



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102471396 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 23

(21) 申请号 201080035708. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 08. 03

C08F 4/6592 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08F 10/14 (2006. 01)

12/540, 974 2009. 08. 13 US

C07C 2/08 (2006. 01)

C10M 107/10 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 02. 13

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/044187 2010. 08. 03

(87) PCT申请的公布数据

W02011/019541 EN 2011. 02. 17

(71) 申请人 科聚亚公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 W·C·伯顿 B·E·福克斯

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 夏正东

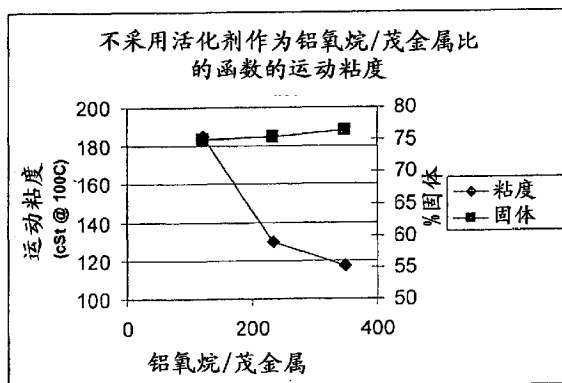
权利要求书 3 页 说明书 14 页 附图 2 页

(54) 发明名称

控制聚 α 烯烃粘度的方法

(57) 摘要

本发明涉及形成聚 α 烯烃的方法, 该方法包括如下步骤: 使至少种 C_8-C_{12} 单体、优选地癸烯如 1- 癸烯在铝氧烷、活化剂和茂金属的存在下聚合以形成聚 α 烯烃, 其中铝氧烷与茂金属的摩尔比小于 250 : 1。本发明还涉及在铝氧烷、有机硼化合物和茂金属的存在下由至少一种单体形成具有期望的运动粘度的聚 α 烯烃。该方法特别地包括步骤: 提供 (i) 铝氧烷与有机硼化合物和茂金属中的至少一种的摩尔比、和 (ii) 聚 α 烯烃运动粘度之间的相互关系以形成具有可预测的粘度的聚 α 烯烃。



1. 一种形成聚 α 烯烃的方法,该方法包括如下步骤:使至少一种 C_8-C_{12} 单体在铝氧烷、活化剂、和茂金属的存在下聚合以形成聚 α 烯烃,其中铝氧烷与茂金属的摩尔比小于 250 : 1。

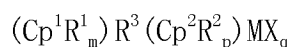
2. 权利要求 1 的方法,其中铝氧烷与茂金属的摩尔比小于 100 : 1。

3. 根据权利要求 1 的形成聚 α 烯烃的方法,该方法包括如下步骤:使至少一种 C_8-C_{12} 单体在烷基铝氧烷、有机硼化合物、和茂金属的存在下聚合以形成聚 α 烯烃,其中铝氧烷与有机硼化合物和茂金属的组的摩尔比小于 125 : 1。

4. 权利要求 4 的方法,其中铝氧烷与有机硼化合物和茂金属的组的摩尔比小于 50 : 1。

5. 权利要求 1-4 中任一项的方法,其中该聚 α 烯烃在 100°C 下的运动粘度小于 500 厘沲。

6. 权利要求 1-5 中任一项的方法,其中茂金属为下式的化合物:



其中配体 $(Cp^1R^1_m)$ 的 Cp^1 和配体 $(Cp^2R^2_p)$ 的 Cp^2 是相同或不同的环戊二烯基环;

R^1 和 R^2 各自独立地为含有至多 20 个碳原子的烃基、卤代烃基、杂烃基、烃基 - 取代的有机准金属或者卤代烃基 - 取代的有机准金属基团;

m 是 0 到 5 的整数;

p 是 0 到 5 的整数;

在与其相连的环戊二烯基环相邻碳原子上的两个 R^1 和 / 或 R^2 取代基可以相连在一起以形成稠合至该环戊二烯基环的环,该稠环包含 4 到 20 个碳原子;

R^3 是桥连 Cp^1 以及 Cp^2 的桥连基团;

M 是过渡金属,其化合价为 3-6;

各 X 是非 - 环戊二烯基配体以及独立地是卤素或者烃基、氧代烃基、卤代烃基、烃基 - 取代的有机准金属、氧代烃基 - 取代的有机准金属或者卤代烃基 - 取代的有机准金属基团,其包含至多 20 个碳原子;和

q 等于 M 的化合价减 2。

7. 权利要求 1-6 中任一项的方法,其中该茂金属催化剂是选自下列的催化剂:

二苯基亚甲基(茚基)(芴基)二氯化锆;

二苯基亚甲基(环戊二烯基-9-芴基)二氯化锆;

二苯基亚甲基(3-甲基-环戊二烯基-9-芴基)二氯化锆;

二苯基亚甲基(3-乙基-环戊二烯基-9-芴基)二氯化锆;

二苯基亚甲基(3-丙基-环戊二烯基-9-芴基)二氯化锆;

二苯基亚甲基(3-丁基-环戊二烯基-9-芴基)二氯化锆;

二苯基亚甲基(环戊二烯基-茚基)二氯化锆;

二苯基亚甲基(环戊二烯基)(4,5,6,7-四氢-茚基)二氯化锆;

二苯基亚甲基(环戊二烯基)(2-甲基茚基)二氯化锆;

二苯基亚甲基(环戊二烯基)(2-苯基茚基)二氯化锆;

二苯基亚甲基(2,4-二甲基环戊二烯基)(3',5'-二甲基环戊二烯基)二氯化锆;

二苯基亚甲基(2-甲基-4-叔丁基环戊二烯基)(3'-叔丁基-5'-甲基环戊二烯基)二氯化锆;

基)二氯化锆;

双二甲苯基亚甲基(2,3,5-三甲基环戊二烯基)(2',4',5'-三甲基环戊二烯基)二氯化锆;

双二甲苯基亚甲基(2,4-二甲基环戊二烯基)(3',5'-二甲基环戊二烯基)二氯化锆;

双二甲苯基亚甲基(2-甲基-4-叔丁基环戊二烯基)(3'-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)二氯化锆;

双二甲苯基亚甲基(环戊二烯基)(苄基)二氯化锆;

二-邻-甲苯基亚甲基(环戊二烯基)(3,4-二甲基-环戊二烯基)二氯化锆;

二-邻-甲苯基亚甲基(环戊二烯基)(3,4-二甲基环戊二烯基)二氯化锆;

二-邻-甲苯基亚甲基(环戊二烯基)(3,4-二甲基环戊二烯基)二氯化锆;

二-邻-甲苯基亚甲基(环戊二烯基)(苊基)二氯化锆;

二苄基亚甲基(环戊二烯基)(四甲基环戊二烯基)二氯化锆;

二苄基亚甲基(环戊二烯基)(苊基)二氯化锆;

二苄基亚甲基(环戊二烯基)(苄基)二氯化锆;

二环己基亚甲基(环戊二烯基)(苊基)二氯化锆;

二环己基(环戊二烯基)(苄基)二氯化锆;

二环己基亚甲基(2-甲基环戊二烯基)(苄基)二氯化锆;

二苯基甲硅烷基(2,4-二甲基环戊二烯基)(3',5'-二甲基环戊二烯基)二氯化锆;

二苯基甲硅烷基(2,4-二甲基环戊二烯基)(3',5'-二甲基环戊二烯基)二氯化锆;

二苯基甲硅烷基(2,3,5-三甲基环戊二烯基)(2,4,5-三甲基环戊二烯基)二氯化锆;

四苯基二甲硅烷基(环戊二烯基)(苊基)二氯化锆;

四苯基二甲硅烷基(3-甲基环戊二烯基)(苊基)二氯化锆;

四苯基二甲硅烷基(环戊二烯基)(苄基)二氯化锆;

二-邻-甲苯基甲硅烷基(环戊二烯基)(三甲基环戊二烯基)二氯化锆;

二-邻-甲苯基甲硅烷基(环戊二烯基)(四甲基环戊二烯基)二氯化锆;

二-邻-甲苯基甲硅烷基(环戊二烯基)(3,4-二乙基环戊二烯基)二氯化锆;

二-邻-甲苯基甲硅烷基(环戊二烯基)(三乙基环戊二烯基)二氯化锆;

二苄基甲硅烷基(环戊二烯基)(苄基)二氯化锆;

