



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 257 710**

51 Int. Cl.:
C08F 210/00 (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01)
C08F 210/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **03799356 .5**
96 Fecha de presentación : **01.10.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1554320**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.07.2005**

54 Título: **Polímeros de etileno de bajo peso molecular líquidos y de tipo gel.**

30 Prioridad: **02.10.2002 US 415595 P**
08.11.2002 US 424880 P

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.08.2006**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **22.11.2011**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **22.11.2011**

73 Titular/es: **DOW GLOBAL TECHNOLOGIES L.L.C.**
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US

72 Inventor/es: **Karjala, Teresa;**
Yalvac, Selim;
Karjala, Thomas;
Vanderlende, Daniel, D.;
Kolthammer, Brian, W. , S.;
Stevens, James, C. y
Diehl, Charles, F.

74 Agente: **De Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 257 710 T5

DESCRIPCIÓN

Polímeros de etileno de bajo peso molecular líquidos y de tipo gel

El tema de la invención se refiere a polímeros de etileno/alfa-olefinas de bajo peso molecular, líquidos y homogéneos, que tienen un peso molecular medio numérico (Mn) determinado por cromatografía de permeación sobre gel, menor que 25.000, una cristalinidad total, medida por calorimetría de barrido diferencial (DSC), menor que 10%, y un punto de fluidez, medido por ASTM D97, menor que 50°C.

El tema de la invención se refiere también a polímeros de etileno/alfa-olefinas de bajo peso molecular, homogéneos y semejantes a geles, que tienen un peso molecular medio numérico (Mn) determinado por cromatografía de permeación sobre gel, menor que 25.000, una cristalinidad total, medida por DSC, menor que 50%, y un punto de fluidez, medido por ASTM D97, menor que 90°C.

Los polímeros de etileno se caracterizan típicamente en términos de su densidad y peso molecular. Los términos "polietileno de densidad ultra-baja" (ULDPE) y "polietileno lineal de densidad muy baja" (LULDPE) se han usado de manera intercambiable en la técnica del polietileno para designar el subconjunto de polímeros de polietilenos lineales de baja densidad que tienen una densidad menor que o igual a aproximadamente 0,915 g/cm³. El término "polietileno lineal de baja densidad" (LLDPE) se aplica entonces a los polietilenos lineales que tienen una densidad por encima de aproximadamente 0,915 g/cm³. Aunque la densidad de tales polímeros se controla típicamente variando la cantidad de comonomero en el polímero etilénico, en un sentido práctico la densidad más baja alcanzable para los polímeros etilénicos es función de la capacidad de incorporación de comonomero del catalizador usado para efectuar la polimerización.

La polimerización o copolimerización de etileno en presencia de catalizadores tradicionales Ziegler de metales de transición da como resultado la formación de polímeros lineales heterogéneos que son sólidos y tienen típicamente un límite de densidad efectivo de aproximadamente 0,90 g/cm³. Sin embargo, con la llegada de los llamados catalizadores de "sitio único", este límite de baja densidad ha sido disminuido aún más debido a la mejorada capacidad de incorporación de comonomero de tales sistemas. Los catalizadores de sitio único, incluyendo los metalocenos, (que son compuestos organometálicos que contienen uno o más ligandos ciclopentadienilo unidos a un metal, tal como hafnio, titanio, vanadio o zirconio) generan copolímeros de etileno/alfa-olefina lineales y homogéneos. La patente de EE.UU. N° 3.645.992, de Elston, describe copolímeros olefínicos de etileno lineales y homogéneos preparados usando un catalizador de vanadio soluble. En ella, los copolímeros homogéneos se definen como polímeros en los que el comonomero está distribuido aleatoriamente dentro de una molécula dada, y en los que sustancialmente todas las moléculas del copolímero tienen la misma relación etileno a comonomero. Los polímeros homogéneos también se definen por tener una distribución de composiciones estrecha, esto es, tienen sólo un único pico de fusión y carecen esencialmente de una fracción polimérica "lineal" mensurable.

Las patentes de EE.UU. Nos. 5.272.236 y 5.278.272, describen copolímeros olefínicos de etileno sustancialmente lineales, preparados usando un catalizador de polimerización de sitio único y de geometría impedida. Los copolímeros sustancialmente lineales descritos se caracterizan por tener de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 3 ramificaciones de cadena larga por 1000 átomos de carbono. A diferencia de los copolímeros homogéneos de Elston, los copolímeros sustancialmente lineales descritos se caracterizan por una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) que es independiente de la I_{10}/I_2 , medida de acuerdo con ASTM D-1238.

Además de la densidad del polímero, el peso molecular de un polímero etilénico varía en gran medida dependiendo de la aplicación para la cual se va a usar. En general, para la mayoría de las funciones que requieren la fabricación del polímero en un artículo (por ejemplo, películas, espumas, fibras, o artículos moldeados) se requieren pesos moleculares razonablemente altos, típicamente más de 30.000 de peso molecular medio numérico (Mn).

Sin embargo, cuando se usan tales polímeros como aditivo para una composición existente, tales límites de peso molecular pueden ser disminuidos aún más, dependiendo del aspecto del rendimiento de la composición final en la que se está usando el aditivo polimérico para mejorarla. Se usan aditivos poliméricos, por ejemplo, en composiciones usadas para revestimientos, adhesivos, aditivos de proceso, aditivos para lubricantes y combustibles, emulsionantes, plastificantes (para la mejora de propiedades tales como la temperatura de transición vítrea ("Tg"), agentes obturadores y masillas, revestimiento de tejidos, fibras/telas, revestimientos protectores y ligantes, así como aditivos de adherencia. Una aplicación típica de un aditivo polimérico etilénico en tales formulaciones sería variar la viscosidad final. Típicamente, para incrementar la viscosidad de la formulación, se usaría un aditivo polimérico de alto peso molecular, mientras que para disminuir la viscosidad de la formulación, se usaría un polímero de bajo peso molecular.

Además de modificadores de la viscosidad, los aditivos poliméricos se pueden usar también como dispersantes en varias aplicaciones. Por ejemplo, los aceites hidrocarbonados sintéticos comprenden típicamente una mezcla de al menos un aceite base hidrocarbonado y uno o más aditivos poliméricos. Típicamente, se usan aditivos dispersantes en aceites lubricantes para mantener cualesquiera materiales insolubles, formados por oxidación, en suspensión, impidiendo de este modo la floculación y precipitación de un sedimento. Hasta la fecha, tales dispersantes se forman principalmente por derivatización de polímeros olefínicos tales como poliisobutileno, el alto nivel de insaturación del cual

se puede usar como sitio para la funcionalización con moléculas polares (por ejemplo, injerto con anhídrido maleico en los dobles enlaces del polímero). Esta funcionalización adicional con grupos polares mejora las propiedades dispersantes de los polímeros en tales composiciones de aceites lubricantes. Se han usado también polímeros etilénicos en esta aplicación dispersante. Por ejemplo, la solicitud de patente internacional WO 94/19436 describe copolímeros de etileno/buteno preparados usando un catalizador bis-ciclopentadienil metaloceno con un punto de fluidez de -30°C o menor, un Mn de 1500 - 7500 y un contenido en etileno menor que o igual a 50 por ciento en peso, y donde al menos el 30% de todas las cadenas del polímero están terminadas con grupos etilvinilideno. Estos grupos fueron entonces funcionalizados adicionalmente con restos polares para mejorar las propiedades dispersantes. Otros usos de aditivos poliméricos en composiciones oleosas incluyen la prevención de la cristalización de ceras y otros restos poliméricos cuando el aceite se enfría a temperaturas que se aproximan a su punto de fluidez (esto es, la temperatura más baja a la cual un aceite fluiría). Esta capacidad de impedir la cristalización de ceras puede ser importante en la perforación, recuperación y transporte de petróleo del subsuelo, ya que tales operaciones dan como resultado típicamente un enfriamiento del petróleo cuando alcanza la cabeza del pozo, y la cristalización de ceras puede conducir al taponamiento de sistemas de transferencia del petróleo corriente abajo. Por tanto, la adición de aditivos poliméricos que tengan un efecto beneficioso sobre el punto de fluidez (esto es, que tengan un bajo punto de fluidez, especialmente comparado con la temperatura ambiental circundante) mejoraría en gran medida las operaciones que requieran tamizado, filtrado y bombeo del petróleo, reduciendo la tendencia a atascar tal equipamiento, y minimizaría la necesidad de medidas remediadoras, tales como el calentamiento localizado del equipamiento de transferencia o el desatasco mecánico de las tuberías bloqueadas. De manera similar, si se incluyen aditivos poliméricos en la composición por otras razones, no deben afectar de manera adversa (incrementar) al punto de fluidez de las composiciones oleosas finales, por las razones mencionadas anteriormente.

La patente de EE.UU. N° 6.262.324 B1, describe un procedimiento para la producción de copolímeros y terpolímeros de etileno y alfa-olefinas que tienen 50 -75% en moles de etileno, un peso molecular menor que 2000, una distribución de pesos moleculares menor que 2,5, una estructura molecular con una distribución monomérica aleatoria de cabo a rabo, un número de bromo > 2, y un punto de fluidez menor que 0°C, en el que el copolímero se obtiene por pirólisis de un polímero precursor preparado usando un sistema catalítico de metaloceno/alumoxano.

La solicitud de patente internacional WO 01/18109 A1 describe plastificantes para polipropileno que son copolímeros de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular que son miscibles con el polipropileno y tienen un peso molecular, Mw, de 500 a 10.000, una distribución de pesos moleculares, Mw/Mn, determinada por cromatografía de permeación sobre gel, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 3. Y un contenido en comonomero de 20 a 70 moles, una Tg de mayor que o igual a -80°C a menor que o igual a -30°C y una cristalinidad menor que o igual a 5%, y preparados usando un sistema catalítico de metaloceno/alumoxano.

La patente de EE.UU. N° 6.017.859, describe copolímeros de etileno/alfa-olefinas que tienen un Mn de 300 - 15000, una longitud media de secuencias etilénicas de 1 - 3, una media de al menos 5 ramificaciones por 100 átomos de carbono, siendo más que o igual a 50% de estas ramificaciones ramas metilo y/o etilo, y donde al menos el 30% de las cadenas poliméricas están terminadas con un grupo vinilo o vinileno, y menos que o igual a 15% de las cadenas poliméricas están terminadas por grupos vinilideno, y grupos olefínicos trisustituidos. El polímero fue preparado usando un sistema catalítico de metaloceno/alumoxano.

Las patentes de EE.UU. Nos. 6.054.544 y 6.335.410 B1, describen polímeros de etileno sin capacidad de fluir que tienen una distribución de pesos moleculares estrecha, esto es, una Mw/Mn menor que 2,5, y un peso molecular ultra-bajo, como evidencia un peso molecular medio numérico (Mn) no mayor que 11.000, y que tienen una cristalinidad, medida por DSC, entre 10 y 80%.

Además de tener un peso molecular y densidad bajos, sería muy útil que tales aditivos poliméricos estuvieran también disponibles en forma líquida, lo que no solamente facilitaría cualquier sistema de transferencia y reparto para tal aditivo, sino que además mejoraría cualquier mezcla de tal aditivo en una composición líquida. Además, tales polímeros en forma líquida no solamente estarían disponibles entonces como aditivo para un aceite, sino que podrían usarse ellos mismos como material base para composiciones lubricantes. La forma líquida también facilitaría una adición fácil del aditivo polimérico, con poca o ninguna necesidad de calentar para mezclarlo con otros componentes en todas las aplicaciones mencionadas anteriormente.

La patente de EE.UU. N° 6.063.973 describe fluidos sintéticos de polietileno altamente ramificados que tienen altos índices de viscosidad (94-145 VI), bajos puntos de fluidez (de -60°C a -10°C) y un índice de ramificación de aproximadamente 151 a 586 ramificaciones por 1000 grupos -CH₂. La estructura ramificada de los polímeros se obtuvo polimerizando etileno en presencia de un sistema catalítico TaCl₅/AlEtCl₂ ó TiCl₄/AlEtCl₂.

La patente de EE.UU. N° 4.704.491 describe un copolímero aleatorio de etileno/alfa-olefina, líquido, que tiene un contenido en etileno de 10 - 85% en moles, un peso molecular medio numérico (Mn) determinado por cromatografía de permeación sobre gel, de 300 - 10.000, una distribución de pesos moleculares, Mw/Mn, determinada por cromatografía de permeación sobre gel, de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,5, un valor de iodo de 0 - 85, un índice de viscosidad de 130 a 350, un punto de ignición de al menos 240°C y un punto de fluidez menor que o igual a 0°C.

Además de ser líquido, un aditivo polimérico que tenga una estructura sustancialmente amorfa podría incrementar en gran medida la miscibilidad con los sistemas poliméricos base. La baja Tg de tales polímeros aditivos daría como resultado unas propiedades mejoradas a baja temperatura, bien por sí mismos o bien en materiales en los que se combinara.

5 Por tanto, sería muy ventajoso tener disponibles copolímeros de etileno/alfa-olefinas de bajo peso molecular, líquidos y homogéneos, preparados con un sistema catalítico de sitio único, que tengan altos niveles de comonomero, sean casi completamente amorfos (esto es, un porcentaje total de cristalinidad menor que 10, preferiblemente menor que 5, más preferiblemente menor que 2%), así como sean líquidos y tengan bajas temperaturas de transición vítrea. Esto proporcionará una compatibilidad mejorada con otros materiales, una fácil mezcla, y la posibilidad de modificar el comportamiento de fluidez y las propiedades de la formulación final, favoreciendo así su uso en diversas aplicaciones. Finalmente, como tales polímeros están en forma líquida, también se pueden usar no sólo como aditivo sino como material base para composiciones oleosas sintéticas.

10 De manera específica, la presente invención se refiere a polímeros de etileno/alfa-olefinas de bajo peso molecular, líquidos y homogéneos, que tienen un peso molecular medio numérico (Mn) determinado por cromatografía de permeación sobre gel, menor que 25.000, una cristalinidad total menor que 10%, y un punto de fluidez medido por ASTM D97, menor que 50°C.

15 En otra realización de la presente invención, son polímeros de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular, homogéneos y semejantes a geles, que tienen un peso molecular medio numérico (Mn) determinado por cromatografía de permeación sobre gel, menor que 25.000, una cristalinidad total menor que 50%, y un punto de fluidez medido por ASTM D97, menor que 90°C. Aunque no son líquidos, los polímeros semejantes a geles de la presente invención tienen alguna de las ventajas de los polímeros líquidos, que incluyen una compatibilidad mejorada con otros materiales, una fácil mezcla, la posibilidad de modificar el comportamiento de fluidez y las propiedades de la formulación final.

20 La presente invención proporciona además un procedimiento para preparar los polímeros de etileno de bajo peso molecular, líquidos y homogéneos, de la invención, que comprende: hacer reaccionar etileno y al menos un comonomero etilénicamente insaturado a una temperatura de reacción de al menos 80°C en presencia de un catalizador de sitio único, para formar un polímero de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular, líquido y homogéneo, que tiene un peso molecular medio numérico (Mn) determinado por cromatografía de permeación sobre gel, menor que 25.000, una cristalinidad total menor que 10% y un punto de fluidez, medido por ASTM D97, menor que 50°C.

25 En una realización de este procedimiento, la polimerización se realiza a niveles de comonomero suficientemente altos para que no se requiera la adición de hidrógeno en el reactor para generar el polímero líquido de bajo peso molecular deseado.

