

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 010 393**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/16** (2006.01)

**C08F 4/6592** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.11.2013 PCT/KR2013/010392**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2014 WO14077617**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2013 E 13854625 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.01.2025 EP 2921509**

54 Título: **Método para preparar copolímeros de etileno y alfa-olefina**

30 Prioridad:

**19.11.2012 KR 20120130792**

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

**02.04.2025**

73 Titular/es:

**DL CHEMICAL CO., LTD (100.00%)  
134 Tongil-ro  
Jongno-gu, Seoul 03181, KR**

72 Inventor/es:

**UHM, JAE HOON;  
MUN, SANG-DEOK;  
JU, JIN-HUN;  
BAE, HEE-SUN;  
HONG, SAH-MUN y  
SOHN, BYUNG-KEEL**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 3 010 393 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Método para preparar copolímeros de etileno y alfa-olefina

**Campo de la invención**

5 Esta invención se refiere a un copolímero de etileno y alfa-olefina y a un método para prepararlo, y más particularmente a un copolímero aleatorio líquido de etileno y alfa-olefina que es útil como aceite lubricante sintético que tiene un índice de viscosidad y una estabilidad al cizallamiento elevado, y a un método para prepararlo.

**Antecedentes de la invención**

10 Generalmente, los aceites lubricantes incluyen aceites base y aditivos para mejorar las propiedades físicas de los aceites base, y los aceites base se clasifican típicamente en aceites minerales y aceites sintéticos. Como la importancia de la eficiencia energética y la contaminación ambiental se enfatiza recientemente, ha aumentado la demanda de aceites sostenibles, que puedan usarse a largo plazo. Por lo tanto, se ha demandado cada vez más el campo industrial, los aceites sintéticos que tienen excelentes propiedades tales como fluidez a baja temperatura, estabilidad térmica y oxidativa, bajas pérdidas por evaporación a altas temperaturas, alto índice de viscosidad, durabilidad en fricción, estabilidad hidrolítica, resistencia a la corrosión, en lugar de los aceites minerales. Además, con la regulación de la eficiencia energética y habiéndose reforzado la protección ambiental, los aceites lubricantes sintéticos se usan cada vez más en los campos de vehículos y aeronaves.

15 En los campos de vehículos, los aceites lubricantes se usan como aceites de motor, aceites de freno o grasas lubricantes, y específicamente los aceites de motor se usan como aceites de 2 tiempos, aceites de 4 tiempos o aceites de engranajes. En los campos de las aeronaves, los aceites lubricantes se usan como aceite de turbina, aceites de motor de pistón, fluidos hidráulicos, grasas lubricantes. Mientras que, en otros campos industriales, los aceites lubricantes se usan como aceites de turbina, aceites de engranajes, aceites de cojinetes y de circulación, aceites de compresor, aceites hidráulicos, fluidos de trabajo de metales, aceite de cizallamiento térmico y aislante o grasa lubricante. Los aceites lubricantes requieren diversas propiedades dependiendo de los fines respectivos. Recientemente, según el alto rendimiento y la alta producción de un motor de combustión interna, se requieren aceites lubricantes que tienen excelentes propiedades tales como resistencia al desgaste de los componentes del motor de combustión interna, resistencia al calor, resistencia a los lodos, características de consumo de lubricante o eficiencia de combustible. Específicamente, con el fin de mejorar la durabilidad del motor de combustión interna, es necesario evitar la reducción de aceite lubricante y la disminución de viscosidad del aceite lubricante por cizallamiento de los aceites lubricantes. Además, para mejorar la eficiencia del combustible, es necesario aumentar la viscosidad a baja temperatura de los aceites lubricantes. Por consiguiente, los aceites lubricantes de larga vida, es decir, baja evaporación y viscosidad a baja temperatura se requieren en aceites lubricantes de grasa, aceites de motor, aceites de engranajes o aceites hidráulicos, etc.

20 El aceite lubricante sintético principalmente usado como aceite para engranajes de automóviles o aceite para motores, aceite lubricante industrial o aceite hidráulico, etc. es poli- $\alpha$ -olefina (PAO) (véase la patente de EE.UU. 3780128, patente de EE.UU. 4032591, publicación japonesa sin examinar H1-163136 etc.). La PAO puede obtenerse por oligomerización de alfa-olefina superior, bajo un catalizador ácido, sin embargo, tiene el inconveniente de que las materias primas de alfa-olefina lineal (LAO) son caras. Por el contrario, la publicación japonesa sin examinar 1982-117595 describe un método de preparación para aceites lubricantes sintéticos copolimerizando etileno y alfa-olefina, teniendo los aceites lubricantes sintéticos excelentes propiedades en vista del índice de viscosidad, estabilidad de oxidación, estabilidad al cizallamiento, resistencia al calor, etc. En la copolimerización de etileno y alfa-olefina, se usa una composición de catalizador compuesta por compuesto de titanio y compuesto de aluminio orgánico, generalmente conocido como el catalizador de 1<sup>a</sup> generación. El catalizador de compuesto de titanio tiene una gran actividad catalítica, pero el peso molecular del copolímero obtenido tiene un amplio intervalo y pocas irregularidades. Por consiguiente, es difícil obtener productos de alto punto de inflamación que sean útiles para aceites lubricantes, aditivos de aceite lubricante, aditivos de aceite combustible, etc., y en el caso de productos de alta viscosidad, el coste de los mismos es alto de modo que no es práctico. Además, en la patente de EE.UU. 5,767,331 se divulga un método para copolimerizar etileno y alfa-olefina, específicamente copolimerizar etileno y propileno, usando una composición de catalizador a base de vanadio que contiene compuesto de vanadio y compuesto de aluminio orgánico. El copolímero preparado usando una composición catalítica basada en vanadio tiene una distribución estrecha de peso molecular y una uniformidad superior. Pero el copolímero preparado usando una composición de catalizador basada en vanadio generalmente tiene una actividad de polimerización muy baja, y va acompañada de una gran cantidad de lodos de catalizador de modo que tiene el inconveniente de requerir el procedimiento des-catalítico adicional, que es un problema común en el catalizador de 1<sup>a</sup> generación tal como catalizador de Ziegler-Natta. Además, la publicación japonesa sin examinar S61-221207, la publicación japonesa sin examinar H7-121969 etc. divulgan un método para preparar el copolímero con alta actividad de polimerización usando un sistema de catalizador compuesto por un compuesto de metaloceno tal como zirconoceno y así sucesivamente y oxicompuento de organoaluminio, y la patente japonesa 2796376 divulga un método para preparar aceites lubricantes sintéticos por copolimerización de etileno y alfa-olefina, usando un sistema catalizador compuesto por un catalizador de metaloceno específico y oxi-compuesto de organoaluminio.