二苄基甲硅烷基(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基-苄基)二氯化锆;和

二环己基甲硅烷基(环戊二烯基)(苄基)二氯化锆。

8. 权利要求1的方法,其中铝氧烷为烷基铝氧烷。

9. 权利要求4-8中任一项的方法,其中该烷基铝氧烷为三异丁基铝氧烷或甲基铝氧烷。

10. 权利要求4-9中任一项的方法甲基铝氧烷甲基铝氧烷权利要求4,其中该有机硼化合物选自四(五氟苯基)硼酸锂、四(三氟甲基苯基)硼酸锂、四(3,5-二{三-氟甲基}苯基)硼酸锂、四(五氟-苯基)硼酸钠、四(五氟苯基)硼酸钾、四(五氟苯基)硼酸镁、四(五氟苯基)硼酸钛、四(五氟苯基)硼酸锡、和四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺。

11. 权利要求4-9中任一项的方法,其中该有机硼化合物选自三(五氟苯基)硼烷、三

(甲氧基苯基)硼烷、三(三氟甲基苯基)硼烷、三(3,5-二[三氟-甲基]苯基)硼烷、三(四氟二甲苯基)硼烷、和三(四氟-邻-甲苯基)硼烷。

12. 权利要求 1-11 中任一项的方法,其中 C₈-C₁₂ 单体为 1-癸烯。

13. 权利要求 1-11 中任一项的方法,其进一步包括丙烯作为单体。

14. 权利要求 1-11 中任一项的方法,其中茂金属的存在量为约 0.0001mmol/L 至约 0.05mmol/L,按照过渡金属含量来表示。

控制聚 α 烯烃粘度的方法

[0001] 本申请要求 2009 年 8 月 31 日提交的美国申请 No. 12/540, 974 的优先权, 将其公开内容在此引入作为参考。

发明领域

[0002] 本发明涉及使用茂金属催化剂前体和铝氧烷助催化剂的聚 α 烯烃制备。具体地, 本发明涉及通过调节铝氧烷助催化剂相对于茂金属催化剂前体和任选地活化剂如有机硼化合物的摩尔比来控制聚 α 烯烃的粘度。

[0003] 发明背景

[0004] 烯烃的催化低聚是制备用作润滑剂的烃基础原料的已知技术。通过合成低聚物烃流体对天然矿物油基润滑剂的性能改进几十年来一直在石油工业中是重要的研究和开发课题, 导致新近大规模生产许多高级聚 α 烯烃合成润滑剂 (以下简称 "PAO")。这些材料主要基于诸如 C_6 - C_{12} 烯烃之类的 α 烯烃的低聚。致力于合成润滑剂的工业研究一般一直集中在在很宽的温度范围内显示出有用的粘度、即改善的粘度指数 (VI), 同时也显示出比矿物油更好或者相当的润滑性、热和氧化稳定性以及倾点的流体。这些较新的合成润滑剂提供更低的摩擦和由此提高贯穿全部机械负载范围内的机械效率以及比矿物油润滑剂在更宽的操作条件范围内如此表现。

[0005] 高聚物的众所周知的结构与物理性能关系指明对于合成具有据认为赋予其改进润滑性能所必需的结构低聚物而言, α 烯烃作为富有成果的研究领域。由于对丙烯与乙烯基单体聚合的大量研究, α 烯烃聚合的机理以及该机理对聚合物结构的影响被相当透彻地理解, 因此提供有力的手段用于确定潜在有用的低聚方法与低聚物结构。基于那些手段, 已经制备 6-12 个碳原子的 α 烯烃的低聚物以及商业上有用的产自例如 1-癸烯低聚的合成润滑剂, 或者经由阳离子或者齐格勒催化的聚合产生明显优异的润滑剂产物。

[0006] 制备合成润滑剂中显著的问题是在优选的运动粘度范围内 (特别是在低温下) 生产润滑剂、产率优良以及无过量的催化剂残渣。在本领域中探索控制该粘度指数的方法以克服制备、尤其是更低粘度润滑剂的问题。

[0007] 发明概述

[0008] 现已发现了制备具有良好粘度性能的润滑剂的有效方法, 通过使用茂金属催化剂前体, 铝氧烷助催化剂例如烷基铝氧烷如三异丁基铝氧烷或甲基铝氧烷, 和活化剂例如有机硼化合物、优选硼酸盐酯化合物来形成 PAO, 通过降低铝氧烷助催化剂与茂金属催化剂前体和 / 或活化剂之一或二者的摩尔比例。另外, 已发现可以通过控制催化剂前体、助催化剂和活化剂的摩尔比, 可以小心地控制 PAO 聚合物的粘度性能。

[0009] 在一种实施方案中, 本发明涉及形成聚 α 烯烃的方法, 该方法包括如下步骤: 使至少一种 C_8 - C_{12} 单体、优选 1-癸烯, 在铝氧烷、活化剂、和茂金属的存在下聚合以形成聚 α 烯烃, 其中铝氧烷与茂金属的摩尔比小于 250 : 1, 例如小于 100 : 1, 小于 50 : 1, 或者小于 25 : 1。

[0010] 在另一种实施方案中, 本发明涉及形成聚 α 烯烃的方法, 该方法包括如下步骤:

使至少一种 C₈-C₁₂ 单体、优选 1-癸烯,在烷基铝氧烷、有机硼化合物、和茂金属的存在下聚合以形成聚 α 烯烃,其中铝氧烷与有机硼化合物和茂金属的组合的摩尔比小于 125 : 1,例如小于 100 : 1,小于 50 : 1,小于 25 : 1 或小于 12.5 : 1。

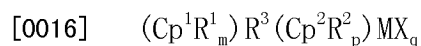
[0011] 在另一种实施方案中,本发明涉及在铝氧烷、茂金属、和任选地有机硼化合物的存在下,由至少一种 C₈-C₁₂ 单体、优选 1-癸烯形成具有期望的运动粘度的聚 α 烯烃的方法,该方法包括如下步骤:(a) 提供在 (i) 铝氧烷与茂金属的摩尔比、和 (ii) 聚 α 烯烃运动粘度之间的相互关系;(b) 由该相互关系确定将产生期望的聚烯烃运动粘度的铝氧烷 / 茂金属的目标摩尔比;(c) 形成包含至少一种单体、铝氧烷、茂金属和任选地有机硼化合物的反应混合物,其中该反应混合物中铝氧烷 / 茂金属的相对比例对应于目标摩尔比;和 (d) 使该反应混合物中的至少一种单体聚合以形成具有期望的运动粘度的聚 α 烯烃。

[0012] 在另一种实施方案中,本发明涉及在铝氧烷、茂金属、和有机硼化合物的存在下,由至少一种 C₈-C₁₂ 单体、优选 1-癸烯形成具有期望的运动粘度的聚 α 烯烃的方法,该方法包括如下步骤:(a) 提供在 (i) 铝氧烷与茂金属和有机硼化合物的组合的摩尔比、和 (ii) 聚 α 烯烃运动粘度之间的相互关系;(b) 由该相互关系确定将产生期望的聚烯烃运动粘度的铝氧烷与茂金属和有机硼化合物的组合的目标摩尔比;(c) 形成包含至少一种单体、铝氧烷、茂金属和有机硼化合物的反应混合物,其中该反应混合物中铝氧烷与茂金属和有机硼化合物的组合的相对比例对应于目标摩尔比;和 (d) 使该反应混合物中的至少一种单体聚合以形成具有期望的运动粘度的聚 α 烯烃。

[0013] 在另一种实施方案中,本发明涉及在铝氧烷、茂金属、和有机硼化合物的存在下,由至少一种 C₈-C₁₂ 单体、优选 1-癸烯形成具有期望的运动粘度的聚 α 烯烃的方法,该方法包括如下步骤:(a) 提供在 (i) 铝氧烷与有机硼化合物的摩尔比、和 (ii) 聚 α 烯烃运动粘度之间的相互关系;(b) 由该相互关系确定将产生期望的聚烯烃运动粘度的铝氧烷与有机硼化合物的目标摩尔比;(c) 形成包含至少一种单体、铝氧烷、茂金属和有机硼化合物的反应混合物,其中该反应混合物中铝氧烷与有机硼化合物的相对比例对应于目标摩尔比;和 (d) 使该反应混合物中的至少一种单体聚合以形成具有期望的运动粘度的聚 α 烯烃。

[0014] 由本发明方法形成的聚 α 烯烃优选地运动粘度小于 500 厘沱,例如小于 400 厘沱、小于 300 厘沱、或小于 200 厘沱。

[0015] 所采用的催化剂前体为下式的茂金属化合物:



[0017] 其中配体 (Cp¹R¹_m) 的 Cp¹ 和配体 (Cp²R²_p) 的 Cp² 是相同或不同的环戊二烯基环;R¹ 和 R² 各自独立地为含有至多 20 个碳原子的烃基 (hydrocarbyl)、卤代烃基 (halocarbyl)、杂烃基 (heterocarbyl)、烃基-取代的有机准金属或者卤代烃基-取代的有机准金属基团;m 是 0 到 5 的整数;p 是 0 到 5 的整数;在与其相连的环戊二烯基环相邻碳原子上的两个 R¹ 和 / 或 R² 取代基可以相连在一起以形成稠合至该环戊二烯基环的环,该稠环包含 4 到 20 个碳原子;R³ 是桥连 Cp¹ 以及 Cp² 的桥连基团;M 是过渡金属,其化合价为 3-6;各 X 是非-环戊二烯基配体以及独立地是卤素或者烃基、氧代烃基、卤代烃基、烃基-取代的有机准金属、氧代烃基-取代的有机准金属或者卤代烃基-取代的有机准金属基团,其包含至多 20 个碳原子;和 q 等于 M 的化合价减 2。

[0018] 在一些优选的实施方案中,该茂金属催化剂为选自下列的催化剂:

- [0019] 二苯基亚甲基(茛基)(苄基)二氯化锆；
- [0020] 二苯基亚甲基(环戊二烯基-9-苄基)二氯化锆；
- [0021] 二苯基亚甲基(3-甲基-环戊二烯基-9-苄基)二氯化锆；
- [0022] 二苯基亚甲基(3-乙基-环戊二烯基-9-苄基)二氯化锆；
- [0023] 二苯基亚甲基(3-丙基-环戊二烯基-9-苄基)二氯化锆；
- [0024] 二苯基亚甲基(3-丁基-环戊二烯基-9-苄基)二氯化锆；
- [0025] 二苯基亚甲基(环戊二烯基-茛基)二氯化锆；
- [0026] 二苯基亚甲基(环戊二烯基)(4,5,6,7-四氢-茛基)二氯化锆；
- [0027] 二苯基亚甲基(环戊二烯基)(2-甲基茛基)二氯化锆；
- [0028] 二苯基亚甲基(环戊二烯基)(2-苯基茛基)二氯化锆；
- [0029] 二苯基亚甲基(2,4-二甲基环-戊二烯基)(3',5'-二甲基环戊二烯基)二氯化锆；
- [0030] 二苯基亚甲基(2-甲基-4-叔丁基环-戊二烯基)(3'-叔丁基-5'-甲基环戊二烯基)二氯化锆；
- [0031] 双二甲苯基亚甲基(2,3,5-三甲基环戊二烯基)(2',4',5'-三甲基环戊二烯基)二氯化锆；
- [0032] 双二甲苯基亚甲基(2,4-二甲基环戊二烯基)(3',5'-二甲基环戊二烯基)二氯化锆；
- [0033] 双二甲苯基亚甲基(2-甲基-4-叔丁基环戊二烯基)(3'-叔丁基-5-甲基环戊二烯基)二氯化锆；
- [0034] 双二甲苯基亚甲基(环戊二烯基)(苄基)二氯化锆；
- [0035] 二-邻-甲苯基亚甲基(环戊二烯基)(3,4-二甲基-环戊二烯基)二氯化锆；
- [0036] 二-邻-甲苯基亚甲基(环戊二烯基)(3,4-二甲基-环戊二烯基)二氯化锆；
- [0037] 二-邻-甲苯基亚甲基(环戊二烯基)(3,4-二甲基环戊二烯基)二氯化锆；
- [0038] 二-邻-甲苯基亚甲基(环戊二烯基)(茛基)二氯化锆；
- [0039] 二苄基亚甲基(环戊二烯基)(四甲基环戊二烯基)二氯化锆；
- [0040] 二苄基亚甲基(环戊二烯基)(茛基)二氯化锆；
- [0041] 二苄基亚甲基(环戊二烯基)(苄基)二氯化锆；
- [0042] 二环己基亚甲基(环戊二烯基)(茛基)二氯化锆；
- [0043] 二环己基(环戊二烯基)(苄基)二氯化锆；
- [0044] 二环己基亚甲基(2-甲基环戊二烯基)(苄基)二氯化锆；
- [0045] 二苯基甲硅烷基(2,4-二甲基环戊二烯基)(3',5'-二甲基环戊二烯基)二氯化锆；
- [0046] 二苯基甲硅烷基(2,4-二甲基环戊二烯基)(3',5'-二甲基环戊二烯基)二氯化锆；
- [0047] 二苯基甲硅烷基(2,3,5-三甲基环戊二烯基)(2,4,5-三甲基环戊二烯基)二氯化锆；
- [0048] 四苯基二甲硅烷基(环戊二烯基)(茛基)二氯化锆；
- [0049] 四苯基二甲硅烷基(3-甲基环戊二烯基)(茛基)二氯化锆；

- [0050] 四苯基二甲硅烷基（环戊二烯基）（苄基）二氯化锆；
- [0051] 二-邻-甲苯基甲硅烷基（环戊二烯基）（三甲基环戊二烯基）二氯化锆；
- [0052] 二-邻-甲苯基甲硅烷基（环戊二烯基）（四甲基环戊二烯基）二氯化锆；
- [0053] 二-邻-甲苯基甲硅烷基（环戊二烯基）（3,4-二乙基环戊二烯基）二氯化锆；
- [0054] 二-邻-甲苯基甲硅烷基（环戊二烯基）（三乙基环戊二烯基）二氯化锆；
- [0055] 二苄基甲硅烷基（环戊二烯基）（苄基）二氯化锆；
- [0056] 二苄基甲硅烷基（环戊二烯基）（2,7-二叔丁基-苄基）二氯化锆；和
- [0057] 二环己基甲硅烷基（环戊二烯基）（苄基）二氯化锆。
- [0058] 在优选的实施方案中，活化剂化合物包括选自下列的有机硼化合物：四（五氟苯基）硼酸锂、四（三氟甲基苯基）硼酸锂、四（3,5-二{三-氟甲基}苯基）硼酸锂、四（五氟-苯基）硼酸钠、四（五氟苯基）硼酸钾、四（五氟苯基）硼酸镁、四（五氟苯基）硼酸钛、四（五氟苯基）硼酸锡、和四（五氟苯基）硼酸二甲基苯胺。在优选的实施方案中，有机硼化合物与茂金属的摩尔比为 0.3 : 1-4 : 1，例如 0.6 : 1-2 : 1。

附图说明

- [0059] 参考非限定性的附图，更好地理解本发明，其中：
- [0060] 图 1 为 (i) 铝氧烷 / 茂金属摩尔比、和 (ii) 依据本发明优选实施方案的方法制得的聚 α 烯烃的运动粘度的图表；
- [0061] 图 2 为 (i) 铝氧烷 / 茂金属摩尔比、和 (ii) 依据对比方法制得的聚 α 烯烃的运动粘度的图表；
- [0062] 图 3 为 (i) 铝氧烷 / 茂金属摩尔比、(ii) 依据本发明优选实施方案的方法采用连续工艺制得的聚 α 烯烃的运动粘度、和 (iii) 固体含量的图表；和
- [0063] 图 4 为 (i) 铝氧烷 / 茂金属摩尔比、(ii) 依据对比方法采用连续工艺制得的聚 α 烯烃的运动粘度、和 (iii) 固体含量的图表。

[0064] 发明详述

[0065] 本发明涉及形成聚 α 烯烃的方法。在一种实施方案中，该方法包括如下步骤：使至少一种 C_8-C_{12} 单体，例如 1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、或 1-十二碳烯，优选 1-癸烯，在铝氧烷（例如甲基铝氧烷 (MAO)）、有机硼化合物（例如有机硼酸盐）、和茂金属的存在下聚合以形成聚 α 烯烃，其中铝氧烷与茂金属的摩尔比小于 250 : 1，例如小于 100 : 1 或者小于 25 : 1。已发现，采用这种方法制备的聚 α 烯烃的粘度，相对于无有机硼化合物时进行的聚合（此时粘度随 MAO 降低而升高）在铝氧烷 / 茂金属摩尔比降低时升高，同时聚合物产率相对于无有机硼化合物的聚合升高。所得的聚 α 烯烃具有良好粘度性能（例如运动粘度和布氏粘度），且可以用作粘度改性剂。该方法的另外优点在于，其利用了很少的高成本铝氧烷助催化剂。由此该方法不仅制得具有良好粘度性能的 PAO，而且还优选地以降低的成本制得 PAO。