30 La presente invención proporciona además un procedimiento para preparar los polímeros de etileno de bajo peso molecular, homogéneos y semejantes a geles de la invención, que comprende: hacer reaccionar etileno y al menos un comonomero etilénicamente insaturado a una temperatura de reacción de al menos 80°C en presencia de un catalizador de sitio único para formar un polímero de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular, líquido y homogéneo, que tiene un peso molecular medio numérico (Mn), determinado por cromatografía de permeación sobre gel, menor que 25.000, una cristalinidad total menor que 50% y un punto de fluidez, medido por ASTM D97, menor que 90°C.

35 En una realización de este procedimiento, la polimerización se realiza a niveles de comonomero suficientemente altos para que no se requiera la adición de hidrógeno en el reactor para generar el polímero deseado de bajo peso molecular y semejante a un gel.

40 Los polímeros homogéneos de bajo peso molecular, líquidos y semejantes a geles, con alto contenido en comonomero, de la presente invención encontrarán utilidad donde ofrezcan un rendimiento mejorado sobre los polímeros de bajo peso molecular disponibles actualmente. Las aplicaciones principales para estos polímeros incluyen revestimientos, adhesivos, aditivos de proceso, lubricantes, aditivos para la reducción del punto de fluidez y de cristalización de ceras en combustibles y aceites, mejoradores del índice de viscosidad, estabilizadores frente al cizallamiento, agentes de pegajosidad, auxiliares de procesado, compatibilizantes, emulsionantes, plastificantes (para mejora de propiedades tales como la Tg), agentes obturadores y masillas, revestimiento de tejidos, fibras/telas, revestimientos protectores, y ligantes. Los polímeros descritos anteriormente encontrarán utilidad también en productos formulados, en asociación con un amplio intervalo de otros polímeros, copolímeros, cargas, ceras, pigmentos, aditivos, y auxiliares de proceso.

45 También, como los polímeros homogéneos de bajo peso molecular, líquidos y semejantes a geles, con alto contenido en comonomero, de la presente invención tienen viscosidades más bajas que polímeros de peso molecular más alto, y son compatibles con muchos otros polímeros (por ejemplo poliolefinas, copolímeros de bloques estirénicos, copolímeros de etileno y ácido acrílico), pueden ser usados por tanto por componedores y fabricantes para modificar sus productos y proporcionar una mejora de la fluidez sin pérdidas de propiedades físicas asociadas con los aceites (tales como pérdida de impacto y migración a la superficie que afecta a la imprimibilidad, sensación táctil y captación de suciedad). Los polímeros de la presente invención también pueden mejorar la adhesión del polímero en sistemas de revestimiento por extrusión y laminación cuando se usan como componente de la mezcla.

Aún otra ventaja de los polímeros de la presente invención es que sus bajas cristalinidades les permiten ser dotados de altos niveles de cargas (por ejemplo, talco, negro de humo, sílice, hidróxido de magnesio, carbonato de calcio, trihidrato de aluminio, etc.) y/o otros aditivos tales como antioxidantes (por ejemplo, Irganox 1010, un fenólico impedido; Irgafos 168, un fosfito; etc.), aditivos de adherencia (por ejemplo, poliisobutileno), aditivos antibloqueo, colorantes, pigmentos, ceras, agentes nucleantes, aceites extensores, retardantes de llama, y agentes de pegajosidad. La cantidad de carga que se puede incorporar en el polímero está limitada sólo por la estructura molecular de la composición que contiene la carga y/o el grado hasta el cual la carga no interfiere con las otras mejoras causadas por el polímero. Se pueden alcanzar niveles de sólidos de 70% en peso, 80% en peso o más, basado en el peso combinado de la composición del polímero y la carga. Esta alta capacidad de carga es particularmente útil en aplicaciones de mezclas maestras, por ejemplo, que usan una cantidad relativamente pequeña de polímero para introducir una o más cargas y/o aditivos en una cantidad mucho más grande de una composición.

Por tanto, se pueden dispersar entonces altos contenidos de carga en otros polímeros más eficazmente, debido a las características de fluidez mejoradas de los polímeros líquidos. Además, su baja viscosidad proporciona una mejor dispersión del aditivo sin calor ni cizallamiento excesivos, minimizando de este modo cualquier degradación del polímero. Estas excelentes características de dispersión también pueden mejorar la eficacia de la carga y mejorar su rendimiento (tal como, por ejemplo, mejorar la transparencia de cualquier concentrado de color dispersado en el polímero líquido). La facilidad de procesamiento de tales mezclas maestras poliméricas líquidas que están altamente cargadas puede proporcionar a los componedores un ahorro en los costes mediante un rendimiento incrementado del aditivo y una menor disconformidad a las especificaciones resultante de la degradación del polímero. Finalmente, la baja viscosidad y puntos de fusión de los polímeros líquidos puede dar como resultado temperaturas de proceso más bajas para aditivos sensibles al calor, tales como agentes de soplado y de reticulación.

Los polímeros descritos anteriormente, y composiciones que comprenden uno o más de dichos interpolímeros y que tienen balances fabricación/propiedades mejorados, pueden ser fabricados en un intervalo de estructuras diferentes, que incluyen espumas, fibras, películas, artículos moldeados por inyección, artículos moldeados por compresión, artículos termoconformados, artículos extruídos, artículos calandrados, adhesivos termofusibles ("hot melt"), adhesivos sensibles a la presión, composiciones obturadoras, como ligantes para cargas, pigmentos y como vehículos para paquetes aditivos.

Estas y otras realizaciones de la invención reivindicada se exponen más extensamente en la descripción detallada expuesta a continuación.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

A menos que se indique lo contrario, se van a emplear los siguientes procedimientos de ensayo:

El peso molecular se determina usando cromatografía de permeación sobre gel (GPC) en una unidad cromatográfica de temperatura elevada Waters 150C, equipada con tres columnas de porosidad mixta (103, 104, 105 y 106 de Laboratorios Polymers) que opera a una temperatura de sistema de 140°C. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno, del cual se preparan disoluciones de 0,3 por ciento en peso de las muestras por inyección. El caudal es 1,0 ml/min y el tamaño de la inyección es 100 microlitros.

Los pesos moleculares de polietileno equivalentes se determinan usando los coeficientes apropiados de Mark-Houwink para polietileno y poliestireno (como describen Williams y Ward en Journal of Polymer Science, Polymer Letters, Vol. 6, p. 621, 1968) para derivar la siguiente ecuación:

$$M_{\text{polietileno}} = a * (M_{\text{poliestireno}})^b$$

En esta ecuación, $a = 0,4316$ y $b = 1,0$.

El peso molecular medio numérico, M_n , de un polímero se expresa como el primer momento de una representación gráfica del número de moléculas en cada intervalo de pesos moleculares frente al peso molecular. De hecho, este es el peso molecular total de todas las moléculas dividido por el número de moléculas y se calcula de la manera habitual según la siguiente fórmula:

$$M_n = \sum n_i * M_i / \sum n_i = \sum w_i / \sum (w_i/M_i)$$

donde

n_i = número de moléculas con peso molecular M_i

w_i = fracción de peso de material que tiene de peso molecular M_i

y $\sum n_i$ = número total de moléculas

El peso molecular medio ponderal, M_w , se calcula de manera habitual según la siguiente fórmula: $M_w = \sum w_i * M_i$, donde w_i y M_i son la fracción en peso y el peso molecular, respectivamente, de la i -ésima fracción que se eluye de la columna de GPC.

5 La relación de estas dos medias, la distribución de pesos moleculares (MWD ó M_w/M_n), se usa en la presente memoria para definir la anchura de la distribución de pesos moleculares.

10 La viscosidad en estado fundido se determina de acuerdo con el siguiente procedimiento, que usa un Viscosímetro DVII+ de Brookfield Laboratories en cámaras de muestra desechables de aluminio. El huso utilizado es un huso termofusible SC-31, adecuado para medir viscosidades en el intervalo de 10 a 100.000 centipoise. La muestra se vertió en la cámara, que a su vez se inserta en un Thermosel Brookfield y se bloquea en su lugar con pinzas terminadas en punta. La cámara de muestras tiene una muesca en el fondo que se ajusta al fondo del Thermosel Brookfield para asegurar que la cámara no puede girar cuando el huso está insertado y girando. La muestra se calienta hasta la temperatura requerida, siendo añadida muestra adicional hasta que la muestra fundida está aproximadamente 2,5 cm por debajo de la parte superior de la cámara de muestras. El aparato del viscosímetro es bajado y el huso sumergido en la cámara de muestras. La bajada continúa hasta que las abrazaderas del viscosímetro se alinean con el Thermosel. Se enciende el viscosímetro, y se ajusta a un velocidad de cizallamiento que conduce a una lectura de torque en el intervalo de 30 a 60 por ciento. Se toman lecturas cada minuto durante aproximadamente 15 minutos, o hasta que los valores se estabilizan, lectura final que es registrada.

20 El porcentaje de cristalinidad se determina por calorimetría de barrido diferencial, usando un TA Q1000 a 10 °C/min. Se calentó la muestra hasta 180°C y se mantuvo a esa temperatura durante 3 minutos. Se enfrió entonces a 10 °C/min hasta -90°C. Se calentó después a 10 °C/min hasta 150°C. Las temperaturas de fusión y el porcentaje de cristalinidad se toman a partir de la segunda curva de calor. El porcentaje de cristalinidad se puede calcular con la ecuación

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

25 en la que el porcentaje de C representa el porcentaje de cristalinidad, y A representa el calor de fusión del polímero basado en etileno medido, en J/g. El punto de fusión, el punto de cristalización y la temperatura de transición vítrea también fueron determinados por este método.

El punto de fluidez se determina usando ASTM D-97.

La viscosidad cinemática se determina usando ASTM D445.

La densidad se mide sustancialmente de acuerdo con ASTM D-792 usando el siguiente procedimiento:

1. Una plomada de vidrio, de exactamente 10,0000 ml de volumen, fabricado por Mettler, se pesa en el aire.
- 30 2. La plomada se suspende por debajo de una balanza analítica.
3. La plomada se pone entonces dentro del líquido.
4. Se determina la diferencia en el peso flotante y el peso en el aire de la plomada. Este delta es igual al peso de 10,0000 ml del líquido, según el Principio de Arquímedes.
- 35 5. La diferencia en el peso de la plomada se divide por 10,0000 y esta es la densidad dada del líquido en g/cm^3 (exacta hasta 3 cifras significativas).

La incorporación de octeno se determina usando análisis por RMN ^{13}C usando los siguientes procedimientos:

- 1) Se ponen aproximadamente 0,5 g de polímero en un tubo de RMN de 10 mm. Se añade aproximadamente 1 g de disolvente al tubo, que se tapa entonces y se pone en un bloque calefactor a aproximadamente 130°C durante 20-30 minutos para fundir el polímero. El tubo se retira del bloque calefactor y se deja enfriar. La muestra se lleva a su volumen final añadiendo 2 g de disolvente. El disolvente usado es una mezcla 50/50 de orto-diclorobenceno y tetracloroetano- d_2 que es 0,025 M en acetilacetato de cromo (agente de relajación). Los tubos sin tapar se ponen en la caja de nitrógeno durante aproximadamente 20 minutos para impedir la oxidación de la muestra mientras se calienta. Las muestras se tapan y se devuelven entonces al bloque calefactor a aproximadamente 130°C para disolver el polímero. Se usa periódicamente una pistola de calor para llevar a reflujo suavemente la muestra para una homogeneización minuciosa.
- 45

2) Adquisición de datos

50 Los espectros de RMN ^{13}C de muestras poliméricas de etileno/octeno se adquieren en un espectrómetro de RMN de 400 MHz. Se dejan equilibrar las muestras durante aproximadamente 1 hora en el espectrómetro. Las muestras son ajustadas optimizando la señal de bloqueo del deuterio. Los parámetros de adquisición usados para recoger los datos de RMN ^{13}C son como sigue:

Tamaño de bloque	=	32K
Anchura de barrido	=	24.200 Hz
anchura de pulso	=	90°
número de escaneos	=	4000
5 temperatura	=	130°C
tiempo de reciclado	=	6 s

El análisis por RMN ^{13}C de los copolímeros de propileno/etileno se usó para determinar el contenido en etileno y propileno usando el siguiente procedimiento;

Análisis por RMN ^{13}C

- 10 Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente 3 g de una mezcla 50/50 de tetracloroetano- d_2 /ortodichlorobenceno que es 0,025 M en acetilacetato de cromo (agente de relajación) a una muestra de 0,4 g de polímero en un tubo de RMN de 10 mm. Las muestras se disolvieron y homogeneizaron calentando el tubo y su contenido hasta 150°C. Los datos se recogieron usando un espectrómetro Varian Unity Plus de 400 MHz, correspondiente a una frecuencia de resonancia de ^{13}C de 100,4 MHz. Los parámetros de adquisición se seleccionaron para asegurar la adquisición de datos cuantitativos de ^{13}C en presencia del agente de relajación. Los datos fueron adquiridos usando desacoplamiento selectivo ^1H , 4000 transiciones por fichero de datos, un retardo de repetición de pulsos de 6 s, una anchura espectral de 24.200 Hz y un tamaño de fichero de 32K de puntos de datos, con la cabeza de la sonda calentada hasta 130°C.

Análisis de grupos terminales

- 20 El análisis de grupos terminales de todas las muestras se realizó usando RMN ^1H , usando el siguiente procedimiento;

Las muestras se prepararon añadiendo aproximadamente 0,100 g de polímero en 2,5 ml de disolvente en un tubo de 10 mm. El disolvente es una mezcla 50/50 de 1,1,2,2-tetracloroetano- d_2 y percloroetileno. Las muestras se disolvieron y homogeneizaron calentando y agitando en remolino el tubo y su contenido a 110°C. Los datos se recogieron usando un espectrómetro de RMN Varian Unity Plus de 400 MHz. Los parámetros de adquisición usados para el experimento Presat incluyen una amplitud de pulsos de 30 μs , 200 transiciones por fichero de datos, un tiempo de adquisición de 1,6 s, una amplitud espectral de 10000 Hz, un tamaño de fichero de 32 K de puntos de datos, un punto establecido de temperatura 110°C, un tiempo de retardo D1 4,40 s, un retardo de saturación ("Satdly") de 4,0 s, y una energía de saturación ("Satpwr") de 16.

30 El término "polímero homogéneo" significa que, en un interpolímero de etileno/ α -olefina, (1) el comonómero de α -olefina está distribuido aleatoriamente dentro de una molécula de polímero dada, (2) sustancialmente todas las moléculas del polímero tienen la misma relación etileno a comonómero, y (3) el interpolímero carece esencialmente de una fracción polimérica de alta densidad mensurable (cristalina) medida por técnicas de fraccionamiento conocidas tales como, por ejemplo, un método que implica eluciones fraccionales de polímero en función de la temperatura. Los ejemplos de polímeros homogéneos incluyen los polímeros sustancialmente lineales definidos como en la patente de EE.UU. N° 5.272.236 (Lai et al.), en la patente de EE.UU. N° 5.278.272, la patente de EE.UU. N° 6.054.544 y la patente de EE.UU. N° 6.335.410 B.

El término "interpolímero" se usa en la presente memoria para indicar un copolímero, o un terpolímero, o similar. Esto es, al menos se polimeriza con etileno otro comonómero para obtener el interpolímero.

