (PT-1267)“); 5,759,967 mit dem Titel „Ethylene alpha-olefin/diene interpolymers substituted carboxylic acid dispersant additives“ („Ethylen-alpha-Olefin/Dien-Interpolymer-substituierte Carbonsäuredispersieradditive“); 5,747,596 mit dem Titel „Gel-free alpha-olefin dispersant additives useful in oleaginous compositions“ („Gelfreie alpha-Olefin-Dispersieradditive, die geeignet sind als öartige Zusammensetzungen“); 5,717,039 mit dem Titel „Functionalization of polymers based on Koch chemistry and derivatives thereof“ („Funktionalisierung von Polymeren basierend auf Koch-Chemie und Derivate davon“); 5,663,129 mit dem Titel „Gel-free ethylene interpolymers dispersant additives useful in oleaginous compositions“ („Gelfreie Ethyleninterpolymerdispersieradditive, die geeignet sind in öartigen Zusammensetzungen“); 5,658,865 mit dem Titel „Oxidation-inhibitive lubricating oil composition“ („Oxidations-inhibierende Schmierölzusammensetzung“); 5,366,647 mit dem Titel „Derivatized ethylene alpha-olefin polymer useful as multifunctional viscosity index improver additive for oleaginous composition (PT-796)“ („Derivatisiertes Ethylen-alpha-Olefin-Polymer, das geeignet als ein multifunktionelles Viskositätsindexverbesserungsadditiv für eine öartige Zusammensetzung (PT-796)“); 5,294,234 mit dem Titel „Fuel compositions of novel ethylene alpha-olefin polymers substituted amine dispersant additives“ („Brennstoffzusammensetzungen aus neuen Ethylen-alpha-Olefin-Polymeren, die mit Amindispersieradditiven substituiert sind“); 5,277-833 mit dem Titel „Ethylene alpha-olefin polymer substituted mono- and dicarboxylic acid lubricant dispersant additives“ („Ethylen-alpha-Olefin-Polymer-substituierte Mono- und Dicarbonsäureschmierdispersieradditive“); 5,275,747 mit dem Titel „Derivatized ethylene alpha-olefin polymer useful as multifunctional viscosity index improver additive for oleaginous composition“ („Derivatisiertes Ethylen-alpha-Olefin-Polymer, das geeignet ist als multifunktionelles Viskositätsindexverbesserungsadditiv für eine öartige Zusammensetzung“); 5,229,022 mit dem Titel „Ethylene alpha-olefin polymer substituted mono- and dicarboxylic acid dispersant additives (PT-920)“ („Ethylen-alpha-Olefin-Polymer-substituierte Mono- und Dicarbonsäuredispersieradditive (PT-920)“); und 5,017,299 mit dem Titel „Novel ethylene alpha-olefin copolymer substituted Mannich base lubricant dispersant additives“ („Neue Ethylen-alpha-Olefin-Copolymer-substituierte Mannich-Base-Schmiermitteldispersieradditive“).

[0099] Eine Reihe von Schmiermittelzusammensetzungen oder Schmierölen bzw. Schmiermittelölen kann formuliert werden unter Verwendung der hier offenbarten homogenen Ethylen/alpha-Olefin-Polymere mit geringem Molekulargewicht. Zum Beispiel kann eine Schmierölzusammensetzung die homogenen Ethylen/alpha-Olefin-Polymere mit geringem Molekulargewicht, die hier offenbart sind, und ein Schmieröladditiv enthalten. Wenn das homogene Ethylen/alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht als ein Schmiergrundöl verwendet wird und gemischt wird mit mindestens einem Additiv, wie etwa einem Extremdruckmittel, einem Abriebsfestigkeitsmittel, einem Öligkeitsverbesserer und einem Detergenzdispersiermittel, kann eine Schmierölzusammensetzung mit ausgezeichneten Eigenschaften erhalten werden.

[0100] Zusätzlich kann eine andere Schmierölzusammensetzung umfassen: (1) ein Ausgangs- bzw. Grundöl, umfassend ein Mineralöl und/oder ein synthetisches Kohlenwasserstofföl und (2) ein homogenes Ethylen/alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht der vorliegenden Erfindung und mit einer Eigenviskosität $[\eta]$, gemäß Messung in Decalin bei 135 °C, von 0,1 bis 5,0 dl/g oder einer kinematischen Viskosität bei 100 °C von 4 bis 200 Centistokes; und optional (3) ein Schmieröladditiv.

[0101] Ein Viskositätsverbesserungsmittel kann gemäß den Ausführungsformen der Erfindung formuliert werden. Es umfasst die gleichen homogenen Ethylen/alpha-Olefin-Polymere mit geringem Molekulargewicht, die in der Schmierölzusammensetzung verwendbar sind. Ähnlich kann ein Schmierölkompatibilitätsverbesserungsmittel gemäß den Ausführungsformen der Erfindung formuliert werden. Es umfasst das gleiche homogene Ethylen/alpha-Polymer mit geringem Molekulargewicht, wie das in der dritten Schmierölzusammensetzung verwendbare.

[0102] Eine Brennstoffölzusammensetzung, die auch gemäß den Ausführungsformen der Erfindung hergestellt werden kann, umfasst: (1) ein Mittelfraktionsbrennstofföl mit einem Siedepunkt von 150 bis 400 °C und (2) ein Brennstoffölfluiditätsverbesserungsmittel, umfassend die homogenen Ethylen/alpha-Olefin-Polymere mit geringem Molekulargewicht.

[0103] Das Schmieröladditiv zur Verwendung in Ausführungsformen der Erfindung ist mindestens ein Additiv, ausgewählt aus einem Extremdruckmittel, einem Abriebfestigmittel, einem Ölligkeitsverbesserungsmittel und einem Detergenzdispergiermittel.

[0104] Beispiele der Extremdruckmittelumfassen Extremdruckmittel des Schwefeltyps, wie etwa Sulfide, Sulfoxide, Sulfone, Thiophosphinate, Thiocarbonate, Fette und Öle, Schwefel-behandelte Fette und Öle und Olefinsulfide; Phosphorsäuren, wie etwa Phosphorsäureester, Ester der phosphorigen Säure, Phosphorsäureresteramine und Esteramine der phosphorigen Säure; und Halogenverbindungen, wie etwa chlorierte Kohlenwasserstoffe.

[0105] Beispiele des Abriebfestigmittels umfassen anorganische oder organische Molybdänverbindungen, wie etwa Molybdändisulfid; Organoborverbindungen, wie etwa Alkylmercaptylborat; Graphit; Antimonsulfid; Borverbindungen; und Polytetrafluorethylen.

[0106] Beispiele der Ölligkeitsverbesserungsmittel umfassen höhere Fettsäuren, wie etwa Ölsäure und Stearinsäure; höhere Alkohole, wie etwa Oleylalkohol; Amine; Ester; Schwefel-behandelte Fette und Öle; und chlorierte Fette und Öle.

[0107] Beispiele der Detergenzdispergiermittel umfassen Metallsulfonate, wie etwa Calciumsulfonat, Magnesiumsulfonat und Bariumsulfonat; Thiophosphonate; Phenate; Salicylate; Succinimide; Benzylamin und Succinate.

[0108] Die Schmierölzusammensetzung kann weiterhin einen Viskositätsindexverbesserer, ein Antioxidationsmittel, ein Antikorrosionsmittel und ein Antischaummittel enthalten.

[0109] Als die Viskositätsindexverbesserungsmittel, sind diejenigen, die herkömmlicherweise zu Schmierölzusammensetzungen zugegeben werden, allgemein erhältlich, und Beispiele davon umfassen natürliche Harze, wie etwa Mineralöl und synthetische Harze, wie etwa Ethylen/alpha-Olefin-Copolymer, alpha-Olefin-Homopolymer, Styrol/Butadiencopolymer Poly(meth)acrylate und Naphthalinkondensat. Beispiele der Antioxidationsmittel umfassen Aminverbindungen, wie etwa 2,6-Di-*t*-butyl-4-methylphenol; und Schwefel- oder Phosphorverbindungen, wie etwa Zinkdithiophosphat.

[0110] Beispiele der Antikorrosionsmittel umfassen Carbonsäuren und ihre Salze, wie etwa Oxalsäure; Sulfonate; Ester; Alkohole; Phosphorsäure und ihre Salze; Benzotriazol und seine Derivate; und Thiazolverbindungen.

