

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C08F 10/00

C10G 50/02 B01J 31/22

B01J 31/18 C08F 4/642

C08F 4/14 C08F 4/70

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00801981.9

[43] 公开日 2001 年 11 月 7 日

[11] 公开号 CN 1321169A

[22] 申请日 2000.8.23 [21] 申请号 00801981.9

[30] 优先权

[32]1999.9.23 [33]US [31]09/401,867

[86] 国际申请 PCT/US00/23127 2000.8.23

[87] 国际公布 WO01/21675 英 2001.3.29

[85] 进入国家阶段日期 2001.5.16

[71] 申请人 BP 阿莫科公司

地址 美国伊利诺斯州

[72] 发明人 瓦希德·巴盖里 戴维·C·艾森贝格尔

凯文·S·拉特利夫 拉尼尔·本达

卡罗尔·W·拉尼尔

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 丁业平 王维玉

权利要求书 8 页 说明书 30 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 低聚物油和它们的生产

[57] 摘要

用于选择性生产具有预定性能的低聚物油的多步法,其中在第一步中包括在包含大体积配位体过渡金属催化剂的催化剂的存在下使含有一种或多种 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>1-烯烃的原料聚合,和其中在后续步骤中包括使第一步产物的至少一种预选择级分进行低聚。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

## 权 利 要 求 书

1. 选择性地生产具有预定性能的低聚物油的方法，它包括：

5 (a) 在包含化学计量结构式 1 的大体积配位体过渡金属配合物和活化量的包含有机铝化合物或烃基硼化合物或它们的混合物的活化剂的催化剂体系的存在下，使包含一种或多种的在第二个碳上具有至少一个氢、在第三个碳上具有至少两个氢和在第四个碳上(如果在烯烃中存在至少 4 个碳原子)具有至少一个氢的 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 烯烃的原料聚合，从而形成了包含一定分布范围的产物的产物混合物，该混合物的至少一种

10 级分具有在预定范围之外的性能：

结构式 1



其中 L 是大体积配位体，M 是过渡金属，X 和 X' 可以是相同或不同的，并独立地选自卤素、具有 1-20 个碳原子的烃基或烃氧基，m

15 是 1-3，n 是 0-3，p 是 0-3，以及整数 m+n+p 的总和对应于过渡金属化学价，和

(b) 使在步骤(a)形成的产物混合物的至少一种预选择级分在酸性低聚催化剂的存在下低聚从而形成上述低聚物油。

20 2. 权利要求 1 的方法，其中所述金属配合物含有与一个或多个任选的杂原子形成可以是环状的基团的多个键接原子。

3. 权利要求 2 的方法，其中所述大体积配位体过渡金属配合物是金属茂，其中所述原料包括一种或多种线性 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 1-烯烃，其中所

25 形成的产物混合物包含基本上端部不饱和的粘性的、主要含 1-烯烃的分子量在约 300 和 10,000 之间并表现出高于 50%的端部乙烯叉基含量的聚(1-烯烃)或共聚(1-烯烃)。

4. 权利要求 4 的方法，其中所述聚(1-烯烃)或共聚(1-烯烃)表现出

30 高于 80%的端部乙烯叉基含量。

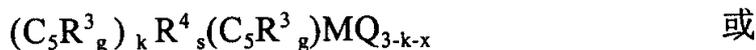
5. 权利要求 3 的方法，其中金属茂由化学计量结构式 2 表示：



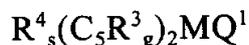
其中各 Cp 是取代或未取代的环戊二烯基或茚基环，以及其上的各个取代基能够是相同或不同的，并是具有 1-20 个碳原子的烷基、链烯基、芳基、烷芳基或芳烷基或排列在一起形成 C<sub>4</sub> 或 C<sub>6</sub> 环的一部分的至少两个碳原子；其中 M 是 IV、V 或 VI 族的过渡金属，其中 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 独立地选自卤素、各具有 1-20 个碳原子的烃基、烃氧基；和其中 m 是 1-3，n 是 0-3，p 是 0-3，以及 m+n+p 的总和对应于 M 的氧化态。

6. 权利要求 3 的方法，其中金属茂由结构式 3 或 4 表示：

结构式 3



结构式 4



其中各 C<sub>5</sub>R<sup>3</sup><sub>g</sub> 是取代或未取代的环戊二烯基，各 R<sup>3</sup> 是相同或不同的，并是氢、具有 1-20 个碳原子的烷基、链烯基、烷芳基、芳基或芳烷基或连在一起的形成 C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> 环的一部分的至少两个碳原子；其中 R<sup>4</sup> 是 1) 含有 1-4 个碳原子的链烯基，或 2) 二烷基锆或硅或者烷基磷或胺基，和 R<sup>4</sup> 是取代在两个 C<sub>5</sub>R<sup>3</sup><sub>g</sub> 环上并桥接两个 C<sub>5</sub>R<sup>3</sup><sub>g</sub> 环或桥接一个 C<sub>5</sub>R<sup>3</sup><sub>g</sub> 环到 M，其中各 Q 能够是相同或不同的，并是具有 1-20 个碳原子的烷基、链烯基、芳基、烷芳基或芳烷基或卤素，Q<sup>1</sup> 是具有 1-20 个碳原子的烷叉基；当 k 是 0 时，x 是 1，否则 x 总是 0；其中 s 是 0 或 1；当 s 是 0 时，g 是 5 且 k 是 0、1 或 2；和当 s 是 1，g 是 4 且 k 是 1。

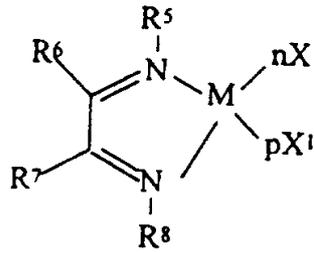
7. 权利要求 5 的方法，其中在配合物的上述金属中的金属是周期表 IVB 族的金属。

8. 权利要求 2 的方法，其中所述大体积配位体过渡金属配合物

具有以下化学计量结构式：

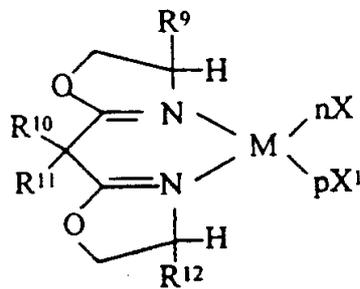
结构式 5

5



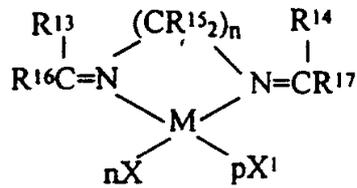
结构式 6

10



15

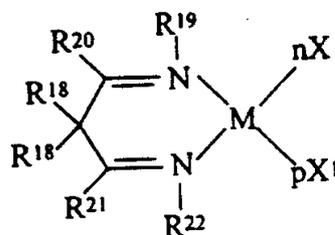
结构式 7



20

或结构式 8

25



其中

M 选自 Ti、Zr、Sc、V、Cr、稀土金属、Fe、Co、Ni 或 Pd；

30

X 和 X<sup>1</sup> 独立地选自卤素、具有 1-20 个碳原子的烃基和烃氧基；

$n$  和  $p$  是整数，它们的总和是  $M$  的化学价减 2；

$R^5$  和  $R^8$  各自独立地是烃基或取代的烃基，条件是连接于亚氨基氮原子上的碳原子具有键接于它的至少两个碳原子；

5  $R^6$  和  $R^7$  各自独立地是氢、烃基、取代的烃基，或  $R^6$  和  $R^7$  连在一起是形成碳环的亚烃基或取代的亚烃基；

$R^9$  和  $R^{12}$  各自独立地是氢、烃基或取代的烃基；

$R^{10}$  和  $R^{11}$  各自独立地是氢、烃基或取代的烃基；

各  $R^{15}$  独立地是氢、烃基或取代的烃基，或两个  $R^{15}$  连在一起形成环；

10  $R^{16}$  是烃基或取代的烃基， $R^{13}$  是氢、烃基或取代的烃基，或者  $R^{16}$  和  $R^{13}$  连在一起形成环；

$R^{17}$  是烃基或取代的烃基， $R^{14}$  是氢、烃基或取代的烃基，或  $R^{17}$  和  $R^{14}$  连在一起形成环；

各  $R^{18}$  独立地是氢、烃基或取代的烃基；

15  $R^{19}$  和  $R^{22}$  各自独立地是烃基或取代的烃基，条件是连接于亚氨基氮原子上的碳原子具有键接于它的至少两个碳原子；

$R^{20}$  和  $R^{21}$  各自独立地是氢、烃基或取代的烃基；

20 各  $R^{23}$  独立地是烃基或取代的烃基，条件是在上述烯烃中的任何烯键通过季碳原子或至少两个饱和碳原子与任何其它烯键或芳族环分开；

在结构式 7 中的  $n$  是 2 或 3；

条件是：

当配合物具有化学计量结构式 7 的结构时， $M$  不是 Pd；和

当  $M$  是 Pd 时，二烯不存在。

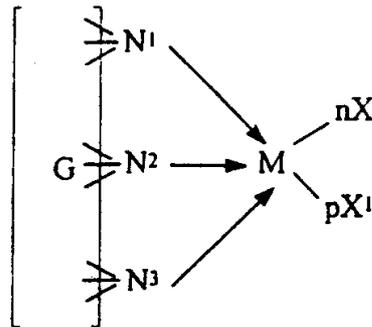
25 9. 权利要求 8 所述的方法，其中所述过渡金属是 Co、Fe、Ni 或 Pd。