40 El término "polímero líquido" se usa en la presente memoria para indicar un polímero homogéneo de etileno/alfa-olefina que tiene un peso molecular medio numérico (Mn) determinado por cromatografía de permeación sobre gel, menor que 25.000, una cristalinidad total menor que 10%, y un punto de fluidez medido por ASTM D97, menor que 50°C.

45 El término "polímero semejante a un gel" se usa en la presente memoria para indicar un polímero homogéneo de etileno/alfa-olefina que tiene un peso molecular medio numérico (Mn) determinado por cromatografía de permeación sobre gel, menor que 25.000, una cristalinidad total menor que 50%, y un punto de fluidez medido por ASTM D97, menor que 90°C.

Los polímeros líquidos y semejantes a geles de la presente invención serán un polímero homogéneo de etileno con al menos un monómero etilénicamente insaturado, dieno conjugado o no conjugado, polieno, etc.

50 Los polímeros homogéneos de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular, líquidos y semejantes a geles, de la invención pueden ser interpolímeros de etileno y al menos un comonómero adecuado. Los comonómeros preferidos incluyen α -olefinas C_{3-20} (especialmente propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, y 1-octeno), dienos C_{4-40} no conjugados, estireno, estireno sustituido con alquilo, tetrafluoroetileno,

vinilbenciclobuteno, 1,4-hexadieno, nafténicos (por ejemplo, ciclopenteno, ciclohexeno y cicloocteno), y sus mezclas. Los más preferidos son el propileno y el 1-octeno.

5 Cuando se preparan terpolímeros de etileno propileno dieno (EPDM's), los dienos son típicamente dienos no conjugados que tienen de 6 a 15 átomos de carbono. Los ejemplos representativos de dienos no conjugados adecuados que se pueden usar para preparar los terpolímeros incluyen:

(a) Dienos acíclicos de cadena lineal tales como 1,4-hexadieno; 1,5-hexadieno; y 1,6-octadieno;

(b) Dienos acíclicos de cadena ramificada tales como 5-metil-1,4-hexadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; y 3,7-dimetil-1,7-octadieno;

10 (c) Dienos alicíclicos de un solo anillo tales como 4-vinilciclohexeno; 1-alil-4-isopropiliden-ciclohexano; 3-alilciclopenteno; 4-alilciclohexeno y 1-isopropenil-4-butenilciclohexeno;

(d) dienos anulares alicíclicos con puentes y condensados de varios anillos, tales como dicitropentadieno; norbornenos de alqueno, alquilideno, cicloalqueno y cicloalquilideno, tal como 5-metilen-2-norborneno; 5-metilen-6-metil-2-norborneno; 5-metilen-6,6-dimetil-2-norborneno; 5-propenil-2-norborneno; 5-(3-ciclopentenil)-2-norborneno; 5-etiliden-2-norborneno 5-ciclohexiliden-2-norborneno; etc.

15 Los dienos preferidos se seleccionan del grupo que consiste en 1,4-hexadieno; dicitropentadieno; 5-etiliden-2-norborneno 5-metilen-2-norborneno; 7-metil-1,6 octadieno; 4-vinilciclohexeno; etc. Un dieno conjugado preferido que se puede emplear es el piperileno.

Los monómeros más preferidos son el etileno, propileno y etiliden-norborneno, o mezclas de etileno y una α -olefina C_{3-8} , y lo más especialmente propileno y 1-octeno.

20 Los polímeros homogéneos de etileno/alfa-olefinas de bajo peso molecular, líquidos y semejantes a geles, de la invención, se caracterizarán por un peso molecular medio numérico (M_n) menor que 25.000, más preferiblemente menor que 15.000, incluso más preferiblemente menor que 11.000, y lo más preferiblemente menor que 9.000. Usando el procedimiento de la invención, se pueden obtener pesos moleculares medios numéricos menores que 5000.

25 Los polímeros homogéneos de etileno/alfa-olefinas de bajo peso molecular, líquidos y semejantes a geles, se caracterizarán por una viscosidad en estado fundido a 150°C menor que 20.000, preferiblemente menor que 10.000, más preferiblemente menor que 5.000 y lo más preferiblemente menor que 1000 cP, siendo fácilmente alcanzables viscosidades en estado fundido a 150°C menores que 500 cP. Sin embargo, si un componente del polímero líquido de bajo peso molecular es un dieno, la viscosidad en estado fundido a 100°C es preferiblemente menor que 120.000 cP.

30 Los polímeros homogéneos de etileno/alfa-olefinas de bajo peso molecular, líquidos y semejantes a geles, de la invención, tendrán una T_g menor que 30°C, preferiblemente menor que -50°C, preferiblemente menor que -60°C.

Los polímeros de etileno/alfa-olefinas de bajo peso molecular, líquidos y homogéneos, de la invención, serán sustancialmente amorfos y tendrán un porcentaje de cristalinidad total menor que 10%, preferiblemente menor que 7%, más preferiblemente menor que 5% e incluso más preferiblemente menor que 2%, medida por DSC.

35 Los polímeros de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular, homogéneos y semejantes a geles, de la invención, tendrán un porcentaje de cristalinidad total menor que 50%, preferiblemente menor que 40%, más preferiblemente menor que 30% e incluso más preferiblemente menor que 20%, medida por DSC.

Los polímeros de etileno/alfa-olefinas de bajo peso molecular, líquidos y homogéneos, de la invención tendrán una incorporación de comonomero en el polímero final mayor que 15, preferiblemente mayor que 30, más preferiblemente mayor que 40 e incluso más preferiblemente mayor que 50% en moles.

40 Los polímeros de etileno/alfa-olefinas de bajo peso molecular, homogéneos y semejantes a geles de la invención tendrán una incorporación de comonomero en el polímero final mayor que 10, preferiblemente mayor que 12, más preferiblemente mayor que 13 e incluso más preferiblemente mayor que 15% en moles.

Los polímeros homogéneos de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular, líquidos o semejantes a geles, de la invención tendrán típicamente una densidad menor que 0,870 g/cm³.

45 Los polímeros de etileno/alfa-olefinas de bajo peso molecular, líquidos y homogéneos de la invención tendrán típicamente un nivel de vinilidenos en el polímero menor que 35, preferiblemente menor que 30, más preferiblemente menor que 25, e incluso más preferiblemente menor que 20 % por cadena (basado en el M_n).

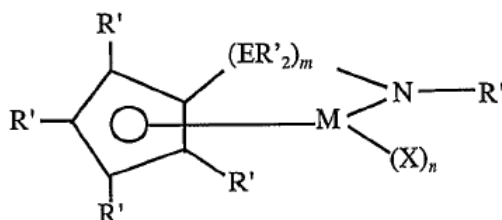
50 Los polímeros de etileno/alfa-olefinas de bajo peso molecular, homogéneos y semejantes a geles de la invención tendrán típicamente un nivel de vinilidenos en el polímero menor que 15, preferiblemente menor que 10, más preferiblemente menor que 5, e incluso más preferiblemente menor que 3 % por cadena (basado en el M_n).

Los polímeros de etileno/alfa-olefinas de bajo peso molecular, líquidos y homogéneos de la invención se caracterizan por tener un punto de fluidez menor que 50°C, determinado por ASTM D-97. Preferiblemente, el punto de fluidez será menor que 40°C, más preferiblemente menor que 25°C e incluso más preferiblemente menor que 15°C, y lo más preferiblemente menor que 0°C.

5 Los polímeros de etileno/alfa-olefinas de bajo peso molecular, homogéneos y semejantes a geles de la invención se caracterizan por tener un punto de fluidez menor que 90°C, determinado por ASTM D-97. Preferiblemente, el punto de fluidez será menor que 80°C, más preferiblemente menor que 70°C e incluso más preferiblemente menor que 60°C, y lo más preferiblemente menor que 40°C.

10 Los polímeros homogéneos de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular, líquidos y semejantes a geles de la invención, se pueden preparar usando los catalizadores de geometría impedida descritos en las patentes de EE.UU. N° 5.064.802, N° 5.132.380, N° 5.703.187, N° 6.034.021, las patentes europeas EP 0 468 651, EP 0 514 828, la solicitud de patente internacional WO 93/19104, y la solicitud de patente internacional WO 95/00526. Otra clase adecuada de catalizadores son los catalizadores de metalloceno descritos en las patentes de EE.UU. N° 5.044.438; N° 5.057.475; N° 5.096.867; y N° 5.324.800. Es de mencionar que los catalizadores de geometría impedida pueden considerarse como
15 catalizadores de metalloceno, y ambos se denominan a veces en la técnica catalizadores de sitio único.

Los catalizadores se seleccionan entre los compuestos de amidosilano o amidoalcanodiilo correspondientes a la fórmula:



Fórmula III

20 en la que: M es titanio, zirconio o hafnio, enlazado en un modo de enlace η^5 al grupo ciclopentadienilo; R' en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, sililo, alquilo, arilo y sus combinaciones, teniendo hasta 10 átomos de carbono o silicio; E es silicio o carbono, independientemente en cada caso, es hidruro, halo, alquilo, arilo, ariloxi o alcoxi de hasta 10 átomos de carbono; m es 1 ó 2; y n es 1 ó 2 dependiendo de la valencia de M.

25 Los ejemplos de los compuestos metálicos de coordinación anteriores incluyen, pero no están limitados a, compuestos en los que el R' en el grupo amido es metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, (incluyendo isómeros), norbornilo, bencilo, fenilo, etc. R' en los grupos ciclopentadienilo precedentes es en cada caso hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, (incluyendo isómeros), norbornilo, bencilo, fenilo, etc.; y X es cloro, bromo, yodo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, (incluyendo isómeros), norbornilo, bencilo, fenilo, etc.

30 Los compuestos específicos incluyen, pero no están limitados a, (terc-butilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodiilzirconio dimetilo, (terc-butilamido) (tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodiiltitanio dimetilo, dicloruro de (metilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodiilzirconio, dicloruro de (metilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-1,2-etanodiiltitanio, (etilamido)(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-metilentitanio dicloro, (terc-butilamido)difenil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil)-silano zirconio dibencilo, dicloruro de (bencilamido)dimetil-(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil) silanotitanio, y
35 fenilfosfido)dimetil(tetrametil- η^5 -ciclopentadienil) silano zirconio dibencilo.

La invención también se refiere al proceso de las reivindicaciones 6 y 18 usando el catalizador de fórmula III o rac-[1,2-etanodiil bis (1-indenil)zirconio(1,4 difenil-1,3-butadieno).

40 Los catalizadores descritos anteriormente pueden hacerse catalíticamente activos por combinación con un cocatalizador activador o mediante el uso de una técnica de activación. Los cocatalizadores activadores adecuados para uso en esta invención incluyen, pero no están limitados a, alumoxanos poliméricos u oligoméricos, especialmente metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio, o isobutilalumoxano; ácidos de Lewis neutros, tales como compuestos del Grupo 13 sustituidos con hidrocarbilo C_{1-30} , especialmente compuestos de tri(hidrocarbilo)aluminio o tri(hidrocarbilo)boro y sus derivados halogenados (incluyendo perhalogenados), que tienen de 1 a 30 átomos de carbono en cada grupo hidrocarbilo o hidrocarbilo halogenado, más especialmente compuestos de tri(aril)boro perfluorados y de
45 tri(aril)aluminio perfluorados, mezclas de compuestos de (aril)boro sustituidos con flúor con compuestos de aluminio que contienen alquilo, especialmente mezclas de tris(pentafluorofenil)borano con triarilaluminio o mezclas de tris(pentafluorofenil)borano con alquilalumoxanos, más especialmente mezclas de tris(pentafluorofenil)borano con metilalumoxano y mezclas de tris(pentafluorofenil)borano con metilalumoxano modificado con un porcentaje de grupos alquilo superiores (MMAO), y lo más especialmente tris(pentafluorofenil)borano y tris(pentafluorofenil)aluminio;

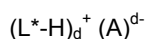
5 compuestos formadores de iones no coordinantes, compatibles y no poliméricos (incluyendo el uso de tales compuestos en condiciones de oxidación), especialmente el uso de sales de amonio, fosfonio, oxonio, carbonio, sililio o sulfonio de aniones no coordinantes compatibles o sales de ferrocenio de aniones no coordinantes compatibles; electrolisis en volumen y combinaciones de los cocatalizadores y técnicas de activación anteriores. Se han mostrado previamente los cocatalizadores activadores y técnicas de activación anteriores con relación a diferentes complejos metálicos en las siguientes referencias: documentos EP-A-277.003, US-A-5.153.157, US-A-5.064.802, EP-A-468.651 (equivalente al documento de EE.UU con el número de serie 07/547.718), EP-A-520.732 (equivalente al documento de Estados Unidos con el Número de Serie 07/876.268), y EP-A-520.732 (equivalente al documento de Estados Unidos con el Número de Serie 07/884.966, presentado el 1 de mayo de 1992).

10 Las combinaciones de ácidos de Lewis neutros, especialmente la combinación de un compuesto de trialkilaluminio que tiene de 1 a 4 átomos de carbono en cada grupo alquilo y un compuesto de tri(hidrocarbilo)boro halogenado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono en cada grupo hidrocarbilo, especialmente tris(penta- fluorofenil)borano, combinaciones
15 adicionales de tales mezclas de ácidos de Lewis neutros con un alumoxano polimérico o oligomérico, y combinaciones de un solo ácido de Lewis neutro, especialmente tris(pentafluorofenil) borano con un alumoxano polimérico o oligomérico son cocatalizadores activadores especialmente deseables. Se ha observado que la activación catalítica más eficaz usando tal combinación de la mezcla tris(pentafluoro-fenil)borano/alumoxano se produce a niveles reducidos de alumoxano. Las relaciones molares preferidas de complejo metálico del Grupo 4:tris(pentafluoro-fenil)borano:alumoxano son de 1:1:1 a 1:5:10, más preferiblemente de 1:1:1 a 1:3:5. Tal uso eficaz de niveles más bajos de alumoxano permite
20 la producción de polímeros olefínicos con altas eficacias catalíticas usando menos cantidad del costoso cocatalizador de alumoxano. Adicionalmente, se obtienen polímeros con niveles inferiores de resto de aluminio, y por consiguiente de mayor transparencia.

Los compuestos formadores de iones adecuados y útiles como cocatalizadores en algunas realizaciones de la invención comprenden un catión que es un ácido de Bronsted capaz de donar un protón, y un anión no coordinante, compatible, A⁻. Tal como se usa en la presente memoria, el término "no coordinante" significa un anión o sustancia que no coordina
25 con el complejo precursor que contiene un metal del Grupo 4 y el derivado catalítico derivado del mismo, o que sólo coordina débilmente con tales complejos, por lo que permanece suficientemente lábil como para ser desplazado por una base de Lewis neutra. Un anión no coordinante se refiere, de manera específica, a un anión que, cuando funciona como un anión que equilibra la carga en un complejo metálico catiónico, no transfiere un sustituyente aniónico o fragmento del mismo al catión, formando de este modo complejos neutros durante el tiempo que interferiría sustancialmente con el uso
30 destinado del complejo metálico catiónico como catalizador. Los "aniones compatibles" son aniones que no se degradan hasta la neutralidad cuando se descompone el complejo formado inicialmente y no interfieren con la posterior polimerización deseada u otros usos del complejo.