[0111] Beispiele der Antischaummittel umfassen Siliciumverbindungen, wie etwa Dimethylsiloxan und Silikageldispersion; Alkoholverbindungen; und Esterverbindungen. Obwohl die Menge des Schmieröladditivs, das verwendet wird, in Abhängigkeit von den Schmiereigenschaften, die erforderlich sind, variiert, ist sie im Bereich von üblicherweise 0,01 bis 80 Teile bezüglich des Gewichts, vorzugsweise 0,05 bis 60 Teile bezüglich des Gewichts, basierend auf 100 Teilen bezüglich des Gewichts des homogenen Ethylen/alpha-Olefin-Polymers mit geringem Molekulargewicht.

[0112] Die Schmierölzusammensetzung kann weiterhin ein Mineral- oder ein synthetisches Kohlenwasserstofföl in einer Menge von bis zu 50 Gew.-% enthalten.

[0113] Da die Schmierölzusammensetzung das homogene Ethylen/alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht als ein Grundöl enthält, ist die Zusammensetzung ausgezeichnet hinsichtlich Kompatibilität mit

Additiven, als auch hinsichtlich Viskositätseigenschaften, Wärmestabilität, Oxidationsstabilität und Abriebfestigkeit.

[0114] Die optional in der Schmierölzusammensetzung verwendete Basis ist ein Schmiergrundöl, umfassend ein Mineralöl und/oder ein synthetisches Kohlenwasserstofföl. Diese Öle können alleine oder als ein Gemisch aus zwei oder mehr Arten ohne spezifische Begrenzung verwendet werden, solange sie eine Viskosität bei 100 °C von 1,5 bis 40,0 mm²/S, vorzugsweise 2,0 bis 10,0 mm²/S, aufweisen. Das Mineralöl hat eine Viskosität in dem obigen Bereich.

[0115] Das Mineralöl ist z.B. ein raffiniertes Öl, erhalten durch Behandeln eines Rohöls auf Paraffinbasis oder eines Zwischenproduktrohöls durch eine Destillation bei Atmosphärendruck oder Behandeln eines Rückstandöls der atmosphärischen Destillation mit Vakuumdestillation und dann Raffinieren des resultierenden Destillatöls auf eine herkömmliche Art, oder ein stark entwachsenes Öl, erhalten durch starkes Entwachsen (Deep-De-waxing) des oben erhaltenen raffinierten Öls. Beispiele der Raffinierungsverfahren umfassen Hydrierung, Entwachsen, Lösungsmittlextraktion, alkalische Destillation, Schwefelsäurewaschen und Tonbehandlung. Diese Verfahren können einzeln oder in einer geeigneten Kombination durchgeführt werden oder das gleiche Verfahren kann mehrmals wiederholt werden. In diesen Fällen gibt es keine spezifische Grenze der Reihenfolge der Verfahren und der Anzahl der Wiederholungen. In der vorliegenden Erfindung ist es besonders bevorzugt, ein Mineralöl zu verwenden, das erhalten wird durch ein Lösungsmittelentwachsungsverfahren, das durchgeführt wird unter drastischen Bedingungen oder erhalten wird durch ein starkes Entwachsungsverfahren (Deep-De-waxing-Verfahren), wie etwa ein katalytisches Hydrierungsentwachsungsverfahren, unter Verwendung eines Zeolithkatalysators.

[0116] Beispiele der synthetischen Kohlenwasserstofföle, die vorzugsweise verwendet werden, umfassen Oligomere, die erhalten werden durch Polymerisieren oder Copolymerisieren von Olefinen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen oder willkürliche Gemische dieser Olefine, wie etwa ein Oligomer von 1-Octen, ein Oligomer von 1-Decen und ein Oligomer von 1-Dodecen. Zusätzlich zu dem Mineralöl und/oder dem synthetischen Kohlenwasserstofföl, sind auch Diester erhältlich, wie etwa Di-2-ethylhexylsebacat, Dioctyladipat und Dioctyldodecanoat, und Polyolester, wie etwa Pentaerythritoltetraoleat und Trimethylolpropantripelargonat. Die Oligomere werden erhalten durch (Co)polymerisieren von Olefinen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen durch ein beliebiges Verfahren.

[0117] Additivkonzentrate und Schmierölzusammensetzungen, die hier offenbart werden, können andere Additive enthalten. Die Verwendung solcher Additive ist optional und das Vorliegen davon in den Zusammensetzungen wird von der speziellen Anwendung und dem Leistungsfähigkeitsgrad, der erforderlich ist, abhängen. So können die anderen Additive enthalten sein oder nicht enthalten sein. Additivkonzentrate umfassen typischerweise von etwa 0,1% bis etwa 30% bezüglich des Gewichts des homogenen Ethylen/alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht und von etwa 70% bis etwa 99,9% bezüglich des Gewichts eines im Wesentlichen inerten, normalerweise flüssigen, organischen Verdünnungsmittels.

[0118] Schmierölzusammensetzungen umfassen häufig Zinksalze einer Dithiophosphor-15-säure, häufig bezeichnet als Zinkdithiophosphate, Zink-0,0-dihydrocarbyldithiophosphate und andere üblicherweise verwendete Namen. Häufig wird auf sie durch die Abkürzung ZDP Bezug genommen. Ein oder mehrere Zinksalze von Dithiophosphorsäuren können in einer kleineren Menge vorliegen, um für zusätzliche Extremdruck-Antiverschleiß- und Antioxidationsleistungsfähigkeit zu sorgen.

[0119] Andere Additive, die optional in den Schmierölen dieser Erfindung verwendet werden können, umfassen z.B. Detergenzien, Dispergiermittel, zusätzliche Viskositätsverbesserungsmittel, Oxidationsinhibierungsmittel, Korrosionsinhibierungsmittel, Fließpunktabsenkungsmittel, Extremdruckmittel, Antiverschleißmittel, Farbstabilisierungsmittel, Reibungsmodifizierungsmittel und Antischaummittel. Extremdruckmittel und Korrosion- und Oxidationsinhibierungsmittel, die in den Zusammensetzungen der Erfindung enthalten sein können, werden beispielhaft dargestellt durch chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, organische Sulfide und Polysulfide, Phosphorsäureester, einschließlich Dikohlenwasserstoff- und Trikohlenwasserstoffphosphite und Molybdänverbindungen.

[0120] Andere Oxidationsinhibierungsmittel umfassen Materialien, wie etwa alkylierte Diphenylamine, gehin-derte Phenole, im Besonderen diejenigen mit tertiären Alkylgruppen, wie etwa tertiäre Butylgruppen, in der Position ortho zur phenolischen -OH-Gruppe, und andere. Solche Materialien sind allgemein dem Fachmann in der Technik bekannt.

[0121] Antischaummittel, die verwendet werden, um die Bildung von stabilem Schaum zu verringern oder zu verhindern, umfassen Silikone und organische Polymere. Beispiele dieser und zusätzlicher Antischaumzusammensetzungen sind beschrieben in „Foam Control Agents“, von Henry T. Kemer (Noyes Data Corporation, 1976), Seiten 125-162.

[0122] Detergenzien und Dispergiermittel können aus dem ascheerzeugenden oder aschelosen Typ sein. Die ascheerzeugenden Detergenzien werden beispielhaft dargestellt durch öllösliche neutrale und basische Salze von Alkali- oder Erdalkalimetallen mit Sulfonsäuren, Carbonsäuren, Phenolen oder organischen Phosphorsäuren, gekennzeichnet durch mindestens eine direkte Kohlenstoff-Phosphor-Bindung.

[0123] Die oben angegebenen anderen Additive können jeweils in den Schmierzusammensetzungen in einer Konzentration vorliegen, die so gering wie 0,001% bezüglich des Gewichts ist, üblicherweise im Bereich von etwa 0,01% bis etwa 20% bezüglich des Gewichts. In den meisten Fällen nehmen sie einen Anteil von jeweils 0,1% bis etwa 10% bezüglich des Gewichts, häufiger bis zu etwa 5% bezüglich des Gewichts ein.

[0124] Die verschiedenen Additivzusammensetzungen der Erfindung, die hier beschrieben sind, können direkt zu dem Öl des Schmierviskositätsmittels gegeben werden. Vorzugsweise jedoch werden sie verdünnt mit einem im Wesentlichen inerten, normalerweise flüssigen, organischen Verdünnungsmittel, wie etwa Mineralöl, einem synthetischen Öl, wie etwa Polyalphaolefin, Naphtha, Benzol, Toluol oder Xylol, um ein Additivkonzentrat zu bilden. Diese Konzentrate umfassen üblicherweise etwa 0,1 bis etwa 30% bezüglich des Gewichts, häufig von 1% bis etwa 20% bezüglich des Gewichts, häufiger von etwa 5% bis etwa 15% bezüglich des Gewichts der Interpolymere dieser Erfindung und können zusätzlich ein oder mehrere andere Additive enthalten, die in der Technik bekannt sind oder hier oben beschrieben sind. Additivkonzentrate werden hergestellt durch Zusammenmischen der gewünschten Komponenten, häufig bei erhöhten Temperaturen, üblicherweise weniger als 150 °C, oft nicht mehr als etwa 130 °C, häufig nicht mehr als etwa 115 °C.