10. 权利要求 8 所述的方法，其中所述过渡金属是 Ni 或 Pd。

11. 权利要求 8 所述的方法，其中所述配合物具有结构式 8 所示的结构。

12. 权利要求 2 的方法，其中所述大体积配位体过渡金属配合物是化学计量结构式 9 所示的配合物：

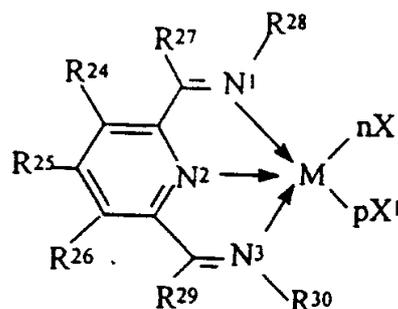
结构式 9



其中三个氮原子 N<sup>1</sup>、N<sup>2</sup> 和 N<sup>3</sup> 以络合方式键接于选自 Co、Fe、Ru 和 Mn 的过渡金属 M；其中 G 包含三个氮原子 N<sup>1</sup>、N<sup>2</sup> 和 N<sup>3</sup> 集中或单独键接于其上的一个或多个有机结构部分；其中 X 和 X<sup>1</sup> 独立地选自卤素、具有 1-20 个碳原子的烷基和羟氧基；其中 n 和 p 是整数，它们的总和是 M 的化学价减 3；其中当 M 是 Co 时，n 和 p 的总和是 1、2 或 3，当 M 是 Ru 时，n 和 p 的总和是 2、3 或 4，当 M 是 Fe 时，n 和 p 的总和是 2 或 3，和当 M 是 Mn 时，n 和 p 的总和是 1、2、3 或 4。

13. 权利要求 12 的方法，其中所述金属配合物具有结构式 10 所示的结构：

结构式 10

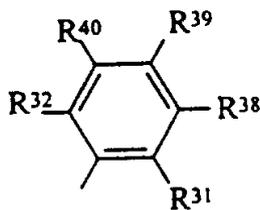


其中 M 是 Fe[II]、Fe[III]、Co[I]、Co[II]、Co[III]、Ru[II]、Ru[IV]、Mn[I]、Mn[II]、Mn[III]或 Mn[IV]；其中 X 和 X<sup>1</sup> 独立地选自卤素、具有 1-20 个碳原子的烃基和羟氧基；其中 n 和 p 是整数，它们的总和是 M 的化学价；其中 R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>27</sup> 和 R<sup>29</sup> 独立地选自氢、卤素、烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基，和其中

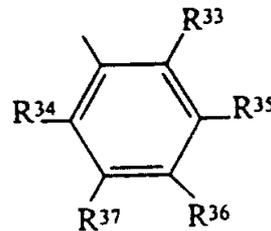
(1) 当 M 是 Fe、Co 或 Ru 时，R<sup>28</sup> 和 R<sup>30</sup> 独立地选自氢、卤素、烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基；和当 R<sup>24</sup>-R<sup>30</sup> 中的任何两个或多个是烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基时，上述两个或多个能够连接以形成一个或多个环状取代基，或

(2) 当 M 是 Fe、Co、Mn 或 Ru 时，那么 R<sup>28</sup> 由如下的化学计量结构式 11 表示，和 R<sup>30</sup> 由如下的化学计量结构式 12 表示：

结构式 11



结构式 12



其中 R<sup>31</sup>-R<sup>40</sup> 独立地选自氢、卤素、烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基；其中当 R<sup>24</sup>-R<sup>27</sup>、R<sup>29</sup> 和 R<sup>31</sup>-R<sup>40</sup> 中的任何两个或多个是烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基时，所述两个或多个能够连接以形成一个或多个环状取代基；条件是当结构式 11 或 12 的环体系没有一个形成多芳族稠环体系时，R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>、R<sup>33</sup> 和 R<sup>34</sup> 中的至少一个是烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基，或者

(3) 当 M 是 Fe、Co、Mn 或 Ru 时，那么 R<sup>28</sup> 是具有结构式-NR<sup>41</sup>R<sup>42</sup> 的基团，R<sup>30</sup> 是具有结构式-NR<sup>43</sup>R<sup>44</sup> 的基团，其中 R<sup>41</sup>-R<sup>44</sup> 独立地选自氢、卤素、烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基；其中当 R<sup>24</sup>-R<sup>27</sup>、R<sup>29</sup> 和 R<sup>41</sup>-R<sup>44</sup> 中的任何两个或多个是烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基时，这两个或多个能够连接以形成一个或多个环状取

代基。

14. 权利要求 1 的方法，其中在步骤(a)中的聚合催化剂是菲利普型氧化铬催化剂。

5

15. 权利要求 1 的方法，其中活化剂是铝氧烷。

16. 权利要求 15 的方法，其中活化剂选自线性甲基铝氧烷、环状甲基铝氧烷和它们的混合物。

10

17. 权利要求 1 的方法，其中活化剂以大约 1-大约 5,000 摩尔的活化剂/每摩尔过渡金属配合物的摩尔比使用。

15

18. 权利要求 17 的方法，其中活化剂以至少大约 150 摩尔的活化剂/每摩尔过渡金属配合物的摩尔比使用。

19. 权利要求 1 的方法，其中在步骤(b)中的催化剂是酸性低聚催化剂体系。

20

20. 权利要求 19 的方法，其中低聚催化剂体系包括三氟化硼和促进剂。

21. 权利要求 1 的方法，其中将来自步骤(a)的整个产物在步骤(b)中进行低聚。

25

22. 权利要求 1 的方法，其中将所述步骤(a)的产物混合物的预选择级分和一种或多种含有 4-20 个碳原子的乙烯基烯烃的掺和物在步骤(b)中进行低聚。

30

23. 权利要求 22 的方法，其中将 1-癸烯在步骤(a)聚合，和将含

有 20 个碳原子或 20 以下个碳原子的步骤(a)的产物混合物的级分与所述一种或多种线性 $\alpha$ -烯烃的掺和物在步骤(b)中进行低聚。

5           24. 权利要求 23 的方法，其中所述在掺和物中的线性 $\alpha$ -烯烃是 1-癸烯，含有 30-40 个碳原子的低聚物油占步骤(b)的产物的至少 60%。

          25. 权利要求 23 的方法，其中所述在掺和物中的乙烯基烯烃是 1-十二碳烯，含有 32-40 个碳原子的低聚物油占步骤(b)产物的至少 60%。

10           26. 权利要求 23 的方法，其中所述在掺和物中的乙烯基烯烃是 1-十四碳烯，含有 34-40 个碳原子的低聚物油占步骤(b)产物的至少 60%。

## 说明书

## 低聚物油和它们的生产

5 本发明的背景本发明的领域

总的来说，本发明涉及低聚物油的多步骤制备方法，更具体地说，涉及其中第一步使含有一种或多种  $C_3-C_{20}$  1-烯烃的原料在包含大体积配位体过渡金属催化剂的催化剂的存在下聚合和其中后续步骤包括使第一步产物的至少预选择级分进行低聚反应的前述多步骤制备方法。

现有技术的论述

已经公开了用于聚合或低聚合烯属不饱和烯烃的许多方法。例如，Rossi 等的 PCT/US93/12102(作为 WO94/13715 在 1994 年 6 月 23 日公布)公开了包括具有非常接近对应于下述结构式 1、2 或 3 或 4 的结构式的大体积配位体过渡金属化合物的催化剂体系。该催化剂体系还包括含有元素周期表 II 族或 III 族金属的活化剂化合物，尤其是三烷基铝化合物，线性或环状铝氧烷，或者离子化离子活化剂或化合物如三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼。公开的方法包括乙烯和  $\alpha$ -烯烃的共聚。适合的  $\alpha$ -烯烃在第二个碳上具有一个氢原子，在第三个碳上有至少两个氢或在第四个碳原子上有至少一个氢。所生产的共聚物含有高度的端部乙烯叉基不饱和度，并具有 300-15,000 的数均分子量和一般低于 5 的分子量分布( $M_w/M_n$ )。

25 Bagheri 等在 U.S.专利 No.5,688,887 公开了在包含环戊二烯基或茚基周期表 IVb 族金属茂催化剂和铝氧烷助催化剂的金属茂催化剂的存在下使含有一种或多种  $C_3-C_{20}$  1-烯烃和不是 1-烯烃的第二种烃的原料聚合以形成高反应性、低分子量、粘性的主要含 1-烯烃的聚合(1-烯

30 烃)或共聚(1-烯烃)的另一种这类方法。所得到的聚合物产物具有高于

80%的端部乙烯叉基含量，是高反应活性的并具有 300 和 10,000 之间的分子量。Bagheri 等也公开了聚(1-烯烃)或共聚(1-烯烃)产物的反应，其中端部乙烯叉基键与芳族烃、环氧化剂、甲硅烷基化剂、马来酸酐、一氧化碳和氢、卤素和氢卤化物反应。

5

Johnson 等在 PCT/US96/01282(作为 WO96/23010 在 1996 年 8 月 1 日公布)中公开了使用包括不同类型的大体积配位体过渡金属化合物的催化剂体系的方法，所述配位体过渡金属化合物具有非常接近以下结构式 5、6、7 或 8 的结构式。该公开的方法涉及使用前述催化剂用于聚合乙烯、无环烯烃和/或经选择的环状烯烃和任选的烯属酯或羧酸以及其它单体来生产各种均聚物和共聚物。

10

此外，有许多专利出版物公开了包括具有与下述结构式 9 或 10 类似的化学计量结构式的大体积配位体过渡金属化合物和活化量的选自有机铝化合物和烃基硼化合物的活化剂的催化剂体系。例如，Britovstek 等在 PCT/GB98/026388(作为 WO 99/12981 在 1999 年 3 月 18 日公布)公开了用于聚合 1-烯烃的这样一种催化剂体系。Brookhart 等在 PCT/US98/00316(作为 WO 98/30162 在 1998 年 7 月 16 日公布)中公开了用于聚合丙烯的类似催化剂体系。Brookhart 等在 PCT/US98/14306(作为 WO 99/02472 在 1999 年 1 月 21 日公布)公开了在类似催化剂体系的存在下使乙烯反应来生产 $\alpha$ -烯烃的方法和公开了所生产的 $\alpha$ -烯烃能够进一步均聚或与其它烯烃共聚以形成聚烯烃或者能够被转化为醇。Bennett 在 PCT/US97/23556(作为 WO98/27124 在 1998 年 6 月 25 日公布)中公开了用于在类似催化剂体系的存在下聚合乙烯的方法。Vaughn 等在 PCT/US 97/10418(作为 WO 97/48736 在 1997 年 12 月 24 日公布)中公开了用于在包括固定在载体材料上的大体积配位体过渡金属化合物的类似催化剂体系的存在下使烯烃单体非均相聚合的方法。Matsunaga 等在 PCT/US97/10419(作为 WO 97/48737 在 1997 年 12 月 24 日公布)中公开了用于在这种催化剂体系的存在下和在升高的乙烯压力下均聚或共聚乙烯的方法。