Son aniones preferidos los que contienen un solo complejo de coordinación que comprende un núcleo de metal o metaloide portador de carga, siendo dicho anión capaz de equilibrar la carga de la especie catalítica activa (el catión metálico) que se puede formar cuando se combinan los dos componentes. Además, el anión debe ser suficientemente lábil como para ser desplazado por compuestos olefínicos, diolefínicos y acetilénicamente insaturados u otras bases de Lewis neutras tales como éteres o nitrilos. Los metales adecuados incluyen, pero no están limitados a, aluminio, oro y platino. Metaloides adecuados incluyen, pero no se limitan a, boro, fósforo y silicio. Los compuestos que contienen
35 aniones que comprenden complejos de coordinación que contienen un solo átomo de metal o metaloide son, por supuesto, bien conocidos en la técnica, y muchos, particularmente los compuestos que contienen un solo átomo de boro en la porción aniónica, están disponibles comercialmente.

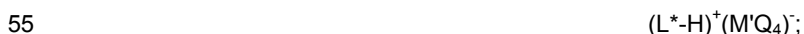
Tales cocatalizadores pueden representarse preferiblemente mediante la siguiente fórmula general:



Fórmula VII

45 en la que L* es una base de Lewis neutra; (L*-H)⁺ es un ácido de Bronsted; Ad⁻ es un anión que tiene una carga de d-, y d es un número entero de 1 a 3. Más preferiblemente, A^{d-} corresponde a la fórmula: [M'Q₄]^{d-}, en la que M' es boro o aluminio en el estado de oxidación formal +3; y Q se selecciona independientemente, en cada caso, entre hidruro, dialquilamido, haluro, hidrocarbilo, hidrocarbiloóxido, hidrocarbilo halo-sustituido, hidrocarbiloxi halo-sustituido, y radicales sililhidrocarbilo halo-sustituidos (incluyendo radicales hidrocarbilo perhalogenado, hidrocarbiloxi perhalogenado y sililhidrocarbilo perhalogenado), teniendo dicho Q hasta 20 átomos de carbono, con la condición de que en no más de un caso Q sea haluro. En la patente de EE.UU. n° 5.296.433 se describen ejemplo de grupos Q adecuados.

En una realización más preferida, d es uno, es decir, el contraión tiene una sola carga negativa y es A⁻. Los cocatalizadores activadores que comprenden boro, que son particularmente útiles en la preparación de catalizadores de esta invención, se pueden representar por la siguiente fórmula general:



Fórmula VIII

5 en la que L* es como se ha definido previamente; M' es boro o aluminio en un estado de oxidación formal de 3; y Q es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbilo, hidrocarbilo fluorado, hidrocarbilo fluorado o sililhidrocarbilo fluorado de hasta 20 átomos distintos al hidrógeno, con la condición de que en no más de una ocasión Q sea hidrocarbilo. Muy preferiblemente, Q es en cada caso un grupo arilo fluorado, especialmente, un grupo pentafluorofenilo. Los cationes (L*-H)⁺ preferidos son N,N-dimetilanilinio, N,N-di(octadecil)anilinio, di(octadecil)metilamonio, metilbis(sebo hidrogenado)amonio, y tributilamonio.

10 Ejemplos ilustrativos pero no limitantes de compuestos de boro que se pueden usar como un cocatalizador de activación son sales de amonio tri-sustituido tales como: tetrakis(pentafluorofenil) borato de trimetilamonio; tetrakis(pentafluorofenil) borato de trietilamonio; tetrakis(pentafluorofenil) borato de tripropilamonio; tetrakis(pentafluorofenil) borato de tri(n-butil)amonio; tetrakis(pentafluorofenil) borato de tri(sec-butil)amonio, tetrakis(pentafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio, n-butiltris(pentafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio; benciltris(pentafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio, tetrakis(4-(t-butildimetilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio; tetrakis(4-(triisopropilsilil)-2,3,5,6-tetrafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio; pentafluoro-fenoxitris(pentafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio; tetrakis(pentafluorofenil) borato de N,N-dietilanilinio; tetrakis(pentafluorofenil) borato de N,N-dimetil-2,4,6-trimetilanilinio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil) borato de trimetilamonio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil) borato de trietilamonio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil) borato de tripropilamonio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil) borato de tri(n-butil)amonio, tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil) borato de dimetil(t-butil)amonio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil) borato de N,N-dimetilanilinio; tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil) borato de N,N-dietilanilinio; y tetrakis(2,3,4,6-tetrafluorofenil) borato de N,N-dimetil-2,4,6-trimetilanilinio; sales de dialquilamonio tales como: tetraquis(pentafluorofenil)borato de di(isopropil)amonio, y tetraquis(pentafluorofenil)borato de dicitlohexilamonio; sales de fosfonio trisustituidas tales como: tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilfosfonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(o-tolil)fosfonio, y tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(2,6-dimetilfenil)-fosfonio; sales de oxonio disustituidas tales como: tetrakis(pentafluorofenil) borato de difeniloxonio, tetrakis(pentafluorofenil) borato de di(o-tolil)oxonio, y tetrakis(pentafluorofenil) borato de di(2,6-dimetilfenil)oxonio; sales de sulfonio disustituidas tales como: tetrakis(pentafluorofenil) borato de difenilsulfonio, tetrakis(pentafluorofenil) borato de di(o-tolil)sulfonio, y tetrakis(pentafluorofenil) borato de bis(2,6-dimetilfenil) sulfonio.

30 Los cocatalizadores activadores preferidos de sal de sililio incluyen, pero no están limitados a, tetrakis(pentafluorofenil)borato de trimetilsililio, tetrakis(pentafluoro-fenil)borato de trietilsililio y sus aductos sustituidos con éter. Las sales de sililio han sido descritas genéricamente con anterioridad en J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1993, 383-384, así como Lambert, J. B., et al., Organometallics, 1994, 13, 2430-2443. El uso de las sales de sililio anteriores como cocatalizadores activadores para catalizadores de polimerización por adición se describe en la patente de EE.UU. N° 5.625.087. Ciertos complejos de alcoholes, mercaptanos, silanoles, y oximas con tris(pentafluorofenil) borano son también eficaces activadores de los catalizadores y se pueden utilizar en realizaciones de la invención. Tales cocatalizadores se describen en la patente de EE.UU. N° 5.296.433.

35 El sistema catalítico puede prepararse como un catalizador homogéneo por adición de los componentes requeridos a un disolvente en el cual se llevará a cabo la polimerización por procedimientos de polimerización en solución. El sistema catalítico puede prepararse y emplearse también como un catalizador heterogéneo por adsorción de los componentes requeridos sobre un material soporte del catalizador tal como gel de sílice, alúmina u otro material soporte inorgánico adecuado. Cuando se prepara en forma heterogénea o soportada, se prefiere utilizar sílice como material soporte.

40 En todo momento, los ingredientes individuales así como los componentes del catalizador, deben protegerse del oxígeno y la humedad. Por esta razón, los componentes del catalizador y los catalizadores tienen que prepararse y recuperarse en una atmósfera exenta de oxígeno y humedad. Preferiblemente, por tanto, las reacciones se llevan a cabo en presencia de un gas inerte seco tal como, por ejemplo, nitrógeno o argón.

45 La relación molar de complejo metálico: cocatalizador activador empleado oscila preferiblemente de 1:1000 a 2:1, más preferiblemente de 1:5 a 1.5:1, lo más preferiblemente de 1:2 a 1:1. En el caso preferido en el que un complejo metálico es activado por trispentafluorofenilborano y metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio, la relación molar titanio:boro:aluminio es típicamente de 1:10:50 a 1:0.5:0.1, lo más típicamente de aproximadamente 1:3:5.

50 En general, la polimerización puede lograrse en condiciones de reacciones de polimerización de tipo Ziegler-Natta o de metaloceno, esto es, con presiones de reactor que oscilan desde la presión atmosférica hasta 3500 atmósferas (34,5 MPa). La temperatura del reactor debe ser mayor que 80°C, típicamente de 100°C a 250°C, y preferiblemente de 100°C a 150°C, favoreciendo generalmente las temperaturas del reactor más altas, esto es, temperaturas del reactor mayores que 100°C, la formación de polímeros de peso molecular más bajo.

55 En una realización del procedimiento usado para preparar los polímeros líquidos de bajo peso molecular, no se usa hidrógeno en el reactor. Es también una característica de este procedimiento el que la alimentación de comonomero al reactor sea suficiente para producir una incorporación de comonomero en el polímero final mayor que 15, preferiblemente mayor que 30, más preferiblemente mayor que 40 e incluso más preferiblemente mayor que 50% en moles.

Generalmente, el procedimiento de polimerización se lleva a cabo con una presión diferencial de etileno de 10 a 1000 psi (70 a 7000 kPa), lo más preferiblemente de 40 a 60 psi (300 a 400 kPa). La polimerización se realiza generalmente a una temperatura de 80 a 250°C, preferiblemente de 90 a 170°C, y lo más preferiblemente desde mayor que 95 a 140°C.

5 En la mayoría de las reacciones de polimerización, la relación molar de catalizador:compuestos polimerizables empleada es de 10^{-12} :1 a 10^{-1} :1, más preferiblemente de 10^{-9} :1 a 10^{-5} :1.

10 Las condiciones de polimerización de disolución utilizan un disolvente para los componentes respectivos de la reacción. Disolventes preferidos incluyen aceites minerales y los diversos hidrocarburos que son líquidos a las temperaturas de reacción. Ejemplos ilustrativos de disolventes útiles incluyen alcanos tales como pentano, isopentano, hexano, heptano, octano y nonano, así como mezclas de alcanos con inclusión de queroseno e Isopar ETM, disponible de Exxon Chemicals Inc.; cicloalcanos tales como ciclopentano y ciclohexano; y aromáticos tales como benceno, tolueno, xilenos, etilbenceno y dietilbenceno.

15 El disolvente estará presente en una cantidad suficiente para prevenir la separación de fases en el reactor. Como el disolvente funciona para absorber calor, menos disolvente conduce a un reactor menos adiabático. La relación disolvente:etileno (en base a peso) será típicamente de 2,5:1 a 12:1, más allá de este punto la eficacia del catalizador se resiente. La relación disolvente:etileno (en base a peso) más típica está en el intervalo de 5:1 a 10:1.

20 La polimerización se puede llevar a cabo como un procedimiento de polimerización discontinuo o continuo, siendo los más preferidos los procedimientos de polimerización en disolución continuos, para la preparación de los polímeros de bajo peso molecular de la invención. En un procedimiento continuo, se suministra de manera continua etileno, comonomero, y opcionalmente disolvente y dieno a la zona de reacción, y se elimina de manera continua el polímero producto de la misma.

25 Los polímeros homogéneos de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular de la invención se pueden polimerizar en un primer reactor, siendo un segundo polímero (de peso molecular más alto y/o de diferente densidad, y/o que es heterogéneo) polimerizado en un segundo reactor que está conectado en serie o en paralelo a aquel en el que se produce el polímero de bajo peso molecular, para preparar mezclas poliméricas en el reactor que tengan propiedades deseables. Un ejemplo de un procedimiento de reactor dual que se puede adaptar de acuerdo con las enseñanzas de esta descripción para preparar mezclas en las que al menos un componente es el polímero homogéneo de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular, líquido o semejante a un gel, de esta invención, se describe en la solicitud de patente internacional WO 94/00500, (equivalente a la solicitud de EE.UU. con N° de Serie 07/904.770), así como la solicitud de EE.UU. con N° de Serie 08/10958, presentada el 29 de enero de 1993.

30 Los polímeros homogéneos de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular descritos en la presente memoria se pueden usar para preparar lubricantes o usarse como aditivos para aceites. Los polímeros descritos en la presente memoria se pueden usar para sustituir a uno o más componentes de los lubricantes o composiciones oleosas descritas en las siguientes patentes de EE.UU.: 6.310.164, titulada "Copolímeros insaturados, procedimientos para preparar los mismos, y composiciones que contienen los mismos;" 6.110.880, titulada "Modificador de la viscosidad de copolímeros de bloques poliolefinicos;" 6.100.224, titulada "Copolímeros de macrómeros de etileno y alfa-olefina y monómeros dicarboxílicos y sus derivados, útiles como aditivos en aceites lubricantes y combustibles;" 6.084.046, titulada "Copolímero y composición copolimérica;" 6.030.930, titulada "polímeros derivados de etileno y 1-buteno para el uso en la preparación de aditivos dispersantes para lubricantes;" 6.017.859, titulada "polímeros derivados de olefinas útiles como aditivos para lubricantes y aceites combustibles, procedimientos para la preparación de tales polímeros y aditivos, y uso de los mismos;" 5.912.212, titulada "Composición de aceite lubricante;" 5.811.379, titulada "polímeros derivados de olefinas útiles como aditivos para lubricantes y aceites combustibles, procedimientos para la preparación de tales polímeros y aditivos, y uso de los mismos (PT-1267);" 5.759.967, titulada "Aditivos dispersantes de ácidos carboxílicos sustituidos con interpolímeros de etileno, alfa-olefina/dieno;" 5.747.596, titulada "Aditivos dispersantes de alfa-olefinas exentos de geles, útiles en composiciones oleaginosas;" 5.717.039, titulada "Funcionalización de polímeros basada en la química de Koch y derivados de los mismos;" 5.663.129, titulada "Aditivos dispersantes interpoliméricos de etileno exentos de geles, útiles en composiciones oleaginosas;" 5.658.865, titulada "Composición de aceite lubricante inhibidora de la oxidación;" 5.366.647, titulada "Polímero de etileno y alfa olefina derivatizado, útil como aditivo multifuncional mejorador del índice de viscosidad para composiciones oleaginosas (PT-796);" 5.294.234, titulada "Composiciones de combustibles de nuevos aditivos dispersantes de aminas sustituidas con polímeros de etileno y alfa-olefinas;" 5.277.833, titulada "Aditivos dispersantes para lubricantes de ácidos mono- y dicarboxílicos sustituidos con polímeros de etileno y alfa-olefinas;" 5.275.747, titulada "Polímero de etileno y alfa-olefinas derivatizado útil como aditivo multifuncional mejorador del índice de viscosidad para composiciones oleaginosas"; 5.229.022, titulada "Aditivos dispersantes de ácidos mono- y dicarboxílicos sustituidos con polímeros de etileno y alfa-olefinas (PT-920);" y 5.017.299, titulada "Nuevos aditivos dispersantes para lubricantes con bases de Mannich sustituidas con copolímeros de etileno y alfa-olefinas,".

Se pueden formular diversas composiciones lubricantes o aceites lubricantes usando los polímeros homogéneos de etileno/alfa-olefinas de bajo peso molecular descritos en la presente memoria. Por ejemplo, una composición de aceite lubricante puede comprender los polímeros homogéneos de etileno/alfa-olefinas de bajo peso molecular descritos en la presente memoria y un aditivo para aceites lubricantes. Cuando el polímero homogéneo de etileno/alfa-olefinas de bajo

peso molecular se usa como un aceite lubricante base y se mezcla con al menos un aditivo, tal como un agente contra la presión extrema, un agente para la resistencia a la abrasión, un mejorador de la oleaginosidad y un detergente-dispersante, se puede obtener una composición de aceite lubricante que tiene excelentes propiedades.

5 Además, otra composición de aceite lubricante puede comprender: (1) un aceite base que comprende un aceite mineral y/o un aceite sintético hidrocarbonado, y (2) un polímero homogéneo de etileno/alfa-olefinas de bajo peso molecular de la presente invención y que tiene una viscosidad intrínseca $[\eta]$, medida en decalina a 135°C, de 0,1 a 5,0 dl/g o una viscosidad cinemática a 100°C de 4 a 200 centistokes; y opcionalmente (3) un aditivo para aceites lubricantes.

10 Se puede formular un mejorador del índice de viscosidad según las realizaciones de la invención. Comprende los mismos polímeros homogéneos de etileno/alfa-olefinas de bajo peso molecular utilizables en la composición de aceite lubricante. De manera similar, se puede formular un mejorador de la compatibilidad del aceite lubricante según las realizaciones de la invención. Comprende los mismos polímeros homogéneos de etileno/alfa-olefinas de bajo peso molecular empleables en la tercera composición de aceite lubricante.

15 También se puede preparar una composición de aceite combustible según las realizaciones de la invención, y comprende: (1) un aceite combustible de fracción media que tiene un punto de ebullición de 150 a 400°C, y (2) un mejorador de la fluidez del aceite combustible que comprende los polímeros homogéneos de etileno/alfa-olefinas de bajo peso molecular.

El aditivo para aceites lubricantes para uso en realizaciones de la invención es al menos un aditivo seleccionado entre un agente contra la presión extrema, un agente para la resistencia a la abrasión, un mejorador de la oleaginosidad y un detergente-dispersante.

20 Los ejemplos de los agentes contra la presión extrema incluyen agentes contra la presión extrema del tipo azufrado, tales como sulfuros, sulfóxidos, sulfonas, tiofosfinatos, tiocarbonatos, grasas y aceites, grasas y aceites sulfurados, y sulfuros de olefinas; ácidos fosfóricos, tales como ésteres fosfóricos, ésteres fosforosos, aminas de ésteres fosfóricos y aminas de ésteres fosforosos; y compuestos halogenados, tales como hidrocarburos clorados.

25 Los ejemplos de los agentes para la resistencia a la abrasión incluyen compuestos inorgánicos u orgánicos de molibdeno, tales como disulfuro de molibdeno; compuestos de organoboro, tales como borato de alquilmercaptilo; grafito; sulfuro de antimonio; compuestos de boro; y politetrafluoroetileno.

Los ejemplos de los mejoradores de la oleaginosidad incluyen ácidos grasos superiores, tales como ácido oleico y ácido esteárico; alcoholes superiores, tales como alcohol oleílico; aminas; ésteres; grasas y aceites sulfurados; y grasas y aceites clorados.

30 Los ejemplos de los detergentes-dispersantes incluyen sulfonatos metálicos, tales como sulfonato de calcio, sulfonato de magnesio y sulfonato de bario; tiofosfonatos; fenatos; salicilatos; succinimidas; bencilamina; y succinatos.

La composición de aceite lubricante puede contener además un mejorador del índice de viscosidad, un antioxidante, un agente anti-corrosión y un agente anti-espumante.

35 Como mejoradores del índice de viscosidad, son aplicables los añadidos generalmente a aceites lubricantes, y sus ejemplos incluyen resinas naturales, tales como el aceite mineral, y resinas sintéticas, tales como copolímeros de etileno/alfa-olefinas, homopolímeros de alfa-olefinas, copolímeros de estireno/butadieno, condensados de poli(met)acrilato y naftaleno. Los ejemplos de antioxidantes incluyen compuestos de amina, tales como 2,6-di-t-butil-4-metilfenol; y compuestos de azufre o fósforo, tales como ditiofosfato de cinc.

40 Los ejemplos de los agentes anti-corrosión incluyen ácidos carboxílicos y sus sales, tales como ácido oxálico; sulfonatos; ésteres; alcoholes; ácido fosfórico y sus sales; benzotriazol y sus derivados; y compuestos de tiazol.

45 Los ejemplos de los agentes anti-espumantes incluyen compuestos de silicio, tales como dimetilsiloxano y dispersión de gel de sílice; compuestos alcohólicos; y compuestos de éster. Aunque la cantidad del aditivo para aceite lubricante usada varía dependiendo de las propiedades lubricantes requeridas, usualmente está en el intervalo de 0,01 a 80 partes en peso, preferiblemente de 0,05 a 60 partes en peso, basado en 100 partes en peso del polímero homogéneo de etileno/alfa-olefinas de bajo peso molecular.

La composición de aceite lubricante puede contener además un aceite mineral o un aceite sintético hidrocarbonado en una cantidad de hasta 50% en peso.

50 Dado que la composición de aceite lubricante contiene el polímero homogéneo de etileno/alfa-olefinas de bajo peso molecular como aceite base, la composición es excelente en compatibilidad con aditivos, así como en propiedades de viscosidad, estabilidad frente al calor, estabilidad frente a la oxidación y resistencia a la abrasión.

El aceite base usado opcionalmente en la composición de aceite lubricante es un aceite lubricante base que comprende un aceite mineral y/o un aceite sintético hidrocarbonado. Estos aceites se pueden usar solos o como una mezcla de dos

o más clases sin limitación específica, siempre y cuando tengan una viscosidad a 100°C de 1,5 a 40,0 mm²/S, preferiblemente de 2,0 a 10,0 mm²/S. El aceite mineral tiene una viscosidad en el intervalo anterior.

5 El aceite mineral es, por ejemplo, un aceite refinado obtenido sometiendo un aceite de parafina base en bruto o un aceite intermedio base en bruto a destilación atmosférica, o sometiendo un aceite residual de la destilación atmosférica a destilación a vacío y refinando después el aceite destilado resultante de una manera convencional, o un aceite muy desparafinado obtenido por desparafinado bajo condiciones severas del aceite refinado obtenido anteriormente. Los ejemplos de métodos de refinado incluyen hidrogenación, desparafinado, extracción en disolventes, destilación alcalina, lavado con ácido sulfúrico y tratamiento con arcillas. Estos métodos se pueden llevar a cabo solos o en combinación apropiada, o se puede repetir el mismo método varias veces. En estos casos, no hay limitación específica sobre el
10 orden de los métodos y el número de veces de repetición. En la presente invención, es particularmente preferible usar un aceite mineral obtenido por un procedimiento de desparafinado con disolventes que se realiza bajo condiciones severas, u obtenido por un procedimiento de desparafinado profundo, tal como un proceso de desparafinado por hidrogenación catalítica usando un catalizador de zeolita.

15 Los ejemplos de los aceites sintéticos hidrocarbonados usados preferiblemente incluyen oligómeros obtenidos por polimerización o copolimerización de olefinas de 2 a 20 átomos de carbono o mezclas arbitrarias de estas olefinas, tales como un oligómero de 1-octeno, un oligómero de 1-deceno y un oligómero de 1-dodeceno. Además del aceite mineral y/o el aceite sintético hidrocarbonado, también son aplicables diésteres, tales como sebacato de di-2-etilhexilo, adipato de dioctilo y dodecanoato de dioctilo, y ésteres polioli, tales como tetraoleato de pentaeritritol y tripelargonato de trimetilolpropano. Los oligómeros se obtienen por (co)polimerización de olefinas de 2 a 20 átomos de carbono mediante
20 cualquier procedimiento.

Los concentrados aditivos y composiciones de aceites lubricantes descritas en la presente memoria pueden contener otros aditivos. El uso de tales aditivos es opcional y su presencia en las composiciones dependerá del uso particular y nivel de rendimiento requerido. Por tanto, el otro aditivo puede ser incluido o excluido. Los concentrados aditivos comprenden típicamente de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 30% en peso de polímero homogéneo de
25 etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular y de aproximadamente 70% a aproximadamente 99,9% en peso de un diluyente orgánico normalmente líquido, sustancialmente inerte.

Las composiciones de aceites lubricantes comprenden a menudo sales de cinc de un ácido ditioposfórico 15, denominadas a menudo ditioposfatos de cinc, 0,0-dihidrocarbilditioposfatos de cinc, y otros nombres usados comúnmente. A veces se denominan con la abreviatura 2DP. Pueden estar presentes una o más sales de cinc de
30 ácidos ditioposfóricos en una pequeña cantidad para proporcionar un rendimiento adicional frente a la presión extrema, anti-desgaste y anti-oxidación.

Otros aditivos que se pueden usar opcionalmente en los aceites lubricantes de esta invención incluyen, por ejemplo, detergentes, dispersantes, mejoradores de la viscosidad suplementarios, agentes inhibidores de la oxidación, agentes inhibidores de la corrosión, agentes rebajadores del punto de fluidez, agentes frente a la presión extrema, agentes anti-
35 desgaste, estabilizadores del color, modificadores de la fricción, y agentes anti-espumantes. Los agentes contra la presión extrema y los agentes inhibidores de la corrosión y la oxidación que se pueden incluir en las composiciones de la invención son ejemplificados por hidrocarburos alifáticos clorados, sulfuros y polisulfuros orgánicos, ésteres de fósforo, que incluyen fosfitos dihidrocarbonados y trihidrocarbonados, y compuestos de molibdeno.

Otros agentes inhibidores de la oxidación incluyen materiales tales como difenilaminas alquiladas, fenoles impedidos, especialmente los que tienen grupos alquilo terciarios tales como grupos butilo terciario en la posición orto respecto al
40 grupo -OH fenólico, y otros. Tales materiales son bien conocidos por los expertos en la técnica.

Los agentes anti-espuma usados para reducir o impedir la formación de espuma estable incluyen siliconas o polímeros orgánicos. Se describen ejemplos de estas y otras composiciones anti-espuma en "Foam Control Agents", de Henry T. Kemer (Noyes Data Corporation, 1976), páginas 125-162.

45 Los detergentes y dispersantes pueden ser del tipo productor de ceniza o sin ceniza. Los detergentes productores de ceniza son ejemplificados por sales neutras o básicas solubles en aceite de metales alcalinos o alcalinotérreos con ácidos sulfónicos, ácidos carboxílicos, fenoles o ácidos orgánicos de fósforo caracterizados por al menos un enlace directo carbono-fósforo.

Los otros aditivos ilustrados anteriormente pueden estar cada uno presentes en composiciones lubricantes en una
50 concentración tan pequeña como 0,001% en peso, oscilando usualmente de aproximadamente 0,01% a aproximadamente 20% en peso. En la mayoría de los casos, cada uno contribuye de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% en peso, más a menudo hasta aproximadamente 5% en peso.

Las diversas composiciones aditivas de esta invención descrita en la presente memoria pueden ser añadidas
55 directamente al aceite de viscosidad lubricante. Preferiblemente, sin embargo, son diluidas con un diluyente orgánico normalmente líquido, sustancialmente inerte, tal como aceite mineral, un aceite sintético tal como una polialfaolefina, nafta, benceno, tolueno o xileno, para formar un concentrado aditivo. Estos concentrados comprenden usualmente de

aproximadamente 0.1 a aproximadamente 30% en peso, frecuentemente de aproximadamente 1% a aproximadamente 20% en peso, más a menudo de aproximadamente 5% a aproximadamente 15% en peso, de los interpolímeros de esta invención y pueden contener, además, uno o más de otros aditivos conocidos en la técnica o descritos anteriormente en la presente memoria. Los concentrados aditivos se preparan mezclando entre sí los componentes deseados, a menudo a temperaturas elevadas, usualmente menores que 150°C, a menudo no mayores que aproximadamente 130°C, frecuentemente no mayores que aproximadamente 115°C.

Las composiciones lubricantes de esta invención emplean un aceite de viscosidad lubricante, incluyendo aceites lubricantes naturales o sintéticos y mezclas de los mismos. Se usan a menudo mezclas de aceite mineral y aceites sintéticos, particularmente aceites de polialfaolefinas y de poliésteres. Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (por ejemplo aceite de ricino, aceite de manteca de cerdo y otros ésteres de ácidos vegetales) así como aceites lubricantes minerales, tales como aceites líquidos de petróleo y aceites lubricantes minerales tratados con disolventes o tratados con ácidos, de los tipos parafínico, nafténico o parafínico-nafténico mixto. Los aceites hidrotratados o hidropirrolizados se incluyen dentro del alcance de los aceites útiles de viscosidad lubricante.

También son útiles los aceites de viscosidad lubricante derivados de carbón o esquisto. Los aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites hidrocarbonados y aceites hidrocarbonados halosustituídos (tales como olefinas polimerizadas y interpolimerizadas etc. y mezclas de las mismas), alquilbencenos, polifenilo (por ejemplo, bifenilos, terfenilos, polifenilos alquilados etc.), éteres de difenilo alquilados y sulfuros de difenilo alquilados y sus derivados, y análogos y homólogos de los mismos.

Los polímeros e interpolímeros de óxidos de alquileo y sus derivados, y aquellos donde los grupos hidroxilo terminales han sido modificados por esterificación, etc., constituyen otras clases de aceites lubricantes sintéticos conocidos que se pueden usar.

Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos conocidos que se pueden usar comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos y los preparados a partir de ácidos monocarboxílicos C₅ a C₁₂ y polioles o poliéter-polioles.

Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo, tetrahidrofuranos poliméricos, y difenilóxidos alquilados. Los aceites sin refinar, refinados y re-refinados, bien naturales o sintéticos (así como mezclas de dos o más de cualquiera de estos) del tipo descrito anteriormente en la presente memoria se pueden usar en las composiciones de la presente invención.

Se dan ejemplos específicos de los aceites de viscosidad lubricante descritos anteriormente en Chamberlin III, patente de EE.UU. N° 4.326.972, y en la Publicación de patente europea 107.282. Una descripción breve, básica, de aceites lubricantes base aparece en un artículo de D.V. Brock, "Lubrication Engineering", Volumen 43, páginas 184-5, Marzo de 1987.

También pueden incluirse en las formulaciones modificadas aditivos tales como antioxidantes (por ejemplo, fenólicos impedidos (por ejemplo, IrganoxTM 1010, IrganoxTM 1076), fosfitos (por ejemplo, IrgafosTM 168)), aditivos antibloqueo, pigmentos y cargas, hasta un punto en que no interfieran con las propiedades deseadas de la formulación.

El experto en la técnica apreciará que la invención descrita en la presente memoria se puede poner en práctica en ausencia de cualquier componente que no se haya descrito específicamente. Los siguientes ejemplos se dan como ilustración adicional de la invención y no se deben interpretar como limitantes. Salvo indicación específica en contrario todas las partes y todos los porcentajes se expresan en base a peso.

Ejemplos

40 Preparación del catalizador

1) Síntesis de dimetilsilil(2-metil-s-indacenil)(t-butilamido) titanio 1,3-pentadieno (Catalizador 1)

El catalizador 1 puede sintetizarse según el Ejemplo 23 de la patente de EE.UU. 5.965.756.

2) Síntesis de (N-(1,1-dimetiletil)-1,1-di-(4-n-butil-fenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-dimetiltitanio (Catalizador 2)

45 (i) Preparación de (p-Bu-Ph)₂SiCl₂.

En un matraz de fondo redondo de tres cuellos, de 250 mL, bajo una atmósfera de nitrógeno, equipado con un condensador de reflujo y un embudo de goteo de 250 mL, se introdujeron 4,87 g de virutas de Mg (0,200 moles). Se añadió entonces 1-bromo-4-butilbenceno (42,62 g, 0,200 moles) y 80 mL de THF al embudo de goteo. En este momento se añadieron 10 ml de la disolución de bromobenceno/THF a las virutas de Mg, con una pequeña cantidad de bromuro de etilo. Se agitó entonces la disolución hasta que se produjo el inicio de la reacción. Se añadió entonces el resto de la disolución de bromobenceno/THF gota a gota para dejar que se produjera el reflujo. Después de la adición de la disolución de bromobenceno/THF, se calentó la mezcla a reflujo hasta que se consumió el magnesio.

La disolución de Grignard resultante se transfirió entonces a un embudo de goteo de 250 mL que estaba incorporado a un matraz de fondo redondo de tres cuellos, de 250 mL, bajo una atmósfera de nitrógeno, equipado con un condensador de reflujo. En el matraz de fondo redondo se introdujeron 100 mL de heptano, seguido de SiCl₄ (15,29 g, 0,090 moles). A esta disolución, se le añadió gota a gota la disolución de Grignard. Después de completar la adición, la mezcla resultante fue llevada a reflujo durante 2 h y después se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente. Bajo una atmósfera inerte, se filtró la disolución. Las sales restantes se lavaron adicionalmente con heptano (3 X 40 ml), se combinaron los lavados con la disolución de heptano original.

El heptano se retiró entonces mediante destilación a presión atmosférica. El aceite viscoso resultante se destiló después a vacío, con recogida del producto a 1 mm (133 Pa), a 210°C, dando 19,3 g (58%). ¹H (C₆D₆) 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) Preparación de (p-Bu-Ph)₂SiCl(NH-t-Bu).

Se disolvió dicloro-di(p-butilfenil)silano (4,572 g, 12,51 mmol) en 45 ml de cloruro de metileno. A esta disolución se le añadieron 1,83 g, 25,03 mmol, de t-BuNH₂. Después de agitar durante una noche, el disolvente se retiró bajo presión reducida. El residuo se extrajo con 45 ml de hexano y se filtró. El disolvente se retiró bajo presión reducida, dejando 4,852 g de producto en forma de un aceite de color hueso. ¹H (C₆D₆) 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) Preparación de (p-Bu-Ph)₂Si(3-isoindolino-indenil)(NH-t-Bu).

A 4,612 g (11,47 mmol) de (p-Bu-Ph)₂SiCl(NH-t-Bu) disuelto en 20 mL de THF, se añadió 2,744 g (8,37 mmol) de 1-isoindolino-indenida de litio disuelto en 30 mL de THF. Después de que la mezcla de reacción se agitó durante una noche, el disolvente se retiró a presión reducida. El residuo se extrajo con 50 mL de hexano y se filtró. La retirada del disolvente dio 6,870 g de producto en forma de un aceite rojo-marrón muy viscoso. Rendimiento 91,0 % ¹H (C₆D₆) 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) Preparación de sal de dilitio de (p-Bu-Ph)₂Si(3-isoindolino-indenil)(NH-t-Bu).

A una disolución de 50 ml de hexano que contenía 6,186 g (10,33 mmol) de (p-Bu-Ph)₂Si(3-isoindolino-indenil)(NH-t-Bu) se añadieron 13,5 mL de una disolución 1,6 M de n-BuLi. Unos pocos minutos después de la adición de n-BuLi, apareció un precipitado amarillo. Después de agitar durante una noche, el precipitado amarillo se recogió en la frita, se lavó con 4 x 20 mL de hexano y se secó bajo presión reducida para dar 4,4181 g de producto en forma de un polvo amarillo. Rendimiento 70,0%.

(v) Preparación de dicloro(N-1,1-dimetiletil)-1,1-(4-butil-fenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio.

En el secador de muestras "drybox", se suspendieron 2,620 g (7,1 mmol) de TiCl₃ (THF)₃ en 40 mL de THF. A esta disolución se añadieron en 2 min 4,319 g (7,07 mmol) de sal de dilitio de (p-Bu-Ph)₂Si(3-isoindolino-indenil)(NH-t-Bu) disuelta en 60 mL de THF. Se agitó entonces la disolución durante 60 min. Después de este tiempo se añadieron 1,278 g de PbCl₂ (4,60 mmol) y se agitó la disolución durante 60 min. Se retiró entonces el THF bajo presión reducida. El residuo se extrajo con 50 mL de tolueno y se filtró. El disolvente se retiró bajo presión reducida dejando un sólido negro cristalino. Se añadió hexano (35 ml) y la suspensión negra se agitó durante 0,5 h. Se recogió el sólido en la frita, se lavó con 2 x 30 ml de hexano y se secó bajo presión reducida para dar 4,6754 g de producto como un sólido cristalino negro-azul. Rendimiento 92,4%. ¹H (tolueno-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) Preparación de (N-1,1-dimetiletil)-1,1-(4-butil-fenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-dimetiltitanio.

El dicloro(N-1,1-dimetiletil)-1,1-(4-butil-fenil)-1-((1,2,3,3a,7a-η)-3-(1,3-dihidro-2H-isoindol-2-il)-1H-inden-1-il)silanaminato-(2-)-N)-titanio (1,608 g, 2,25 mmol) se suspendió en 35 ml de tolueno. A esta disolución, se añadieron 3 ml (4,75 mmol) de disolución 1,6 M de MeLi en éter. El color de la reacción cambió enseguida de verde oscuro-negro a rojo oscuro. Después de agitar durante 1 h, se retiró el disolvente bajo presión reducida. El residuo se extrajo con 55 mL de hexano y se filtró. Se retiró el disolvente, dejando 1,456 g de un sólido rojo. Rendimiento 96%. ¹H (tolueno-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) Síntesis de (C₅Me₄SiMe₂N^tBu)Ti(η⁴-1,3-pentadieno) (Catalizador 3)

El catalizador 3 puede sintetizarse según el Ejemplo 17 de la patente de EE.UU. 5.556.928.

4) Síntesis de rac-[1,2-etanodiilbis(1-indenil)]zirconio (1,4-difenil-1,3-butadieno; (Catalizador 4)

El catalizador 4 puede sintetizarse según el Ejemplo 11 de la patente de EE.UU. 5.616.664.

Síntesis de Borato de Armeenio [tetrakis(pentafluorofenil)borato de metilbis(seboalquilo hidrogenado) amonio] (cocatalizador 1)

El cocatalizador 1, Borato de Armeenio, se puede preparar a partir de ARMEEN[®] M2HT (disponible en Akzo-Nobel), HCl, y Li [B(C₆F₅)₄] según el Ejemplo 2 de la patente de EE.UU. 5.919.983.

- 5 Los catalizadores 1 y 2 no forman parte de la invención. Los ejemplos hechos usando estos catalizadores son comparativos.

EjemplosPreparación de los Ejemplos 1 - 19 y Ejemplos Comparativos 1 - 8.

10 Los polímeros se prepararon en un depósito reactor agitado continuamente (CSTR, siglas en inglés), de autoclave, con camisa de aceite, de 1 galón (aprox. 4 litros). Un agitador acoplado magnéticamente con impulsores de descargas A-320 proporcionó el mezclado. El reactor funcionó lleno de líquido a 475 psig (3.275 kPa). El flujo del proceso fue de entrada en el fondo y salida por la parte superior. Se hizo circular un aceite para la transferencia de calor a través de la camisa del reactor para retirar algo de calor de la reacción. En la salida del reactor había un medidor de flujo Micromotion que midió el flujo y la densidad de la solución. Todos los finos en la salida del reactor se trazaron con vapor a 50 psi (344,7 kPa) y se aislaron.

15 Se suministró disolvente ISOPAR-E y comonomero al reactor a una presión de 30 psig (206,8 kPa). La alimentación de disolvente a los reactores se midió con un medidor de flujo de masas Micro-Motion[™]. Una bomba con diafragma de velocidad variable controló el caudal de disolvente y aumentó la presión del disolvente hasta la presión del reactor. El comonomero se midió con un medidor de flujo de masas Micro-Motion[™] y su flujo se controló con una válvula de control Research. La corriente de 1-octeno se mezcló con la corriente de disolvente en la succión de la bomba del disolvente y se bombeó al reactor con el disolvente. El disolvente restante se combinó con etileno y (opcionalmente) hidrógeno y se envió al reactor. La corriente de etileno se midió con un medidor de flujo de masas Micro-Motion[™] justo antes de la válvula de control de flujo Research. Se usaron tres medidores de flujo/controladores Brooks (1 - 200 y 2 - 100 centímetros cúbicos estándar por minuto, ccem) para enviar hidrógeno a la corriente de etileno en la salida de la válvula de control del etileno.

20 El etileno o la mezcla etileno/hidrógeno se combinó con la corriente disolvente/comonomero a temperatura ambiente. La temperatura del disolvente/monómero cuando entra en el reactor se controló con dos intercambiadores de calor. Esta corriente entra en el fondo del reactor CST de 1 galón (aprox. 4 litros). El sistema catalítico de tres componentes y su descarga de disolvente también entra en el reactor por el fondo, pero a través de un orificio diferente que el de la corriente de monómero.

25 La polimerización se detuvo con la adición de neutralizador del catalizador en la tubería del producto del reactor después del medidor que mide la densidad de la disolución. Se podrían añadir otros aditivos de polímeros con el neutralizador del catalizador. La corriente efluente del reactor entró después en un calentador post-reactor que proporciona energía adicional para la retirada del disolvente por evaporación instantánea. Esta evaporación instantánea se produce según sale el efluente del calentador post-reactor y la presión cae de 475 psig (3.275 kPa) a 10 (68,9 kPa) en la válvula de control de la presión del reactor. Este polímero sometido a evaporación instantánea entró en un desvolatilizador con camisa de aceite caliente. Aproximadamente el 90% de los volátiles fueron retirados del polímero en el desvolatilizador. Los volátiles salen por la parte superior del desvolatilizador. La corriente restante se condensa con un intercambiador con camisa de agua fría y después entra en un recipiente de separación disolvente/etileno con camisa de glicol. El disolvente se retira del fondo del recipiente y el etileno se purga de la parte superior. La corriente de etileno se mide con un medidor de flujo de masa Micro-Motion. Esta medición del etileno sin reaccionar se usó para calcular la conversión del etileno. El polímero se separó en el desvolatilizador y se bombeó fuera con una bomba de engranajes. El producto se recogió en recipientes revestidos y se secó en un horno de vacío a 140°C durante 24 h.

35 Se incorporaron aditivos (por ejemplo, antioxidantes, pigmentos, etc.) en los productos interpoliméricos, y todos los polímeros fueron estabilizados con aproximadamente 1000 ppm de Irganox 1010 y 2000 ppm de Irgafos 168. Tanto Irganox[™] como Irgafos[™] se preparan por y son marcas registradas de Ciba Geigy Corporation. Irgafos[™] 168 es un estabilizador de fosfito e Irganox[™] 1010 es un estabilizador de polifenol impedido (por ejemplo, tetrakis [metilen 3-(3,5-di-*t*-butil-4-hidroxifenilpropionato)]-metano).

40 La Tabla 1 resume las condiciones de polimerización. En los Ejemplos 1-16 y los Ejemplos Comparativos 1-8, el comonomero fue 1-octeno; en los Ejemplos 17-19, el comonomero fue propileno.

TABLA 1*

Ej. N°	Temp del reactor °C	Flujo de disolvente kg/h	Flujo de etileno kg/h	Flujo de octeno kg/h	Flujo de propileno kg/h	Flujo de hidrógeno ccem	Conversión de C2 (%)	Relación molar B*/Ti	Relación molar MMAO ^a /Ti	Catalizador
Ej 1 (c)	135,0	6,80	0,43	4,89	-	-	85,7	1,22	2,0	1
Ej 2 (c)	159,8	3,86	0,43	4,78	-	-	84,3	1,25	2,1	2
Ej 3 (c)	110,1	8,03	0,43	3,62	-	-	85,2	1,22	2,0	1
Ej 4	160,1	2,04	0,43	6,60	-	-	85,5	1,21	2,0	3
Ej 5 (c)	159,9	3,99	1,02	4,06	-	-	84,3	1,21	2,0	1
Ej 6	160,2	1,45	0,39	7,23	-	-	93,1	1,18	2,0	4
Ej 7	160,1	3,99	1,02	4,06	-	-	85,7	1,21	2,0	3
Ej 8	135,1	4,08	1,03	6,98	-	-	85,0	1,20	4,9	4
Ej 9	160,0	1,63	0,97	6,45	-	-	89,8	1,20	5,0	4
Ej 10	135,0	4,35	0,40	7,33	-	-	91,9	1,18	5,1	4
Ej 11	110,2	8,03	0,42	3,62	-	-	85,8	1,21	5,0	3
Ej 12	135,1	8,03	1,02	3,06	-	-	85,3	1,20	5,0	3
Ej 13	110,5	4,08	0,43	7,59	-	-	86,6	1,17	5,1	4
Ej 14 (c)	135,4	7,62	0,43	4,06	-	-	86,9	1,21	5,0	2
Ej 15 (c)	160,0	2,04	0,43	6,60	-	-	85,8	1,21	2,0	1
Ej 16	134,7	6,80	0,43	4,89	-	-	85,4	1,21	5,0	3
Ej 17 (c)	100,28	17,0	1,13	-	1,81	609,13	90,42	1,17	5,0	1
Ej 18 (c)	100,77	17,0	1,13	-	1,81	1229,00	90,67	1,24	5,0	1
Ej 19 (c)	131,13	17,3	1,04	-	1,45	1229,60	98,72	1,21	5,0	1
Ej Comp 1	160,2	4,94	1,03	3,09	-	-	84,9	1,22	2,0	2
Ej Comp 2	111,1	8,75	1,03	2,31	-	-	86,6	1,22	5,0	1
Ej Comp 3	109,6	6,17	1,03	4,91	-	-	84,4	1,31	5,2	4
Ej Comp 4	110,3	8,26	0,43	3,42	-	-	86,4	1,18	5,0	2
Ej Comp 5	135,0	8,44	1,03	2,62	-	-	86,2	1,20	4,9	2
Ej Comp 6	113,4	8,85	1,03	2,21	-	-	86,0	1,11	4,8	2
Ej Comp 7	110,4	8,75	1,03	2,31	-	-	85,6	1,21	5,1	3
Ej Comp 8	135,3	8,03	1,02	3,06	-	-	84,7	1,21	5,0	1

* El cocatalizador para todas las polimerizaciones fue borato de Armeenio [tetrakis (pentafluorofenil) borato de metilbis(alquil-sebo hidrogenado) de amonio preparado como en la patente de EE.UU. N° 5.919.983, Ej. 2.

^a un metilaluminoxano modificado disponible en Akzo Nobel como MMAO-3A (CAS# 146905-79-10)

(c) es un ejemplo comparativo

La Tabla 2, resume los datos de peso molecular, punto de fluidez, comportamiento térmico, incorporación de comonomero, y viscosidad para los Ejemplos. Estas viscosidades son bajas, alcanzando un valor de 3cP a 177°C para el material de más bajo peso molecular producido. Los polímeros líquidos de bajo peso molecular de la presente invención proporcionan una ventaja sobre polietilenos tradicionales de peso molecular similar en que, para un peso molecular dado, la viscosidad es sustancialmente más baja, proporcionando por tanto unas buenas propiedades de integridad mecánica, debidas al peso molecular más alto, y una procesabilidad mejorada y/o una viscosidad más baja.