[0125] Die Schmierzusammensetzungen dieser Erfindung verwenden ein Öl mit Schmierviskosität, einschließlich natürliche oder synthetische Schmieröle und Gemische davon. Gemische von Mineralöl und synthetischen Ölen, insbesondere Polyalphaolefinöle und Polyesteröle, werden häufig verwendet. Natürliche Öle umfassen tierische Öle und Pflanzenöle (z.B. Castoröl, Lardöl und andere Pflanzensäureester) als auch Mineralschmieröle, wie etwa flüssige Öle auf Erdölbasis und Lösungsmittel-behandelte oder Säure-behandelte Mineralschmieröle der paraffinischen, naphthenischen oder gemischten paraffinisch-naphthenischen Typen. Hydro-behandelte oder Hydro-gecrackte Öle sind im Bereich von geeigneten Ölen mit Schmierviskosität.

[0126] Öle mit Schmierviskosität, die von Kohle oder Schiefer abgeleitet sind, sind ebenfalls geeignet. Synthetische Schmieröle umfassen Kohlenwasserstofföle und Halogen-substituierte Kohlenwasserstofföle (wie etwa polymerisierte und interpolymersierte Olefine usw. und Gemische davon, Alkylbenzole, Polyphenyl (z.B. Biphenyle, Terphenyle, alkylierte Polyphenyle usw.), alkylierte Diphenylether und alkylierte Diphenylsulfide und ihre Derivate und Analoge und Homologe davon.

[0127] Alkylenoxidpolymere und Interpolymere und Derivate davon und diejenigen, worin terminate Hydroxylgruppen modifiziert worden sind durch Veresterung, Veretherung usw., bilden andere Klassen bekannter synthetischer Schmieröle, die verwendet werden können.

[0128] Eine andere geeignete Klasse von synthetischen Schmierölen, die verwendet werden kann, umfasst die Ester von Dicarbonsäuren und diejenigen, die hergestellt sind aus C₅- bis C₁₂-Monocarbonsäuren und Polyolen oder Polyetherpolyolen.

[0129] Andere synthetische Schmieröle umfassen flüssige Ester von Phosphorenhaltenden Säuren, polymere Tetrahydrofurane und alkylierte Diphenyloxide. Nicht-raffinierte, raffinierte und re-raffinierte Öle, entweder natürlich oder synthetisch (als auch Gemische von zwei oder mehreren aus diesen) des hier oben offenbarten Typs können in den Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

[0130] Spezifische Beispiele der oben beschriebenen Öle mit Schmierviskosität sind angegeben in Chamberlin III, U.S. Patent Nr. 4,326,972 und in der europäischen Patentveröffentlichung 107,282. Eine grundsätzliche, kurze Beschreibung von Schmiergrundölen ist gegeben in einem Artikel von D.V. Brock, „Lubrication Engineering“, Band 43, Seiten 184-5, März, 1987.

[0131] Additive, wie etwa Antioxidationsmittel (z.B. gehinderte Phenole (z.B. Irganox™ 1010, Irganox™ 1076), Phosphite (z.B. Irgafox™ 168)), Antilockadditive, Pigmente und Füllstoffe können ebenfalls in den modifizier-

ten Formulierungen zu einem Ausmaß enthalten sein, sodass sie nicht die gewünschten Formulierungseigenschaften beeinträchtigen.

[0132] Der Fachmann in der Technik wird einzuschätzen wissen, dass die hier offenbarte Erfindung in der Abwesenheit einer beliebigen Komponente durchgeführt werden kann, die nicht im Spezifischen offenbart worden ist. Die folgenden Beispiele werden zur weiteren Veranschaulichung der Erfindung bereitgestellt und sollen nicht als begrenzend ausgelegt werden. Wenn es nicht anders angegeben ist, sind alle Teile und Prozentanteile auf einer Gewichtsbasis angegeben.

BEISPIELE

Katalysatorherstellung

1) Synthese von Dimethylsilyl(2-methyl-s-indacenyl)(t-butylamido)titan-1,3-pentadien (Katalysator 1)

[0133] Katalysator 1 kann gemäß Beispiel 23 von US Patent 5,965,756 synthetisiert werden.

2) Synthese von

(N-(1,1-Dimethylethyl)-1,1-di-(4-n-butylphenyl)-1-((1,2,3,3.a,7a-η)-3-(1,3-dihydro-2H-isoindol-2-yl)-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2-)-N)-dimethyltitan

(Katalysator 2)

(i) Herstellung von $(p\text{-Bu-Ph})_2\text{SiCl}_2$.

[0134] In einen 250 ml Dreihalsrundkolben unter einer Stickstoffatmosphäre, der ausgestattet ist mit einem Rückflusskühler und einem 250 ml Tropftrichter, wurden 4,87 g Mg-Späne (0,200 Mol) eingebracht. 1-Brom-4-butylbenzol (42,62 g, 0,200 Mol) und 80 ml THF wurden dann in den Tropftrichter gegeben. Zu dieser Zeit wurden 10 ml der Brombenzol/THF-Lösung zu den Mg-Spänen mit einer kleinen Menge Ethylbromid gegeben. Die Lösung wurde dann gerührt bis Initiierung eintrat. Der Rest der Brombenzol/THF-Lösung wurde dann tropfenweise zugegeben, um es zu erlauben, dass Rückfluss eintritt. Nach Zugabe der Brombenzol/THF-Lösung wurde das Gemisch bei Rückfluss erhitzt bis das Magnesium verbraucht war.

[0135] Die resultierende Grignard-Lösung wurde dann in einen 250 ml Tropftrichter übergeführt, welcher auf einen 250 ml Dreihalsrundkolben aufgesetzt wurde der unter einer Stickstoffatmosphäre stand, ausgestattet mit einem Rückflusskühler. In den Rundkolben wurden 100 ml Heptan eingebracht, gefolgt von SiCl_4 (15,29 g, 0,090 Mol). Zu dieser Lösung wurde tropfenweise die Grignard-Lösung gegeben. Nachdem die Zugabe abgeschlossen war, wurde das resultierende Gemisch für 2 h refluxiert und man ließ es dann auf Raumtemperatur kühlen. Unter einer Inertatmosphäre wurde die Lösung filtriert. Die verbleibenden Salze wurden weiter mit Heptan (3×40 ml) gewaschen, die Waschungen wurden vereinigt mit der ursprünglichen Heptanlösung.

[0136] Das Heptan wurde dann durch Destillation bei Atmosphärendruck entfernt. Das resultierende viskose Öl wurde dann vakuumdestilliert, wobei das Sammeln des Produkts bei 1 mm bei 210 °C 19,3 g (58%) ergab. ^1H (C_6D_6) δ : 0,80 (t, 6 H), 1,19 (m, 4 H), 1,39 (m, 4 H), 2,35 (t, 4 H), 7,0 (d, 4 H), 7,7 (d, 4 H).

(ii) Herstellung von $(p\text{-Bu-Ph})_2\text{SiCl}(\text{NH-t-Bu})$.

[0137] Dichlor-di(p-butylphenyl)silan (4,572 g, 12,51 mmol) wurde in 45 ml Methylenchlorid gelöst. Zu dieser Lösung wurden 1,83 g, 25,03 mmol t-BuNH₂ gegeben. Nach Rühren über Nacht wurde Lösungsmittel unter verringertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 45 ml Hexan extrahiert und filtriert. Lösungsmittel wurde unter verringertem Druck entfernt, wobei 4,852 g Produkt als ein gebrochen weißes Öl zurückblieben. ^1H (C_6D_6) δ : 0,75 (t, 6 H), 1,15 (s, 9 H), 1,2 (m, 4 H), 1,4 (m, 4 H), 1,51 (s, 1 H), 2,4 (t, 4 H), 7,05 (d, 4 H), 7,8 (d, 4 H).

(iii) Herstellung von $(p\text{-Bu-Ph})_2\text{Si}(3\text{-Isoindolino-indenyl})(\text{NH-t-Bu})$.