15

20

25

30

与从乙烯基烯烃制备低聚物油相关的主要问题是低聚物产物混合物通常必须要被分馏成不同部分以获得给定所需粘度的油(例如, 在 100°C 的 2, 4, 6 或 8 cSt)。结果, 在工业生产中, 很难获得这样一种低聚物产物混合物, 当将其分馏时产生符合市场需求的相对量的各粘度产品, 和常常需要生产过量的一种产物以便获得所需量的另一种产物。另一问题是不能对从 $\alpha$ -烯烃转化到内烯烃的化学过程和异构化进行控制。第三个问题是聚合方法经常产生高百分比的二聚体, 它不适合作为润滑剂使用(挥发性太强)。因此, 非常需要开发一种多适应性的方法, 使得产物的粘度以较高的选择性进行设计和能够再现地和容易地生产具有预选择所需粘度的产物油。

Schaerfl 等在 U.S.专利 No.5,284,988 和 No.5,498,815 中公开了用于制备合成油的两种二步法, 这两种二步法提供了以较高的选择性设计合成油产物的粘度的较好的多适应性。U.S.专利 No.5,284,988 公开了当使用乙烯叉基烯烃和 $\alpha$ -烯烃作为起始原料来形成合成油时具有较高选择性的方法。用于制备合成油的 U.S.专利 No.5,284,988 的方法包括(a)在异构化催化剂的存在下使乙烯叉基烯烃原料的至少一部分异构化以形成含有三取代的烯烃的中间体和(b)在低聚催化剂的存在下让中间体和至少一种乙烯基烯烃进行共二聚以形成包括乙烯叉基烯烃和乙烯基烯烃的共二聚体的合成油。用于 U.S.专利 No.5,284,988 的方法的异构化步骤中的适当乙烯叉基烯烃能够使用已知的方法例如使含有 4-大约 30 个碳原子, 优选至少 6、和最优选至少 8-大约 20 个碳原子的乙烯基烯烃(包括它们的混合物)进行二聚来制备。用于 U.S.专利 No.5,824,988 的方法的异构化步骤的适当乙烯基烯烃含有 4-大约 30 个碳原子, 和优选大约 6-大约 24 个碳原子(包括它们的混合物)。共二聚步骤能够使用本技术领域已知的任何适合的二聚催化剂、尤其是 Friedel-Crafts 型催化剂如酰基卤(路易斯酸)或质子酸(布朗斯台德酸)催化剂, 它们能够结合使用和与促进剂一起使用。

U.S.专利 No.5,498,815 公开了用于制备合成油的方法，它包括以下步骤：在催化剂的存在下使乙烯叉基烯烃反应以形成含有至少大约50wt%的乙烯叉基烯烃的二聚体的中间体混合物，此后将乙烯基烯烃加到中间体混合物中和在催化剂的存在下使中间体混合物和乙烯基烯烃反应以便形成含有乙烯叉基烯烃的二聚体和所加入的乙烯基烯烃与乙烯叉基烯烃的共二聚体的产物混合物。用于本方法第一步的合适乙烯叉基烯烃能够使用已知的方法，如通过使含有4-大约30个碳原子的乙烯基烯烃二聚来制备。用于本方法第二步的合适乙烯基烯烃含有4-大约30个碳原子。两步骤中能够使用本技术领域已知的任何合适的二聚催化剂，特别是 Friedel-Crafts 型催化剂如酰基卤(路易斯酸)或质子酸(布朗斯台德酸)催化剂，它们能够结合使用和与促进剂一起使用。

Hobbs 等在 PCT/US90/00863(作为 WO 90/10050 在 1990 年 9 月 7 日公布)公开了用于改进由 $\alpha$ -烯烃低聚物组成的合成润滑剂的热稳定性的方法，它是通过在酸性烷基化催化剂的存在下由该 $\alpha$ -烯烃低聚物与烯烃如癸烯或在 1-链烯烃的低聚过程中产生的低分子量、非润滑剂范围烯烃的烷基化来实现的。该 $\alpha$ -烯烃低聚物通过多孔载体上的还原价态 VIB 族金属催化剂的存在下使  $C_6$ - $C_{20}$   $\alpha$ -烯烃原料低聚和从所得到的产物混合物中回收包含烯属润滑剂范围烯烃的低聚物来获得。

然而，U.S.专利 No.5,284,988、U.S.专利 No.5,498,815 或 PCT/US90/00863 都没有公开包括以下步骤的多步法：在第一步中，在包含大体积的配位体过渡金属配合物的催化剂体系的存在下使烯烃聚合以形成包含一定分布范围产物的产物混合物，它的至少一种级分具有在预定范围之外的性能，和在后续步骤中，使在第一步中形成的产物混合物的预选择级分低聚。

### 本发明的目的

因此，本发明的总目的是提供用于生产具有克服先前方法的上述问题的预定性能的低聚物油的改进方法。

更具体地，本发明的目的是提供允许更大程度控制化学过程和使在原料中烯烃的双键异构化的程度减至最小的改进的上述方法。

5 本发明的相关目的是提供可使烯属烯烃较高效地转化至具有预定性能的低聚物油的改进的上述方法。

在阅读以下详细描述和所附的权利要求书后，人们将会清楚其它目的和优点。

10

### 本发明的概述

这些目的可通过用于选择性生产具有预定性能的低聚物油的本发明方法来达到，该方法包括第一步(a)：在包含结构式 1 的大体积配位体过渡金属配合物和活化量的包含有机铝化合物或烷基硼化合物或它们的混合物的活化剂的催化剂体系的存在下，使包含一种或多种的在第二个碳上具有至少一个氢，在第三个碳上具有至少两个氢和在第四个碳上(如果在烯烃中存在至少 4 个碳原子的话)具有至少一个氢的 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 烯烃的原料聚合：

结构式 1

20  $L_m MX_n X'_p$

在结构式 1 中，L 是大体积配位体，M 是过渡金属，X 和 X' 可以是相同或不同的，并独立地选自卤素、具有 1-20 个碳原子的烷基或烯氧基，m 是 1-3，n 是 0-3，p 是 0-3，以及整数 m+n+p 的总和对应于过渡金属的化学价。形成了包含一定分布范围的产物的产物混合物，它的至少一种级分具有在预定范围之外的性能。在后续步骤(b)中，使在步骤(a)形成的产物的至少一种预选择级分在酸性低聚催化剂的存在下低聚从而形成上述低聚物油。

30 优选实施方案的详细描述

在本发明方法的步骤(a)中使用的催化剂体系包括化学计量结构式 1 表示的大体积配位体过渡金属配合物:

结构式 1



5 在结构式 1 中, L 是大体积配位体, M 是过渡金属, X 和 X<sup>1</sup> 独立地选自卤素、具有 1-20 个碳原子的烃基或烃氧基, m 是 1-3, n 是 0-3, p 是 0-3, 以及整数 m+n+p 的总和对应于过渡金属化学价。上述金属配合物含有与一个或多个任选的杂原子形成可以是环状基团的多个键接原子。配位体 L 和 X 可以彼此桥接, 如果存在两个配位体 L 和 /或 X, 它们可以是桥接的。

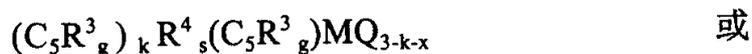
15 在一个优选的实施方案中, 催化剂是金属茂, M 是 IV、V 或 VI 族过渡金属, 和一个或多个 L 是环戊二烯基或茚基结构部分。在该实施方案中, 原料包括一种或多种线性 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 1-烯烃, 而且在步骤(a)形成的产物混合物包括基本上端部不饱和的粘性的、主要含 1-烯烃的分子量在 300 和 10,000 之间的聚(1-烯烃)或共聚(1-烯烃), 它表现了高于 50%, 优选高于 80%的端部乙烯叉基含量。优选的是, 金属茂由化学计量结构式 2 表示:



20 其中各 Cp 是取代或未取代的环戊二烯基或茚基环, 及其上的各个取代基能够是相同或不同的, 并是具有 1-20 个碳原子的烷基、链烯基、芳基、烷芳基或芳烷基或排列在一起形成 C<sub>4</sub> 或 C<sub>6</sub> 环的一部分的至少两个碳原子; 其中 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 独立地选自卤素、各具有 1-20 个碳原子的烃基、烃氧基; 和其中 m 是 1-3, n 是 0-3, p 是 0-3, 以及 m+n+p 的总和对应于 M 的氧化态。

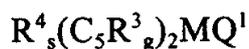
在供选择的实施方案中, 金属茂由化学计量结构式 3 或 4 表示:

结构式 3



30

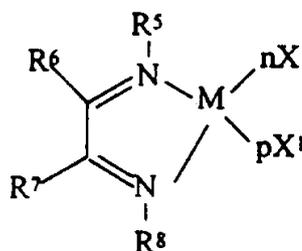
结构式 4



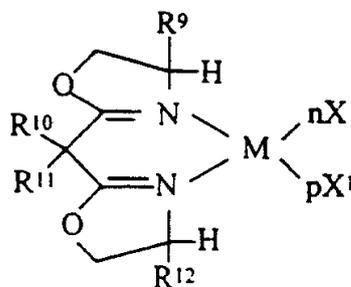
其中各  $C_5R^3_g$  是取代或未取代的环戊二烯基，其中各  $R^3$  可相同或不同的，并是氢、具有 1-20 个碳原子的烷基、链烯基、烷芳基或芳烷基或连在一起形成  $C_4-C_6$  环的一部分的至少两个碳原子；其中  $R^4$  是 1) 含有 1-4 个碳原子的链烯基，或 2) 二烷基锗或硅或者烷基磷或胺基，和  $R^4$  是取代在两个  $C_5R^3_g$  环上和桥接两个  $C_5R^3_g$  环或桥接一个  $C_5R^3_g$  环与 M，其中各 Q 能够是相同或不同的，并是具有 1-20 个碳原子的烷基、链烯基、芳基、烷芳基或芳烷基或卤素，和  $Q^1$  是具有 1-20 个碳原子的烷叉基；当 k 是 0 时，x 是 1，否则 x 总是 0；和其中 s 是 0 或 1；和当 s 是 0 时，g 是 5 和 k 是 0、1 或 2；和当 s 是 1 时，g 是 4 和 k 是 1。M 是 IV、V 或 VI 族，优选 IV 族的过渡金属。

在另一优选的实施方案中，催化剂是具有二齿配位体的化学计量结构式 5、6、7 或 8 的配合物，而不是金属茂：

结构式 5

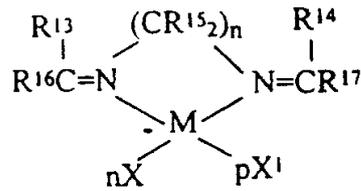


结构式 6

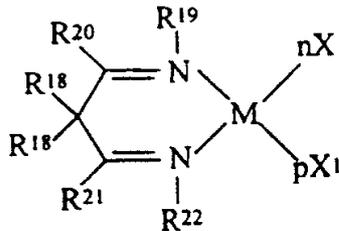


结构式 7

30



5                    或结构式 8



10

15

20

25

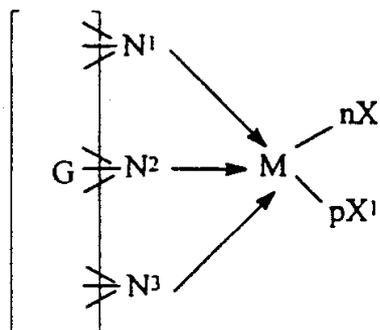
30

在结构式 5-8 中，过渡金属 M 选自 Ti、Zr、Sc、V、Cr、稀土金属、Fe、Co、Ni 或 Pd；X 和 X<sup>1</sup> 独立地选自卤素、具有 1-20 个碳原子的烃基和烃氧基；n 和 p 是整数，它们的总和是 M 的化学价减 2(在 M 和二齿配位体之间的键的数目)，R<sup>5</sup> 和 R<sup>8</sup> 各自独立地是烃基或取代的烃基，条件是连接于亚氨基氮原子的碳原子具有键接它的至少两个碳原子；R<sup>6</sup> 和 R<sup>7</sup> 各自独立地是氢、烃基、取代的烃基，或连在一起的 R<sup>6</sup> 和 R<sup>7</sup> 是形成碳环的亚烃基或取代的亚烃基；R<sup>9</sup> 和 R<sup>12</sup> 各自独立地是氢、烃基或取代的烃基；R<sup>10</sup> 和 R<sup>11</sup> 各自独立地是氢、烃基或取代的烃基；各 R<sup>15</sup> 独立地是氢、烃基或取代的烃基，或两个 R<sup>15</sup> 连在一起形成环；R<sup>16</sup> 是烃基或取代的烃基，和 R<sup>13</sup> 是氢、烃基或取代的烃基，或者 R<sup>16</sup> 和 R<sup>13</sup> 连在一起形成环；R<sup>17</sup> 是烃基或取代的烃基，和 R<sup>14</sup> 是氢、烃基或取代的烃基，或 R<sup>17</sup> 和 R<sup>14</sup> 连在一起形成环；各 R<sup>18</sup> 独立地是氢、烃基或取代的烃基；R<sup>19</sup> 和 R<sup>22</sup> 各自独立地是烃基或取代的烃基，条件是键接亚氨基氮原子的碳原子具有键接于它的至少两个碳原子；R<sup>20</sup> 和 R<sup>21</sup> 各自独立地是氢、烃基或取代的烃基；各 R<sup>23</sup> 独立是烃基或取代的烃基，条件是在上述烯烃中的任何烯键通过季碳原子或至少两个饱和碳原子与任何其它烯键或芳族环分开。当 M 是 Pd 时，二烯不存在，和当使用结构式 7 的配合物时，M 不是 Pd。M 优选是 Co、Fe、Ni 或 Pd；和更优选是 Ni 或 Pd。在结构式 7 中，n 是 2 或 3。

在另一优选实施方案中，前述大体积配位体过渡金属配合物是化学计量结构式 9 所示的配合物，而不是金属茂或含有二齿配位体的配合物：

5

结构式 9



10

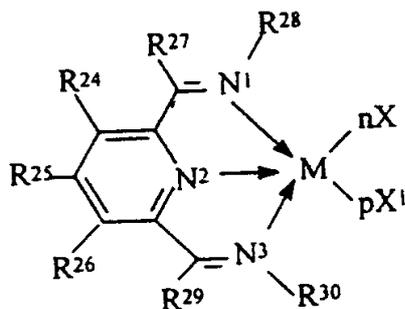
其中三个氮原子 N<sup>1</sup>、N<sup>2</sup> 和 N<sup>3</sup> 以络合方式键接于选自 Co、Fe、Ru 和 Mn 的过渡金属 M；其中 G 包含三个氮原子 N<sup>1</sup>、N<sup>2</sup> 和 N<sup>3</sup> 集中或单独键接于其上的一个或多个有机结构部分；其中 X 和 X<sup>1</sup> 独立地选自卤素、具有 1-20 个碳原子的烷基和羟氧基；其中 n 和 p 是整数，它们的总和是 M 的化学价减 3(在 M 和三齿配位体之间的键的数目)；和其中当 M 是 Co 时，整数 n 和 p 的总和是 1、2 或 3，当 M 是 Ru 时，n 和 p 的总和是 2、3 或 4，当 M 是 Fe 时，n 和 p 的总和是 2 或 3，和当 M 是 Mn 时，n 和 p 的总和是 1、2、3 或 4。

15

20

在结构式 9 的配合物的高度优选的实施方案中，上述金属配合物具有结构式 10 的结构：

结构式 10



25

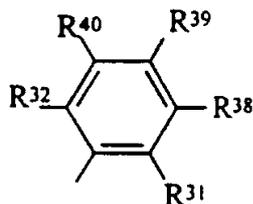
30

其中 M 是 Fe[II]、Fe[III]、Co[I]、Co[II]、Co[III]、Ru[II]、Ru[IV]、Mn[I]、Mn[II]、Mn[III]或 Mn[IV]；其中 X 和 X<sup>1</sup> 独立地选自卤素、具有 1-20 个碳原子的烃基和炔氧基；其中 n 和 p 是整数，它们的总和是 M 的化学价；其中 R<sup>24</sup>、R<sup>25</sup>、R<sup>26</sup>、R<sup>27</sup> 和 R<sup>29</sup> 独立地选自氢、卤素、烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基，和其中

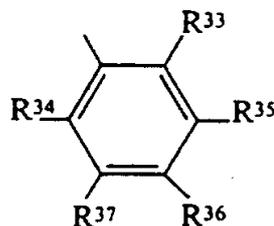
(1) 当 M 是 Fe、Co 或 Ru 时，R<sup>28</sup> 和 R<sup>30</sup> 独立地选自氢、卤素、烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基；和当 R<sup>24</sup>-R<sup>30</sup> 中的任何两个或多个是烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基时，上述两个或多个能够连接以形成一个或多个环状取代基，或

(2) 当 M 是 Fe、Co、Mn 或 Ru 时，那么 R<sup>28</sup> 由如下所示的化学计量结构式 11 表示，和 R<sup>30</sup> 由如下所示的化学计量结构式 12 表示：

结构式 11



结构式 12



其中 R<sup>31</sup>-R<sup>40</sup> 独立地选自氢、卤素、烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基；和其中当 R<sup>24</sup>-R<sup>27</sup>、R<sup>29</sup> 和 R<sup>31</sup>-R<sup>40</sup> 中的任何两个或多个是烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基时，所述两个或多个能够连接以形成一个或多个环状取代基；条件是当结构式 11 或 12 的环体系没有一个形成多芳族稠环体系时，R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>、R<sup>33</sup> 和 R<sup>34</sup> 中的至少一个是烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基，或者

(3) 当 M 是 Fe、Co、Mn 或 Ru 时，那么 R<sup>28</sup> 是具有结构式-NR<sup>41</sup>R<sup>42</sup>的基团，和 R<sup>30</sup> 是具有结构式-NR<sup>43</sup>R<sup>44</sup>的基团，其中 R<sup>41</sup>-R<sup>44</sup> 独立地选自氢、卤素、烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基；和其中当 R<sup>24</sup>-R<sup>27</sup>、R<sup>29</sup> 和 R<sup>41</sup>-R<sup>44</sup> 中的任何两个或多个是烃基、取代的烃基、杂烃基或取代的杂烃基时，这两个或多个能够连接以形成一个或多个环

状取代基。

除了大体积配位体过渡金属配合物以外，在本发明方法的步骤(a)中使用的催化剂体系还含有活化量的选自有机铝化合物和烷基硼化合物的活化剂。适合的有机铝化合物包括结构式  $\text{AlR}^{50}_3$  的化合物，其中各  $\text{R}^{50}$  独立地是  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$  烷基或卤。实例包括三甲基铝(TMA)、三乙基铝(TEA)、三异丁基铝(TIBA)、三正辛基铝、甲基二氯化铝、乙基二氯化铝、二甲基氯化铝、二乙基氯化铝、乙基三氯化铝、甲基三氯化铝和铝氧烷。铝氧烷一般作为低聚化合物在本技术领域是公知的，它能够

5 能够通过控制添加水到烷基铝化合物，例如三甲基铝中来制备。这种化合物可以是线性、环状或它们的混合物。一般认为商购铝氧烷是线性和环状化合物的混合物。环状铝氧烷能够由结构式  $[\text{R}^{51}\text{AlO}]_s$  表示和线性铝氧烷能够由结构式  $\text{R}^{52}(\text{R}^{53}\text{AlO})_s$  表示，其中  $s$  是大约 2-50 的数值，和其中  $\text{R}^{51}$ 、 $\text{R}^{52}$  和  $\text{R}^{53}$  表示烷基，优选  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基，例如甲基、乙

10 基或丁基。烷基铝氧烷如甲基铝氧烷(MAO)是优选的。

烷基铝氧烷和三烷基铝化合物的混合物是尤其优选的，如 MAO 与 TMA 或 TIBA 的混合物。在本文的上下文中，应该注意的是，在本说明书中所使用的术语“烷基铝氧烷”包括可商购的烷基铝氧烷，它含有一定比例的（一般大约 10wt%，但任选至多 50wt%的）相应三

20 烷基铝化合物，例如商购 MAO 通常含有接近 10wt%三甲基铝(TMA)，而商购 MMAO 含有 TMA 和 TIBA 二种。这里举例的烷基铝氧烷量包括这种三烷基铝化合物杂质，因此这里举例的三烷基铝化合物量被认为是包含除了

25 在烷基铝氧烷中引入的任何  $\text{AlR}_3$  化合物以外的由结构式表示的  $\text{AlR}_3$  化合物，当烷基铝氧烷中存在  $\text{AlR}_3$  化合物时。

适合的烷基硼化合物的实例是环硼氧烷、三甲基硼、三乙基硼、二甲基苯基四(苯基)硼酸铵、三苯甲基四(苯基)硼酸酯、三苯基硼、二甲基苯基铵、四(五氟苯基)硼酸酯、四[(双-3,5-三氟甲基)苯基]硼酸钠、

30 三苯甲基四(五氟苯基)硼酸酯和三(五氟苯基)硼。

在本发明的催化剂的制备中，所使用的选自有机铝化合物和烷基硼化合物的活化化合物的量很容易通过简单试验来确定，例如通过能用于聚合小量单体和因此测定所生产的催化剂活性的小试样品的制备来决定。一般发现，其用量应足以提供 0.1-20,000 个铝或硼原子，优选 1-2000 个铝或硼原子/在结构式 1 的化合物中的每个过渡金属原子。一般，使用大约 1 摩尔-大约 5000 摩尔，优选大约 150 摩尔的活化剂/每摩尔过渡金属配合物。

当在本发明方法的步骤(a)中使用的催化剂体系包含结构式 5-12 的配合物时，催化剂优选包含除了大体积配位体过渡金属配合物和活化剂以外的中性路易斯碱。中性路易斯碱在齐格勒-纳塔催化剂聚合技术的领域中是公知的。适合在本发明中使用的各种中性路易斯碱的实例是不饱和烃，例如链烯烃(非 1-烯烃)或炔烃，伯、仲和叔胺，酰胺，磷酰胺，膦类，亚磷酸盐，醚类，硫醚，腈类，羰基化合物例如酯类、酮类、醛类、一氧化碳和二氧化碳、亚砷、砷和环硼氧烷类。尽管 1-烯烃能够用作中性路易斯碱，对于本发明来说，它们本身被认为是单体或共聚单体 1-烯烃，而不作为中性路易斯碱。然而，属于内烯烃的链烯烃，例如 2-丁烯和环己烯在本发明中被认为是中性路易斯碱。优选的路易斯碱是叔胺和芳族酯，例如二甲基苯胺、二乙基苯胺、三丁基胺、苯甲酸乙酯和苯甲酸苄酯。在本发明的该特定实施方案中，可将催化剂体系的过渡金属配合物(第一组分)、活化剂(第二组分)和中性路易斯碱(第三组分)同时或以任何所需的次序汇集到一起。如果上述第二和第三组分是相互强烈反应的化合物，例如一起形成稳定的化合物，优选在初始步骤中在引入最后一种组分之前先汇集上述第一和第二组分或上述第一和第三组分。优选的是，在引入第二组分之前，将第一和第三组分混合在一起。在制备本催化剂体系中所使用的第一和第二组分的量适合如以上关于本发明的催化剂所述的那样。中性路易斯碱(组分 3)的量优选应使得提供 100:1-1:1000，最优选 10:1-1:20 的中性路易斯碱与第一组分的比率。催化剂体系的所有三种组分能够例

如作为纯物料、物料在适合的稀释剂或溶剂(例如液体烃)中的悬浮液或溶液汇集在一起,或者,如果组分的至少一种是挥发性的,则通过使用该组分的蒸汽来汇集。所述组分能够在任何所需的温度下汇集。在室温下混合组分一般是令人满意的。如果需要,例如为使组分得到更好的混合,可加热到更高温度,例如至多 120°C。优选在惰性氛围(例如干燥氮气)或在真空内将三种组分汇集在一起。如果需要使用在载体材料上的催化剂(参见以下),这能够例如通过预先形成包含三种组分的催化剂体系和用它的溶液浸渍载体材料,或通过同时或按序将一种或多种组分引入到载体材料中来达到。如果需要,载体材料本身能够具有中性路易斯碱的性能,和能够作为或代替上述第三种组分使用。具有中性路易斯碱性能的载体材料的实例是聚(氨基苯乙烯)或苯乙烯和氨基苯乙烯(即乙烯基苯胺)的共聚物。

如果需要,本发明的催化剂能够包含一种以上的上文所定义的过渡金属化合物。该催化剂可包含例如 2,6-二乙酰基吡啶双(2,6-二异丙基缩苯胺)FeCl<sub>2</sub> 配合物和 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)FeCl<sub>2</sub> 配合物的混合物,或者 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-二异丙基缩苯胺)CoCl<sub>2</sub> 和 2,6-二乙酰基吡啶双(2,4,6-三甲基缩苯胺)FeCl<sub>2</sub> 的混合物。除了所述一种或多种所定义的过渡金属化合物以外,本发明的催化剂还能包括一种或多种其它类型的过渡金属化合物或催化剂,例如,在普通齐格勒-纳塔催化剂体系中使用的那些过渡金属化合物,金属茂型催化剂,或热激活载体上的氧化铬催化剂(例如 Phillips 型催化剂)。

在本发明方法的步骤(a)中所使用的催化剂能够是无载体的或被承载(吸收或吸附或化学键接)在便利的普通载体材料上的。适合的固体颗粒载体一般包括聚合或耐火氧化物材料,各材料优选是多孔的,例如滑石,无机氧化物,无机氯化物例如氯化镁,和树脂载体材料如聚苯乙烯、聚烯烃,或平均粒度优选高于 10μm 的其它聚合化合物或任何其它的有机载体材料等等。优选的载体材料是无机氧化物材料,它

包括来自元素周期表的 2、3、4、5、13 或 14 族金属或非金属氧化物的那些。在优选的实施方案中，催化剂载体材料包括硅石、氧化铝、硅石-氧化铝和它们的混合物。可单独或与硅石、氧化铝或硅石-氧化铝结合使用的其它无机氧化物是氧化镁、二氧化钛、氧化锆等等。

5

优选的是，载体材料具有在大约 10-大约 700m<sup>2</sup>/g 范围内的表面积，在大约 0.1-大约 4.0cc/g 范围内的孔体积和在大约 10-大约 500μm 范围内的平均粒度。更优选的是，表面积是在大约 50-大约 500m<sup>2</sup>/g 范围内，孔体积是在大约 0.5-大约 3.5cc/g 范围内，和平均粒度是在大约 20-大约 200μm 范围内。更优选的是，表面积范围是大约 100-大约 400m<sup>2</sup>/g；孔体积是大约 0.8-大约 3.0cc/g，和平均粒度是大约 30-大约 100μm。本发明的载体的孔径一般具有在 10-大约 1000Å，优选 50-大约 500Å，和更优选 75-大约 350Å 范围内的孔径。大体积配位体过渡金属化合物一般以 100-10 微摩尔的过渡金属化合物/克固体载体；更优选 80-20 微摩尔过渡金属化合物/克固体载体；和最优选 60-40 微摩尔过渡金属化合物/克固体载体的负载水平沉积在载体上。尽管大体积配位体过渡金属化合物能够以高达载体孔体积的任何水平沉积在载体上，但低于 100 微摩尔过渡金属化合物/克固体载体的负载水平是优选的，其中低于 80 微摩尔过渡金属化合物/克固体载体的负载水平是更优选的，和低于 60 微摩尔过渡金属化合物/克固体载体的负载水平是最优选的。

10

15

20

25

30

载体材料的浸渍能够通过普通工艺，例如通过形成催化剂组分在适合的稀释剂或溶剂中的溶液或悬浮液，或用该稀释剂或溶剂将载体材料制成淤浆来进行。如此用催化剂浸渍的载体材料然后能够例如通过过滤或蒸发工艺与稀释剂分离。如果需要，能够在载体材料的存在下就地形成催化剂，或者载体材料能够用一种或多种催化剂组分同时或按序预浸渍或与它们预混合。载体上的催化剂例如能够通过适合的惰性稀释剂，例如挥发性烃中用铝氧烷处理本发明的过渡金属化合物，将颗粒载体材料与产物形成淤浆和蒸发掉挥发性稀释剂来形成。

所生产的载体上的催化剂优选是以自由流动的粉料形式存在。所使用的载体材料的量能够在宽范围内变化，例如从 100,000 到 1g/每克存在于过渡金属化合物中的金属。

5            在本发明方法的步骤(a)中使用的聚合条件例如可以是溶液相、淤浆相或气相和间歇、连续或半连续，其中聚合温度在-100℃到+300℃。在淤浆相方法和气相方法中，催化剂一般以颗粒状固体的形式被给到聚合区中。该固体例如能够是从在本发明方法中使用的大体积配位体过渡金属配合物和活化剂形成的未稀释的固体催化剂体系，或者可以  
10           单纯地是固体配合物本身。在后一情况下，活化剂例如能够作为溶液与固体配合物分开加入到或与固体配合物一起加入到聚合区中。

             在淤浆相聚合方法中，催化剂的固体颗粒或载体上的催化剂作为干燥粉料或作为在聚合稀释剂中的淤浆给到聚合区中。优选的是，这些颗粒作为在聚合稀释剂中的悬浮液给到聚合区中。所述聚合区例如  
15           能够是压力釜或类似的反应容器，或连续环流式反应器，例如在由 Phillips 方法生产聚乙烯中公知的那种类型。

             用于进行气相聚合过程的方法在本技术领域是众所周知的。这些  
20           方法一般涉及搅动(例如通过搅拌、振动或流化)催化剂床，或含有催化剂的目标聚合物(即，具有与在聚合方法中制备的所需的相同或相似物理性能的聚合物)床，和在使得至少部分单体在与催化剂床接触后聚合的条件下给到至少部分在气相中的单体料流中。该床一般通过添加冷却气体(例如回用的气体单体)和/或挥发性液体(例如挥发性惰性烃，  
25           或已经冷凝形成液体的气体单体)来冷却。在气相过程中生产和从气相过程中分离出来的聚合物在聚合区中直接形成了固体，而且不含有液体，或基本上不含有液体。所属技术领域的那些技术人员公知的是，如果让任何液体进入气相聚合过程中的聚合区中，相对于存在于聚合区中的聚合物的量而言，液体的量是小的。这与其中形成了溶解在溶剂中的聚合物的“溶液相”方法和其中聚合物作为在液体稀释剂中的  
30           聚合物的“溶液相”方法和其中聚合物作为在液体稀释剂中的

“悬浮液”形成的“淤浆相”方法构成对照。

5 本发明的步骤(a)能够通过现有技术中众所周知的方法在间歇、半间歇或所谓的“连续”条件下进行。本发明方法的步骤(a)的聚合过程优选在 0°C 以上, 最优选 15°C 以上的温度下进行。聚合反应的温度在这些定义的温度范围内调节能够提供对所生产的聚合物的平均分子量进行控制的有效手段。

10 适合用作在本发明方法的步骤(a)中进行反应的烯烃的单体是符合以下条件的 $\alpha$ -烯烃: (1)在第二个碳上具有至少一个氢, (2)在第三个碳上具有至少两个氢, 和(3)在第四个碳上(如果在烯烃中存在至少四个碳原子)具有至少一个氢。因此, 适合的 $\alpha$ -烯烃单体包括由结构式  $H_2C=CHR^{60}$  表示的那些, 其中  $R^{60}$  是含有 1-18 个碳原子的直链或支链烷基, 和其中存在的任何支化是在不比第四个碳原子更接近双键的一个或多个碳原子上。 $R^{60}$  是优选含有 1-19 个碳原子, 和更优选含有 2-13 个碳原子的烷基。因此, 有用的 $\alpha$ -烯烃包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、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、1-十九碳烯和它们的混合物。

20 控制本发明方法的步骤(a)以制备数均分子量不高于 15,000 和一般 300-15,000, 和优选 400-8,000 的聚合物。这种聚合物的数均分子量能够通过任何方便的已知技术来测定。用于这种测定的一种方便方法是尺寸排阻色谱法(也称作凝胶渗透色谱法, GPC), 这种方法另外提供了分子量分布信息(参见 W.W. Yau, J. J. Kirkland 和 D. D. Bly, 25 “Modern Size Exclusion Liquid Chromatography”, John Wiley and Sons, New York, 1979)。在步骤(a)所生产的聚合物或共聚物的分子量分布 ( $M_w/M_n$ )一般低于 5, 优选低于 4, 更优选低于 3, 例如在 1.5 和 2.5 之间。

30

当使用结构式 2、3、或 4 所示的催化剂时，本发明步骤(a)所产生聚合物的进一步特征在于高达大约 50%或 50%以上的聚合物链拥有端部乙烯叉基型不饱和度。少量的聚合物链能够含有端部乙烯基不饱和度，即  $\text{POLY-CH=CH}_2$ ，一定比例的聚合物含有内部单不饱和度，  
5 例如， $\text{POLY-C(T}^1\text{)=CH(T}^2\text{)}$ ，其中  $T^1$  和  $T^2$  各自独立地是含有 1-18，优选 1-8 个碳原子的烷基和 POLY 表示聚合物链。本发明方法的步骤(a)的聚合物产物包含了能够被氢饱和的链，但优选含有其中它的至少 50%，优选至少 60%，和更优选至少 75%(例如 75-95%)具有端部乙烯叉基不饱和度的聚合物链。具有端部乙烯叉基不饱和度的聚合物链的百分数可通过傅立叶变换红外(FTIR)光谱分析、滴定法、质子(H)NMR  
10 或  $\text{C}^{13}$  NMR 来测定。

在一个优选的实施方案中，步骤(a)是在溶液相条件下使用包含其中 M 是 IVb 族过渡金属，一般为钛、锆或钪的由结构式 2、3 或 4  
15 表示的催化剂和作为活化剂的铝氧烷的催化剂体系来进行，其中铝氧烷与金属茂的摩尔比是 150 或 150 以上，原料中的  $\text{C}_3\text{-C}_{20}$   $\alpha$ -烯烃含有高于 1wt%的至少一种挥发性烃液体，但主要由  $\text{C}_3\text{-C}_{20}$   $\alpha$ -烯烃组成。原料中的  $\text{C}_3\text{-C}_{20}$   $\alpha$ -烯烃被聚合以形成基本上端部不饱和的、粘性的、主要含 1-烯烃的聚(1-烯烃)或共聚(1-烯烃)，它的端部乙烯叉基含量高于  
20 于 50%。

在该优选实施方案中，本发明的端部不饱和、粘性的聚合物产物主要是聚(1-烯烃)或共聚(1-烯烃)。在本发明方法步骤(a)中产生的粘性聚合物的聚合物链基本上是端部不饱和的。基本上端部不饱和是指优选在产物聚合物中高于大约 90%的聚合物链含有不饱和度，更优选高于  
25 于大约 95%的聚合物链含有端部不饱和度。

当使用结构式 5、6、7 或 8 表示的催化剂时，在本发明步骤(a)中生产的聚合物的进一步特征在于在去除轻油后(< $\text{C}_{26}$ )具有在 5 和  
30  $200\text{cSt}$  之间的粘度、在 110 和 230 之间的粘度指数、低于  $-20^\circ\text{C}$  的倾点

和在 250℃下在 1%和 20%之间的 Noack 挥发性。

5 一般，在步骤(a)中产生的产物是混合物，它的组分和各组分的相对量取决于所用的具体 $\alpha$ -烯烃反应剂、催化剂和反应条件。一般，产物是不饱和的和在 100℃具有大约 2-大约 100cSt 的粘度。产物混合物的至少一部分一般具有所需的性能，例如，适于特定应用的粘度。通常将该部分的组分氢化以改进它们的抗氧化性，这些组分因它们的长效、低挥发性、低倾点和高粘度指数的优异性能而众所周知，这使得它们成为现有技术水平润滑剂和传压液体的首选的主原料。

10

然而，通常这种产物混合物包括大量的未反应烯烃原料以及不具有所需性能的组分或不包括符合市场需求的相对量的各粘度产物。因此，步骤(a)经常在需要生产含有不需要的过量或不足够量的一种产物以便获得所需量的另一种产物的产物混合物的条件下进行。

15

本发明的方法通过将在步骤(a)中产生的产物混合物进行分级分离以便分离和回收一种或多种级分，控制具有所需性能的各组分和分离用于在本发明方法的步骤(b)中的附加处理的产物混合物的一种或多种其它级分而解决了该问题。或者，来自步骤(a)的整个产物能够在步骤(b)中进行低聚。

20

然后将所选用于进行附加处理的级分在步骤(b)中经受与低聚催化剂接触的低聚反应条件，以使产物混合物含有至少一种所需量的在步骤(a)没有产生的、具有所需性能的产物。因此，步骤(b)使经过步骤(a)的烯烃原料以更高的效率转化为所需量的具有所需性能的产物。因此，本发明的方法能够改进对原料组成的控制和能够生产宽范围的满足消费者特别规定的低聚物油产物。

25

能够使用在本技术领域已知的任何适合低聚催化剂，尤其是酸性低聚反应催化剂体系，特别是弗瑞德-克来福特型(Friedel-Crafts)型催

30

5 化剂如酰基卤(路易斯酸)或质子酸(布朗斯台德酸)催化剂作为步骤(b)的低聚反应催化剂。这种低聚催化剂的实例包括但不限于  $\text{BF}_3$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{BBr}_3$ 、硫酸、无水 HF、磷酸、多磷酸、高氯酸、氟硫酸、芳族硫酸等。这些催化剂能够结合使用和与促进剂如水、醇、卤化氢、烷基卤化物等一起使用。用于步骤(b)的低聚方法的优选催化剂体系是  $\text{BF}_3$ -促进剂体系。适合的促进剂是极性化合物和优选含有大约 1-10 个碳原子的醇如甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、正丁醇、异丁醇、正己醇、正辛醇等。其它适合的促进剂包括例如水、磷酸、脂肪酸(例如戊酸)、醛类、酸酐、酮类、有机酯类、醚类、多元醇、酚类、醚醇等。当与具有活性质子如水或醇的其它促进剂结合使用时，醚类、酯类、酸酐、酮类和醛类提供了良好的促催化性能。

15 所使用的促进剂的量应能在合理的时间有效提供良好的转化率。一般，基于烯烃反应剂的总量，能够使用 0.01wt% 或 0.01wt% 以上的量。能够使用高于 1.0wt% 的量，但通常是不需要的。优选的量是在烯烃反应剂总量的大约 0.025-0.5wt% 的范围内。 $\text{BF}_3$  的量用于提供大约 0.1-10:1 和优选高于大约 1:1 的  $\text{BF}_3$  与促进剂的摩尔比。例如，使用烯烃反应剂总量的大约 0.1-3.0wt% 的  $\text{BF}_3$  量。

20 所使用的催化剂的量能够通过将  $\text{BF}_3$  鼓泡吹入到烯烃反应剂的搅拌混合物中，仅直到满足“可观察到的”条件，即温度增加 2-4°C 来减至最小。因为乙烯叉基烯烃比乙烯基烯烃有更高的反应活性，与正常用于生产 PAO 的乙烯基烯烃低聚反应方法相比，需要更少的  $\text{BF}_3$  催化剂。

25 当使用结构式 2、3 或 4 的催化剂时，步骤(a)的高度乙烯叉基型不饱和度的产物使得产物在步骤(b)的低聚反应中活性很强。另外，因为全量的步骤(a)产物或者它的一种或多种预选择级分能够在步骤(b)中进行低聚反应，有可能在本发明的方法中按目的设计进入步骤(b)的原料以便生产所需相对量的各粘度产物，而不用生产过量的一种产物以

30

便获得所需量的另一种目的产物。

本发明方法的另一实施方案是在步骤(b)中将步骤(a)产物的预选择级分与至少一种含有 4-20 个碳原子的乙烯基烯烃进行共低聚反应。

5 这可以使步骤(a)的不是有用的产物的级分，例如二聚物级分转化为有用的高级级分，例如三聚物级分。将与在步骤(a)使用的不同乙烯基烯烃添加到步骤(b)的原料中可进一步控制进入步骤(b)的原料的组成，和可生产甚至更宽范围的满足消费者订货规格的低聚物油。还能够生产不容易由其它手段制备的低聚物级分，例如在步骤(b)将来自步骤(a)的  
10  $C_{20}$  聚合物与  $C_{12}$  乙烯基烯烃进行共低聚反应以形成主要的  $C_{32}$  产物。能够改变在步骤(b)中所使用的乙烯基烯烃的种类和乙烯基烯烃的相对量以及在步骤(b)中上述步骤(a)的产物混合物的级分以控制在步骤(b)中形成的产物的量。

15 在本方法中用作加到步骤(b)的原料中的其它化合物的合适乙烯基烯烃含有 4-大约 30 个碳原子，优选大约 6-20 个碳原子，包括它们的混合物。非限制性实例包括 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯、1-二十碳烯等。能够使用纯乙烯基烯烃或乙烯基烯烃的混合物和乙烯叉基和/或内烯烃。通常，原料含有至少大约 85wt%的乙烯基烯烃。另外，  
20 步骤(b)能够这样来进行，仅使乙烯基烯烃级分与预选择的来自步骤(a)的聚合物级分反应。

25 通过改变在步骤(b)的原料中使用的步骤(a)的产物的级分的选择和在步骤(b)中加入的乙烯基烯烃的选择，能够产生满足订货规格的低聚物油产物。例如，这种产物的粘度能够通过改变加到第二步的反应混合物中乙烯基烯烃的量和类型来改变。前述步骤(a)的产物的预选择级分与所加入的乙烯基烯烃的摩尔比的范围可以改变，但通常至少使用与上述步骤(a)的产物的预选择级分等摩尔量的乙烯基烯烃以便消耗  
30 上述步骤(a)的产物的预选择级分。产物油在  $100^{\circ}\text{C}$  具有大约 1-20cSt

的粘度。优选的是，大约 10:1-1:1.5 和最典型 1.3:1 摩尔比的所加入的乙烯基烯烃和上述步骤(a)的产物的预选择级分用于给到步骤(b)的原料中。乙烯基烯烃一般在当至少大约 30wt%的上述步骤(a)的产物的预选择级分已经在步骤(b)中低聚后才加入。

5

步骤(b)能够在大气压中进行。能够使用例如达到 50 磅/平方英寸的中等升高压力，并可理想地使反应时间减至最少，但不需这样，因为乙烯叉基烯烃具有高反应活性。选择步骤(b)中的反应时间和温度以有效地获得向所需产物的良好转化率。一般，使用大约 0-70°C 的温度，其中总反应时间为大约 1/2 到 5 小时。

10

本发明方法步骤(b)的产物具有预选择的所需性能，尤其是粘度。一般，步骤(b)的产物的特征在于在去除未反应的单体和二聚体后具有在 3 和 100cSt 之间的粘度，在 110 和 180 之间的粘度指数，低于-30°C 的倾点，和在 250°C 的在 2%和 25%之间的 Noack 挥发性。

15

下面的实施例用于说明这里公开的本发明的某些具体实施方案。这些实施例仅用于说明的目的，不应认为是限制这里公开的新发明的范围，因为有许多对本技术领域那些技术人员来说很明显的可供选择的更改和变化，这也在所公开的本发明的范围和精神实质内。

20

### 实施例

所有用金属茂和其它有机金属化合物的操作在氮气氛围下的手套箱中进行。使用 NMR 通过对烯烃区域的峰面积的积分来测定在流体样品中端部乙烯叉基的量。使用凝胶渗透色谱法(GPC)来测定分子量。使用适宜的 ASTM 方法测量所有粘度性能。

25

前三个实施例说明了在三种不同温度下由二氯化二茂锆与甲基铝氧烷活化剂催化的 1-癸烯在步骤(a)的聚合反应。实施例 4 的区别在于在步骤(a)中使用替代的二甲基二茂锆与硼酸酯活化剂。

30

### 实施例 1

在 2 升的氮氛围下的 Parr 反应器中加入 1096g 的干燥 1-癸烯，和在搅拌下升温至 65℃。通过将 37.0mg 的双(环戊二烯基)二氯化锆在 20ml 的甲苯中的溶液与 38.9ml 的甲基铝氧烷(MAO)在甲苯中的溶液(在甲苯中的 10wt%溶液，d=0.860g/ml，5.08wt%Al)预混合 10 分钟来制备催化剂。使用注射容器将催化剂溶液注入到 Parr 反应器中。在温度(65℃)下搅拌反应物 3 小时，然后通过将内容物倾倒入含有 200ml 的 2N NaOH 的骤冷容器中来淬灭反应，并洗涤有机层。随后有机层用蒸馏水(2×200ml)进行洗涤，并在 MgSO<sub>4</sub> 上干燥。在减压下未反应癸烯的去除导致分离出 948.5g 透明流体。在减压下该流体的进一步蒸馏得到了 294.1g(31.0%)的二聚 C<sub>20</sub> 流体的分离物，其具有由 NMR 分析得到的高于 80%的乙烯叉基。一旦除去二聚物，在一组标准氢化条件下(170℃，400psi 氢，使用在 Kieselguhr 催化剂上的 Ni)将底馏分氢化以产生具有下列性能的高粘度指数(VI)合成主原料：

KV@100℃, cSt	9.50
KV@40℃, cSt	54.1
KV@-40℃, cSt	14825
粘度指数(VI)	161
倾点, °C	-56
Noack@250, %损失	6.7

### 实施例 2

本实施例以与实施例 1 相同的方式进行，只是聚合温度是在 75℃。在淬灭反应和洗涤后，在减压下未反应的癸烯的去除导致分离出 941.8g 的透明流体。该流体在减压下的进一步蒸馏得到了 369.4g(39.2%)的二聚 C<sub>20</sub> 流体的分离物，其具有由 NMR 分析得到的高于 80%的乙烯叉基。一旦除去二聚物，在一组标准氢化条件下(170℃，400psi 氢，使用在 Kieselguhr 催化剂上的 Ni)将底馏分氢化以产生具有下列性能

的高粘度指数(VI)合成主原料:

KV@100°C, cSt	7.0
KV@40°C, cSt	36.2
KV@-40°C, cSt	8036
粘度指数(VI)	155
倾点, °C	-62
Noack@250, %损失	8.6

### 实施例 3

5           本实施例以与实施例 1 相同的方式进行, 只是聚合温度是在 100 °C。在淬灭反应和洗涤后, 在减压下未反应的癸烯的去除导致分离出 908.6g 的透明流体。该流体在减压下的进一步蒸馏得到了 475.8g(52.4%) 的二聚 C20 流体的分离物, 它具有由 NMR 分析得到的高于 80% 的乙烯叉基。一旦除去二聚物, 在一组标准氢化条件下(170°C, 400psi 氢, 10 使用在 Kieselguhr 催化剂上的 Ni)将底馏分氢化以产生具有下列性能的高粘度指数(VI)合成主原料:

KV@100°C, cSt	5.5
KV@40°C, cSt	26.5
KV@-40°C, cSt	4822
粘度指数(VI)	152
倾点, °C	-69
Noack@250, %损失	9.1

### 实施例 4

15           在 2 升的氮氛围下的 Parr 反应器中加入 882g 的干燥 1-癸烯, 和在搅拌下升温至 100°C。通过将 3.5mg 的双(环戊二烯基)二甲基锆在 20ml 的甲苯中的溶液与 11.1mg 的 N,N-二甲基苯胺 四(五氟苯基)硼酸盐在 50ml 甲苯和 0.20ml 的三异丁基铝中的溶液预混合 10 分钟来制备

5 催化剂。使用注射容器将催化剂溶液注入到 Parr 反应器中。在温度(100 °C)下搅拌反应物 3 小时，然后通过将内容物倾倒入含有 200ml 的 2N NaOH 的骤冷容器中来淬灭反应，并洗涤有机层。随后有机层用蒸馏水(2×200ml)进行洗涤，并在 MgSO<sub>4</sub> 上干燥。在减压下未反应癸烯的去除导致分离出 197.2g 透明流体。在减压下该流体的进一步蒸馏得到了 49.2g(24.9%)的二聚 C20 流体的分离物，其具有由 NMR 分析得到的高于 60%的乙烯叉基。一旦除去二聚物，在一组标准氢化条件下(170 °C，400psi 氢，使用在 Kieselguhr 催化剂上的 Ni)将底馏分氢化以产生具有下列性能的高粘度指数(VI)合成主原料：

10

KV@100°C, cSt	11.4
KV@40°C, cSt	68.6
KV@-40°C, cSt	24210
粘度指数(VI)	160
倾点, °C	-57
Noack@250, %损失	5.5

下表表示了从实施例 1-4 分离的 C20(癸烯二聚物)的百分数(%)。NMR 分析表明实施例 1-3 具有高于 80%的乙烯叉基烯烃含量，实施例 4 显示大约 60%的乙烯叉基烯烃含量。

15

	% C20 二聚体
实施例 1	31.0
实施例 2	39.2
实施例 3	52.4
实施例 4	24.9

在实施例 5 中，来自实施例 1-3 中的步骤(a)的产物的二聚物(C20)级分与在步骤(b)中的 1-癸烯反应以形成更有用的产物，尤其是三聚物(C30)和四聚物(C40)。实施例 6 证明，步骤(b)的产物不受步骤(a)的产

物的二聚物级分是使用硼酸盐活化剂还是 MAO 活化剂制备的影响。

### 实施例 5

5 在 1 加仑的 Parr 反应器中加入 643.0g 的从实施例 1-3 中分离的 C20 二聚流体, 357.0g 的 1-癸烯, 2.0g 的 1-丁醇, 在搅拌下升温至 50°C。引入三氟化硼并缓慢调节到 20psi 的稳态压力。搅拌反应混合物 90 分钟。用 500g 的 8%NaOH 淬灭反应混合物, 再用蒸馏水洗涤。在减压(200 °C, 0.05mmHg)下未反应和挥发性流体的去除导致分离出 804.7g 的透明流体, 它在一组标准氢化条件下(170°C, 400psi 氢, 使用在 Kieselguhr 催化剂上的 Ni)被氢化以产生具有下列性能的高粘度指数(VI)合成主原料:

KV@100°C, cSt	4.3
KV@40°C, cSt	19.4
KV@-40°C, cSt	2942
粘度指数(VI)	134
倾点, °C	<-66
Noack@250, %损失	10.3

### 实施例 6

15 在 1 加仑的 Parr 反应器中加入 536.0g 的从与实施例 4 相同(金属茂/硼酸盐催化剂体系)的试验中分离的 C20 二聚流体, 356.0g 的 1-癸烯, 1.0g 的 1-丙醇, 在搅拌下升温至 35°C。引入三氟化硼并缓慢调节到 20psi 的稳态压力。搅拌反应混合物 2 小时。以与实施例 5 相同的方式分离产物, 在氢化前分离出 700.9g 的透明液体。该产物混合物的气相色谱法分析事实上与当本实施例的 C20 二聚流体用实施例 1-3 的产物替换时分离的产物相同。这表明对于从金属茂/MAO 催化剂体系(实施例 1-3)和金属茂/硼酸盐催化剂体系(实施例 4)得到的二聚产物, 20 获得了具有相同物理性能的流体。

5 实施例 7 说明了步骤(a)的产物的二聚物(C20)级分与 1-十二碳烯  
 的反应制备了步骤(b)的产物，主要是 C32，它很难由任何一步法以高  
 的收率制备。实施例 9 不同于实施例 7 之处在于在步骤(b)中使用十四  
 碳烯，再次制备了主要是 C34 的产物，它也很难由任何一步法以高的  
 收率制备。

10 实施例 8 描述的是 1-癸烯在步骤(a)中聚合，接着除去未反应的 1-  
 癸烯，和随后使步骤(a)的所有剩余产物与 1-十二碳烯在步骤(b)反应。  
 因此，步骤(a)的产物的二聚物部分能够在步骤(b)中被转化为更有用的  
 高级低聚物，无论从步骤(a)的产物的剩下部分中首先除去或不除去该  
 二聚物。

#### 实施例 7

15 在 1 加仑的 Parr 反应器中加入 651.2g 的从实施例 1-3 中分离的 C20  
 二聚流体，400.1g 的 1-十二碳烯，1.0g 的 1-丙醇，在搅拌下升温至 45  
 °C。引入三氟化硼并缓慢调节到 20psi 的稳态压力。搅拌反应混合物 2  
 小时。用 500g 的 8% NaOH 淬灭反应混合物，再用蒸馏水洗涤。在减  
 20 压下(230°C, 0.05mmHg)未反应和挥发性流体的去除导致分离出 870.2g  
 的透明流体，它在一组标准氢化条件下(170°C, 400psi 氢，使用在  
 Kieselguhr 催化剂上的 Ni)被氢化以产生具有下列性能的高粘度指数(VI)  
 合成主原料：

KV@100°C, cSt	4.7
KV@40°C, cSt	21.8
KV@-40°C, cSt	3870
粘度指数(VI)	141
倾点, °C	<-63
Noack@250, %损失	7.1

#### 实施例 8

开始，向 2 升在氮氛围下的 Parr 反应器中加入 1094g 的干燥 1-癸烯，并在搅拌下升温至 100℃。通过将 37.0mg 的双(环戊二烯基)二氯化锆在 20ml 的甲苯中的溶液与 38.9ml 的甲基铝氧烷(MAO)在甲苯中的溶液(在甲苯中的 10wt%溶液，d=0.860g/ml，5.08wt%Al)预混合 10 分钟来制备催化剂。使用注射容器将催化剂溶液注入到 Parr 反应器中。在温度(100℃)下搅拌反应物 3 小时，然后通过将内容物倾倒入含有 200ml 的 2N NaOH 的骤冷容器中来淬灭反应，并洗涤有机层。随后有机层用蒸馏水(2×200ml)进行洗涤，并在 MgSO<sub>4</sub> 上干燥。在减压下未反应癸烯的去除导致分离出 908.6g 透明流体。在后续步骤中，向 1 加仑 Parr 反应器中加入 710.0g 的以上分离的流体，357.0g 的 1-十二碳烯，3.0g 的 1-丁醇，再在搅拌下升温至 50℃。引入三氟化硼并缓慢调节到 20psi 的稳态压力。搅拌反应混合物 2 小时。用 500g 的 8% NaOH 淬灭反应混合物，再用蒸馏水洗涤。在减压下(220℃，0.05mmHg)未反应和挥发性流体的去除导致分离出 844.2g 的透明流体，它在一组标准氢化条件下(170℃，400psi 氢，使用在 Kieselguhr 催化剂上的 Ni)被氢化以产生具有下列性能的高粘度指数(VI)合成主原料：

KV@100℃, cSt	5.5
KV@40℃, cSt	27.1
KV@-40℃, cSt	5184
粘度指数(VI)	147
倾点, °C	-60
Noack@250, %损失	7.1

### 实施例 9

在 1 加仑的 Parr 反应器中加入 650.0g 的从实施例 1-3 中分离的 C20 二聚流体，350.0g 的 1-十四碳烯，1.0g 的 1-丙醇，在搅拌下升温至 40℃。引入三氟化硼并缓慢调节到 20psi 的稳态压力。搅拌反应混合物 2 小时。用 500g 的 8% NaOH 淬灭反应混合物，再用蒸馏水洗涤。在减压下(248℃，0.05mmHg)未反应和挥发性流体的去除导致分离出 846.7g

的透明流体，它在一组标准氢化条件下(170℃，400psi 氢，使用在 Kieselguhr 催化剂上的 Ni)被氢化以产生具有下列性能的高粘度指数(VI)合成主原料：

KV@100℃, cSt	5.2
KV@40℃, cSt	24.9
KV@-40℃, cSt	4920
粘度指数(VI)	147
倾点, °C	-51
Noack@250, %损失	4.8

5

### 实施例 10

使用从结构式 5-12 中选择的催化剂的典型聚合反应实例如下进行：将 100mg(0.068mmol)的 Pd- $\alpha$ -二亚胺配合物[2,6-(*i*-Pr)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N=C(Me)-C(Me)=NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub> 2,6-(*i*-Pr)<sub>2</sub>Pd(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C(O)OMe]B{3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>4</sub> 在 150ml 氯苯中的溶液转移到 2 升在氮氛围下的 Parr 反应容器中。将反应器加热到 65℃，在该温度下通过机械搅拌器搅拌该溶液。用乙烯给反应器加压到 100kPa，聚合反应再继续进行 10 小时。通过排放乙烯使反应减压，在 10 小时后以与实施例 1 类似的方式淬灭该反应，再分离产物。通过改变催化剂、聚合温度、乙烯压力或它们的组合，有可能产生粘度在 2 到高于 500cSt 这一范围内变化的产物。

10

15

### 实施例 11

使用从结构式 5-12 中选择的催化剂的另一典型聚合反应实例如下进行：将 100mg(0.069mmol)的 Pd- $\alpha$ -二亚胺配合物[2,6-(*i*-Pr)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N=C(H)-C(H)=NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub> 2,6-(*i*-Pr)<sub>2</sub>Pd(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C(O)OMe]B{3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>4</sub> 在 150ml 氯苯中的溶液转移到 2 升在氮氛围下的 Parr 反应容器中。将反应器加热到 65℃，在该温度下通过机械搅拌器搅拌该溶液。用乙烯给反应器加压到 100kPa，聚合反应再继续进行 10 小时。通过排放乙烯使反应减压，在 10 小时后以与实施例 1 类似的方式淬灭该反应，再分离产物。通

20

过改变催化剂、聚合温度、乙烯压力或它们的组合，有可能产生粘度在 2 到高于 500cSt 这一范围内变化的产物。

### 5 实施例 12

使用从结构式 5-12 中选择的催化剂的另一典型聚合反应实例如下进行：将 100mg(0.068mmol)的 Pd- $\alpha$ -二亚胺配合物[2,6-( $\text{Pr}$ )<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N=C(Me)-C(Me)=NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub> 2,6-( $\text{Pr}$ )<sub>2</sub>Pd(Me)(OEt<sub>2</sub>)]B{3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>4</sub> 在 150ml 氯苯中的溶液转移到 2 升在氮氛围下的 Parr 反应容器中。将反应器加热到 65℃，在该温度下通过机械搅拌器搅拌该溶液。用乙烯给反应器加压到 100kPa，聚合反应再继续进行 10 小时。通过排放乙烯使反应减压，在 10 小时后以与实施例 1 类似的方式淬灭该反应，再分离产物。通过改变催化剂、聚合温度、乙烯压力或它们的组合，有可能产生粘度在 2 到高于 500cSt 这一范围内变化的产物。

### 15 实施例 13

使用从结构式 5-12 中选择的催化剂的另一典型聚合反应实例如下进行：将 100mg (0.071mmol) 的 Ni- $\alpha$ -二亚胺配合物 [2,6-( $\text{Pr}$ )<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N=C(Me)-C(Me)=NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub> 2,6-( $\text{Pr}$ )<sub>2</sub>Ni(Me)(OEt<sub>2</sub>)]B{3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>4</sub> 在 150ml 氯苯中的溶液转移到 2 升在氮氛围下的 Parr 反应容器中。将反应器加热到 65℃，在该温度下通过机械搅拌器搅拌该溶液。用乙烯给反应器加压到 100kPa，聚合反应再继续进行 10 小时。通过排放乙烯使反应减压，在 10 小时后以与实施例 1 类似的方式淬灭该反应，再分离产物。通过改变催化剂、聚合温度、乙烯压力或它们的组合，有可能产生粘度在 2 到高于 500cSt 这一范围内变化的产物。

25

### 实施例 14

使用从结构式 5-12 中选择的催化剂的另一典型聚合反应实例如下进行：将 100mg (0.072mmol)的 Ni- $\alpha$ -二亚胺配合物[2,6-( $\text{Pr}$ )<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>N=C(H)-C(H)=NC<sub>6</sub>H<sub>3</sub> 2,6-( $\text{Pr}$ )<sub>2</sub>Ni(Me)(OEt<sub>2</sub>)]B{3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>}<sub>4</sub> 在 150ml 氯苯中的溶液转移到 2 升在氮氛围下的 Parr 反应容器中。将反应器加热到 65℃，

在该温度下通过机械搅拌器搅拌该溶液。用乙烯给反应器加压到 100kPa，聚合反应再继续进行 10 小时。通过排放乙烯使反应减压，在 10 小时后以与实施例 1 类似的方式淬灭该反应，再分离产物。通过改变催化剂、聚合温度、乙烯压力或它们的组合，有可能产生粘度在 2 到高于 500cSt 这一范围内变化的产物。

5

从以上描述可以明显看出，已经达到了本发明的目的。虽然仅仅给出了某些实施方案，本技术领域的那些技术人员从以上描述中将会得知供选择的实施方案和各种修改。这些实施方案和其它供选择方案被认为是等同物，都是在本发明的精神实质和范围内。

10