5 Además, todos los ejemplos exhiben bajas cristalinidades, por ejemplo, todas son mucho más bajas que los descritos en los Ejemplos 1-14 de la patente de EE.UU. 6.054.544. Los puntos de fusión (Tm) y puntos de cristalización (Tc) se muestran en la Tabla 2, junto con las temperaturas de transición vítrea. Las temperaturas de transición vítrea son bajas

10 (menores que -55°C), proporcionando buenas propiedades a bajas temperaturas de los ejemplos, solos o en combinación con otro material. Los puntos de fluidez para estos materiales son generalmente bajos también (menores que 50°C), indicando la fluidez de las muestras a temperatura ambiente y el potencial de permanecer fluidas en condiciones ambientales del aire circundante (25°C) o del agua helada (0°C) o inferiores (< 0°C).

Tabla 2

Ej. N°	Mw	Mn	Mw/Mn	Comonomero (%)	Punto de fluidez (°C)	Cristalinidad (%)	ΔH (J/g)	Tm (°C)	Tc (°C)	Tg (°C)	Visc 60°C	Visc 100°C	Visc 125°C	Visc 150°C	Visc 177°C
1 (c)	14.600	6.510	2,24	67,8	3	1,0	2,797	66,28	57,68	-64,61	9638	1743	-	427	246
2 (c)	13.700	5.350	2,56	53,6	3	0,2	0,647	69,76	62397	-	12597	2265	1000	535	286
3 (c)	32.700	14.700	2,22	62,7	39	0,4	1,23	-	44,92	-63,17	-	17246	7453	3845	2028
4	3.960	1.600	2,48	66,1	-18	0,2	0,6352	-	49,77	-69,95	8233	1791	89,4	50,4	30,3
5 (c)	20.100	7.890	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	3,4554	59,18	48,49	-72,86	379	129	7,73	4,84	3,4
7	8.890	3.560	2,5	37,1	18	0,3	0,8378	68,23	61,36	-70,5	> 100000	12377	518,6	280,4	157,4
8	14.500	5.410	2,68	19,7	42	9,0	26,37	-	-20,60	-68,3	822,82	14097	-	3011	1596
9	4.220	860	4,91	25,9	6	5,7	16,78	64,8	55,61	-	11058	2594	127,7	75,3	45,4
10	3.580	970	3,69	49,8	-24	2,6	7,524	60,11	44,56	-	5479	1272	66,4	38,2	23,5
11	12.200	5.830	2,09	64,1	-6	0,6	1,719	-	47,33	-68,07	5975	1152	535	289,8	167,9
12	16.100	6.100	2,64	30,8	39	0,6	1,858	58,45	-	-	> 100000	6899	-	1464	810
13	11.000	4.500	2,44	44,0	12	0,2	0,5773	61,2	54,53	-	> 100000	16616	773,3	398,4	226,1
14 (c)	24.900	11.200	2,22	51,7	12	1,3	3,936	58,99	49,95	-67,37	42991	7393	-	1676	936
15 (c)	8.550	3.820	2,24	70,5	0	2,5	7,3	63,01	51,4	-66,68	3034	613	-	160	94
16	6.300	2.470	2,55	68,5	-15	0,3	0,8944	-	46,78	-69,28	18146	3704	177,7	11	57,9
17 (c)	10.000	3.980	2,51	44,2	45	1,85	5,407	66,46	66,46	-55,10	-	-	-	-	-
18 (c)	4.690	2.040	2,3	44,7	9	1,39	4,066	59,68	59,68	-58,59	> 100000	916	361	198	117
19 (c)	2.980	1.240	2,4	44,6	12	1,94	5,668	-	-	-61,75	2183	278	121	69	40
Ej Comp 1	32.700	15.200	2,15	24,4	111	5,4	15,87	-7,23	-9,95	-62,63	-	> 100000	> 100000	> 100000	> 100000
Ej Comp 2	97.400	42.800	2,28	26,6	> 180	7,0	20,42	66,76	61,36	-66,84	-	> 100000	> 100000	> 100000	> 100000
Ej Comp 3	26.400	13.300	1,98	15,3	78	13,6	39,75	20,61	31,27	-59,38	-	> 100,000	57288	28343	14877
Ej Comp 4	54.100	26.300	2,06	51,8	90	2,3	6,86	60,49	50,20	-68,94	-	> 100,000	37972	19376	10098
Ej Comp 5	95.000	45.000	2,11	20,3	> 180	11,1	32,52	26,13	46,14	-64,24	-	> 100,000	> 100000	> 100000	> 100000
Ej Comp 6	226.900	103.800	2,19	19,0	> 180	9,6	27,99	2,74	45,15	-59,06	-	-	> 100000	> 100000	> 100000
Ej Comp 7	39.300	16.200	2,43	27,4	153	0,6	1,71	60,93	49,71	-66,13	-	-	> 100000	63586	30893
Ej Comp 8	38.400	16.300	2,36	31,0	153	3,4	9,936	58,57	48,38	-68,62	-	> 100000	80983	39652	19376

(c) es un ejemplo comparativo

TABLA 3

Ej. N°	CH2/cadena (basado en el	% de vinilos/cadena	% de cis- trans/cadena	% de trisust./cadena	% de vinilidenos/ cadena (basado en	% de extremos de cadena sat.	% de cadenas con grupos	(% de vinilos + cis/trans) por
Ej 1 (c)	465	5	12	12	11	73	27	17
Ej 2 (c)	382	5	21	21	15	60	40	26
Ej 3 (c)	1050	4	10	10	9	77	23	14
Ej 4	114	3	16	16	6	75	25	19
Ej 5 (c)	564	13	26	26	12	49	51	39
Ej 6	24	1	12	12	24	63	37	13
Ej 7	254	5	27	27	18	49	51	33
Ej 8	386	18	20	20	26	36	64	38
Ej 9	61	2	14	14	24	59	41	17
Ej 10	69	1	10	10	23	66	34	11
Ej 11	416	5	13	13	9	73	27	18
Ej 12	436	10	17	17	12	61	39	27
Ej 13	321	8	13	13	15	63	37	22
Ej 14 (c)	800	17	18	18	14	51	49	35
Ej 15 (c)	273	6	20	20	9	66	34	25
Ej 16	176	5	14	14	9	72	28	19
Ej 17 (c)	284	1	0	0	2	97	3	1
Ej 18 (c)	146	0	0	0	1	99	1	0
Ej 19 (c)	89	1	0	0	4	95	5	1
Ej Comp 1	1086	5	27	27	14	53	47	33
Ej Comp 2	3057	46	19	19	16	20	80	65
Ej Comp 3	950	15	10	10	5	70	30	25
Ej Comp 4	1879	45	13	13	16	26	74	58
Ej Comp 5	3214	52	33	33	22	-7	107	85
Ej Comp 6	7414	10	24	24	21	44	56	35
Ej Comp 7	1157	19	25	25	15	42	58	43
Ej Comp 8	1164	22	22	22	18	38	62	44

*(Sin contar con los trisustituidos)

(c) es un ejemplo comparativo

5 La Tabla 3 muestra los resultados del análisis de grupos terminales de estos polímeros en términos del % de vinilo/cadena, % de cis-trans/cadena (vinileno), el % de trisustitución por cadena, y los vinilidenos/cadena. Los % de extremos de cadena saturados son todos los que excluyen el cis-trans, vinilos, y vinilidenos. El % de cadenas con insaturación es 100% - % de extremos de cadena saturados. Los niveles de vinilo son bajos (menores que 20% para los polímeros de esta invención), teniendo muchos unos niveles de vinilo menores que 10 %. Las muestras de etileno/propileno preparadas (Ej. 17-19) no mostraron esencialmente (1% o menos) vinilos. Los materiales con bajos niveles de vinilo tienen una estabilidad térmica muy buena, y muestran poca degradación con el tiempo a temperaturas elevadas. En contraste, los ejemplos comparativos tienen en general niveles de vinilo más altos.

Polímero semejante a un gel, Ejemplo 20 - 25

10 Se preparó una serie de polímeros semejantes a geles usando el mismo procedimiento usado para preparar los polímeros de etileno/alfa-olefinas de bajo peso molecular líquidos y homogéneos de los Ejemplos 1 - 19. La Tabla 4 resume las condiciones de proceso, la Tabla 5 las propiedades de los polímeros y la Tabla 6 los niveles de insaturación en los polímeros.

15 Los polímeros semejantes a geles se distinguen de los polímeros líquidos por sus cristalinidades más altas y su menor contenido en vinilideno.

Tabla 4

Ej. N°	Temp. del reactor °C	Flujo de disolvente kg/h	Flujo de etileno kg/h	Flujo de octeno kg/h	Flujo de propileno kg/h	Flujo de hidrógeno ccem	Conversión de C2 (%)	Relación molar B*/Ti	Relación molar MMAO ^a /Ti	Catalizador
20	100,4	14,5	1,13	1,81	-	77,9	89,70	1,08	5,03	3
21	99,0	14,5	1,13	1,81	-	229,87	89,79	1,02	4,79	3
22	99,9	14,5	1,13	1,81	-	698,9	89,67	1,07	5,08	3
23	100,4	9,98	1,13	-	0,53	130,90	90,13	1,24	4,11	3
24	99,7	9,98	1,13	-	0,53	293,03	90,10	1,19	3,84	3
25	100,1	9,98	1,13	-	0,53	749,67	89,72	1,16	3,91	3

TABLA 5

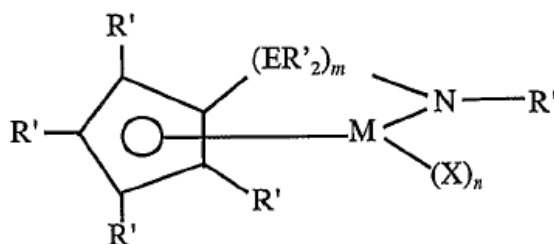
Ej. N°	Mw	Mn	Mw/Mn	Comonomero (% moles)	Punto de fluidez (°C)	Cristalinidad (%)	ΔH (J/g)	Tm (°C)	Tg (°C)	Visc 60°C (cP)	Visc 100°C (cP)	Visc 125°C (cP)	Visc 150°C (cP)	Visc 177°C (cP)
20	15,400	7,390	2,08	19,5	39	11	31,09	6,83	0,28	95180	14677	6179	3197	1659
21	6,640	2,680	2,48	18,4	33	12	34,1	8,49	6,00	9358	1503	587	322	178
22	2,310	960	2,41	17,4	39	11	31,9	13,06	9,17	958	124	61	36	22
23	11,400	4,410	2,59	15,6	78	26	76,28	47,49	60,96	no fundido	16856	5759	3239	1824
24	5,530	2,210	2,50	16,1	69	32	94,13	40,55	66,21	no fundido	1011	440	264	159
25	2,080	900	2,31	16,6	66	32	94,83	28,54	29,86	> 100000	102	50	31	20

Tabla 6

Ej. N°	CH2/cadena (Basado en el Mn)	% de vinilos/cadena (Basado en el Mn)	% de Cis- Trans/Cadena (Basado en el Mn)	% de Trisust./Cadena (Basado en el Mn)	% de vinilidenos/ cadena (Basado en el Mn)	% de extremos sat. de cadena por diferencia	% de cadenas con grupos finales.insat.*	(% de vinilos + Cis/Trans) por cadena
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

REIVINDICACIONES

1. Un polímero de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular, líquido y homogéneo, que tiene;
- a) un peso molecular medio numérico (Mn), determinado por cromatografía de permeación sobre gel, menor que 25.000;
- 5 b) una cristalinidad total, medida por calorimetría de barrido diferencial (DSC), menor que 10%;
- c) un punto de fluidez, medido por ASTM D97, menor que 50°C,
- d) una viscosidad en estado fundido, a 150°C, menor que 20.000 cP; y
- donde el polímero se prepara en presencia de un catalizador de la fórmula III:



Fórmula III

10 en la que:

M es titanio, zirconio o hafnio, enlazado en un modo de enlace η^5 al grupo ciclopentadienilo;

R' en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, sililo, alquilo, arilo y sus combinaciones, teniendo hasta 10 átomos de carbono o silicio;

15 E es silicio o carbono;

X, independientemente en cada caso, es hidruro, halo, alquilo, arilo, ariloxi o alcoxi de hasta 10 átomos de carbono;

m es 1 ó 2; y n es 1 ó 2 dependiendo de la valencia de M.

2. El polímero de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular, líquido y homogéneo de la reivindicación 1, en el que dicho polímero es un copolímero de etileno y al menos un comonómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros etilénicamente insaturados, dienos conjugados o no conjugados, y polienos, y tiene;

20

a) un peso molecular medio numérico (Mn), determinado por cromatografía de permeación sobre gel, menor que 15.000;

b) una incorporación de comonómero mayor que 15 por ciento en moles;

c) una cristalinidad total, medida por DSC, menor que 7%; y

25 d) un punto de fluidez, medido por ASTM D97, menor que 40°C.

3. El polímero de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular, líquido y homogéneo de la reivindicación 1, en el que dicho comonómero es un monómero etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consiste en las α -olefinas C₃-C₂₀, estireno, estireno sustituido con alquilo, vinilbenciclobutano, 1,4-hexadieno, y nafténicos, y tiene;

30 a) un peso molecular medio numérico (Mn), determinado por cromatografía de permeación sobre gel, menor que 11.000;

b) una incorporación de comonómero mayor que 30 por ciento en moles;

c) una cristalinidad total, medida por DSC, menor que 5%; y

d) un punto de fluidez, medido por ASTM D97, menor que 25°C.

4. El polímero de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular, líquido y homogéneo de la reivindicación 1, en el que el comonómero es un monómero etilénicamente insaturado que es una α -olefina C₃-C₂₀, y en el que la α -olefina se selecciona adicionalmente del grupo que consiste en 1-propeno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 4-metil-1-penteno, y 1-octeno; y tiene;

35

- a) un peso molecular medio numérico (Mn), determinado por cromatografía de permeación sobre gel, menor que 9.000;
- b) una incorporación de comonomero mayor que 40 por ciento en moles;
- c) una cristalinidad total, medida por DSC, menor que 2%; y
- 5 d) un punto de fluidez, medido por ASTM D97, menor que 15°C.

5. Los polímeros de etileno/alfa-olefinas de bajo peso molecular, líquidos y homogéneos, de la reivindicación 4, en los que el comonomero es un monómero etilénicamente insaturado que se selecciona del grupo que consiste en propileno y 1-octeno; y tiene:

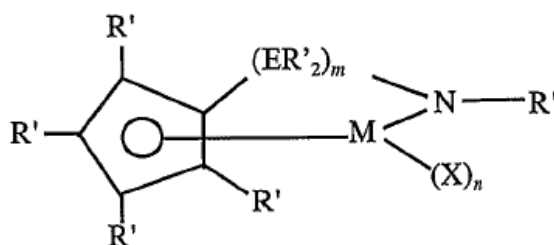
- a) una incorporación de comonomero mayor que 50 por ciento en moles; y
- 10 b) un punto de fluidez, medido por ASTM D97, menor que 0°C.