[0138] Zu 4,612 g (11,47 mmol) $(p\text{-Bu-Ph})_2\text{Si}(\text{Cl})(\text{NH-t-Bu})$, gelöst in 20 ml THF, wurden 2,744 g (8,37 mmol) Lithium-1-isoindolino-indenid, gelöst in 30 ml THF, gegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt wurde, wurde Lösungsmittel unter verringertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 50 ml Hexan extrahiert und filtriert. Lösungsmittelenfernung ergab 6,870 g Produkt als sehr viskoses rot-braunes Öl. Ausbeute 91,0%. ^1H (C_6D_6) δ : 0,75 (m, 6 H), 1,15 (s, 9 H), 1,25 (m, 4 H), 2,4 (m, 4 H), 4,2 (s, 1 H), 4,5 (dd, 4 H),

5,6 (s, 1 H), 6,9-7,7 (m, 16 H).

(iv) Herstellung von Dilithiumsalz von (p-Bu-Ph)₂Si(3-isoindolino-indenyl)(NH-t-Bu).

[0139] In eine 50 ml Hexanlösung, enthaltend 6,186 g (10,33 mmol) (p-Bu-Ph)₂Si(3-isoindolino-indenyl)(NH-t-Bu) wurden 13,5 ml 1,6 M n-BuLi-Lösung gegeben. Einige Minuten nach n-BuLi-Zugabe trat ein gelbes Präzipitat auf. Nach Rühren über Nacht wurde das gelbe Präzipitat auf einer Fritte gesammelt, mit 4 × 20 ml Hexan gewaschen und unter verringertem Druck getrocknet, um 4,4181 g Produkt als gelbes Pulver zu ergeben. Ausbeute 70,0%.

(v) Herstellung von

Dichlor(N-1,1-dimethylethyl)-1,1-(4-butylphenyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihydro-2H-isoindol-2-yl)-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2)-N-)titan.

[0140] In der Trockenkammer wurden 2,620 g (7,1 mmol) TiCl₃ (THF)₃ in 40 ml THF suspendiert. Zu dieser Lösung wurden 4,319 g (7,07 mmol) Dilithiumsalz von (p-Bu-Ph)₂Si(3-isoindolino-indenyl)(NH-t-Bu), gelöst in 60 ml THF, innerhalb von 2 min zugegeben. Die Lösung wurde dann für 60 min gerührt. Nach dieser Zeit wurden 1,278 g PbCl₂ (4,60 mmol) zugegeben und die Lösung wurde für 60 min gerührt. Das THF wurde dann unter verringertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 50 ml Toluol extrahiert und filtriert. Lösungsmittel wurde unter verringertem Druck entfernt, wobei ein schwarzer kristalliner Feststoff zurückblieb. Hexan wurde zugegeben (35 ml) und die schwarze Suspension wurde für 0,5 h gerührt. Feststoff wurde auf der Fritte gesammelt, mit 2 × 30 ml Hexan gewaschen und unter verringertem Druck getrocknet, um 4,6754 g Produkt als schwarz-blauen kristallinen Feststoff zu ergeben. Ausbeute 92,4%. ¹H (Toluol-d₈) δ: 0,75 (m, 6 H), 1,25 (m, 4 H), 1,5 (m, 4 H), 1,65 (s, 9 H), 2,5 (t, 4 H), 4,5 (d, 2 H), 5,0 (d, 2 H), 6,0 (s, 1 H), 6,8-8,2 (m, 16 H).

(vi) Herstellung von

(N-1,1-Dimethylethyl)-1,1-(4-butylphenyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihydro-2H-isoindol-2-yl)-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2)-N-)dimethyltitan.

[0141] Das

Dichlor(N-1,1-dimethylethyl)-1,1-(4-butylphenyl)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihydro-2H-isoindol-2-yl)-1H-inden-1-yl)silanaminato-(2)-N-)titan (1,608 g, 2,25 mmol) wurde in 35 ml Toluol suspendiert. Zu dieser Lösung wurden 3 ml (4,75 mmol) 1,6 M MeLi-Etherlösung gegeben. Die Reaktionsfarbe veränderte sich sofort von dunkelgrün-schwarz nach dunkelrot. Nach Rühren für 1 h wurde Lösungsmittel unter verringertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 55 ml Hexan extrahiert und filtriert. Lösungsmittel wurde entfernt, wobei 1,456 g roter Feststoff zurückblieben. Ausbeute 96%. ¹H (Toluol-d₈) δ: 0,3 (s, 3 H), 0,8 (m, 6 H), 1,05 (s, 3 H), 1,25 (m, 4 H), 1,5 (m, 4 H), 1,75 (s, 9 H), 2,5 (m, 4 H), 4,5 (d, 2 H), 4,8 (d, 2 H), 5,7 (s, 1 H), 6,7-8,3 (m, 16 H).

3) Synthese von (C₅Me₄SiMe₂N^tBu)Ti(η⁴-1,3-pentadien) (Katalysator 3)

[0142] Katalysator 3 kann gemäß Beispiel 17 von US Patent 5,556,928 synthetisiert werden.

4) Synthese von rac-[1,2-Ethandiylbis(1-indenyl)]zirkonium-(1,4-diphenyl-1,3-butadien) (Katalysator 4)

[0143] Katalysator 4 kann gemäß Beispiel 11 von US Patent 5,616,664 synthetisiert werden.

Synthese von Armeeniumborat [Methylbis(hydriertes Talkalkyl)ammonium-tetrakis (Pentafluorphenyl)borat] (Cokatalysator 1)

[0144] Cokatalysator 1, Armeeniumborat, kann aus ARMEEN[®] M2HT (erhältlich von Akzo-Nobel), HCl, und Li[B(C₆F₅)₄] gemäß Beispiel 2 von US Patent 5,919,983 hergestellt werden.

BEISPIELE

Herstellung der Beispiele 1 bis 19 und der Vergleichsbeispiele 1 bis 8.

[0145] Die Polymere wurden in einem 1 Gallonen-Autoklaventankreaktor mit Ölummantelung, der kontinuierlich gerührt wurde (CSTR), hergestellt. Ein magnetisch gekoppelter Rührer mit Lightning A-320 Rührblättern sorgte für das Mischen. Der Reaktor wurde flüssigbefüllt bei 475 psig (3.275 kPa) betrieben. Der Verfahrensfloss war mit Eintritt am Boden und Austritt auf der Oberseite. Ein Wärmeübertragungsöl wurde durch den Man-

tel des Reaktors zirkuliert, um etwas von der Reaktionswärme abzuführen. Am Austritt des Reaktors war ein Mikrobewegungsflussmesser, der den Fluss und die Lösungsdichte maß. Alle Leitungen am Austritt des Reaktors waren mit 50 psi (344,7 kPa) Dampf beaufschlagt und isoliert.

[0146] ISOPAR-E-Lösungsmittel und Comonomer wurden in den Reaktor mit 30 psig Druck gegeben. Die Lösungsmittleinspeisung in die Reaktoren wurde durch ein Micro-MotionTM-Masseflussmeter gemessen. Eine Diaphragmapumpe mit variabler Geschwindigkeit steuerte die Lösungsmittelflussrate und erhöhte den Lösungsmitteldruck auf Reaktordruck. Das Comonomer wurde durch ein Micro-MotionTM-Masseflussmeter abgemessen und der Fluss wurde durch ein Research-Kontrollventil gesteuert. Der 1-Octenstrom wurde mit dem Lösungsmitteldampf an der Ansaugseite der Lösungsmittelpumpe gemischt und in den Reaktor mit dem Lösungsmittel gepumpt. Das restliche Lösungsmittel wurde mit Ethylen und (optional) Wasserstoff vereinigt und dem Reaktor zugeführt. Der Ethylenstrom wurde durch ein Micro-MotionTM-Masseflussmeter gemessen, direkt vor dem Research-Ventil, das den Fluss steuert. Drei Brooks-Flussmeter/Steuereinheiten (1-200 sccm (Normkubikzentimeter) und 2-100 sccm) wurden verwendet, um Wasserstoff in den Ethylenstrom am Austritt des Ethylensteuerventils zuzuführen.

[0147] Das Ethylen oder Ethylen/Wasserstoff-Gemisch vereinigte sich mit dem Lösungsmittel/Comonomer-Strom bei Umgebungstemperatur. Die Temperatur des Lösungsmittels/Monomers wurde beim Eintritt in den Reaktor mit zwei Wärmeaustauschern gesteuert. Der Strom tritt an der Unterseite des 1-Gallonen CST-Reaktors ein. Das Dreikomponentenkatalysatorsystem und seine Lösungsmittelspülung treten ebenfalls in den Reaktor an der Unterseite ein, jedoch durch eine andere Öffnung als der Monomerstrom.