[0066] 在另一方面，本发明涉及在铝氧烷、茂金属和有机硼化合物的存在下，由至少一种 C_8-C_{12} 单体、优选地 1-癸烯形成具有期望的运动粘度的聚 α 烯烃。在此方法，该方法包括如下步骤：(a) 提供在 (i) 铝氧烷与有机硼化合物和茂金属中的至少一种的摩尔比、和 (ii) 聚 α 烯烃运动粘度之间的相互关系；(b) 由该相互关系确定将产生期望的聚烯烃运动粘度

的铝氧烷与有机硼化合物和茂金属中的至少一种的目标摩尔比；(c) 形成包含至少一种单体、铝氧烷、有机硼化合物和茂金属的反应混合物，其中该反应混合物中铝氧烷、有机硼化合物和茂金属的相对比例对应于目标摩尔比；和 (d) 使该反应混合物中的至少一种单体聚合以形成具有期望的运动粘度的聚 α 烯烃。

[0067] 在一些实施方案中，该相互关系是铝氧烷 / 有机硼化合物摩尔比与聚 α 烯烃粘度之间的关系。此时，铝氧烷 / 有机硼化合物的目标摩尔比优选地小于 250 : 1，例如小于 100 : 1 或小于 25 : 1。在另一种实施方案中，该相互关系是铝氧烷 / 茂金属摩尔比与聚 α 烯烃粘度之间的关系。此时，铝氧烷 / 茂金属的目标摩尔比优选地小于 250 : 1，例如小于 100 : 1 或小于 25 : 1。在另一种实施方案中，该相互关系是在 (i) 铝氧烷与茂金属和有机硼混合物的摩尔比例，和 (ii) 聚 α 烯烃粘度之间的关系。此时，铝氧烷与茂金属和有机硼混合物的组合的目标摩尔比优选地小于 125 : 1，例如小于 100 : 1、小于 50 : 1、小于 25 : 1 或小于 12.5 : 1。

[0068] 本发明优选实施方案的 PAO 采用 ASTM D-445 在 100°C 下的粘度（例如运动粘度）小于 500cSt，例如小于 400cSt，或小于 300cSt。具有这些运动粘度的 PAO 可以应用于许多产品例如需要粘性油或是具有流体性能的惰性材料的产品。这些产品包括分散剂、热传导流体、化妆品或者其它的上述的消费产品等。本发明的 PAO 特别用作润滑油粘度改进剂，其中该 PAO 以粘度改性用量来使用，例如为润滑油总重的约 1 至约 99 重量%。优选地，PAO 浓度为润滑油总重的约 5 至约 85 重量%。

[0069] 在优选的实施方案中 PAO 是基本上无定形的，表示所得聚烯烃基本不存在结晶相，如差示扫描量热法 (DSC) 试验中通过放热峰观察所定义。除了是基本上无定形之外，该 PAO 优选地具有如下性能的独特组合：低重均分子量 (M_w)（例如约 1000 至约 30000、约 2000 至约 25000 或者约 5000 至约 25000g/mol），低数均分子量 (M_n)（例如约 500 至约 15000、约 1000 至约 12000、或者约 2500 至约 11000g/mol）、低多分散指数 (M_w/M_n)（例如约 1.4 至约 5.0、约 1.7 至约 3.0、或者约 1.9 至约 2.3）、和低碘值。另外，本发明优选实施方案的 PAO 的运动粘度可以通过保持铝氧烷 / 茂金属比例低于 250 : 1，例如低于 100 : 1、低于 50 : 1、或低于 25 : 1，和 / 或通过保持铝氧烷与茂金属和有机硼化合物的组合的比例低于 125 : 1，例如低于 50 : 1、低于 25 : 1、或低于 12.5 : 1，而得以保持低数值。

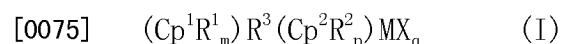
[0070] 在一些实施方案中，本发明 PAO 基本上是饱和的，即，它们具有低碘值。在任选的实施方案中，可以通过在氢气存在下进行该形成 PAO 的方法，可以确保基本上饱和。

[0071] 本发明优选实施方案的 PAO 可以通过在用适宜助催化剂活化茂金属催化剂前体而形成的催化剂组合物的存在下，通过使 C_8-C_{12} 单体、优选 1- 癸烯本身聚合，或者任选地通过使 C_8-C_{12} 单体、优选 1- 癸烯与一种或多种其它烯烃、优选 α 烯烃共聚而获得。在一些实施方案中，该一种或多种其它 α 烯烃可以包括、但不限于，包含 3 到 20 个碳原子、以及优选约 6 至约 12 个碳原子的烯烃。适合的 α - 烯烃包括，例如，丙烯、1- 丁烯、1- 戊烯、1- 己烯、1- 庚烯、1- 辛烯、1- 壬烯、1- 癸烯、1- 十一碳烯、1- 十二碳烯、1- 十三碳烯、1- 十四碳烯、1- 十五碳烯、1- 十六碳烯、1- 十七碳烯、1- 十八碳烯、1- 十九碳烯、1- 二十碳烯等以及乙烯基芳族单体，比如苯乙烯、 α - 甲基苯乙烯等。在优选的实施方案中，主要单体为 1- 癸烯，但是也可以采用一种或多种其它癸烯，单独地或与 1- 癸烯组合。将癸烯与另一种 α 烯烃共聚时，其它 α 烯烃优选为丙烯。

[0072] 将癸烯在一种或多种其它 α 烯烃存在下共聚时,所制得的 PAO 优选地包括约 75wt% - 约 99wt% 癸烯,例如约 80wt% - 90wt% 癸烯,约 85wt% - 约 95wt% 癸烯,或者约 90wt% - 99wt% 癸烯;和约 1wt% - 约 25wt% 一种或多种其它 α 烯烃,例如约 10wt% - 约 20wt% 一种或多种其它 α 烯烃,约 5wt% - 约 15wt% 一种或多种其它 α 烯烃,或者约 1wt% - 约 10wt% 一种或多种其它 α 烯烃。

[0073] 用于本申请的催化剂组合物通过用适合的助催化剂活化茂金属催化剂前体而形成。本文所用术语“茂金属”以及“茂金属催化剂前体”应该理解指的是具有过渡金属 M、至少一种非环戊二烯基 - 衍生的配体以及零个或一个含杂原子的配体的化合物,该配体配位至 M 并且个数对应其化合价。上述的化合物、用于它们活化以提供可以用于烯烃聚合以提供聚烯烃均聚物和共聚物的茂金属催化剂的助催化剂,和 / 或使用一种或多种该茂金属催化剂的聚合方法公开在、尤其是美国专利 4,752,597;4,892,851;4,931,417;4,931,517;4,933,403;5,001,205;5,017,714;5,026,798;5,034,549;5,036,034;5,055,438;5,064,802;5,086,134;5,087,677;5,126,301;5,126,303;5,132,262;5,132,380;5,132,381;5,145,819;5,153,157;5,155,080;5,225,501;5,227,478;5,241,025;5,243,002;5,278,119;5,278,265;5,281,679;5,296,434;5,304,614;5,308,817;5,324,800;5,328,969;5,329,031;5,330,948;5,331,057;5,349,032;5,372,980;5,374,753;5,385,877;5,391,629;5,391,789;5,399,636;5,401,817;5,406,013;5,416,177;5,416,178;5,416,228;5,427,991;5,439,994;5,441,920;5,442,020;5,449,651;5,453,410;5,455,365;5,455,366;5,459,117;5,466,649;5,470,811;5,470,927;5,477,895;5,491,205;以及 5,491,207,其内容引入作为参考。

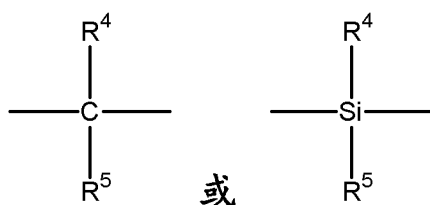
[0074] 用于制备本发明 PAO 的优选催化剂组合物通过用适宜的助催化剂活化茂金属催化剂前体而形成,其中该茂金属催化剂前体为式 (I) 的一种茂金属化合物或多种的混合物:



[0076] 其中配体 $(\text{Cp}^1\text{R}^1_m)$ 的 Cp^1 和配体 $(\text{Cp}^2\text{R}^2_p)$ 的 Cp^2 是相同或不同的环戊二烯基环; R^1 和 R^2 各自独立地为含有至多 20 个碳原子的烷基、卤代烷基、杂烷基、烷基 - 取代的有机准金属或者卤代烷基 - 取代的有机准金属基团; m 是 0 到 5 的整数; p 是 0 到 5 的整数;在与其相连的环戊二烯基环相邻碳原子上的两个 R^1 和 / 或 R^2 取代基可以相连在一起以形成稠合至该环戊二烯基环的环,该稠环包含 4 到 20 个碳原子; R^3 是桥连 Cp^1 以及 Cp^2 的桥连基团; M 是过渡金属,其化合价为 3-6;各 X 是非 - 环戊二烯基配体以及独立地是卤素或者烷基、氧代烷基、卤代烷基、烷基 - 取代的有机准金属、氧代烷基 - 取代的有机准金属或者卤代烷基 - 取代的有机准金属基团,其包含至多 20 个碳原子;和 q 等于 M 的化合价减 2。制备这些和其它有用的茂金属催化剂前体的方法是本领域中公知的。

[0077] 在使用上述茂金属催化剂前体以及该助催化剂完全是铝氧烷时,配体 $(\text{Cp}^1\text{R}^1_m)$ 优选不同于配体 $(\text{Cp}^2\text{R}^2_p)$,以及桥连基团 R^3 优选包含至少两个大体积基团。在这些桥连茂金属中,优选桥连基团 R^3 具有结构:

[0078]



[0079] 其中在该大体积基团中 R^4 以及 R^5 各自独立地是或包含环烷基, 该环烷基包含至多 20 以及优选 6-12 个碳原子以及 0-3 个诸如氧、硫、叔氮、硼或者磷之类的杂原子以及尤其是环烷基、杂环烷基、环烯基、杂环烯基、芳基、杂芳基、烷基芳基、烷基杂芳基、芳烷基、杂芳烷基 (heteroaryl) 等。在式 (I) 化合物中的 M 是钛、锆或者铪, q 是 2 以及各个 X 是卤素。

[0080] 在此优选的桥连茂金属组中, 特别优选其中配体 (Cp^1R_m^1) 是取代的或者未被取代的环戊二烯基、配体 (Cp^2R_p^2) 是茛基或者芴基, M 是锆、 R^4 以及 R^5 各自是取代的或者未被取代的苯基以及各 X 配体是氯的那些。

[0081] 作例证的可用于本发明实施方案的聚合过程的式 (I) 的桥连的茂金属包括, 但不限于: 二苯基亚甲基 (茛基) (芴基) 二氯化锆、二苯基亚甲基 (环戊二烯基) (4,5,6,7-四氢-茛基) 二氯化锆、二苯基亚甲基 (环戊二烯基) (2-甲基茛基) 二氯化锆、二苯基亚甲基 (2,4-二甲基环戊二烯基) (3',5'-二甲基环戊二烯基) 二氯化锆、二苯基亚甲基 (2-甲基-4-叔丁基环戊二烯基) (3'-叔丁基-5-甲基环戊二烯基) 二氯化锆、双二甲苯基亚甲基 (2,3,5-三甲基环戊二烯基) (2',4,5'-三甲基环戊二烯基) 二氯化锆、双二甲苯基亚甲基 (2,4-二甲基环戊二烯基) (3',5'-二甲基环戊二烯基) 二氯化锆、双二甲苯基亚甲基 (2-甲基-4-叔丁基环戊二烯基) (3'-叔丁基-5-甲基环戊二烯基) 二氯化锆、双二甲苯基亚甲基 (环戊二烯基) (芴基) 二氯化锆、二-邻-甲苯基亚甲基 (环戊二烯基) (3,4-二甲基-环戊二烯基) 二氯化锆、二-邻-甲苯基亚甲基 (环戊二烯基) (3,4-二甲基环戊二烯基) 二氯化锆、二-邻-甲苯基亚甲基 (环戊二烯基) (茛基) 二氯化锆、二苄基亚甲基 (环戊二烯基) (四甲基环戊二烯基) 二氯化锆、二苄基亚甲基 (环戊二烯基) (茛基) 二氯化锆、二苄基亚甲基 (环戊二烯基) (芴基) 二氯化锆、二环己基亚甲基 (环戊二烯基) (茛基) 二氯化锆、二环己基 (环戊二烯基) (芴基) 二氯化锆、二环己基亚甲基 (2-甲基环戊二烯基) (芴基) 二氯化锆、二苯基甲硅烷基 (2,4-二甲基环戊二烯基) (3',5'-二甲基环戊二烯基) 二氯化锆、二苯基甲硅烷基 (2,4-二甲基环戊二烯基) (3',5'-二甲基环戊二烯基) 二氯化锆、二苯基甲硅烷基 (2,3,5-三甲基环戊二烯基) (2,4,三甲基环戊二烯基) 二氯化锆、四苯基二甲硅烷基 (环戊二烯基) (茛基) 二氯化锆、四苯基二甲硅烷基 (3-甲基环戊二烯基) (茛基) 二氯化锆、四苯基二甲硅烷基 (环戊二烯基) (芴基) 二氯化锆、二-邻-甲苯基甲硅烷基 (环戊二烯基) (三甲基环戊二烯基) 二氯化锆、二-邻-甲苯基甲硅烷基 (环戊二烯基) (四甲基环戊二烯基) 二氯化锆、二-邻-甲苯基甲硅烷基 (环戊二烯基) (3,4-二乙基环戊二烯基) 二氯化锆、二-邻-甲苯基甲硅烷基 (环戊二烯基) (三乙基环戊二烯基) 二氯化锆、二苄基甲硅烷基 (环戊二烯基) (芴基) 二氯化锆、二苄基甲硅烷基 (环戊二烯基) (2,7-二叔丁基-芴基) 二氯化锆、和二环己基甲硅烷基 (环戊二烯基) (芴基) 二氯化锆。

[0082] 与式 (I) 的茂金属催化剂前体一起使用的助催化剂, 或者活化剂, 可以是已知活化茂金属催化剂前体的任一铝氧烷。作例证的铝氧烷助催化剂包括诸如甲基铝氧烷 (MAO)

或三异丁基铝氧烷 (TIBAO) 之类的烷基铝氧烷。参见, 例如美国专利 US 5, 229, 478, 其全部引入作为参考如同全部在本申请公布。

[0083] 通常, 桥连茂金属催化剂前体在该反应器中的含量, 按照它的过渡金属含量表示, 为约 0.0001mmol/L 至约 0.05mmol/L, 优选约 0.0002mmol/L 至约 0.025mmol/L 以及更优选约 0.00025mmol/L 至约 0.01mmol/L。

[0084] 与这些数量的过渡金属相当, 该铝氧烷助催化剂用量可以为约 0.01mmol/L 至约 12.5mmol/L, 优选约 0.02mmol/L 至约 3.5mmol/L 以及更优选约 0.025mmol/L 至约 1.0mmol/L。桥连茂金属催化剂前体以及铝氧烷助催化剂最佳的含量, 在某种程度上取决于具体选择的催化剂前体以及助催化剂以及其它的聚合工艺变量。

[0085] 就范围而言, 铝氧烷助催化剂与茂金属催化剂前体的摩尔比可以小于约 500 : 1, 小于约 400 : 1, 小于约 300 : 1, 小于约 200 : 1, 小于约 100 : 1, 小于约 50 : 1, 或者小于约 25 : 1。在一些实施方案中, 铝氧烷助催化剂与茂金属催化剂前体的摩尔比优选地小于约 250 : 1, 例如小于约 100 : 1, 或小于约 25 : 1。

[0086] 当使用铝氧烷助催化剂时, 有利的是可以包括三烷基铝化合物比如三甲基铝、三乙基铝、三(正丙基)铝、三异丙基铝、三(正丁基)铝、三异丁基铝等, 以降低合适的活化该茂金属催化剂前体所需要的铝氧烷的数量。通常, 采用约 1 至约 1000 以及优选约 2 至约 500 的相对于茂金属催化剂前体的摩尔比利用任选的二烷基铝。

[0087] 依据本发明, 活化剂例如中性或者阴离子的含准金属的组分与该铝氧烷助催化剂一起使用并活化茂金属催化剂前体。在优选的实施方案中, 该中性或者阴离子的含准金属的组分是有机硼化合物, 即有机硼烷或有机硼酸盐。

[0088] 作例证的中性的含准金属的组分包括硼烷比如全氟代芳基硼烷化合物, 例如三(五氟苯基)硼烷、三(甲氧基苯基)硼烷、三(三氟甲基苯基)硼烷、三(3,5-二[三氟-甲基]苯基)硼烷、三(四氟代二甲苯基)硼烷、三(四氟-邻-甲苯基)硼烷等。上述硼烷中, 优选三(五氟苯基)硼烷以及三(3,5-二[三氟甲基]苯基)硼烷。有用的第二组分包括上述化合物的铝同系物。

[0089] 作例证的阴离子的含准金属的组分包括硼酸盐比如全氟代芳基硼酸盐, 例如, 四(五氟苯基)硼酸锂、四(三氟甲基苯基)硼酸锂、四(3,5-二[三氟代甲基]苯基)硼酸锂、四(五氟-苯基)硼酸钠、四(五氟苯基)硼酸钾、四(五氟苯基)硼酸镁、四(五氟苯基)硼酸钛、四(五氟苯基)硼酸锡、二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐等等。上述硼酸盐中, 优选二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐以及诸如四(五氟苯基)硼酸锂以及四(3,5-二[三氟-甲基]苯基)硼酸锂之类的碱金属硼酸盐。在一些实施方案中, 可以使用上述化合物的铝酸盐同系物。

[0090] 通常, 中性或者阴离子的含准金属的组分、例如有机硼化合物相对茂金属催化剂前体的使用摩尔比可以是约 1 : 2、约 1 : 1.5、约 1 : 1、或者约 1 : 0.5。就范围而言, 中性或者阴离子的含准金属的组分、例如有机硼化合物与茂金属的摩尔比任选地为 0.3 : 1 到 4 : 1, 例如 0.6 : 1 到 2 : 1。当该阴离子的含准金属的组分是二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐时, 该硼酸盐相对于茂金属催化剂前体的含量是 1 : 1。当使用中性或者阴离子的含准金属的组分、例如有机硼化合物时, 铝氧烷助催化剂与茂金属催化剂前体和有机硼化合物的组合的比例可以小于约 125 : 1, 小于约 50 : 1, 小于约 25 : 1, 或者小于约

12.5 : 1。

[0091] 可以通过上述的茂金属催化剂前体与该铝氧烷助催化剂混合完成该茂金属的活化,由此产生活化茂金属催化剂组合物,且在中性的或者阴离子的含准金属的组分存在下,或者同时地或者按任意顺序以及在其之间用任意时间间隔以及或者在烯烃单体以及氢气存在下、或者无该烯烃单体以及氢气时。

[0092] 在一些实施方案中,该活化茂金属催化剂组合物是预先制备的以及其后该组合物连同烯烃单体,任选在氢气存在下被引入聚合反应器。

[0093] 茂金属催化剂前体与该铝氧烷助催化剂反应(优选在活化剂的存在下)以产生活化茂金属催化剂的实施温度范围为约 0 至约 100°C,例如约 0 至约 80°C、约 10 至约 50°C、或者约 25 至约 50°C;持续时间周期为 1 分钟至约 72 小时,例如约 1 分钟至约 50 小时、约 1 分钟至约 30 小时、或者约 1 分钟至约 24 小时。

[0094] 上述单体使用活化茂金属催化剂(任选在氢气的存在下)的聚合或者共聚合反应可以按任意已知的方式进行,例如在液相中(即在溶液或者淤浆法中)或在悬浮法中,或者连续地或者间歇地。这些方法通常实施的温度范围为约 0°C 至约 200°C,例如约 0 至约 150°C、约 10 至约 100°C、或者约 50 至约 150°C。当该聚合或者共聚合反应在氢气存在下进行,所使用氢气的示例压力包括约 10psig(69kPag) 到约 3000psig(20700kPag),例如约 10(69kPag) 到约 500psig(3450kPag),约 10psig(69kPag) 到约 200psig(1380kPag),约 50psig(345kPag) 到约 150psig(1034kPag),或者约 10(69kPag) 到约 60psig(414kPag)。

[0095] 应该理解聚合温度的控制对聚合质量,例如活性以及该最终产品性能(包括在聚合物中的通过碘值显示的不饱和度)具有直接影响。通常,当该聚合温度接近 150°C 或者更高时,在聚合期间达到的最高温度,即使在存在放热的情况下,也应该基本上接近于该最初的聚合温度。然而,在有些情况下,应该对超过 150°C 的聚合温度加以注意使得该聚合温度即使在存在放热情况下比最初聚合温度高不超过约 20°C。

[0096] 由于该最终聚烯烃的性质,该聚合可以在纯的液体单体中进行(即无溶剂的情况下)或者如果要求,在溶剂存在下。可以使用的稀释溶剂包括诸如丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷等之类的直链的或者支链的烃,诸如环戊烷、环己烷、环庚烷、甲基环戊烷、甲基环己烷、甲基环庚烷等之类的环状的以及脂环族的烃,以及诸如甲苯、二甲苯之类的烷基取代的苯化合物,及其混合物。

[0097] 可以通过首先引入液体 C₈-C₁₂ 单体,例如 1- 癸烯、或者单独或者任选与例如己烷、二甲苯等烃溶剂组合,进入搅拌罐反应器之内实施典型的间歇溶液聚合法。如果共聚合反应在另外液体单体、例如 1- 辛烯存在下进行,则它与另一单体可以按顺序或同时加入。如果共聚合反应在气态单体、例如丙烯存在下进行,则喷射该气态单体或者进入另一单体(气态的或者液态的)溶液之内或者进入纯液体单体之内。气态单体的典型压力是约 10 到约 100psig(690kPag),例如约 10psig(69kPag) 到约 80psig(552kPag),约 10psig(69kPag) 到约 60psig(414kPag),或者约 10psig(69kPag) 到约 50psig(345kPag)。

[0098] 可以任选加入少量的惰性杂质清除剂,例如该上述三烷基铝化合物。然后加热或者冷却该反应器至所要求温度以及计量的氢气可以任选地以及分别地被引入该搅拌罐反应器之内。通过在氢气存在下实施该聚合反应,省略氢化步骤以及本发明一些实施方案的液体聚 α 烯烃基本上是饱和的以及因此,具有低的碘值,例如,碘值为约 0.0 至约 10、优选

约 0.1 至约 5、以及最优选约 0.2 至约 3。

[0099] 一旦建立起所要求的条件,接着所需要数量的该催化剂烃溶液被加到该反应器之中的液相。聚合速率受存在的或者在聚合期间加入的催化剂以及单体的浓度控制。该反应器温度借助于冷却盘管等控制以及在反应器中最初的总压通过氢气、惰性气体、气态单体或者其组合的恒流得以保持。在聚合完成之后,该反应器减压以及该催化剂通过常规方法去活化。废催化剂组分可以经由与例如醇、水、或者二者混合物混合而与反应产物分离,然后通过从该含水组分相分离烃基组分。可替换的是,诸如氧化钙或酸性粘土之类的碱性或酸性固体可以与该反应产物混合以及过滤。然后该液体聚烯烃可以从该烃基组分中通过传统方法例如蒸发、蒸馏等回收,以及然后进一步依照要求进行处理。

[0100] 根据单体转化的数量以及反应器内容物粘度,可以加入烃溶剂以有助于脱除该产物液体聚烯烃。废催化剂组分可以经由与例如醇、水、或者二者混合物混合而与反应产物分离,然后通过从该含水组分相分离烃基组分。然后该液体聚烯烃可以从该烃基组分中通过传统方法例如蒸发、蒸馏等回收,以及然后进一步依照要求进行处理。

[0101] 现进一步参照以下非限制性的实施例描述本发明。

[0102] 实施例 1(对比)

[0103] 在手套箱中,将 0.02 克的二苯基亚甲基(环戊二烯基)(9-芴基)二氯化锆(下称 $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp}-9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$) 称重进入 25ml 小瓶之内。将 12ml 的 1.5M MAO 加入该小瓶以及使用震动器将混合物在室温下溶解至少 10 分钟。

[0104] 将无水分以及无空气的 3 公升 Buchi 反应器充装 670 克的干燥 1-癸烯单体。然后用氮气吹扫该反应器。使该反应器达 90°C。使反应器排空到接近零大气压。氢气加至该反应器使该反应器压力达到 50psig(345kPag)。使用干燥的 5 毫升注射器和针,将 5ml 的催化剂溶液加至该反应器。在 550rpm 搅拌下,使该反应进行 30 分钟。然后排空该反应器并且用氮气吹扫以及使产物冷却至安全温度用于移除。

[0105] 随后将反应器内容物转移到配备搅拌器的容器,并加入 13.4 克的粉末氧化钙,加热到 120°C 以及将该溶液混合 30 分钟,并随后过滤。通过在旋转蒸发器中在减压下蒸发从剩余有机溶液获得该聚合物。得到 100°C 下运动粘度 399cSt 的聚烯烃材料 609.7 克。

[0106] 实施例 2-6

[0107] 以与实施例 1 相同的方式进行实施例 2-6,除了以相等摩尔基准将硼酸盐(0.0288g 二甲基苯胺四(五氟苯基)硼酸盐)加到 $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp}-9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ 、和 MAO 中(如表 1 中所述由用于替换余量的甲苯减少)。

[0108] 表 1

[0109]

运行编号	1	2	3	4	5	6
说明	PAO	PAO	PAO	PAO	PAO	PAO
聚合温度: (°C)	90	90	90	90	90	90
聚合时间: (分钟)	30	30	30	30	30	30
助催化剂类型	MAO	MAO	MAO	MAO	MAO	MAO
wt%: 10% (1.5M)mL [助催化剂 用量]	12 [1.05gr]	6 [0.52gr]	3 [0.26gr]	2.4 [0.21gr]	1.2 [0.105gr]	0.6 [0.0525gr]
H ₂ 100% psig (kPag)	50 (345)	50 (345)	50 (345)	50 (345)	50 (345)	50 (345)
催化剂活化 剂类型	无	硼酸盐	硼酸盐	硼酸盐	硼酸盐	硼酸盐
活化剂: (g)	0	0.0288	0.0288	0.0288	0.0288	0.0288
搅拌速度, rpm	550	550	550	550	550	550
癸烯, g	670	670	670	670	670	670
助催化剂: 催化剂比 例, MAO: Zr	500: 1	250: 1	125: 1	100: 1	50: 1	25: 1
活化剂: 催 化剂比例, 硼酸盐: Zr	0: 1	1: 1	1: 1	1: 1	1: 1	1: 1
催化剂浓度 (M)	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030
催化剂体积 (mL)	5	5	5	5	5	5
催化剂添加 量, g	0.0083	0.0083	0.0083	0.0083	0.0083	0.0083
运动粘度, 厘沲	399	522	514	490	456	370

[0110] 表 1 中数据一般地证实了, 铝氧烷 / 茂金属比例从 250 : 1 降低到 25 : 1 时, 包括硼酸盐活化剂, 观察到所得 PAO 的运动粘度显著降低。应当指出, 虽然在铝氧烷 / 茂金属比例为 500 : 1 时获得了具有良好运动粘度的 PAO, 但是本发明优选实施方案的方法的一个优点在于, 在降低用于制备 PAO 的高成本铝氧烷用量时, 在铝氧烷 / 茂金属比例小于 100 : 1, 例如 25 : 1 时, 可以获得相等或甚至更低的运动粘度。

[0111] 图 1 中图示地概括了表 1 中的数据, 其显示了 (i) 铝氧烷 / 茂金属摩尔比、和 (ii) 所制得聚 α 烯烃的运动粘度之间的相互关系。这种相互关系可以用于确定将产生期望的所制得聚 α 烯烃运动粘度的铝氧烷与例如茂金属的目标摩尔比例。

[0112] 实施例 A-C (对比)

[0113] 在干燥的 3L Buchi 反应器中在氩气下装入 750ml 干燥 1- 癸烯单体。往其中加入 1.15ml 25wt% 的三异丁基铝在己烷中的溶液以除去水分和杂质,并使反应器温度达到 70°C。一旦温度达到 70°C,借助于压降从已知体积的容器中将 1mol 氢加到反应器中。随后,将 0.007g $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp-9-Flu})\text{ZrCl}_2$ 溶解于 10wt% 的 MAO 在甲苯中的溶液,由此获得 MAO/ 催化剂比例为 250 : 1 到 1000 : 1,使用 0.44mmol 三异丁基铝。在使用之前制备催化剂溶液,并将其注入在 200psig(1379kPa) 氩气压力下的搅拌式反应器内。保持反应器在 70°C 温度和 200psig(1379kPa) 下持续 30 分钟。

[0114] 完成时,将反应器减压并将 400ml 己烷加到聚合的庚烯溶液中以帮助转移。随后将反应器内容物加压转移到装有搅拌器的容器中,其含有 100ml 酸化的异丙醇,并搅拌 2 分钟。推测为烷氧基铝的白色絮状材料沉淀出来并在水相中沉降。随后将 1L 去离子水加到洗涤的混合物中,搅拌、使其沉降、并从负载铝残留物的水相层中出去有机层。

[0115] 通过在旋转蒸发器中在减压下蒸发,从剩余有机溶液中获得聚合物。

[0116] 表 2

[0117]

对比实施例	A	B	C
说明	PAO	PAO	PAO
聚合温度:(°C)	70	70	70
聚合时间:(分钟)	30	30	30
催化剂活化剂类型:	无	无	无
助催化剂:催化剂比例,MAO : Zr	1018 : 1	509 : 1	254 : 1
运动粘度,厘沲	982	1132	1308

[0118] 表 2 中数据证实了,没有硼酸盐活化剂的作用,铝氧烷 / 茂金属比例降低导致所得 PAO 运动粘度的显著升高。

[0119] 图 2 中图示地概括了表 2 中的数据。图 2 显示了 (i) 铝氧烷 / 茂金属摩尔比例,和 (ii) 在没有活化剂时制得的聚 α 烯烃的运动粘度之间的相互关系。该相互关系显示,难以制得具有在低 MAO 水平下期望的良好运动粘度的聚合物。

[0120] 实施例 7-9

[0121] 将 2L 油加热的不锈钢高压釜反应器装上搅拌器、1- 癸烯释放系统 (加压流和质量流控制)、催化剂和氢释放系统 (加压流和质量流控制,采用表面下氢气喷射),能够实现 300psig(2068kPa) 和 150°C 以及在 1L 液体体积下的溢流。将该体系装上封闭回路温度、压力和流动控制 (在氢、癸烯、和催化剂上)。在产品罐中收集产品用于随后的催化剂失活和分析。

[0122] 如下预制催化剂溶液。在无氧的手套箱中,将 $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp-9-Flu})\text{ZrCl}_2$ 催化剂、二甲基苯胺四 (五氟苯基) 硼酸盐、干燥甲苯和在甲苯中的 10% 甲基铝氧烷 (MAO) 加到干净的 1L 装有汲取管帽的瓶子中。将所得混合物混合 30 分钟。并用汲取管帽密封该瓶子。

[0123] 将含有 1L 残留粗聚癸烯的反应器加热到 115°C 并用氢加压到 240psig (1655kPa)。将该催化剂溶液瓶连接于高压液相色谱 (HPLC) 活塞泵, 用于将该催化剂进料到反应器。将 10L 癸烯进料罐装入干燥 1- 癸烯, 通过泵送经过含有 3Å 分子筛和氧化铝的填充柱进行处理。反应开始 (时间 = 0), 同时启动催化剂进料泵进料、1- 癸烯流动控制器和氢流动控制器。2.0 小时之后, 反应器达到稳态并取样。将一部分样品用水处理以使催化剂失活并通过过滤除去所得的白色絮状物。通过减压下蒸发从剩余溶液中获得聚合物。通过 ASTM D445 测量样品粘度。通过称量 2g 样品到 2 英寸直径铝称量盘中, 并将样品在 ~ 200°C 电炉上加热 20 分钟, 测量固体含量。将最终重量除以初始重量即为 % 固体含量。表 3 概括了在不同 MAO : 茂金属比例下和 1 : 1 的硼酸盐活化剂 / 催化剂摩尔比下制得的三种聚合物。

[0124] 表 3

[0125]

实施例	7	8	9
说明	PAO	PAO	PAO
聚合温度 : (°C)	115	115	115
聚合时间 : (分钟)	30	30	30
催化剂浓度 (M), mmol/L 单体	0.0223	0.0229	0.0226
助催化剂 : 催化剂比例, MAO : M	358 : 1	239 : 1	116 : 1
活化剂 : 催化剂比例, mol : mol	1.01 : 1	0.96 : 1	1.04 : 1
运动粘度, 厘沲	114.7	114.5	119.7
% 固体含量	77.1	79.2	88.25

[0126] 表 3 中数据显示了在使用硼酸盐活化剂时在降低的 MAO 水平下制得具有良好粘度性能的 PAO 的能力。另外, 显而易见的是, 在使用硼酸盐活化剂时降低 MAO 水平, 仍获得更高产率, 如 % 固体含量所示。

[0127] 图 3 中图示地概括了表 3 中的数据。图 3 显示了在改变 MAO : 茂金属摩尔比时运动粘度如何保持稳定, 同时所得聚合物的数量 (% 固体含量) 在 MAO : 茂金属摩尔比降低时升高, 表明了使用更低水平助催化剂时改进的产物产率。

[0128] 实施例 D-F (对比)

[0129] 采用实施例 7-9 中所用的样品工序, 除了不使用活化剂。表 4 概括了在不同 MAO : 茂金属摩尔比下制得的三种聚合物, 未使用硼酸盐活化剂。

[0130] 表 4

[0131]

对比实施例	D	E	F
说明	PAO	PAO	PAO
聚合温度 : (°C)	115	115	115
聚合时间 : (分钟)	30	30	30
催化剂浓度 (M), mmol/L 单体	0.0225	0.0229	0.0209
助催化剂 : 催化剂比例, MAO : Zr	349 : 1	233 : 1	120 : 1
运动粘度, 厘沲	116.9	130.0	185.0
% 固体含量	76.4	75.4	75.0

[0132] 表 4 中数据显示,在不使用硼酸盐活化剂时降低 MAO 水平导致更高粘度 PAO,同时轻微地降低了产品产率。

[0133] 图 4 中图示地概括了表 4 中的数据。图 4 显示在降低 MAO : 茂金属比例时运动粘度如何实质性增加,同时所得聚合物的数量 (% 固体含量) 轻微降低,并不显示使用活化剂时看到的良好粘度或改进的聚合物产率。

[0134] 关于任何公开的执行过程的任何公开或者要求的特征可以组合,该组合按照任何与任一个或多个其它的公开的或者要求的有关任何其它公开的执行过程或者执行过程(复数)特征的组合进行,程度上使该特征不必然是技术上矛盾的、并且所有上述组合在本发明范围之内。此外,附在下面的权利要求阐明了在本发明范围内的一些非限制性的特征组合,而且如在本发明范围内所设想的是全部可能的任何两个或者更多个权利要求的主题的组合、该组合按照任何一种可能的组合方式,只要该组合不必然是技术上矛盾的。本申请引证的所有专利、专利申请以及出版物以全部内容引入作为参考。

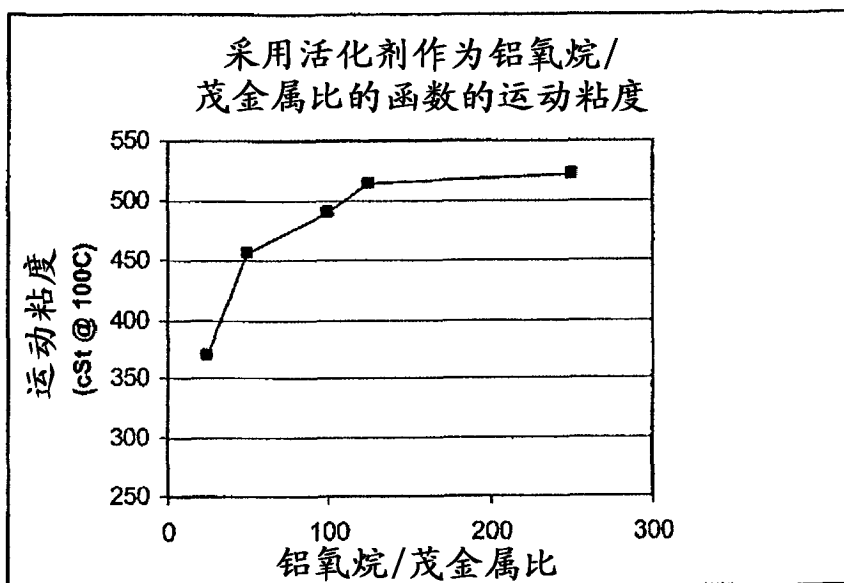


图 1

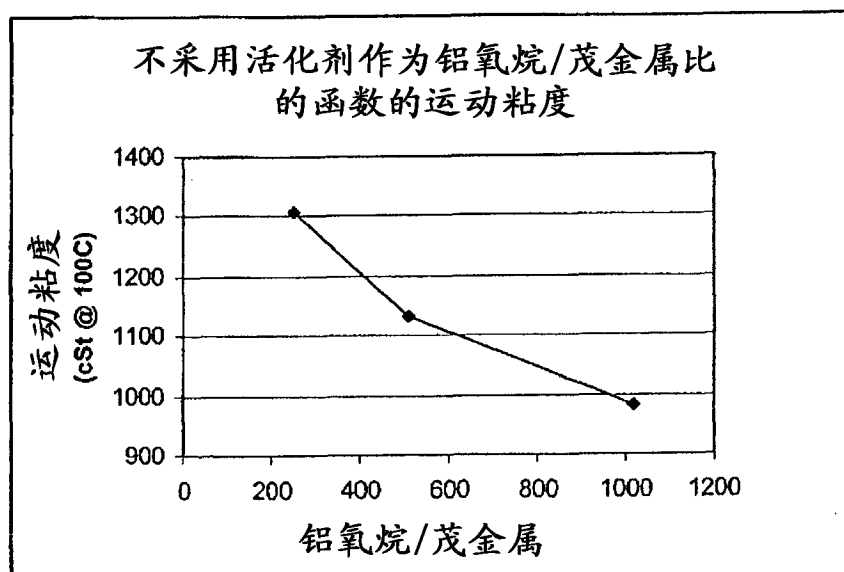


图 2

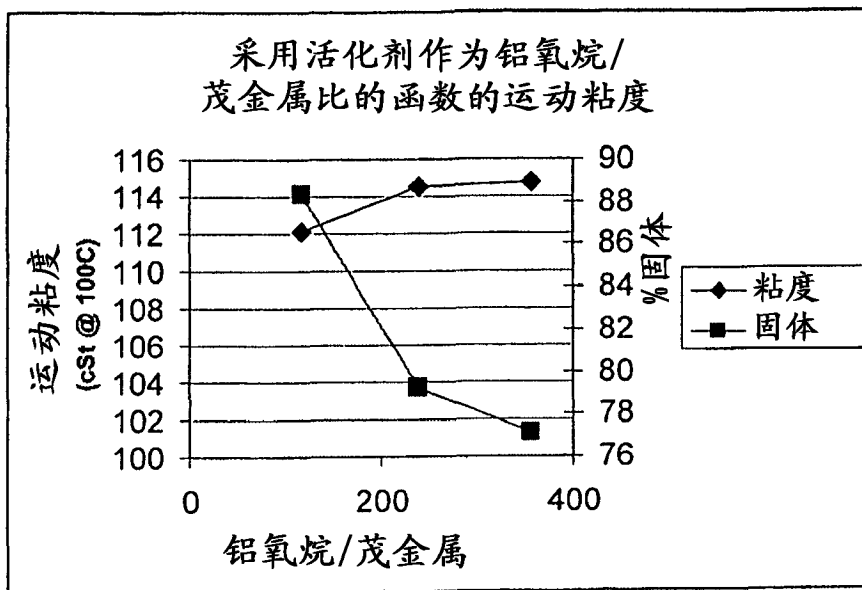


图 3

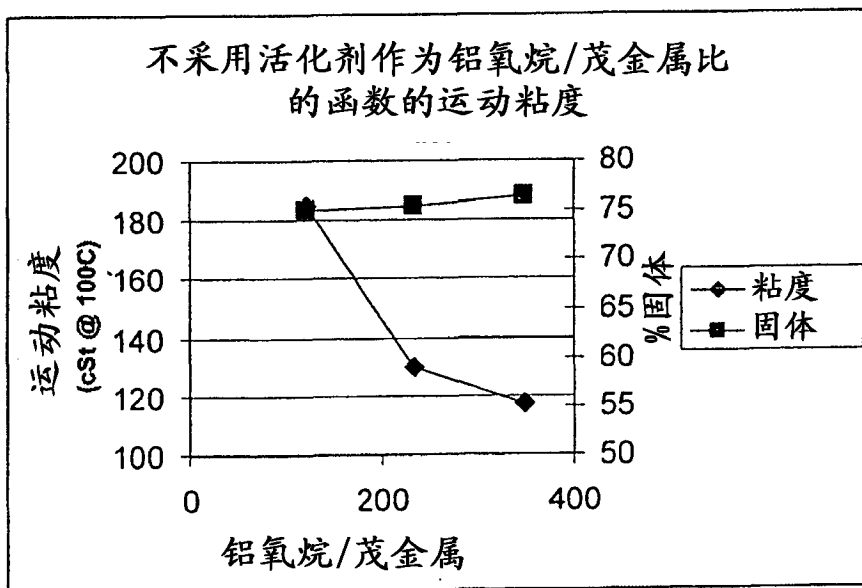


图 4