6. Un procedimiento que comprende hacer reaccionar etileno y al menos un comonomero etilénicamente insaturado a una temperatura de reacción de al menos 80°C en ausencia de hidrógeno y en presencia de un catalizador de sitio único para formar un polímero de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular, líquido y homogéneo, que tiene:

- 15 a) un peso molecular medio numérico (Mn), determinado por cromatografía de permeación sobre gel, menor que 25.000;
- b) un contenido en comonomero mayor que 15 por ciento en moles;
- c) una cristalinidad total, medida por DSC, menor que 10%;
- d) un punto de fluidez, medido por ASTM D97, menor que 50°C, y
- e) una viscosidad en estado fundido, a 150°C, menor que 20.000 cP; y

20 donde el polímero se prepara en presencia de:

(I) un catalizador de fórmula III:



Fórmula III

en la que:

25 M es titanio, zirconio o hafnio, enlazado en un modo de enlace η^5 al grupo ciclopentadienilo;

R' en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, sililo, alquilo, arilo y sus combinaciones, teniendo hasta 10 átomos de carbono o silicio;

E es silicio o carbono,

X, independientemente en cada caso, es hidruro, halo, alquilo, arilo, ariloxi o alcoxi de hasta 10 átomos de carbono;

30 m es 1 ó 2; y n es 1 ó 2 dependiendo de la valencia de M;

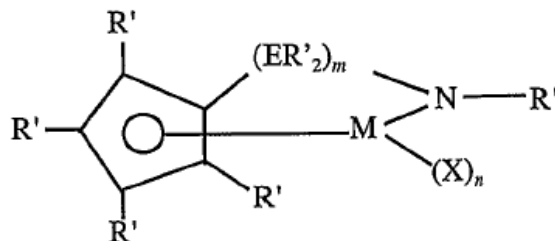
o

(ii) rac-[1,2-etanodiilbis(1-indenil)]zirconio(1,4-difenil-1,3-butadieno).

7. Un aditivo reductor del punto de fluidez, que comprende un polímero de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular, líquido y homogéneo, que tiene:

- 35 a) un peso molecular medio numérico (Mn), determinado por cromatografía de permeación sobre gel, menor que 25.000;

- b) una cristalinidad total, medida por DSC, menor que 10%;
 - c) un punto de fluidez, medido por ASTM D97, menor que 50°C, y
 - d) una viscosidad en estado fundido, a 150°C, menor que 20.000 cP; y
- donde el polímero se prepara en presencia de un catalizador de fórmula III:



Fórmula III

en la que:

M es titanio, zirconio o hafnio, enlazado en un modo de enlace η^5 al grupo ciclopentadienilo;

R' en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, sililo, alquilo, arilo y sus combinaciones, teniendo hasta 10 átomos de carbono o silicio;

E es silicio o carbono,

X, independientemente en cada caso, es hidruro, halo, alquilo, arilo, ariloxi o alcoxi de hasta 10 átomos de carbono;

m es 1 ó 2; y n es 1 ó 2 dependiendo de la valencia de M.

8. El aditivo reductor del punto de fluidez de la reivindicación 7, en el que dicho polímero de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular, líquido y homogéneo es un copolímero de etileno y al menos un comonómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros etilénicamente insaturados, dienos conjugados o no conjugados, y polienos, y tiene;

- a) un peso molecular medio numérico (Mn), determinado por cromatografía de permeación sobre gel, menor que 15.000;
- b) una incorporación de comonómero mayor que 15 por ciento en moles;
- c) una cristalinidad total, medida por DSC, menor que 7%; y
- d) un punto de fluidez, medido por ASTM D97, menor que 40°C.

9. El aditivo reductor del punto de fluidez de la reivindicación 7, en el que dicho polímero de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular, líquido y homogéneo es un copolímero de un monómero etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consiste en las α -olefinas C₃-C₂₀, estireno, estireno sustituido con alquilo, vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno, y nafténicos, y tiene;

- a) un peso molecular medio numérico (Mn), determinado por cromatografía de permeación sobre gel, menor que 11.000;
- b) una incorporación de comonómero mayor que 30 por ciento en moles;
- c) una cristalinidad total, medida por DSC, menor que 5%; y
- d) un punto de fluidez, medido por ASTM D97, menor que 25°C.

10. El aditivo reductor del punto de fluidez de la reivindicación 7, en el que dicho polímero de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular, líquido y homogéneo es un copolímero de un monómero etilénicamente insaturado que es una α -olefina C₃-C₂₀, y en el que la α -olefina se selecciona adicionalmente del grupo que consiste en 1-propeno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 4-metil-1-penteno, y 1-octeno; y en el que dicho polímero tiene;

- a) un peso molecular medio numérico (Mn), determinado por cromatografía de permeación sobre gel, menor que 9.000;
- b) una incorporación de comonómero mayor que 40 por ciento en moles;

- c) una cristalinidad total, medida por DSC, menor que 2%; y
- d) un punto de fluidez, medido por ASTM D97, menor que 15°C.

5 11. El aditivo reductor del punto de fluidez de la reivindicación 9, en el que dicho polímero de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular, líquido y homogéneo es un copolímero de un monómero etilénicamente insaturado que se selecciona del grupo que consiste en propileno y 1-octeno; y tiene;

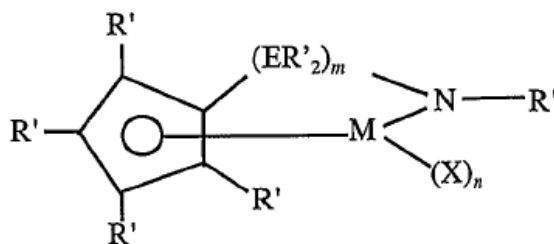
- a) una incorporación de comonómero mayor que 50 por ciento en moles; y
- b) un punto de fluidez, medido por ASTM D97, menor que 0°C.

10 12. Un aceite sintético para uso como aceite lubricante, que comprende el polímero líquido de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular de la reivindicación 1, teniendo dicho aceite una viscosidad cinemática a 100°C de 4 a 200 centistokes.

13. Un polímero de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular, homogéneo y semejante a un gel, que tiene;

- a) un peso molecular medio numérico (Mn), determinado por cromatografía de permeación sobre gel, menor que 25.000;
- b) una cristalinidad total, medida por DSC, menor que 50%;
- 15 c) un punto de fluidez, medido por ASTM D97, menor que 90°C, y
- d) una viscosidad en estado fundido, a 150°C, menor que 20.000 cP; y

donde el polímero se prepara en presencia de un catalizador de fórmula III:



Fórmula III

20 en la que:

M es titanio, zirconio o hafnio, enlazado en un modo de enlace η^5 al grupo ciclopentadienilo;

R' en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, sililo, alquilo, arilo y sus combinaciones, teniendo hasta 10 átomos de carbono o silicio;

E es silicio o carbono,

25 X, independientemente en cada caso, es hidruro, halo, alquilo, arilo, ariloxi o alcoxi de hasta 10 átomos de carbono;

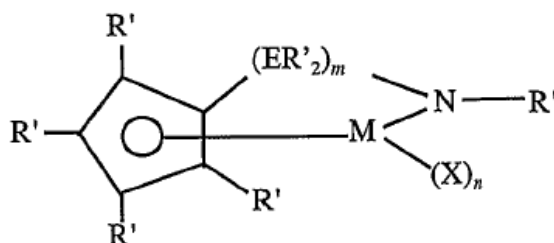
m es 1 ó 2; y n es 1 ó 2 dependiendo de la valencia de M.

14. El polímero de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular, homogéneo semejante a un gel de la reivindicación 13, en el que dicho polímero es un copolímero de etileno y al menos un comonómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros etilénicamente insaturados, dienos conjugados o no conjugados, y polienos, y tiene;

- 30 a) un peso molecular medio numérico (Mn), determinado por cromatografía de permeación sobre gel, menor que 15.000;
- b) una incorporación de comonómero mayor que 10 por ciento en moles;
- c) una cristalinidad total, medida por DSC, menor que 40%; y
- d) un punto de fluidez, medido por ASTM D97, menor que 80°C.

35 15. El polímero de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular, homogéneo y semejante a un gel de la reivindicación 13, en el que dicho comonómero es un monómero etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consiste en las α -olefinas C₃-C₂₀, estireno, estireno sustituido con alquilo, vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno, y nafténicos, y tiene;

- a) un peso molecular medio numérico (Mn), determinado por cromatografía de permeación sobre gel, menor que 11.000;
- b) una incorporación de comonomero mayor que 12 por ciento en moles;
- c) una cristalinidad total, medida por DSC, menor que 30%; y
- 5 d) un punto de fluidez, medido por ASTM D97, menor que 70°C.
16. El polímero de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular, homogéneo y semejante a un gel de la reivindicación 13, en el que el comonomero es un monómero etilénicamente insaturado que es una α -olefina C₃-C₂₀, y en el que la α -olefina se selecciona adicionalmente del grupo que consiste en 1-propeno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 4-metil-1-penteno, y 1-octeno; y tiene;
- 10 a) un peso molecular medio numérico (Mn), determinado por cromatografía de permeación sobre gel, menor que 9.000;
- b) una incorporación de comonomero mayor que 13 por ciento en moles;
- c) una cristalinidad total, medida por DSC, menor que 20%; y
- d) un punto de fluidez, medido por ASTM D97, menor que 60°C.
- 15 17. Los polímeros de etileno/alfa-olefinas de bajo peso molecular, homogéneos y semejantes a geles de la reivindicación 16, en los que el comonomero es un monómero etilénicamente insaturado que se selecciona del grupo que consiste en propileno y 1-octeno; y tiene;
- a) una incorporación de comonomero mayor que 15 por ciento en moles; y
- b) un punto de fluidez, medido por ASTM D97, menor que 40°C.
- 20 18. Un procedimiento que comprende hacer reaccionar etileno y al menos un comonomero etilénicamente insaturado a una temperatura de reacción de al menos 80°C en ausencia de hidrógeno y en presencia de un catalizador de sitio único para formar un polímero de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular, homogéneo y semejante a un gel, que tiene;
- 25 a) un peso molecular medio numérico (Mn), determinado por cromatografía de permeación sobre gel, menor que 25.000;
- b) un contenido en comonomero mayor que 10 por ciento en moles;
- c) una cristalinidad total, medida por DSC, menor que 50%; y
- d) un punto de fluidez, medido por ASTM D97, menor que 90°C, y
- 30 e) una viscosidad en estado fundido, a 150°C, menor que 20.000 cP; y donde el polímero se prepara en presencia de:
- (i) un catalizador de fórmula III:



Fórmula III

en la que:

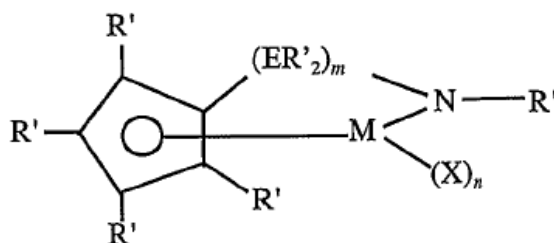
- 35 M es titanio, zirconio o hafnio, enlazado en un modo de enlace η^5 al grupo ciclopentadienilo;
- R' en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, sililo, alquilo, arilo y sus combinaciones, teniendo hasta 10 átomos de carbono o silicio;
- E es silicio o carbono,

X, independientemente en cada caso, es hidruro, halo, alquilo, arilo, ariloxi o alcoxi de hasta 10 átomos de carbono; m es 1 ó 2; y n es 1 ó 2 dependiendo de la valencia de M;

o

(ii) rac-[1,2-etanodibis(1-indenil)]zirconio(1,4-difenil-1,3-butadieno).

- 5 19. Un aditivo reductor del punto de fluidez, que comprende un polímero de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular, homogéneo y semejante a un gel, que tiene;
- a) un peso molecular medio numérico (M_n), determinado por cromatografía de permeación sobre gel, menor que 25.000;
- b) una cristalinidad total, medida por DSC, menor que 50%;
- 10 c) un punto de fluidez, medido por ASTM D97, menor que 90°C,
- d) una viscosidad en estado fundido, a 150°C, menor que 20.000 cP; y
- donde el polímero se prepara en presencia de un catalizador de fórmula III:



Fórmula III

- 15 en la que:

M es titanio, zirconio o hafnio, enlazado en un modo de enlace η^5 al grupo ciclopentadienilo;

R' en cada caso se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, sililo, alquilo, arilo y sus combinaciones, teniendo hasta 10 átomos de carbono o silicio;

E es silicio o carbono,

- 20 X, independientemente en cada caso, es hidruro, halo, alquilo, arilo, ariloxi o alcoxi de hasta 10 átomos de carbono; m es 1 ó 2; y n es 1 ó 2 dependiendo de la valencia de M.

20. El aditivo reductor del punto de fluidez de la reivindicación 19, en el que dicho polímero de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular, homogéneo y semejante a un gel es un copolímero de etileno y al menos un comonómero seleccionado del grupo que consiste en monómeros etilénicamente insaturados, dienos conjugados o no conjugados, y polienos, y tiene;

- 25 a) un peso molecular medio numérico (M_n), determinado por cromatografía de permeación sobre gel, menor que 15.000;
- b) una incorporación de comonómero mayor que 10 por ciento en moles;
- c) una cristalinidad total, medida por DSC, menor que 40%; y
- 30 d) un punto de fluidez, medido por ASTM D97, menor que 80°C.

21. El aditivo reductor del punto de fluidez de la reivindicación 19, en el que dicho polímero de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular, homogéneo y semejante a un gel es un copolímero de etileno y un comonómero donde dicho comonómero es un monómero etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consiste en las α -olefinas C₃-C₂₀, estireno, estireno sustituido con alquilo, vinilbenzociclobutano, 1,4-hexadieno, y nafténicos, y tiene;

- 35 a) un peso molecular medio numérico (M_n), determinado por cromatografía de permeación sobre gel, menor que 11.000;
- b) una incorporación de comonómero mayor que 12 por ciento en moles;

- c) una cristalinidad total, medida por DSC, menor que 30%; y
- d) un punto de fluidez, medido por ASTM D97, menor que 70°C.
- 5 22. El aditivo reductor del punto de fluidez de la reivindicación 19, en el que dicho polímero de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular, homogéneo y semejante a un gel es un copolímero de un monómero etilénicamente insaturado que es una α -olefina C₃-C₂₀, y en el que la α -olefina se selecciona adicionalmente del grupo que consiste en 1-propeno, isobutileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 4-metil-1-penteno, y 1-octeno; y en el que dicho polímero tiene;
- a) un peso molecular medio numérico (Mn), determinado por cromatografía de permeación sobre gel, menor que 9.000;
- b) una incorporación de comonómero mayor que 13 por ciento en moles;
- 10 c) una cristalinidad total, medida por DSC, menor que 20%; y
- d) un punto de fluidez, medido por ASTM D97, menor que 60°C.
23. El aditivo reductor del punto de fluidez de la reivindicación 22, en el que dicho polímero de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular, homogéneo y semejante a un gel es un copolímero de un monómero etilénicamente insaturado que se selecciona del grupo que consiste en propileno y 1-octeno; y tiene;
- 15 a) una incorporación de comonómero mayor que 15 por ciento en moles; y
- b) un punto de fluidez, medido por ASTM D97, menor que 40°C.
24. Un aceite sintético para uso como aceite lubricante, que comprende el polímero de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular semejante a un gel de la reivindicación 13, teniendo dicho aceite una viscosidad cinemática a 100°C de 4 a 200 centistokes.
- 20 25. El polímero de etileno/alfa-olefina de bajo peso molecular, líquido y homogéneo de la reivindicación 1, en el que la viscosidad en estado fundido a 150°C es menor que 10.000 cP.