[0148] Polymersation wurde gestoppt durch die Zugabe von Katalysatorgift in die Reaktorproduktleitung nach dem Messgerät, das die Lösungsdichte misst. Andere Polymeradditive könnten mit dem Katalysatorgift zugegeben werden. Der Reaktorausflusstrom trat dann in einen Nachreaktorerhitzer ein, der für zusätzliche Energie für die Lösungsmittelentfernungsverdampfung sorgt. Diese Verdampfung tritt ein, wenn der Ausfluss aus dem Nachreaktorerhitzer austritt und der Druck von 475 psig auf 10 an dem Reaktordrucksteuerungsventil abgesenkt wird. Das durch Verdampfung behandelte Polymer trat in einen Heißöl-ummantelten Verdampfer ein. Ungefähr 90% der flüchtigen Bestandteile wurden aus dem Polymer in dem Verdampfer entfernt. Die flüchtigen Bestandteile treten über die Oberseite des Verdampfers aus. Der verbleibende Strom wird kondensiert und mit einem Kühlwasser-ummantelten Austauscher kondensiert und tritt dann in einen Glykol-ummantelten Lösungsmittel/Ethylen-Trennbehälter ein. Lösungsmittel wird von dem Boden des Behälters entfernt und Ethylen wird über die Oberseite abgelassen. Der Ethylenstrom wird mit einem Mikro-Motion-Masseflussmesser gemessen. Diese Messung von nichtumgesetzten Ethylen wurde verwendet, um die Ethylenumwandlung zu berechnen. Das Polymer trennte sich in dem Verdampfer ab und wurde mit einer Zahnradschleuse gepumpt. Das Produkt wurde in ausgekleideten Siedepfannen gesammelt und in einem Vakuumofen bei 140 °C für 24 h getrocknet.

[0149] Additive (z.B. Antioxidationsmittel, Pigmente, usw.) wurden in die Interpolymerprodukte eingebracht und alle Polymere wurden mit ungefähr 1000 ppm Irganox 1010 und 2000 ppm Irgafos 168 stabilisiert. Sowohl IrganoxTM als auch IrgafosTM werden hergestellt von und sind Marken der Ciba Geigy Corporation. IrgafosTM 168 ist ein Phosphitstabilisierungsmittel und IrganoxTM 1010 ist ein gehindertes Polyphenolstabilisierungsmittel (z.B. Tetrakis-[methylen-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat]]-methan.

[0150] Tabelle I fasst die Polymerisationsbedingungen zusammen. In den Beispielen 1 bis 16 und in den Vergleichsbeispielen 1 bis 8 war das Comonomer 1-Octen; in den Beispielen 17 bis 19 war das Comonomer Propylen.

TABELLE 1*

Bsp. Nr.	Reaktor-temp. °C	Lösungsmittel-fluss lb/h	Ethylen-fluss lb/h	Octenfluss lb/h	Propylen-fluss lb/h	Wasserstofffluss sccm	C2-Umsetzung (%)	B*/Ti molares Verhältnis	MMAO ³ /Ti molares Verhältnis	Katalysator
Bsp. 1	135,0	15,0	0,94	10,77	-	-	85,7	1,22	2,0	1
Bsp. 2	159,8	8,5	0,94	10,54	-	-	84,3	1,25	2,1	2
Bsp. 3	110,1	17,7	0,94	7,99	-	-	85,2	1,22	2,0	1
Bsp. 4	160,1	4,5	0,94	14,54	-	-	85,5	1,21	2,0	3
Bsp. 5	159,9	8,8	2,24	8,96	-	-	84,3	1,21	2,0	1
Bsp. 6	160,2	3,2	0,86	15,93	-	-	93,1	1,18	2,0	4
Bsp. 7	160,1	8,8	2,24	8,96	-	-	85,7	1,21	2,0	3
Bsp. 8	135,1	9,0	2,27	15,39	-	-	85,0	1,20	4,9	4
Bsp. 9	160,0	3,6	2,15	14,22	-	-	89,8	1,20	5,0	4
Bsp. 10	135,0	9,6	0,89	16,17	-	-	91,9	1,18	5,1	4
Bsp. 11	110,2	17,7	0,94	7,99	-	-	85,8	1,21	5,0	3
Bsp. 12	135,1	17,7	2,25	6,75	-	-	85,3	1,20	5,0	3
Bsp. 13	110,5	9,0	0,94	16,74	-	-	86,6	1,17	5,1	4
Bsp. 14	135,4	16,8	0,94	8,94	-	-	86,9	1,21	5,0	2
Bsp. 15	160,0	4,5	0,94	14,54	-	-	85,8	1,21	2,0	1
Bsp. 16	134,7	15,0	0,94	10,77	-	-	85,4	1,21	5,0	3
Bsp. 17	100,28	37,503	2,50	-	4,00	609,13	90,42	1,17	5,0	1
Bsp. 18	100,77	37,527	2,50	-	4,00	1229,00	90,67	1,24	5,0	1
Bsp. 19	131,13	38,223	2,29	-	3,20	1229,60	98,72	1,21	5,0	1
Vgl.-Bsp. 1	160,2	10,9	2,27	6,81	-	-	84,9	1,22	2,0	2
Vgl.-Bsp. 2	111,1	19,3	2,26	5,09	-	-	86,6	1,22	5,0	1
Vgl.-Bsp. 3	109,6	13,6	2,27	10,82	-	-	84,4	1,31	5,2	4
Vgl.-Bsp. 4	110,3	18,2	0,94	7,55	-	-	86,4	1,18	5,0	2
Vgl.-Bsp. 5	135,0	18,6	2,27	5,78	-	-	86,2	1,20	4,9	2
Vgl.-Bsp. 6	113,4	19,5	2,27	4,88	-	-	86,0	1,11	4,8	2
Vgl.-Bsp. 7	110,4	19,3	2,26	5,09	-	-	85,6	1,21	5,1	3
Vgl.-Bsp. 8	135,3	17,7	2,25	6,75	-	-	84,7	1,21	5,0	1

* Der Cokatalysator für alle Polymerisationen war Armeeniumborat[methylbis(hydriertes Talkalkyl)ammonium-tetrakis (pentafluorphenyl)borat, hergestellt wie in U.S. Patent Nr. 5,919,983, Bsp. 2.

^a ein modifiziertes Methylaluminoxan, erhältlich von Akzo Nobel als MMAO-3A (CAS Nr. 146905-79-10)

[0151] Tabelle 2 fasst das Molekulargewicht, den Fließpunkt, das thermische Verhalten, den Comonomereinbau und die Viskositätsdaten für die Beispiele zusammen. Diese Viskositäten sind gering, wobei ein Wert von 3 cP bei 177 °C für das erzeugte Material mit dem geringsten Molekulargewicht erreicht wird. Die flüssigen Polymere mit geringem Molekulargewicht der vorliegenden Erfindung liefern einen Vorteil gegenüber herkömmli-

chen Polyethylenen mit ähnlichem Molekulargewicht dahingehend, dass für ein gegebenes Molekulargewicht die Viskosität wesentlich geringer ist, wobei für gute mechanische Integritätseigenschaften aufgrund des höheren Molekulargewichts und verbesserte Verarbeitbarkeit und/oder geringere Viskosität gesorgt wird. Zusätzlich zeigen alle Beispiele geringe Kristallinitäten, z.B. sind alle viel geringer als diejenigen, die in den Beispielen 1-14 von U.S. 6,054,544 beschrieben sind. Die Schmelzpunkte (T_m) und Kristallisationspunkte (T_c) sind in Tabelle 2 zusammen mit den Glasübergangstemperaturen gezeigt. Die Glasübergangstemperaturen sind gering (kleiner als $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$), wobei für gute Niedertemperatureigenschaften der Beispiele an sich oder in Kombination mit einem anderem Material gesorgt wird. Die Fließpunkte für diese Materialien sind im Allgemeinen ebenfalls gering (weniger als $50\text{ }^{\circ}\text{C}$), wodurch die Fluidität der Proben bei Raumtemperatur und das Potenzial ein Fluid bei Umgebungsbedingungen der Umgebungsluft ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) oder gefrierendem Wasser ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$) oder darunter ($< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$) zu bleiben, angezeigt wird.