Con el fin de superar las desventajas del catalizador de 1<sup>a</sup> generación tal como un catalizador de Ziegler-Natta, se ha intentado el uso de un catalizador de metalloceno de bis-indenilo. El catalizador de metalloceno de bis-indenilo forma una composición de estructura de cadena más homogénea (pseudo-aleatoria). Sin embargo, es difícil preparar catalizador racémico puro de bis-indenilo, de manera que no sólo su coste de preparación es elevado, sino que también, si se obtiene el catalizador puro, no puede evitarse que parte del catalizador se cambie a los meso-derivados. Además, en el caso del catalizador, dado que el impedimento estérico aumenta en el centro metálico después de la inserción en 2,1, existe el problema de la disminución del peso molecular del polímero producido. El catalizador aumenta sólo la reactividad del etileno, y el copolímero aleatorio producido usando el catalizador contiene un doble enlace insaturado, para disminuir la estabilidad térmica y durabilidad de los aceites lubricantes sintéticos. Por consiguiente, cuando se usa el catalizador existe el inconveniente de que debería llevarse a cabo adicionalmente un procedimiento de adición de hidrógeno usando hidrógeno para eliminar los dobles enlaces insaturados. También, la bibliografía de Angew. Chem. Int. Ed. 1998, Vol. 37, No. 7, p 922-925 (Leclerc y Waymouth) divulga un método para copolimerizar etileno y propileno usando un compuesto de metalloceno que tiene ligando ciclopentadieno (Cp) y ligando fluoreno (Flu). Particularmente, la bibliografía divulga un catalizador de metalloceno de zirconio que contiene ligandos de Cp, 3-metil Cp, 3-terc-butil Cp y 3,4-dimetil Cp sin sustituir, sin embargo, el catalizador es sólo parcialmente útil para la preparación de polímeros cuasi-aleatorios, y hay un grado significativo de aleatorización en los polímeros producidos mediante el catalizador.

Como anteriormente, se sabe que los catalizadores de metalloceno son útiles en una variedad de procedimientos de polimerización, sin embargo, hasta ahora, no se ha conocido un método de preparación de copolímero de olefina que tenga un grado aleatorio superior de etileno y propileno que reaccione de manera igualmente alternativa. Por lo tanto, se desea el procedimiento mejorado para la preparación de un copolímero de olefina aleatorio. Además, considerando recientemente cuestiones medioambientales, consumo de combustible, ahorro de energía, etc., se aumenta la demanda de aceites lubricantes sintéticos de PAO o copolímero de etileno/propileno que tengan durabilidad superior, característica de viscosidad a baja temperatura (índice de viscosidad), estabilidad al calor y a la oxidación.

El documento US 2008/171651 divulga un catalizador de polimerización de olefinas adecuado para preparar un (co)polímero de olefina de bajo peso molecular homopolimerizando o copolimerizando una olefina.

El documento US 2006/116303 divulga la preparación de un aceite lubricante sintético que comprende un (co)polímero de  $\alpha$ -olefina usando un catalizador de metalloceno.

El documento EP 0 060 609 divulga la preparación de copolímeros líquidos de etileno usando un catalizador.

El documento US-A-4704491 divulga la preparación de copolímeros aleatorios líquidos con catalizador de metalloceno.

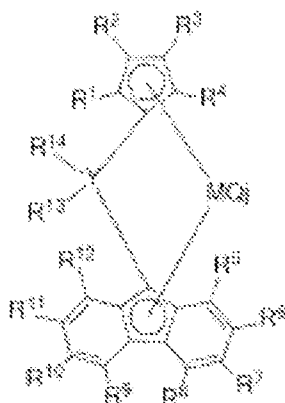
### **Compendio de la invención**

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un copolímero aleatorio líquido de etileno y alfa-olefina cuyo peso molecular tenga una distribución estrecha y una uniformidad superior.

Es otro objeto de la presente invención proporcionar un copolímero aleatorio líquido de etileno y alfa-olefina que tiene un alto índice de viscosidad a baja temperatura, así como una excelente estabilidad al calor y la oxidación y estabilidad al cizallamiento, de modo que sea útil para aceites lubricantes sintéticos.

Es todavía otro objeto de la presente invención proporcionar un método para preparar un copolímero aleatorio líquido de etileno y alfa-olefina con alta actividad de polimerización.

Con el fin de lograr estos objetos, la presente invención proporciona un método para preparar un copolímero aleatorio líquido de etileno y alfa-olefina, que comprende una etapa de: llevar a cabo la polimerización en solución de etileno y alfa-olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono en un sistema catalítico que contiene (A) un compuesto de metalloceno con enlace puente representado por la siguiente Fórmula 1 y (B) al menos un compuesto que reacciona con el compuesto de metalloceno con enlace puente para formar un par iónico.



En la Fórmula 1, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>12</sup> son, respectivamente e independientemente, un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado o un grupo hidrocarbonado que contiene silicio, y los grupos contiguos están conectados para formar una estructura de anillo, R<sup>2</sup> o R<sup>3</sup> unidos en la posición 3 del grupo ciclopentadienilo son un grupo hidrocarbonado que tiene 4 o más átomos de carbono, R<sup>6</sup> y R<sup>11</sup> siendo iguales entre sí, son un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado o un grupo hidrocarbonado que contiene silicio, R<sup>7</sup> y R<sup>10</sup> siendo iguales entre sí, son un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado o un grupo hidrocarbonado que contiene silicio, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> pueden estar conectados a un hidrocarbonado de 2 a 3 átomos de carbono para formar una estructura de anillo, R<sup>11</sup> y R<sup>10</sup> pueden estar conectados a un grupo hidrocarbonado de 2 a 3 átomos de carbono para formar una estructura de anillo, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> no son átomos de hidrógeno al mismo tiempo; Y es un átomo de carbono o un átomo de silicio; R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> son independientemente un grupo arilo; M es Ti, Zr o Hf; Q es independientemente halógeno, un grupo hidrocarbonado, ligandos aniónicos o un ligando neutro que puede coordinarse a un solo par de electrones; j es un número entero de 1~4, y

en donde el copolímero aleatorio líquido (1) comprende del 40 al 60 % en moles de unidades de etileno y del 60 al 40 % en moles de unidades de alfa-olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, (2) tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 500 a 10.000 g/mol y una distribución de peso molecular (Mw/Mn, Mw es el peso molecular promedio ponderal) de 3 o menos medida por cromatografía de permeación en gel (GPC) (3) tiene viscosidad cinemática a 100 °C de 30 a 5.000 cSt, (4) tiene un punto de fluidez de 30 a -45 °C y (5) tiene un número de bromo de 0,1 o menos.

Además, el método de polimerización de la presente invención proporciona un copolímero aleatorio líquido de etileno y alfa-olefina (1) que comprende 60 a 40 % en moles de unidades de etileno y 40 a 60 % en moles de unidades de alfa-olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, (2) cuyo peso molecular promedio en número (Mn) medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) es de 500 a 10.000, siendo una distribución de peso molecular (Mw/Mn, Mw es el peso molecular promedio ponderal) de 3 o menos, (3) cuya viscosidad cinemática a 100 °C es de 30 a 5.000, (4) cuyo punto de fluidez es de 30 a -45 °C, (5) cuyo número de bromo es de 0,1 o menos.

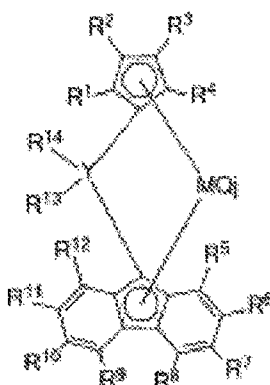
El copolímero aleatorio líquido de etileno y alfa-olefina obtenido según el método de polimerización de la presente invención tiene un alto índice de viscosidad a baja temperatura, así como una distribución estrecha de peso molecular, excelente uniformidad, excelente estabilidad al calor y la oxidación y estabilidad al cizallamiento, de modo que es útil para aceites lubricantes sintéticos. Además, en el método de polimerización según la presente invención, se usa un sistema catalizador que contiene un compuesto de metalloceno específico y al menos un compuesto que reacciona con el compuesto de metalloceno específico para formar un par iónico. Por lo tanto, la actividad catalítica es alta y el lodo generado es pequeño y, además, se puede preparar un copolímero aleatorio líquido de etileno y alfa-olefina con alta actividad de polimerización que no se puede obtener convencionalmente.

### Descripción detallada de la invención

Una apreciación más completa de la invención, y muchas de las ventajas concomitantes de la misma, se apreciarán mejor por referencia a la siguiente descripción detallada.

El método de polimerización según la presente invención usa un sistema catalizador de sitio único para distribuir la unidad de alfa-olefina en cadenas de copolímero. El método para preparar copolímero aleatorio líquido de etileno y alfa-olefina comprende una etapa de llevar a cabo la polimerización en solución de etileno y alfa-olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono en un sistema catalizador que contiene (A) un compuesto de metalloceno con enlace representado por la siguiente Fórmula 1 y (B) al menos un compuesto que reacciona con el compuesto de metalloceno con enlace para formar un par iónico.

[Fórmula 1]



En la Fórmula 1, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>12</sup> son respectivamente e independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado o un grupo hidrocarbonado que contiene silicio, y los grupos contiguos están conectados para formar una estructura de anillo, R<sup>2</sup> o R<sup>3</sup> unidos en la posición 3 del grupo ciclopentadienilo son un grupo hidrocarbonado que tiene 4 o más átomos de carbono, R<sup>6</sup> y R<sup>11</sup> siendo iguales entre sí, son átomo de hidrógeno, grupo hidrocarbonado o grupo hidrocarbonado que contiene silicio, R<sup>7</sup> y R<sup>10</sup> siendo iguales entre sí, son un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado o un grupo hidrocarbonado que contiene silicio, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> pueden estar conectados a un grupo hidrocarbonado de 2 a 3 átomos de carbono para formar una estructura de anillo, R<sup>11</sup> y R<sup>10</sup> pueden estar conectados a un grupo hidrocarbonado de 2 a 3 átomos de carbono para formar una estructura de anillo, y R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> no son átomos de hidrógeno al mismo tiempo; Y es un átomo de carbono o un átomo de silicio; R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> son independientemente un grupo arilo; M es Ti, Zr o Hf, preferiblemente Zr; Q es independientemente halógeno, un grupo hidrocarbonado, ligandos aniónicos o un ligando neutro que puede coordinarse a un solo par de electrones; j es un número entero de 1 ~ 4 y el copolímero aleatorio líquido (1) comprende de 40 a 60 % en moles de unidades de etileno y de 60 a 40 % en moles de unidad de alfa-olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, (2) tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 500 a 10.000 g/mol y una distribución de peso molecular (Mw/Mn, Mw es el peso molecular promedio ponderal) de 3 o menos medida por cromatografía de permeación en gel (GPC) (3) tiene una viscosidad cinemática a 100 °C de 30 a 5.000 cSt, (4) tiene un punto de fluidez de 30 a -45 °C y (5) tiene un número de bromo de 0,1 o menos.

En este caso, el grupo hidrocarbonado tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 15 átomos, más preferiblemente de 4 a 10 átomos de carbono, y significa por ejemplo un grupo alquilo, un grupo arilo, etc. y el grupo arilo tiene de 4 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 15 átomos de carbono. Ejemplos del grupo hidrocarbonado que contiene silicio es un grupo alquilo o arilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono que contiene de 1 a 4 átomos de silicio y en detalle incluye un grupo trimetilsililo, un grupo terc-butildimetilsililo, un grupo trifenilsililo, etc.

En el compuesto metaloceno con enlace puente representado por la Fórmula 1, el grupo ciclopentadienilo puede estar sustituido o no sustituido. En el compuesto metaloceno con enlace puente representado por la Fórmula 1, (i) es preferible que al menos uno entre los sustituyentes (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>) unidos al grupo ciclopentadienilo es un grupo hidrocarbonado, (ii) es más preferible que al menos uno entre los sustituyentes (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>) es un grupo hidrocarbonado que tiene 4 o más átomos de carbono, (iii) es lo más preferible que los sustituyentes (R<sup>2</sup> o R<sup>3</sup>) unido en la posición 3 del grupo ciclopentadienilo es un grupo hidrocarbonado que tiene 4 o más átomos de carbono (por ejemplo, grupo n-butilo). En el caso en donde al menos dos de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son sustituyentes (es decir, que no son átomos de hidrógeno), los sustituyentes mencionados anteriormente pueden ser iguales o diferentes, y es preferible que al menos un sustituyente sea un grupo hidrocarbonado que tiene 4 o más átomos de carbono. En el compuesto de metaloceno representado por la Fórmula 1, R<sup>6</sup> y R<sup>11</sup>, unidos a un grupo fluorenilo, son los mismos, R<sup>7</sup> y R<sup>10</sup> son iguales, pero ninguno de R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> es un átomo de hidrógeno. En la polimerización en solución a alta temperatura de poli-alfa-olefina, preferiblemente ni R<sup>6</sup> ni R<sup>11</sup> es un átomo de hidrógeno, más preferiblemente ninguno de R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> es un átomo de hidrógeno, para mejorar la actividad de polimerización. Por ejemplo, R<sup>6</sup> y R<sup>11</sup> unidos en la posición 2 y en la posición 7 del grupo fluorenilo son el mismo grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente todo el grupo terc-butilo, y R<sup>7</sup> y R<sup>10</sup> son el mismo grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente todo el grupo terc-butilo.

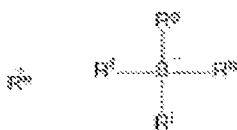
La parte de cadena principal (parte de unión, Y) que conecta el grupo ciclopentadienilo y el grupo fluorenilo es una sección de reticulación de dos enlaces covalentes que comprenden un átomo de carbono o átomo de silicio, como una sección de puente estructural que confiere rigidez estérica al compuesto de metaloceno con enlace puente representado por la Fórmula 1. El átomo de reticulación (Y) en la sección de reticulación tiene dos grupos arilo (R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup>) que pueden ser iguales o diferentes. Por lo tanto, el grupo ciclopentadienilo y el grupo fluorenilo están unidos por la sección de reticulación de la banda covalente que contiene el grupo arilo. Los ejemplos del grupo arilo incluyen grupo fenilo, grupo naftilo, grupo antraceno y grupo arilo sustituidos que se forman sustituyendo uno o más hidrógenos aromáticos (hidrógeno de tipo sp<sup>2</sup>) del grupo fenilo, grupo naftilo o grupo antraceno con sustituyentes. Ejemplos de

sustituyentes sustituidos en el grupo arilo incluyen un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarbonado que contiene silicio que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un átomo de halógeno, etc., preferiblemente un grupo fenilo. En el compuesto metaloceno con enlace puente representado por la Fórmula 1, preferiblemente  $R^{13}$  y  $R^{14}$  son iguales en vista de la fácil fabricación.

5 En el compuesto metaloceno con enlace puente representado por la Fórmula 1, Q es preferiblemente átomos de halógeno o un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. El átomo de halógeno incluye flúor, cloro, bromo o yodo y, el grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 10 átomos de carbono incluye metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, 2-metilpropilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1,1-dietilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1,1,2,2-tetrametilpropilo, sec-butilo, terc-butilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1,3-trimetilbutilo, neopentilo, ciclohexil metilo, ciclohexilo, 1-  
10 metil-1-ciclohexilo, etc. Además, cuando j es un número entero de 2 o más, Q puede ser igual o diferente.

Como (ii) el compuesto que reacciona con el compuesto metaloceno con enlace puente para formar un par iónico (en este documento, si es necesario, denominado "compuesto iónico") que está contenido en el presente sistema catalizador, puede usarse ácido de Lewis, compuestos iónicos, compuestos de borano, compuestos de borano y compuestos de carborano, que se describen en la patente coreana No. 10-551147, la publicación japonesa sin examinar H01-501950, la publicación japonesa sin examinar H3-179005, la publicación japonesa sin examinar H3-179006, la publicación japonesa sin examinar H3-207703, la publicación japonesa sin examinar H3-207704, el documento USP 5321106 y así sucesivamente. Si es necesario, se pueden usar heteropolícompuestos e isopolícompuestos, etc., y se puede usar el compuesto iónico divulgado en la publicación japonesa sin examinar 2004-51676. El compuesto iónico puede usarse solo o mezclando dos o más. En detalle, los ejemplos del ácido de Lewis incluyen el compuesto representado por  $BR_3$  (R es fluoruro, grupo alquilo sustituido o no sustituido que tiene de 1 a 20 átomos de carbono (grupo metilo), grupo arilo sustituido o no sustituido que tiene de 6 a 20 átomos de carbono (grupo fenilo), etc.), y por ejemplo trifluoro boro, trifenil boro, tris(4-fluorofenil) boro, tris(3,5-difluorofenil) boro, tris(4-fluorofenil) boro, tris(pentafluorofenil) boro, tris(p-tolil) boro. La cantidad del compuesto iónico usada y la cantidad de lodo producido son relativamente pequeñas en comparación con el uso de un oxi-compuesto de organoaluminio, de modo que es económicamente ventajoso. En la presente invención, es preferible que el compuesto representado por la siguiente Fórmula 6 se use como el compuesto iónico.

[Fórmula 6]



En la Fórmula 6,  $R^{e+}$  es  $H^+$ , catión carbenio, catión oxonio, catión amonio, catión fosfonio, catión cicloheptitrienilo, catión ferroceno que tiene metal de transición, y  $R^f$  a  $R^h$  cada uno es independientemente un grupo orgánico, preferiblemente un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo arilo, por ejemplo, un grupo pentafluorofenilo. Los ejemplos del catión carbenio incluyen dimetilaniilinio, catión tris(metilfenil) carbenio, catión tris(dimetilfenil) carbenio, etc.

El sistema catalítico usado en la presente invención incluye además (C) un compuesto de organoaluminio cuando se necesita. El compuesto de organoaluminio desempeña un papel de activación del compuesto de metaloceno con enlace puente, el compuesto iónico, etc. Como compuesto de organoaluminio, se pueden usar preferiblemente organoaluminio representado por la siguiente Fórmula 7, y compuestos de complejos de alquilo de metal del Grupo 1 y aluminio representados por la siguiente Fórmula 8.

[Fórmula 7]



En la Fórmula 7,  $R^a$  y  $R^b$  cada uno es independientemente un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, y X es un átomo de halógeno, m es un número entero de  $0 < m \leq 3$ , n es un número entero de  $0 \leq n < 3$ , p es un número entero de  $0 < p \leq 3$ , q es un número entero de  $0 \leq q < 3$ , y  $m+n+p+q = 3$ .

[Fórmula 8]



En la Fórmula 8,  $M^2$  representa Li, Na o K,  $R^a$  es un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono.

Los ejemplos del compuesto de organoaluminio representado por la Fórmula 7 incluyen trimetil aluminio, triisobutil

aluminio, etc., que están fácilmente disponibles. Los ejemplos de los compuestos de complejo de alquilo de metal del Grupo 1 y aluminio representados por la siguiente Fórmula 8 incluyen  $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4$  etc. Pueden usarse compuestos similares a los compuestos representados por la fórmula 7. Por ejemplo, como  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  puede usarse un compuesto de organoaluminio al que están unidos al menos 2 compuestos de aluminio a través de átomos de nitrógeno.

En el método para preparar copolímero aleatorio líquido de etileno y alfa-olefina según la presente invención, la cantidad de (A) compuesto de metaloceno con enlace puente representado por la siguiente Fórmula 1 es preferiblemente de 5 a 50 % en peso con respecto a la composición de catalizador total. Y, preferiblemente, la cantidad de (B) el compuesto que reacciona con el compuesto metaloceno con enlace puente para formar el par iónico es de 1 a 5 pesos equivalentes con respecto al número molar del compuesto metaloceno con enlace puente usado, y la cantidad de (C) compuesto organoaluminio es de 5 a 100 pesos equivalentes con el número molar del compuesto metaloceno con enlace puente usado. En este caso, cuando la cantidad de (A) compuesto de metaloceno con enlace puente es demasiado pequeña, la reacción de polimerización no puede iniciarse de manera que la copolimerización se desarrolle de manera insuficiente. Aunque cuando la cantidad de (A) compuesto metaloceno con enlace puente es demasiado alta, es económicamente desventajosa sin interés especial, y no se puede producir una composición homogénea de estructura de cadena (pseudo-aleatoria) debido a la diferencia de reactividad entre el etileno y la alfa-olefina resultante de un alto calor de polimerización, y el exceso de componente metálico puede reducir la transparencia del copolímero. Cuando la cantidad del compuesto que reacciona con el compuesto metaloceno con enlace puente para formar un par iónico es demasiado pequeña, la reactividad se reduce para disminuir el rendimiento del producto, y cuando la cantidad del mismo es demasiado elevada, es económicamente desventajoso por el aumento del precio del promotor, sin beneficios especiales. Cuando la cantidad de compuesto de (C) organoaluminio es demasiado pequeña, la reactividad se reduce para reducir el rendimiento del producto, y cuando la cantidad del mismo es demasiado elevada, es económicamente desfavorable debido al precio aumentado y se puede formar un lodo de subproductos de aluminio y es difícil separar el lodo.

(A) El compuesto metaloceno con enlace puente representado por la Fórmula 1, (B) el compuesto que reacciona con el compuesto metaloceno con enlace puente para formar un par iónico y/o (C) el compuesto organoaluminio se puede introducir en cualquier orden, con respecto al monómero de la materia prima de partida (una mezcla de etileno y alfa-olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono). Por ejemplo, los elementos (A), (B) y/o (C) se introducen solos o en cualquier orden, en un reactor de polimerización con el que se carga monómero de materia prima. Alternativamente, si se requiere, se mezclan al menos dos elementos entre (A), (B) y/o (C) y luego se introduce la composición de catalizador mixta en el reactor de polimerización con el que se carga monómero de materia prima.

El copolímero aleatorio líquido de etileno y alfa-olefina obtenido según el método de polimerización de la presente invención se prepara mediante una polimerización en solución de etileno y alfa-olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono bajo el sistema de catalizador. Como la alfa-olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, se puede usar una o más de entre una alfa-olefina lineal tal como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, etc., alfa-olefina ramificada tal como isobutileno, 3-metil-1buteno, 4-metil-1-penteno, etc. y una mezcla de los mismos. Preferiblemente, se puede usar una o más alfa-olefinas que tienen de 3 a 6 átomos de carbono, y más preferiblemente, se puede usar propileno. La polimerización en solución se puede llevar a cabo usando un disolvente inerte tal como propano, butano o hexano, etc., o el propio monómero de olefina como medio. En la copolimerización de etileno y alfa-olefina de la presente invención, la temperatura para la copolimerización es convencionalmente de 80 a 150 °C, preferiblemente de 90 a 120 °C, y la presión para la copolimerización es presión atmosférica a 500 kg/cm<sup>2</sup>, preferiblemente presión atmosférica a 50 kg/cm<sup>2</sup>, que puede variar según los materiales reactantes, las condiciones de reacción, etc. La polimerización se puede llevar a cabo en modo discontinuo, semicontinuo o continuo, y preferiblemente se lleva a cabo en continuo. En este caso, cuando la temperatura de polimerización es demasiado baja, se requiere que se pueda formar el copolímero de alto peso molecular, y cuando la temperatura de polimerización es demasiado alta, se requiere que la actividad del catalizador se pueda reducir debido a la estabilidad térmica.

El copolímero aleatorio líquido obtenido según el método de polimerización de la presente invención que se forma por copolimerización de etileno y alfa-olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, está en fase líquida a temperatura ambiente y tiene una estructura de unidad de alfa-olefina que se distribuye uniformemente en la cadena del copolímero. Dicho copolímero aleatorio líquido comprende de 60 a 40% en moles, preferiblemente de 45 a 55% en moles de unidades de etileno derivadas de etileno y de 40 a 60% en moles, preferiblemente de 45 a 55% en moles de unidades de alfa-olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, derivada de alfa-olefina. Cuando la cantidad de unidades de etileno es inferior al 40 % en moles, la cantidad de propileno aumenta de modo que no se puede formar el copolímero líquido. Cuando la cantidad de unidades de etileno es superior al 60% en moles, la cantidad de etileno aumenta excesivamente de modo que es difícil formar el copolímero líquido o el copolímero producido no es adecuado para aceites lubricantes sintéticos.

El peso molecular promedio en número (Mn) del copolímero obtenido según el método de polimerización de la presente invención es preferiblemente de 800 a 6.000, y la distribución de peso molecular (Mw/Mn, Mw es peso molecular promedio ponderal) es preferiblemente 2 o menos. Cuando el Mn es demasiado pequeño, la volatilidad del copolímero aumenta excesivamente, de modo que el copolímero producido no es adecuado para aceites lubricantes sintéticos debido a la pérdida por evaporación. Cuando el Mn es demasiado grande, la viscosidad cinemática del copolímero aumenta para ser ceroso o se puede formar un copolímero sólido para aumentar la viscosidad a baja temperatura, por

consiguiente, hay una preocupación de que el copolímero producido no sea adecuado para aceites lubricantes sintéticos. Mientras que la distribución de peso molecular (Mw/Mn) es demasiado grande, existe la posibilidad de reducir la estabilidad al cizallamiento del copolímero. El peso molecular medio numérico (Mn) y la distribución de peso molecular (Mw/Mn) se miden por cromatografía de permeación en gel (GPC).

- 5 El copolímero obtenido según el método de polimerización de la presente invención tiene preferiblemente la viscosidad cinemática a 100 °C de 50 a 3.000, un punto de fluidez de 20 a -35. En este caso, cuando la viscosidad cinemática es demasiado pequeña, el presente copolímero no es aplicable a productos lubricantes que tienen una viscosidad alta tales como aceites para engranajes, aceites de turbina, etc., y cuando la viscosidad cinemática es demasiado grande, casi no hay fluidez del copolímero, por lo tanto, el copolímero no es adecuado para los aceites lubricantes. Cuando el punto de fluidez es demasiado bajo (-45 °C o menos), la reacción de polimerización no es fácil, y cuando el punto de fluidez es demasiado alto, la fluidez del copolímero a baja temperatura disminuye excesivamente. Cuando el índice de bromo es mayor que 0,1, un doble enlace insaturado que permanece en el copolímero reduce la estabilidad química del copolímero y eleva la reactividad del mismo, por lo que tienden a generarse residuos, y puede acompañarse del amarilleo de los aceites lubricantes. Además, se reduce la estabilidad térmica, la estabilidad a la oxidación, la resistencia a la corrosión del copolímero, y se deteriora la estabilidad mecánica y física del mismo. Por lo tanto, el uso a largo plazo del copolímero reduce la viscosidad del mismo y no se lleva a cabo la operación del copolímero como aceites lubricantes, reduciendo la vida útil del copolímero como aceites lubricantes.

20 En el copolímero líquido de etileno y alfa-olefina obtenido según el método de la presente invención, los monómeros de los mismos se distribuyen uniformemente a lo largo de toda la longitud de la molécula de copolímero, la composición y las distribuciones de peso molecular son estrechas, la uniformidad es excelente y se distribuye el pequeño doble enlace, por lo tanto, el copolímero líquido es específicamente útil para los aceites lubricantes sintéticos que requieren un índice de viscosidad alto, una viscosidad a baja temperatura, una estabilidad al cizallamiento y térmica, una durabilidad, etc.

#### [Modo para la invención]

- 25 Los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos son para una mejor comprensión de la presente invención, por lo que la presente invención no está limitada. En la memoria descriptiva, la medición de las propiedades físicas respectivas se realiza como sigue.

#### 1. Medición de la cantidad de etileno y la cantidad de grupo insaturado en los extremos moleculares]

30 Se introdujeron un disolvente de tetracloroetano-d4 (Acros, 99,8% en átomos de D) y 10% en peso del copolímero de etileno y alfa-olefina en un tubo de ensayo y se obtuvieron espectros de 1H-RMN y 13C-RMN aplicando resonancia magnética nuclear (Avance III 500 MHz, Bruker Biospin) en la condición de una anchura de pulso de 45° y un tiempo de repetición de pulsos de 10 segundos. A continuación, se midieron la cantidad de etileno y la cantidad de grupo insaturado en un extremo molecular del copolímero. La 1H-RMN se midió a temperatura ambiente y la 13C-RMN se midió a 50 °C.

#### 35 2. Medición del peso molecular medio numérico y distribución de peso molecular

El peso molecular medio numérico y la distribución de peso molecular se midieron usando GPC (VE2001, producto Viscotek). En la medición de GPC, se usó una columna Mixed-D de 5 µm de PLgel cuyo diámetro interno es 7,5 mm y longitud 300 mm, la temperatura de medición fue 35 °C, se usó THF (tetrahidrofurano, Burdick y Jackson, calidad HPLC) como disolvente (en fase móvil). En la fase móvil, la muestra se suministró a una velocidad de 1 ml/min, la concentración de la muestra fue del 9,26% en peso, la cantidad de inyección de la muestra fue de aproximadamente 100 µl. El refractómetro diferencial se usó como instrumento de detección, y los picos detectados se separaron usando un procesador de datos de OmniSEC 4.6 (procesador de datos fabricado por Viscotek).

#### 3. Medición de la viscosidad cinemática/índice de viscosidad

45 Mediante el uso de Lauda PV15 (Japón), la viscosidad cinemática del copolímero se midió a 100°C y 40°C según ASTM D 445, y el índice de viscosidad se midió según ASTM D2270.

4. Punto de fluidez: Usando MPC 102L (temperatura del aceite: -40 °C) de Tanaka scientific limited, Japón, se midió el punto de fluidez a baja temperatura según la norma ASTM D 6749.

5. Punto de inflamación, índice de bromo y apariencia: El punto de inflamación se midió según ASTM D 92, de la manera de Cleveland Open Cup, el índice de bromo se midió según ASTM D1559. El aspecto del copolímero se observó a simple vista y se determina como "bueno" cuando el copolímero no está turbio.

#### [Ejemplo 1] Preparación del copolímero de etileno y alfa-olefina

A. Preparación de la solución de catalizador: A un matraz de vidrio lleno de gas nitrógeno, 0,15 mmol de dicloruro de  $\{\eta^5\text{-}(2,7\text{-di-terc-butilfluorenil})\text{zirconio de difenilmetil}\{\eta^5\text{-}(3\text{-n-butilciclopentadienilo})\}$ , 0,2 mmol de borato de dimetilaniilo(tetraquispentafluorofenil)borato 0,2 mmol, 8 mmol de triisobutil aluminio y tolueno y se mezclaron, para

preparar la solución de catalizador de 120 ml.

5 B. Polimerización: se inyectaron 375 ml de hexano a un autoclave de acero inoxidable (área: 1,1 L) lleno de gas nitrógeno, se calentó la temperatura del sistema de reacción a 70 °C y luego se añadieron 15 ml de solución de catalizador preparada en la Etapa A. A continuación, se inyectaron de manera continua 260 g/h de etileno, 12,40 ml/min de propileno líquido, 1,95 g/h de hidrógeno, 30 ml/min de hexano y 0,25 ml/min de disolución de catalizador, y se inició la reacción de copolimerización con agitación a 1630 rpm. Después de eso, se redujo la cantidad de inyección de catalizador, finalmente se inyectaron de forma continua 0,07 ml/min de disolución de catalizador, y se llevó a cabo la copolimerización manteniendo la temperatura de 100°C y la presión de 16 bares. La solución de copolímero polimerizada se descargó de forma continua a través de un regulador de contrapresión y se mezcló con solución de hidróxido de sodio 1 M para inactivarla.

10 Procedimiento después de la polimerización: La solución de hidróxido de sodio se eliminó de la mezcla de la solución de copolímero y la solución de hidróxido de sodio, y las impurezas en la solución de copolímero se eliminaron por extracción usando agua destilada. A continuación, la solución de copolímero se concentró durante 30 minutos a 100 °C y presión reducida, después se secó durante 30 minutos a 230 °C y presión reducida, para obtener 435 g de copolímero de etileno y propileno. Las condiciones de polimerización para el copolímero se muestran en la Tabla 1, se analizaron las características físicas del copolímero obtenido, y los resultados de las mismas se enumeran en las Tablas 3 y 4.

#### [Ejemplo 2] Preparación del copolímero de etileno y alfa-olefina

20 Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se describe en el Ejemplo 1, excepto que la velocidad de suministro de hidrógeno se cambió a 0,65 g/h, para obtener 460 g del copolímero de etileno y alfa-olefina. Las condiciones de polimerización para el copolímero se muestran en la Tabla 1, se analizaron las características físicas del copolímero obtenido, y los resultados de las mismas se enumeran en las Tablas 3 y 4.

#### [Ejemplo 3] Preparación del copolímero de etileno y alfa-olefina

25 Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se describe en el Ejemplo 1, excepto que la velocidad de suministro de gas hidrógeno se cambió a 0,35 g/h, para obtener 470 g del copolímero de etileno y alfa-olefina. Las condiciones de polimerización para el copolímero se muestran en la Tabla 1, se analizaron las características físicas del copolímero obtenido, y los resultados de las mismas se enumeran en las Tablas 3 y 4.

#### [Ejemplo de referencia 4] Preparación del copolímero de etileno y alfa-olefina

30 A. Preparación de la solución de catalizador: A un matraz de vidrio lleno de gas nitrógeno, 0,15 mmol de  $\{\eta^5\text{-}(2,7\text{-di-terc-butilfluorenil})\text{zirconio dicloruro de difenilmetileno}\{\eta^5\text{-}(3\text{-n-butyl-ciclopentadienilo})\}$ , MAO(metilaluminoxano, Albermale corporation, solución de tolueno al 10 %) y se mezclaron, para preparar la solución de catalizador de 120 ml.

35 B. Polimerización: se inyectaron 375 ml de hexano a un autoclave de acero inoxidable (área: 1,1L) lleno de gas nitrógeno, se calentó la temperatura del sistema de reacción a 70 °C y luego se añadieron 15 ml de solución de catalizador preparada en la Etapa A. A continuación, se inyectaron de manera continua 260 g/h de etileno, 12,40 ml/min de propileno líquido, 1,95 g/h de gas hidrógeno, 30 ml/min de hexano y 0,25 ml/min de disolución de catalizador, y se inició la reacción de copolimerización con agitación a 1630 rpm. Después de eso, se redujo la cantidad de inyección de catalizador, finalmente se inyectaron de forma continua 0,07 ml/min de disolución de catalizador, y se llevó a cabo la copolimerización manteniendo la temperatura a 100°C y la presión a 16 bares. La solución de copolímero polimerizada se descargó de forma continua a través de un regulador de contrapresión y se mezcló con solución de hidróxido de sodio 1 M para inactivarla.

40 C. Procedimiento después de la polimerización: La solución de hidróxido de sodio se eliminó de la mezcla de la solución de copolímero y la solución de hidróxido de sodio, y las impurezas en la solución de copolímero se eliminaron por extracción usando agua destilada. A continuación, la solución de copolímero se concentró durante 30 minutos a 100 °C y presión reducida, después se secó durante 30 minutos a 230 °C y presión reducida para obtener 415 g de copolímero de etileno y propileno. Las condiciones de polimerización para el copolímero se muestran en la Tabla 1, se analizaron las características físicas del copolímero obtenido, y los resultados de las mismas se enumeran en las Tablas 3 y 4.

#### [Ejemplo de referencia 5] Preparación del copolímero de etileno y alfa-olefina

50 Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se describe en el Ejemplo de Referencia 4, excepto que la velocidad de suministro de hidrógeno se cambió a 0,65 g/h, para obtener 440 g del copolímero de etileno y alfa-olefina. Las condiciones de polimerización para el copolímero se muestran en la Tabla 2, se analizaron las características físicas del copolímero obtenido, y los resultados de las mismas se enumeran en las Tablas 3 y 4.

#### [Ejemplo de referencia 6] Preparación del copolímero de etileno y alfa-olefina

Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se describe en el Ejemplo de Referencia 4, excepto que la velocidad de suministro de hidrógeno se cambió a 0,35 g/h, para obtener 450 g del copolímero de etileno y alfa-olefina.

Las condiciones de polimerización para el copolímero se muestran en la Tabla 2, se analizaron las características físicas del copolímero obtenido, y los resultados de las mismas se enumeran en las Tablas 3 y 4.

**[Ejemplo comparativo 1] Preparación de copolímero de etileno y alfa-olefina**

5 A. Preparación de la solución de catalizador: En un matraz de vidrio lleno de gas nitrógeno, se introdujeron y mezclaron 0,15 mmol de dicloruro de dimetilsililbis(indenil)zirconio MAO (metilaluminoxano, Albermale Corporation, solución de tolueno al 10 %), para preparar la solución de catalizador de 120 ml.

10 B. Polimerización: se inyectaron 375 ml de hexano a un autoclave de acero inoxidable (área: 1,1 L) lleno de gas nitrógeno, se calentó la temperatura del sistema de reacción a 70 °C y luego se añadieron 15 ml de solución de catalizador preparada en la Etapa A. A continuación, se inyectaron de manera continua 260 g/h de etileno, 12,40 ml/min de propileno líquido, 1,95 g/h de hidrógeno, 30 ml/min de hexano y 0,25 ml/min de disolución de catalizador, y se inició la reacción de copolimerización con agitación a 1630 rpm. Después de eso, se redujo la cantidad de inyección de catalizador, finalmente se inyectaron de forma continua 0,07 ml/min de disolución de catalizador, y se llevó a cabo la copolimerización manteniendo la temperatura a 100°C y la presión a 16 bares. La solución de copolímero polimerizada se descargó de forma continua a través de un regulador de contrapresión y se mezcló con solución de hidróxido de sodio 1 M para inactivarla.

15 C. Procedimiento después de la polimerización: La solución de hidróxido de sodio se eliminó de la mezcla de la solución de copolímero y la solución de hidróxido de sodio, y las impurezas en la solución de copolímero se eliminaron por extracción usando agua destilada. A continuación, la solución de copolímero se concentró durante 30 minutos a 100 °C y presión reducida, después se secó durante 30 minutos a 230 °C y presión reducida para obtener 100 g de copolímero de etileno y propileno. Las condiciones de polimerización para el copolímero se muestran en la Tabla 2, se analizaron las características físicas del copolímero obtenido, y los resultados de las mismas se enumeran en las Tablas 3 y 4.

**[Ejemplo comparativo 2] Preparación del copolímero de etileno y alfa-olefina**

25 Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se describe en el Ejemplo Comparativo 1, excepto que la velocidad de suministro de hidrógeno se cambió a 0,65 g/h, para obtener 115 g del copolímero de etileno y alfa-olefina. Las condiciones de polimerización para el copolímero se muestran en la Tabla 2, se analizaron las características físicas del copolímero obtenido, y los resultados de las mismas se enumeran en las Tablas 3 y 4.

**[Ejemplo comparativo 3] Preparación del copolímero de etileno y alfa-olefina**

30 Los procedimientos se realizaron de la misma manera que se describe en el Ejemplo Comparativo 1, excepto que la velocidad de suministro de hidrógeno se cambió a 0,35 g/h, para obtener 145 g del copolímero de etileno y alfa-olefina. Las condiciones de polimerización para el copolímero se muestran en la Tabla 2, se analizaron las características físicas del copolímero obtenido, y los resultados de las mismas se enumeran en las Tablas 3 y 4.

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo de referencia 4
etileno, g/h	260	260	260	260
propileno, g/h	457	457	457	457
hidrógeno, g/h	1,95	0,65	0,35	1,95
hexano, g/h	30	30	30	30
catalizador	dicloruro de dimetilsililbis(indenil) zirconio (mg/h)	-	-	-
	(2,7-di-terc-butilfluorenil)zirconio)dicloruro de difenilmetileno(3-n-butil-ciclopentadienilo) (mg/h)	3,8	3,8	3,8
promotor	metilaluminoxano (ml/h)	-	-	4,2
	dimetilanilinio tetra(pentafluorfenil)boro (g/h)	5,6	5,6	5,6
temperatura (°C)	100	100	100	100
presión (psig)	16	16	16	16

ES 3 010 393 T3

[Tabla 2]

		Ejemplo de referencia 5	Ejemplo de referencia 6	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
etileno, g/h		260	260	260	260	260
propileno, g/h		457	457	457	457	457
hidrógeno, g/h		0,65	0,35	1,95	0,65	0,35
hexano, g/h		30	30	30	30	30
catalizador	Dicloruro de dimetilsililbis(indenil)zirconio (mg/h)	-	-	2,3	2,3	2,3
	(2,7-di-terc-butilfluorenil)zirconio)dicloruro de difenilmetileno(3-n-butyl-ciclopentenilo) (mg/h)	3,8	3,8	-	-	-
promotor	metilaluminoxano (ml/h)	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
	Dimetilanilinio tetra(pentafluorofenil)boro (g/h)	-	-	-	-	-
temperatura (°C)		100	100	100	100	100
presión (psig)		16	16	16	16	16

[Tabla 3]

	Cantidad de etileno (C2) (% en moles)	Mn	Mw/Mn	Viscosidad cinemática a 100°C (cSt)	Viscosidad cinemática a 40°C (cSt)
Ejemplo 1	45,08	2080	1,82	140	1900
Ejemplo 2	45,07	3736	1,81	700	7300
Ejemplo 3	45,17	5385	1,88	2300	44100
Ejemplo de referencia 4	45,10	2135	1,82	145	2000
Ejemplo de referencia 5	45,01	3694	1,83	750	8100
Ejemplo de referencia 6	45,89	5985	1,89	2450	49500
Ejemplo comparativo 1	45,05	2184	1,84	150	2200
Ejemplo comparativo 2	45,77	3855	1,85	900	10500
Ejemplo comparativo 3	45,97	5334	1,91	2500	50900

## ES 3 010 393 T3

[Tabla 4]

	Índice de viscosidad	Punto de fluidez (°C)	Punto de inflamación (°C)	Índice de bromo	Apariencia	Lodo
Ejemplo 1	177	-30	247	< 0,1	Transparente	x
Ejemplo 2	300	-15	280	< 0,1	Transparente	x
Ejemplo 3	305	0,0	290	< 0,1	Transparente	x
Ejemplo de referencia 4	177	-29,5	245	0,5	Turbidez	o
Ejemplo de referencia 5	299	-12,5	284	0,4	Turbidez	o
Ejemplo de referencia 6	304	0,0	301	0,3	Turbidez	o
Ejemplo comparativo 1	173	-30,0	250	8,5	Turbidez	o
Ejemplo comparativo 2	302	-10,0	285	7,1	Turbidez	o
Ejemplo comparativo 3	304	2,0	298	2,3	Turbidez	o

5 Como se muestra en la Tabla 3 y la Tabla 4, los copolímeros preparados en el Ejemplo 1 al Ejemplo 3 tienen excelente apariencia y suprimen la formación de lodo, en comparación con los copolímeros preparados en el Ejemplo de Referencia 4 al Ejemplo de Referencia 6. Por lo tanto, el copolímero preparado según un método de la presente invención no sólo tiene propiedades físicas superiores, sino que tampoco necesita procesos adicionales para eliminar el lodo, por lo tanto económicamente útil. Además, los copolímeros preparados en el Ejemplo 1 al Ejemplo 3 tienen un índice de bromo pequeño, en comparación con los copolímeros preparados en el Ejemplo Comparativo 1 al Ejemplo Comparativo 3. Cuando el índice de bromo es mayor que 0,1, debido al doble enlace insaturado que queda en el copolímero, la estabilidad química del copolímero disminuye y la reactividad aumenta de modo que tienden a generarse residuos y puede acompañarse al amarilleo de los aceites lubricantes.

10 Además, se reducen la estabilidad térmica, la estabilidad a la oxidación, la resistencia a la corrosión del copolímero, y se deteriora la estabilidad mecánica y física del mismo. Por lo tanto, el uso a largo plazo del copolímero reduce la viscosidad del mismo y no se lleva a cabo la operación del copolímero como aceites lubricantes, reduciendo la vida útil del copolímero como aceites lubricantes. Con el fin de compensar lo anterior, se han añadido convencionalmente procedimientos de hidrogenación adicionales, pero la presente invención, sin tales procedimientos adicionales, puede preparar el copolímero útil en los aceites lubricantes que tiene excelente estabilidad térmica, estabilidad a la oxidación y resistencia a la corrosión.

[Tabla 2]

		Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
etileno, g/h		260	260	260	260	260
propileno, g/h		457	457	457	457	457
hidrógeno, g/h		0,65	0,35	1,95	0,65	0,35
hexano, g/h		30	30	30	30	30
catalizador	Dicloruro de dimetilsililbis(indenil)zirconio (mg/h)	-	-	2,3	2,3	2,3
	Dicloruro de difenilmetileno(3-n-butilciclopentadienil)(2,7-di-terc-butilfenil)zirconio (mg/h)	3,8	3,8	-	-	-
promotor	metilaluminoxano (ml/h)	4,2	4,2	4,2	4,2	4,2
	dimetilanilinio tetra(pentafluorofenil)boro (g/h)	-	-	-	-	-
temperatura (°C)		100	100	100	100	100
presión (psig)		16	16	16	16	16

20

[Tabla 3]

	Cantidad de etileno (C2) (% en moles)	Mn	Mw/Mn	Viscosidad cinemática a 100°C (cSt)	Viscosidad cinemática a 40 °C (cSt)
Ejemplo 1	45,08	2080	1,82	140	1,900
Ejemplo 2	45,07	3736	1,81	700	7,300
Ejemplo 3	45,17	5385	1,88	2300	44,100
Ejemplo 4	45,10	2135	1,82	145	2000
Ejemplo 5	45,01	3694	1,83	750	8100
Ejemplo 6	45,89	5985	1,89	2450	49500
Ejemplo comparativo 1	45,05	2184	1,84	150	2200
Ejemplo comparativo 2	45,77	3855	1,85	900	10500
Ejemplo comparativo 3	45,97	5334	1,91	2500	50900

[Tabla 4]

	Índice de viscosidad	Punto de fluidez (°C)	Punto de inflamación (°C)	Índice de bromo	Apariencia	Lodo
Ejemplo 1	177	-30	247	< 0,1	Transparente	X
Ejemplo 2	300	-15	280	< 0,1	Transparente	X
Ejemplo 3	305	0,0	290	< 0,1	Transparente	x
Ejemplo 4	177	-29,5	245	0,5	Turbidez	o
Ejemplo 5	299	-12,5	284	0,4	Turbidez	o
Ejemplo 6	304	0,0	301	0,3	Turbidez	o
Ejemplo comparativo 1	173	-30,0	250	8,5	Turbidez	o
Ejemplo comparativo 2	302	-10,0	285	7,1	Turbidez	o
Ejemplo comparativo 3	304	2,0	298	2,3	Turbidez	o

5 Como se muestra en la Tabla 3 y la Tabla 4, los copolímeros preparados en el Ejemplo 1 al Ejemplo 3 tienen excelente apariencia y suprimen la formación de lodo, en comparación con los copolímeros preparados en el Ejemplo 4 al Ejemplo 6. Por lo tanto, el copolímero preparado según un método de la presente invención no sólo tiene propiedades físicas superiores, sino que tampoco necesita procedimientos adicionales para eliminar el lodo, por lo tanto, económicamente útil. Además, los copolímeros preparados en el Ejemplo 1 al Ejemplo 6 tienen un índice de bromo pequeño, en comparación con los copolímeros preparados en el Ejemplo Comparativo 1 al Ejemplo Comparativo 3. Cuando el índice de bromo es mayor que 0,1, debido al doble enlace insaturado que queda en el copolímero, la estabilidad química del copolímero disminuye y la reactividad aumenta de modo que tienden a generarse residuos y puede acompañarse al amarilleo de los aceites lubricantes.

10 Además, se reducen la estabilidad térmica, la estabilidad a la oxidación, la resistencia a la corrosión del copolímero, y se deteriora la estabilidad mecánica y física del mismo. Por lo tanto, el uso a largo plazo del copolímero reduce la viscosidad del mismo y no se lleva a cabo la operación del copolímero como aceites lubricantes, reduciendo la vida útil del copolímero como aceites lubricantes. Con el fin de compensar lo anterior, se han añadido convencionalmente procedimientos de hidrogenación adicionales, pero la presente invención, sin tales procedimientos adicionales, puede preparar el copolímero útil en los aceites lubricantes que tiene excelente estabilidad térmica, estabilidad a la oxidación y resistencia a la corrosión.

20

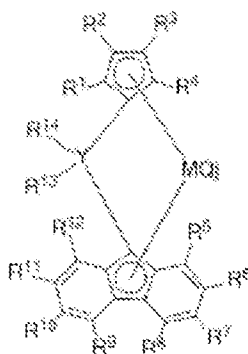
REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un copolímero aleatorio líquido de etileno y alfa-olefina, que comprende una etapa de:

llevar a cabo una polimerización en solución de etileno y de alfa-olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, en un sistema de catalizador que contiene

- 5 (A) un compuesto de metalloceno con enlace puente representado por la siguiente Fórmula 1 y
- (B) al menos un compuesto que reacciona con el compuesto metalloceno con enlace puente para formar un par iónico,

[Fórmula 1]



10 en donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>12</sup> son independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado o un grupo hidrocarbonado que contiene silicio, y los grupos adyacentes pueden estar conectados para formar una estructura de anillo, R<sup>2</sup> o R<sup>3</sup> unido en la posición 3 del grupo ciclopentadienilo son un grupo hidrocarbonado que tiene 4 o más átomos de carbono, R<sup>6</sup> y R<sup>11</sup> siendo iguales entre sí, son un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado o un grupo hidrocarbonado que contiene silicio, R<sup>7</sup> y R<sup>10</sup> siendo iguales entre sí, son un átomo de hidrógeno, un grupo hidrocarbonado o un grupo hidrocarbonado que contiene silicio, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> pueden estar conectados con un grupo hidrocarbonado de 2 a 3 átomos de carbono para formar una estructura de anillo, R<sup>11</sup> y R<sup>10</sup> puede estar conectados con un grupo hidrocarbonado de 2 a 3 átomos de carbono para formar una estructura de anillo, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> no son átomos de hidrógeno al mismo tiempo; Y es un átomo de carbono o un átomo de silicio; R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> son independientemente un grupo arilo; M es Ti, Zr o Hf; Q es independientemente halógeno, un grupo hidrocarbonado, ligandos aniónicos o un ligando neutro que puede coordinarse a un solo par de electrones; j es un número entero de 1~4, y

15 en donde el copolímero aleatorio líquido (1) comprende de 40 a 60 % en moles de unidades de etileno y de 60 a 40 % en moles de unidad de alfa-olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, (2) tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 500 a 10.000 g/mol y una distribución de peso molecular (Mw/Mn, Mw es el peso molecular promedio ponderal) de 3 o menos medida por cromatografía de permeación en gel (GPC) (3) tiene una viscosidad cinemática a 100 °C de 30 a 5.000 cSt medida según ASTM D 445, (4) tiene un punto de fluidez de 30 a -45 °C medido según ASTM D 6749, y (5) tiene un número de bromo de 0,1 o menos medido según ASTM D1559.

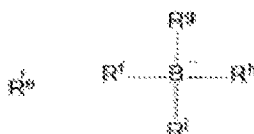
20 2. El método según la reivindicación 1, en donde R<sup>6</sup> y R<sup>11</sup> son iguales y un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

3. El método según la reivindicación 1, en donde R<sup>2</sup> o R<sup>3</sup> es un grupo n-butilo.

4. El método según la reivindicación 1, en donde R<sup>6</sup> y R<sup>11</sup> son un grupo terc-butilo.

5. El método según la reivindicación 1, en donde el compuesto que reacciona con el compuesto metalloceno con enlace puente para formar un par iónico es un compuesto representado por la siguiente Fórmula 6,

35 [Fórmula 6]



en donde,  $R^{e+}$  es  $H^+$ , catión carbenio, catión oxonio, catión amonio, catión fosfonio, catión cicloheptiltrienilo, catión ferrocenio que tiene metal de transición, y  $R^f$  a  $R^i$  cada uno es independientemente un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

- 5 6. El método según la reivindicación 5, en donde el sistema catalítico comprende además un compuesto de organoaluminio seleccionado de un grupo que consiste en trimetil aluminio y triisobutil aluminio.