Tabelle 2

Beisp. Nr.	Mw	Mn	Mw/Mn	Comonomer (Mol%)	Fließpunkt (°C)	Kristallinität (%)	ΔH (J/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	Tg (°C)	Visk. 60°C (cP)	Visk. 100°C (cP)	Visk. 125°C (cP)	Visk. 150°C (cP)	Visk. 177°C (cP)
1	14600	6510	2,24	67,8	3	1,0	2,797	66,28	57,68	-64,61	9638	1743	-	427	246
2	13700	5350	2,56	53,6	3	0,2	0,647	69,76	62,97	-	12597	2265	1000	535	285
3	32700	14700	2,22	62,7	39	0,4	1,23	-	44,92	-63,17	-	17246	7453	3845	2028
4	3960	1600	2,48	66,1	-18	0,2	0,6352	-	49,77	-69,95	8233	1791	89,4	50,4	30,3
5	20100	7890	2,55	37,9	39	1,1	3,0716	60,43	49,86	-68,38	>100000	12897	4936	2423	1286
6	930	340	2,74	44,1	-57	1,2	3,4854	59,18	48,49	-72,86	379	129	7,73	4,84	3,4
7	8890	3560	2,5	37,1	18	0,3	0,8378	68,23	61,36	-70,5	>100000	12377	518,6	280,4	157,4
8	14500	5410	2,68	19,7	42	9,0	26,37	-	-20,60	-68,3	82282	14097	-	3011	1596
9 -	4220	860	4,91	25,9	6	5,7	16,78	64,8	55,61	-	11058	2594	127,7	75,3	45,4
10	3580	970	3,69	49,8	-24	2,6	7,524	60,11	44,56	-	5479	1272	66,4	38,2	23,5
11	12200	5830	2,09	64,1	-6	0,6	1,719	-	47,33	-68,07	5975	1152	535	289,8	167,9
12	16100	6100	2,64	30,8	39	0,6	1,858	58,45	-	-	>100000	6899	-	1464	810
13	11000	4500	2,44	44,0	12	0,2	0,5773	61,2	54,53	-	>100000	16616	773,3	398,4	226,1
14	24900	11200	2,22	51,7	12	1,3	3,936	58,99	49,95	-67,37	42991	7393	-	1676	936
15	8550	3820	2,24	70,5	0	2,5	7,3	63,01	51,4	-66,68	3034	613	-	160	94
16	6300	2470	2,55	68,5	-15	0,3	0,8944	-	46,78	-69,28	18146	3704	177,7	11	57,9
17	10000	3980	2,51	44,2	45	1,85	5,407	66,46	66,46	-55,10	-	-	-	-	-
18	4690	2040	2,3	44,7	9	1,39	4,066	59,68	59,68	-58,59	>10000	916	361	198	117
19	2980	1240	2,4	44,6	12	1,94	5,668	-	-	-61,75	2183	278	121	69	40
Vergl. Beisp. 1	32700	15200	2,15	24,4	111	5,4	15,87	-7,23	-9,95	-62,63	-	>100000	>100000	>100000	>100000
Vergl. Beisp. 2	97400	42800	2,28	26,6	>180	7,0	20,42	66,76	61,36	-66,84	-	>100000	>100000	>100000	>100000
Vergl. Beisp. 3	26400	13300	1,98	15,3	78	13,6	39,75	20,61	31,27	-59,38	-	>100000	57288	28343	14877
Vergl. Beisp. 4	54100	26300	2,06	51,8	90	2,3	6,86	60,49	50,20	-68,94	-	>100000	37972	19376	10098
Vergl. Beisp. 5	95000	45000	2,11	20,3	>180	11,1	32,52	26,13	46,14	-64,24	-	>100000	>100000	>100000	>100000
Vergl. Beisp. 6	226900	103800	2,19	19,0	>180	9,6	27,99	2,74	45,15	-59,06	-	-	>100000	>100000	>100000
Vergl. Beisp. 7	39300	16200	2,43	27,4	153	0,6	1,71	60,93	49,71	-66,13	-	-	>100000	63586	30893
Vergl. Beisp. 8	38400	16300	2,36	31,0	153	3,4	9,936	58,57	48,37	-68,62	-	>100000	80983	39652	19376

TABELLE 3

Bsp. Nr.	CH ₂ /Kette (basierend auf Mn)	% Vinyle/Kette (basierend auf Mn)	% cis- trans/Kette (basierend auf Mn)	% Trisub/Kette (basierend auf Mn)	% Vinylidene/Kette (basierend auf Mn)	% gesättigte Kettenenden gemäß Differenz	% Ketten mit ungesättigten Endgruppen*	(% Vinyle + cis/ trans) pro Kette
Bsp. 1	465	5	12	12	11	73	27	17
Bsp. 2	382	5	21	21	15	60	40	26
Bsp. 3	1050	4	10	10	9	77	23	14
Bsp. 4	114	3	16	16	6	75	25	19
Bsp. 5	564	13	26	26	12	49	51	39
Bsp. 6	24	1	12	12	24	63	37	13
Bsp. 7	254	5	27	27	18	49	51	33
Bsp. 8	386	18	20	20	26	36	64	38
Bsp. 9	61	2	14	14	24	59	41	17
Bsp. 10	69	1	10	10	23	66	34	11
Bsp. 11	416	5	13	13	9	73	27	18
Bsp. 12	436	10	17	17	12	61	39	27
Bsp. 13	321	8	13	13	15	63	37	22
Bsp. 14	800	17	18	18	14	51	49	35
Bsp. 15	273	6	20	20	9	66	34	25
Bsp. 16	176	5	14	14	9	72	28	19
Bsp. 17	284	1	0	0	2	97	3	1
Bsp. 18	146	0	0	0	1	99	1	0
Bsp. 19	89	1	0	0	4	95	5	1
Vgl.Bsp.1	1086	5	27	27	14	53	47	33
Vgl.Bsp.2	3057	46	19	19	16	20	80	65
Vgl.Bsp.3	950	15	10	10	5	70	30	25
Vgl.Bsp.4	1879	45	13	13	16	26	74	58
Vgl.Bsp.5	3214	52	33	33	22	-7	107	85
Vgl.Bsp.6	7414	10	24	24	21	44	56	35
Vgl.Bsp.7	1157	19	25	25	15	42	58	43
Vgl.Bsp.8	1164	22	22	22	18	38	62	44

* (Trisub. nicht gezählt)

[0152] Tabelle 3 zeigt Ergebnisse einer Endgruppenanalyse dieser Polymere hinsichtlich der % Vinyle/Kette, % cis-trans/Kette (Vinylen), der % Trisubstitution pro Kette und der % Vinylidene/Kette. Die % gesättigte Kettenenden sind alle diejenigen ausschließlich die Cis-Trans, Vinyle und Vinylidene, die % Ketten mit Nichtsättigung ist 100%- % gesättigte Kettenenden. Die Vinylgehalte sind gering (kleiner als 20% für die Polymere dieser

Erfindung), wobei viele Vinylegehalte von geringer als 10% aufweisen. Die hergestellten Ethylen/Propylen-Proben (Bsp. 17-19) zeigten im Wesentlichen keine (1% oder weniger) Vinyle. Materialien mit geringen Vinylgehalten weisen sehr gute thermische Stabilität auf und zeigen wenig Zersetzung über die Zeit bei erhöhter Temperatur. Im Gegensatz hierzu haben die Vergleichsbeispiele im Allgemeinen höhere Vinylgehalte.

Gelartiges Polymer Beispiele 20-25

[0153] Eine Reihe gelartiger Polymere wurde hergestellt unter Verwendung des gleichen Verfahrens, wie dasjenige, das verwendet wurde, um die homogenen flüssigen Ethylen/alpha-Olefin-Polymere mit geringem Molekulargewicht der Beispiele 1-19 herzustellen. Tabelle 4 fasst die Verfahrensbedingungen zusammen, Tabelle 5 die Polymereigenschaften und Tabelle 6 die Gehalte an Nichtsättigung in dem Polymer.

[0154] Die gelartigen Polymere sind von den flüssigen Polymeren unterschieden durch ihre höheren Kristallinitäten und den geringeren Vinylidengehalt.

TABELLE 4

Bsp. Nr.	Reaktor-temp. °C	Lösungs-mittelfluss lb/h	Ethylenfluss lb/h	Octenfluss lb/h	Propylen-fluss lb/h	Wasserstoff-fluss sccm	C2 Umsetzung (%)	B*/Ti molares Verhältnis	MMAO ^a /Ti-molares Verhältnis	Katalysator
20	100,4	32	2,50	4,00	-	77,9	89,70	1,08	5,03	3
21	99,0	32	2,50	4,00	-	229,87	89,79	1,02	4,79	3
22	99,9	32	2,50	4,00	-	698,9	89,67	1,07	5,08	3
23	100,4	22	2,50	-	1,18	130,90	90,13	1,24	4,11	3
24	99,7	22	2,50	-	1,17	293,03	90,10	1,19	3,84	3
25	100,1	22	2,50	-	1,18	749,67	89,72	1,16	3,91	3

TABELLE 5

Bsp. Nr.	Mw	Mn	Mw/Mn	Comonomer (Mol-%)	Fließpunkt (°C)	Kristallinität (%)	ΔH (J/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	Tg (°C)	Visko-sität 60 °C (cP)	Visko-sität 100 °C (cP)	Visko-sität 125 °C (cP)	Visko-sität 150 °C (cP)	Visko-sität 177 °C (cP)
20	15.400	7.390	2,08	19,5	39	11	31,09	6,83	0,28	-66,74	95180	14677	6179	3197	1659
21	6.640	2.680	2,48	18,4	33	12	34,1	8,49	6,00	-68,49	9358	1503	587	322	178
22	2.310	960	2,41	17,4	39	11	31,9	13,06	9,17	-76,58	958	124	61	36	22
23	11.400	4.410	2,59	15,6	78	26	76,28	47,49	60,96	-41,67	Nicht geschmolzen	16856	5759	3239	1824
24	5.530	2.210	2,50	16,1	69	32	94,13	40,55	66,21	-45,89	Nicht geschmolzen	1011	440	264	159
25	2.080	900	2,31	16,6	66	32	94,83	28,54	29,86	-55,25	>100000	102	50	31	20

TABELLE 6

Bsp.Nr.	CH ₂ /Kette (basierend auf Mn)	% Vinyl/Kette (basierend auf Mn)	% cis- trans/Kette (basierend auf Mn)	% Trisub/Kette (basierend auf Mn)	% Vinylidene/Kette (basierend auf Mn)	% gesätt. Ketten- enden gemäß Differenz	% Ketten mit nichtgesättigten Endgruppen*	(% Vinyl + cis/trans) pro Kette
20	528	1	2	2	6	92	8	2
21	191	0	0	0	2	98	2	1
22	69	0	0	0	1	99	1	0
23	315	1	0	0	1	98	2	1
24	158	0	0	0	1	99	1	0
25	64	0	0	0	0	100	0	0

Patentansprüche

1. Homogenes flüssiges Ethylen/alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht, das aufweist

- a) ein Molekulargewicht im Zahlenmittel (Mn) gemäß Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie von kleiner als 25.000;
- b) eine Gesamtkristallinität gemäß Messung durch DSC von kleiner als 10%;
- c) einen Fließpunkt gemäß Messung durch ASTM D97 von kleiner als 50°C; und
- d) eine Schmelzviskosität bei 150°C von kleiner als 20.000 cP.

2. Homogenes flüssiges Ethylen/alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht nach Anspruch 1, worin das Polymer ein Copolymer von Ethylen und mindestens einem Comonomer ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus ethylenisch ungesättigten Monomeren, konjugierten oder nichtkonjugierten Dienen und Polyenen, und aufweist

- a) ein Molekulargewicht im Zahlenmittel (Mn) gemäß Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie von kleiner als 15.000;
- b) einen Comonomereinbau von größer als 15 Mol-Prozent,
- c) eine Gesamtkristallinität gemäß Messung durch DSC von kleiner als 7%; und
- d) einen Fließpunkt gemäß Messung durch ASTM D97 von kleiner als 40°C.

3. Homogenes flüssiges Ethylen/alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht nach Anspruch 1, worin das Comonomer ein ethylenisch ungesättigtes Monomer ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus C₃-C₂₀-α-Olefinen, Styrol, Alkyl-substituiertem Styrol, Vinylbenzocyclobutan, 1,4-Hexadien und Naphthenen, und aufweist

- a) ein Molekulargewicht im Zahlenmittel (Mn) gemäß Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie von kleiner als 11.000;
- b) einen Comonomereinbau von größer als 30 Mol-Prozent,
- c) einer Gesamtkristallinität gemäß Messung durch DSC von kleiner als 5%; und
- d) einen Fließpunkt gemäß Messung durch ASTM D97 von kleiner als 25°C.

4. Homogenes flüssiges Ethylen/alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht nach Anspruch 1, worin das Comonomer ein ethylenisch ungesättigtes Monomer ist, das ein C₃-C₂₀-α-Olefin ist, und worin das α-Olefin weiterhin ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus 1-Propen, Isobutylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Hepten, 4-Methyl-1-penten und 1-Octen; und aufweist

- a) ein Molekulargewicht im Zahlenmittel (Mn) gemäß Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie von kleiner als 9.000;
- b) einen Comonomereinbau von größer als 40 Mol-Prozent,
- c) eine Gesamtkristallinität gemäß Messung durch DSC von kleiner als 2%; und
- d) einen Fließpunkt gemäß Messung durch ASTM D97 von kleiner als 15°C.

5. Homogenes flüssiges Ethylen/alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht nach Anspruch 4, worin das Comonomer ein ethylenisch ungesättigtes Monomer ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Propylen und 1-Octen; und aufweist

- a) einen Comonomereinbau von größer als 50 Mol-Prozent; und
- b) einen Fließpunkt gemäß Messung durch ASTM D97 von kleiner als 0°C.

6. Verfahren, umfassend das Umsetzen eines Ethylens und mindestens eines ethylenisch ungesättigten Comonomers bei einer Reaktionstemperatur von mindestens 80°C in der Abwesenheit von Wasserstoff und in der Gegenwart eines Einstellenkatalysators, um ein homogenes flüssiges Ethylen/alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht zu bilden, das aufweist

- a) ein Molekulargewicht im Zahlenmittel (Mn) gemäß Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie von kleiner als 25.000;
- b) einen Comonomergehalt von größer als 15 Mol-Prozent;
- c) eine Gesamtkristallinität gemäß Messung durch DSC von kleiner als 10%;
- d) einen Fließpunkt gemäß Messung durch ASTM D97 von kleiner als 50°C; und
- e) eine Schmelzviskosität bei 150°C von kleiner als 20.000 cP.

7. Fließpunkt-erniedrigendes Additiv, umfassend ein homogenes flüssiges Ethylen/alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht, das aufweist

- a) ein Molekulargewicht im Zahlenmittel (Mn) gemäß Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie von kleiner als 25.000;

- b) eine Gesamtkristallinität gemäß Messung durch DSC von kleiner als 10%;
- c) einen Fließpunkt gemäß Messung durch ASTM D97 von kleiner als 50°C; und
- d) eine Schmelzviskosität bei 150°C von kleiner als 20.000 cP.

8. Fließpunkt-erniedrigendes Additiv nach Anspruch 7, worin das homogene flüssige Ethylen/alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht ein Copolymer aus Ethylen und mindestens einem Comonomer ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus ethylenisch ungesättigten Monomeren, konjugierten oder nichtkonjugierten Dienen und Polyenen, und aufweist

- a) ein Molekulargewicht im Zahlenmittel (M_n) gemäß Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie von kleiner als 15.000;
- b) einen Comonomereinbau von größer als 15 Mol-Prozent,
- c) eine Gesamtkristallinität gemäß Messung durch DSC von kleiner als 7%; und
- d) einen Fließpunkt gemäß Messung durch ASTM D97 von kleiner als 40°C.

9. Fließpunkt-erniedrigendes Additiv nach Anspruch 7, worin das homogene flüssige Ethylen/alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht ein Copolymer aus einem ethylenisch ungesättigten Monomer ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus C_3 - C_{20} - α -Olefinen, Styrol, Alkyl-substituiertem Styrol, Vinylbenzocyclobutan, 1,4-Hexadien und Naphthenen, und aufweist

- a) ein Molekulargewicht im Zahlenmittel (M_n) gemäß Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie von kleiner als 11.000;
- b) einen Comonomereinbau von größer als 30 Mol-Prozent,
- c) eine Gesamtkristallinität gemäß Messung durch DSC von kleiner als 5%; und
- d) einen Fließpunkt gemäß Messung durch ASTM D97 von kleiner als 25°C.

10. Fließpunkt-erniedrigendes Additiv nach Anspruch 7, worin das homogene flüssige Ethylen/alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht ein Copolymer aus einem ethylenisch ungesättigten Monomer ist, das ein C_3 - C_{20} - α -Olefin ist, und worin das α -Olefin weiterhin ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus 1-Propen, Isobutylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Hepten, 4-Methyl-1-penten und 1-Octen; und worin das Polymer aufweist

- a) ein Molekulargewicht im Zahlenmittel (M_n) gemäß Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie von kleiner als 9.000;
- b) einen Comonomereinbau von größer als 40 Mol-Prozent,
- c) eine Gesamtkristallinität gemäß Messung durch DSC von kleiner als 2%; und
- d) einen Fließpunkt gemäß Messung durch ASTM D97 von kleiner als 15°C.

11. Fließpunkt-erniedrigendes Additiv nach Anspruch 9, worin das homogene flüssige Ethylen/alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht ein Copolymer aus einem ethylenisch ungesättigten Monomer ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Propylen und 1-Octen; und aufweist

- a) einen Comonomereinbau von größer als 50 Mol-Prozent; und
- b) einen Fließpunkt gemäß Messung durch ASTM D97 von kleiner als 0°C.

12. Synthetisches Öl zur Verwendung als ein Schmieröl, umfassend das flüssige Ethylen/alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht nach Anspruch 1, wobei das Öl eine kinematische Viskosität bei 100 °C von 4 bis 200 Centistokes aufweist.

13. Homogenes gelartiges Ethylen/alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht, das aufweist

- a) ein Molekulargewicht im Zahlenmittel (M_n) gemäß Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie von kleiner als 25.000;
- b) eine Gesamtkristallinität gemäß Messung durch DSC von kleiner als 50%;
- c) einen Fließpunkt gemäß Messung durch ASTM D97 von kleiner als 90°C; und
- d) eine Schmelzviskosität bei 150°C von kleiner als 20.000 cP.

14. Homogenes gelartiges Ethylen/alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht nach Anspruch 13, worin das Polymer ein Copolymer von Ethylen und mindestens einem Comonomer ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus ethylenisch ungesättigten Monomeren, konjugierten oder nichtkonjugierten Dienen und Polyenen, und aufweist

- a) ein Molekulargewicht im Zahlenmittel (M_n) gemäß Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie von kleiner als 15.000;
- b) einen Comonomereinbau von größer als 10 Mol-Prozent,
- c) eine Gesamtkristallinität gemäß Messung durch DSC von kleiner als 40%; und

d) einen Fließpunkt gemäß Messung durch ASTM D97 von kleiner als 80°C.

15. Homogenes gelartiges Ethylen/alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht nach Anspruch 13, worin das Comonomer ein ethylenisch ungesättigtes Monomer ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus C₃-C₂₀-α-Olefinen, Styrol, Alkyl-substituiertem Styrol, Vinylbenzocyclobutan, 1,4-Hexadien und Naphthenen, und aufweist

- a) ein Molekulargewicht im Zahlenmittel (Mn) gemäß Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie von kleiner als 11.000;
- b) einen Comonomereinbau von größer als 12 Mol-Prozent,
- c) eine Gesamtkristallinität gemäß Messung durch DSC von kleiner als 30%; und
- d) einen Fließpunkt gemäß Messung durch ASTM D97 von kleiner als 70°C.

16. Homogenes gelartiges Ethylen/alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht nach Anspruch 13, worin das Comonomer ein ethylenisch ungesättigtes Monomer ist, das ein C₃-C₂₀-α-Olefin ist, und worin das α-Olefin weiterhin ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus 1-Propen, Isobutylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Hepten, 4-Methyl-1-penten und 1-Octen; und aufweist

- a) ein Molekulargewicht im Zahlenmittel (Mn) gemäß Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie von kleiner als 9.000;
- b) einen Comonomereinbau von größer als 13 Mol-Prozent,
- c) eine Gesamtkristallinität gemäß Messung durch DSC von kleiner als 20%; und
- d) einen Fließpunkt gemäß Messung durch ASTM D97 von kleiner als 60°C.

17. Homogenes gelartiges Ethylen/alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht nach Anspruch 16, worin das Comonomer ein ethylenisch ungesättigtes Monomer ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Propylen und 1-Octen; und aufweist

- a) einen Comonomereinbau von größer als 15 Mol-Prozent; und
- b) einen Fließpunkt gemäß Messung durch ASTM D97 von kleiner als 40°C.

18. Verfahren, umfassend das Umsetzen von Ethylen und mindestens eines ethylenisch ungesättigten Comonomers bei einer Reaktionstemperatur von mindestens 80°C in der Abwesenheit von Wasserstoff und in der Gegenwart eines Einstellenkatalysators, um ein homogenes flüssiges Ethylen/alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht zu bilden, das aufweist

- a) ein Molekulargewicht im Zahlenmittel (Mn) gemäß Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie von kleiner als 25.000;
- b) einen Comonomergehalt von größer als 10 Mol-Prozent;
- c) eine Gesamtkristallinität gemäß Messung durch DSC von kleiner als 50%; und
- d) einen Fließpunkt gemäß Messung durch ASTM D97 von kleiner als 90°C; und
- e) eine Schmelzviskosität bei 150°C von kleiner als 20.000 cP.

19. Fließpunkt-erniedrigendes Additiv, umfassend ein homogenes gelartiges Ethylen/alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht, das aufweist

- a) ein Molekulargewicht im Zahlenmittel (Mn) gemäß Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie von kleiner als 25.000;
- b) eine Gesamtkristallinität gemäß Messung durch DSC von kleiner als 50%;
- c) einen Fließpunkt gemäß Messung durch ASTM D97 von kleiner als 90°C; und
- d) eine Schmelzviskosität bei 150°C von kleiner als 20.000 cP.

20. Fließpunkt-erniedrigendes Additiv nach Anspruch 19, worin das homogene gelartige Ethylen/alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht ein Copolymer aus Ethylen und mindestens einem Comonomer ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus ethylenisch ungesättigten Monomeren, konjugierten oder nichtkonjugierten Dienen und Polyenen, und aufweist

- a) ein Molekulargewicht im Zahlenmittel (Mn) gemäß Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie von kleiner als 15.000;
- b) einen Comonomereinbau von größer als 10 Mol-Prozent,
- c) eine Gesamtkristallinität gemäß Messung durch DSC von kleiner als 40%; und
- d) einen Fließpunkt gemäß Messung durch ASTM D97 von kleiner als 80°C.

21. Fließpunkt-erniedrigendes Additiv nach Anspruch 19, worin das homogene gelartige Ethylen/alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht ein Copolymer aus Ethylen und einem Comonomer ist, worin das Comonomer ein ethylenisch ungesättigtes Monomer ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

C₃-C₂₀- α -Olefinen, Styrol, Alkyl-substituiertem Styrol, Vinylbenzocyclobutan, 1,4-Hexadien und Naphthenen, und aufweist

- a) ein Molekulargewicht im Zahlenmittel (Mn) gemäß Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie von kleiner als 11.000;
- b) einen Comonomereinbau von größer als 12 Mol-Prozent,
- c) eine Gesamtkristallinität gemäß Messung durch DSC von kleiner als 30%; und
- d) einen Fließpunkt gemäß Messung durch ASTM D97 von kleiner als 70°C.

22. Fließpunkt-erniedrigendes Additiv nach Anspruch 19, worin das homogene gelartige Ethylenl-alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht ein Copolymer aus einem ethylenisch ungesättigten Monomer ist, das ein C₃-C₂₀- α -Olefin ist, und worin das α -Olefin weiterhin ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus 1-Propen, Isobutylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Hepten, 4-Methyl-1-Penten und 1-Octen; und aufweist

- a) ein Molekulargewicht im Zahlenmittel (Mn) gemäß Bestimmung durch Gelpermeationschromatographie von kleiner als 9.000;
- b) einen Comonomereinbau von größer als 13 Mol-Prozent,
- c) eine Gesamtkristallinität gemäß Messung durch DSC von kleiner als 20%; und
- d) einen Fließpunkt gemäß Messung durch ASTM D97 von kleiner als 60°C.

23. Fließpunkt-erniedrigendes Additiv nach Anspruch 22, worin das homogene gelartige Ethylenl-alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht ein Copolymer aus einem ethylenisch ungesättigten Monomer ist, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Propylen und 1-Octen; und aufweist

- a) einen Comonomereinbau von größer als 15 Mol-Prozent; und
- b) einem Fließpunkt gemäß Messung durch ASTM D97 von kleiner als 40°C.

24. Synthetisches Öl zur Verwendung als ein Schmieröl, umfassend das gelartige Ethylenl-alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht nach Anspruch 13, wobei das Öl eine kinematische Viskosität bei 100 °C von 4 bis 200 Centistokes aufweist.

25. Homogenes flüssiges Ethylen/alpha-Olefin-Polymer mit geringem Molekulargewicht nach Anspruch 1, worin die Schmelzviskosität bei 150°C kleiner als 10.000 cP ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen