



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102666806 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 16

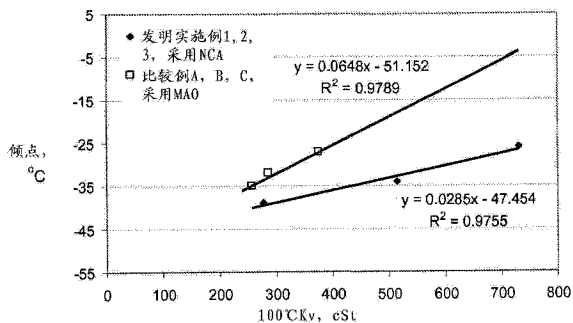
(21) 申请号 201080058413. 5  
 (22) 申请日 2010. 12. 17  
 (30) 优先权数据  
 61/284, 833 2009. 12. 24 US  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2012. 06. 21  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/US2010/061025 2010. 12. 17  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02011/079042 EN 2011. 06. 30  
 (73) 专利权人 埃克森美孚化学专利公司  
 地址 美国得克萨斯  
 (72) 发明人 M·M·吴 S·P·拉克尔  
 J·A·M·卡尼奇  
 (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 宁家成

(51) Int. Cl.  
 C10G 50/02(2006. 01)  
 C10M 107/10(2006. 01)  
 C08F 10/14(2006. 01)  
 (56) 对比文件  
 WO 2008042037 A1, 2008. 04. 10, 实施例 1,  
 第 22-23 页.  
 EP 0513380 A1, 1992. 11. 19,  
 WO 2007011459 A1, 2007. 01. 25, 实施例 61、  
 62, 表 9.  
 EP 1661921 A1, 2006. 05. 31, 实施例 3、7.  
 审查员 袁凡

权利要求书2页 说明书54页 附图2页

(54) 发明名称  
 用于生产新型合成基础油料的方法

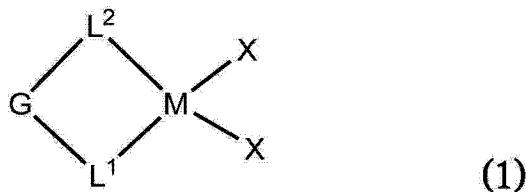
(57) 摘要  
 本公开涉及液体间规聚  $\alpha$ - 烯烃 sPAO, 其包含一种或多种  $C_4$ - $C_{24}$  单体, 所述 sPAO 具有 :a) 5 - 50% 的 rr 三单元组含量, 通过  $^{13}C$  NMR 测定 ;b) 25 - 60% 的 mr 三单元组含量, 通过  $^{13}C$  NMR 测定, 其中 mr 与 mm 三单元组之比为至少 1.0 ; c)  $Z^\circ C$  或更低的倾点, 其中  $Z=0.0648X-51.2$ , 其中 X= 在  $100^\circ C$  的运动粘度, 单位为厘沲 (cSt) ; d) 100 cSt 或更大 (或者 200 cSt 或更大) 的在  $100^\circ C$  的运动粘度 ;e) 小于 9 的 mr 三单元组与 rr 三单元组之比, 通过  $^{13}C$  NMR 测定 ;f) 小于 8 的亚乙烯基与 1, 2- 二取代烯烃之比, 通过  $^1H$ NMR 测定 ;g) 120 或更大的粘度指数 ;和 h) 40, 000 或更小的  $M_n$ 。本公开还涉及制备和使用包括具有特征 a)-h) 的任何组合的那些 sPAO 在内的 sPAO 的方法。



1. 用于生产间规聚  $\alpha$ -烯烃 sPAO 的方法, 该方法包括:

使包含至少一种具有 4-24 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃单体的进料物流与包含前催化剂化合物和非配位阴离子活化剂以及任选地包含烷基铝化合物的催化剂体系在聚合条件下接触, 其中如果存在的话氢气以 1379kPa 或更小的分压存在, 基于反应器的总压力计, 和所述具有 4-24 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃单体以 10 体积% 或更大的量存在, 基于反应器中的催化剂、单体和任何存在的稀释剂或溶剂的总体积计; 和

其中所述前催化剂化合物具有以下结构的  $C_s$  或假  $C_s$  对称性:



其中:

M 是第 4 族金属;

$L^1$  是未取代的苄基;

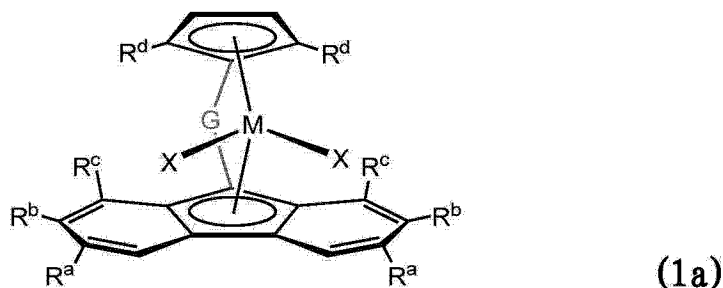
$L^2$  是环戊二烯基环或在环的 2 和 5 位具有假对称的取代基的取代的环戊二烯基环, 每个取代基独立地是自由基, 其是烃基, 取代的烃基, 卤代烃基, 取代的卤代烃基, 硅烃基或锆烃基;

G 是包含二苯基亚甲基的桥联基团;

X 独立地是卤素, 卤代烃基自由基, 或者取代的卤代烃基自由基;

其中所述非配位阴离子活化剂包含以下中的一种或多种: N, N-二甲基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐, N, N-二烷基苯基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐, 其中所述烷基是  $C_1-C_{18}$  烷基基团, 三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐, 三(五氟苯基)硼, 三烷基铵四(五氟苯基)硼酸盐, 其中所述烷基是  $C_1-C_{18}$  烷基基团, 四烷基铵四(五氟苯基)硼酸盐, 其中所述烷基是  $C_1-C_{18}$  烷基基团。

2. 权利要求 1 的方法, 其中所述前催化剂化合物具有以下结构的  $C_s$  或假  $C_s$  对称性:



其中每个  $R^a$ 、 $R^b$  和  $R^c$  是氢;

每个  $R^d$  相对于另一个来说是假对称的取代基, 并且选自氢或烃基, 取代的烃基, 卤代烃基, 取代的卤代烃基, 硅烃基或锆烃基自由基。

3. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述 sPAO 具有以下特征:

a) 25-60% 的 rr 三单元组含量, 通过  $^{13}C$  NMR 测定;

b) 至少 45% 的 mr 三单元组含量, 通过  $^{13}C$  NMR 测定, 其中 % mr 三单元组比 % mm 三单元组含量大至少 50%;

c)  $Z^{\circ}\text{C}$  或更低的倾点, 其中  $Z = 0.0648X - 51.2$ , 其中  $X =$  在  $100^{\circ}\text{C}$  的运动粘度, 单位为  $\text{cSt}$ ;

d)  $100\text{cSt}$  或更大的在  $100^{\circ}\text{C}$  的运动粘度;

e) 小于 9 的  $\text{mr}$  三单元组与  $\text{rr}$  三单元组之比, 通过  $^{13}\text{C}$  NMR 测定;

f) 小于 8 的亚乙烯基与 1, 2- 二取代烯烃之比, 通过  $^1\text{H}$  NMR 测定;

g) 120 或更大的粘度指数; 和

h) 40, 000 或更小的  $\text{Mn}$ 。

4. 权利要求 1 或 2 的方法, 还包括

1) 任选地处理所述  $\text{sPAO}$  以降低含杂原子的化合物至小于  $600\text{ppm}$ , 和或

2) 任选地将所述  $\text{sPAO}$  与溶剂或稀释剂分离; 和或

3) 使所述  $\text{sPAO}$  与氢气和氢化催化剂接触; 和或

4) 得到具有小于 1.8 的溴值的  $\text{sPAO}$ 。

5. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中烷基铝化合物存在, 并且所述烷基铝化合物由下式表示:  $\text{R}_3\text{Al}$ , 其中每个  $\text{R}$  独立地选自甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 异丁基, 正丁基, 叔丁基, 正戊基, 异戊基, 新戊基, 正己基, 异己基, 正庚基, 异庚基, 正辛基, 异辛基, 正壬基, 正癸基, 正十一烷基, 正十二烷基, 正十三烷基, 正十四烷基, 正十五烷基, 正十六烷基, 正十七烷基, 正十八烷基, 和它们的异链类似物。

6. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中反应器中的压力为  $0.1 - 100$  大气压。

7. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述金属茂包含二苯基甲叉基 (环戊二烯基) (9- 芴基) 合锆二氯化物。

8. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中生产率大于  $200\text{kg/g}$  金属茂化合物。

9. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中生产率大于  $10\text{kg/g}$  活化剂。

## 用于生产新型合成基础油料的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2009 年 12 月 24 日提交的美国临时申请序列号 61/284, 833 的优先权, 该文件的公开内容通过引用全部结合到本文中。

[0003] 领域

[0004] 本公开涉及可用作润滑剂基础油料的新型的合成聚  $\alpha$  烯烃液体, 优选以它们聚合后原样的状态。

[0005] 背景

[0006] 润滑油的粘度 - 温度关系是当选择用于特定应用的润滑剂时必须考虑的关键标准之一。粘度指数 (VI) 是一个经验的、无量纲的数, 其指示在给定的温度范围内油的粘度变化的速率, 并且与在 40°C 和 100°C 测定 (典型地使用 ASTM 方法 D445) 的运动粘度有关。显示相对大的粘度随温度变化的流体被说成具有低的粘度指数。例如, 低 VI 油在升高的温度下将比高 VI 油更快地变稀。通常, 高 VI 油是更希望的, 因为它在较高的温度下具有更高的粘度, 这意味着更好或更稠的润滑膜和对接触的机械部件更好的保护。在另一方面, 随着所述油操作温度降低, 高 VI 油的粘度的增加将不会如低 VI 油的粘度增加那么多。这是有利的, 因为低 VI 油的过高的粘度将降低操作机械的效率。因此, 高 VI (HVI) 油在高和低温操作中都有性能优势。VI 按照 ASTM 方法 D2270 测定。

[0007] 聚  $\alpha$  烯烃 (PAO) 包含一类烃化合物, 其通过直链  $\alpha$  - 烯烃 (LAO) 的催化低聚 (聚合至低分子量产物) 制备, 所述直链  $\alpha$  - 烯烃典型地在 1- 己烯至 1- 十八碳烯的范围内, 更典型地在 1- 辛烯至 1- 十二碳烯的范围内, 其中 1- 癸烯是最常见的并且经常是优选的材料。这样的流体被描述在例如美国专利 6, 824, 671 和其中引用的专利中。

[0008] 然而, 通过常规的 Friedel-Crafts 催化剂生产的聚  $\alpha$  - 烯烃通常特征在于具有额外的相对短的分支, 例如甲基和乙基短侧链, 即使进料烯烃不含有这些短分支。这被认为是因为 Friedel-Crafts 催化剂部分异构化起始  $\alpha$  - 烯烃和在所述低聚方法过程中形成的中间体。为了获得优异的润滑剂性能, 包括 VI 和挥发性, 短链分支的存在典型地是较不希望的。

[0009] 通过例如使用还原的金属氧化物催化剂 (例如铬) 的  $\alpha$  - 烯烃聚合制备的高粘度指数聚  $\alpha$  - 烯烃 (HVI-PAO) 被描述在例如美国专利号 4, 827, 064 ; 4, 827, 073 ; 4, 990, 771 ; 5, 012, 020 ; 和 5, 264, 642 中。这些 HVI-PAO 的特征在于具有 130 和以上的高粘度指数, 小于 0.19 的分支比, 在 300 和 45, 000 之间的重均分子量 (Mw), 在 300 和 18, 000 之间的数均分子量 (Mn), 在 1 和 5 之间的分子量分布 (MWD=Mw/Mn), 和 -15°C 以下的倾点。以碳数度量, 这些分子典型地在 C<sub>30</sub>-C<sub>1300</sub> 的范围内。

[0010] 在 PAO 和 HVI-PAO 的生产中, 所述进料可以被限制到一种具体的  $\alpha$  - 烯烃, 通常 1- 癸烯。有时, 当 1- 癸烯不能以足够大的量获得时, 添加小到中等量的 1- 辛烯或 1- 十二碳烯来补充所述量。当使用进料的混合物时, 产物往往是嵌段共聚物而不是无规共聚物, 和 / 或在所述方法的开始阶段生产的产物不同于在所述方法的结束阶段生产的产物, 并且所述不均匀的聚合物产物的特征将在于差的粘度指数和差的低温性能。因此, 在过去, PAO 和

HVI-PAO 典型地使用纯的  $C_{10}$  进料制备。尽管, US7, 547, 811 公开了使用  $AlCl_3$  型催化剂制备的混合进料 PAO。

[0011] 利用混合进料  $\alpha$ -烯烃来生产 HVI-PAO 的一个成功的实例是 WO2007/011462 中公开的方法, 该文件公开了一种改进的方法, 其中混合  $\alpha$ -烯烃原料被在活化的金属茂催化剂上聚合以提供实际上无规的液体聚合物, 其特别可用在润滑剂组分中或用作功能流体。所述活化的金属茂催化剂可以是由例如 MAO 或非配位阴离子活化或促进的简单的金属茂、取代的金属茂或桥联的金属茂催化剂。

[0012] HVI-PAO 生产者面临的一个问题是降低 PAO 产物的聚合后原样碳链的不饱和度, 该不饱和度可以通过溴值 (ASTM D1159) 量化。如果 PAO 流体溴值超过 2, 其不能被令人满意地用作润滑剂基础油料。由较高的溴值指示的不饱和度可能导致所述 PAO 分子的差的高温稳定性。因此, 典型的是氢化这些聚合后原样的 PAO 产物以降低所述分子中不饱和度的水平, 从而使得它们适合用作润滑剂基础油料。WO 2007/011462 公开了低聚后氢化, 以便生产具有小于 1.8 的溴值的聚  $\alpha$  烯烃。

[0013] 然而, 有人已经建议, 所述低聚反应可以在低水平氢气存在下进行, 从而改善催化剂生产率 (参见例如 WO 2007/011462 的段落 [0115])。

[0014] 美国专利号 6, 858, 767 公开了用于生产液体 PAO 聚合物的方法, 包括使 1-癸烯与用烷基铝氧烷活化的特定类型的金属茂催化剂在氢气存在下接触。所得到的产物据说具有独特的性能组合, 例如低的分子量, 低的多分散性指数, 可控的运动粘度, 低的碘值和低的玻璃化转变温度。所得到的产物据说适合作为粘度改进剂。

[0015] 人们已经做了一些努力, 来使用金属茂催化剂体系制备各种 PAO。实例包括 US6, 706, 828 (相应于 US2004/0147693), 其中由内消旋形式的某些金属茂催化剂在高氢气压力制备 PAO。然而, US 6, 706, 828 的对比例 D 使用与甲基铝氧烷 (MAO) 组合的外消旋-二甲基甲硅烷基双 (2-甲基茛基) 合锆二氯化物在  $100^\circ C$  在氢气存在下生产, 该聚癸烯被报告具有 116cSt 的  $100^\circ C$  运动粘度 ( $KV_{100}$ ), 1039cSt 的  $40^\circ C$  运动粘度 ( $KV_{40}$ ), 214 的 VI, 2.8 的碘值, 7084 的  $M_w$ , 2906 的  $M_n$ , 2.4 的  $M_w/M_n$ , 和  $-72.4^\circ C$  的  $T_g$ 。同样地, 除其它外, WO 02/14384 在实施例 J 和 K 中公开了使用与 MAO 组合的外消旋-乙基双 (茛基) 合锆二氯化物或外消旋-二甲基甲硅烷基双 (2-甲基茛基) 合锆二氯化物在  $40^\circ C$  (在 200psi 氢气或 1 摩尔氢气下) 生产被报告具有  $-73.8^\circ C$  的  $T_g$ , 702cSt 的  $KV_{100}$ , 和 296 的 VI 的等规聚癸烯; 或者生产被报告具有  $-66^\circ C$  的  $T_g$ , 1624 的  $KV_{100}$ , 和 341 的 VI 的聚癸烯。另外, WO 99/67347 在实施例 1 中公开使用与 MAO 组合的乙叉双 (四氢茛基) 合锆二氯化物在  $50^\circ C$  生产聚癸烯, 该聚癸烯具有 11, 400 的  $M_n$  和 94% 的亚乙烯基双键含量。

[0016] 其它工作已经使用不是典型地已知产生具有任何特殊立构规整度的聚合物或低聚物的各种金属茂催化剂制备了各种 PAO, 例如聚癸烯。实例包括 WO 96/23751, EP 0613873, US 5, 688, 887, US 6, 043, 401, WO 03/020856 (相应于 US 2003/0055184), US 5, 087, 788, US 6, 414, 090, US 6, 414, 091, US 4, 704, 491, US 6, 133, 209, 和 US 6, 713, 438。

[0017] US 6, 548, 724 (相应于 US 2001/0041817 和 US 6, 548, 723) 公开了使用典型地与甲基铝氧烷组合的某些金属茂催化剂生产低聚物油。US6, 548, 724 的第 20 栏 40-44 行指出: 实施例 10-11 表明, 在金属茂的环戊二烯基环上的二、三或四取代对于以改进的收率生产高粘度的聚  $\alpha$  烯烃 (在  $100^\circ C$  粘度在 20-5000 cSt 的范围内) 是有用的, 而五烷基取

代的环戊二烯基环被报告是差的。

[0018] WO 2007/011459 公开了使用外消旋的金属茂和非配位阴离子活化剂由具有 5-24 个碳原子的单体生产等规聚  $\alpha$  烯烃。

[0019] WO 2007/011973 公开了在未桥联的取代的金属茂催化剂、非配位阴离子活化剂和任选的氢气存在下生产较低粘度的、较高溴值的聚  $\alpha$  烯烃的方法。

[0020] WO 2008/010865 公开了在金属茂催化剂、非配位阴离子活化剂和氢气存在下生产高粘度的、无规 PAO 流体的方法。

[0021] WO 2009/017953 公开了在内消旋的金属茂催化剂和非配位阴离子活化剂存在下生产液体无规聚  $\alpha$ -烯烃的方法。

[0022] WO 2009/137264 和 US 2009/0281360 公开了生产具有 0.5-5 摩尔%的 mm 三单元组和 40-58 摩尔%的 rr 三单元组,优选具有 37-59.5 摩尔%的 mr 三单元组的 PAO 组合物的方法。在  $^{13}\text{C}$  NMR 谱中,在 27.0-29.0ppm 的区域和 / 或在 20.0ppm 的区域和 / 或在 42.5ppm 的区域所述 PAO 组合物理想地基本上不具有峰。所述 PAO 组合物优选具有高的饱和度,并且理想地具有 0.2-5 的碘值。所述 PAO 组合物优选通过在金属茂催化剂(优选桥联的金属茂)和氢气存在下聚合烯烃单体,例如  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{12}$  烯烃,优选 1-癸烯来形成。

[0023] 其它重要的参考文件包括:US 7,129,197, US 5,177,276, US5,731,254, US 4,892,851, US 6,706,828, EP0284708, US 5,846,896, US 5,679,812, EP0321852, US 4,962,262, EP 0513380, US2004/0230016, 和 US 6,642,169。

[0024] 然而迄今为止,由于效率低的方法、成本和性能缺陷,采用金属茂制备的 PAO 在市场上,特别是在润滑剂市场上还没有得到广泛的应用。本公开通过提供具有优异性能组合的新的 PAO 和 / 或 HVI-PAO 和用于生产它们的改进的方法来满足这样的和其它需要。

[0025] 而且,不论最近的进展,本领域仍未满足以下需要:优化用于生产 PAO 的聚合反应方法,从而避免对昂贵的聚合后氢整理(hydrogen finishing)的需要,使得聚合后原样的产物适合用作润滑剂基础油料。还有,需要改善催化剂的生产率,使得总催化剂体系的成本可以被降低,并且所述催化剂体系的脱除可以被简化。该改进的生产率能够改善总的方法的经济性。

[0026] 概述

[0027] 本公开涉及液体间规聚  $\alpha$  烯烃 (sPAO),其包含一种或多种  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{24}$  (优选  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{24}$ ; 优选  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{24}$ ) 单体,所述 sPAO 具有:

[0028] a) 5-50% 的 rr 三单元组含量,通过  $^{13}\text{C}$  NMR 测定;

[0029] b) 25-60% 的 mr 三单元组含量,通过  $^{13}\text{C}$  NMR 测定,其中 mr 与 mm 三单元组比为至少 1.0;

[0030] c)  $Z^\circ\text{C}$  或更小倾点,其中  $Z=0.0648X-51.2$ , 其中  $X=100^\circ\text{C}$  运动粘度,单位为厘沱 (cSt);

[0031] d) 100 cSt 或更大 (或者 200 cSt 或更大) 的  $100^\circ\text{C}$  运动粘度;

[0032] e) 小于 9 的 mr 三单元组与 rr 三单元组之比 (通过  $^{13}\text{C}$  NMR 测定);

[0033] f) 小于 8 的亚乙烯基与 1,2-二取代的烯烃之比 (通过  $^1\text{H}$  NMR 测定);

[0034] g) 120 或更大的粘度指数;和

[0035] h) 40,000 或更小的 Mn。

[0036] 本公开还涉及制备和使用这样的 sPAO 的方法。本文中描述的方法的生产率典型地大于 200kg sPAO/g 过渡金属化合物,或者大于 250kgsPAO/g 过渡金属化合物,或者大于 500kg/g 过渡金属化合物,或者大于 1000g/g 过渡金属化合物,和 / 或大于 10kg sPAO/g 活化剂,或者大于 50kg/g 活化剂,或者大于 100kg/g 活化剂,或者大于 500kg/g 活化剂。

[0037] 附图简要说明

[0038] 图 1 是发明实施例 1、2 和 3 以及对比例 A 和 B 的倾点对 100°C 运动粘度的图。

[0039] 图 2 是显示本公开的 sPAO 和对比 PAO 的各种 Mw/Mn 极限的图。

[0040] 图 3 是实施例 1-10 和对比例 A-C 的溴值的图表。

[0041] 详细描述

[0042] 在详细描述和这里的权利要求书中的所有数值都是由“约”或“大约”修饰的所指示的值,并且考虑实验误差和本领域普通技术人员能够预期的变化。

[0043] 在本文中使用时,如 Chemical and Engineering News, 63(5), 27(1985) 中所描述的那样使用元素周期表的新编号方案。

[0044] 除非另外指明,所有单位为 ps i 的压力是 psig,并且所有分子量是 g/mol。

[0045] 就本公开和所附权利要求书来说,当聚合物或低聚物被提及为包含烯烃时,在所述聚合物或低聚物中存在的所述烯烃分别是所述烯烃的聚合或低聚的形式。同样地,术语聚合物的使用意图包括均聚物和共聚物,其中共聚物包括任何具有两种或更多种化学上不同的单体的聚合物。同样地,术语低聚物的使用意图包括均聚低聚物和共聚低聚物,其中共聚低聚物包括任何具有两种或更多种化学上不同的单体的低聚物。

[0046] 对于本公开来说,术语低聚物是指具有 2-75 个链节单元的组合物,并且术语聚合物是指具有 76 个或更多个链节单元的组合物。链节被定义为低聚物或聚合物的单元,其原先相应于在所述低聚或聚合反应中使用的烯烃。例如,聚癸烯的链节是癸烯。

[0047] 就本公开和所附权利要求书来说,术语“聚  $\alpha$ -烯烃”,“聚  $\alpha$  烯烃”或“PAO”包括 C<sub>3</sub>或更大  $\alpha$ -烯烃单体的均聚低聚物,共聚低聚物,均聚物和共聚物。

[0048] 就本公开和所附权利要求书来说,催化循环中的活性物种可以包括所述催化剂的中性或离子形式。

[0049] 术语“催化剂体系”被定义为是指催化剂前体 / 活化剂对,例如金属茂 / 活化剂对,任选含有共活化剂。当“催化剂体系”被用于描述活化前的这样的对时,它是指所述未活化的催化剂(前催化剂)以及活化剂和任选的共活化剂(例如三烷基铝化合物)。当它被用于描述活化后的这样的对时,它是指活化的过渡金属催化剂,包括电荷平衡结构部分,如果所述活化的催化剂带有电荷的话。另外,所述催化剂体系可以任选地包含共活化剂。

[0050] “催化剂前体”也经常被称为前催化剂,催化剂,前体,金属茂,过渡金属化合物,前催化剂化合物,未活化的催化剂,或过渡金属配合物。这些词可互换使用。活化剂和助催化剂也可互换使用。清除剂是典型地被添加以通过清除杂质帮助低聚或聚合的化合物。一些清除剂还可以起活化剂的作用,并且可以被称为共活化剂。不是清除剂的共活化剂也可以与活化剂一起使用,以与过渡金属化合物形成活性催化剂。在一些实施方案中,共活化剂可以被与过渡金属化合物预混合以形成烷基化的过渡金属化合物,也被称为烷基化的催化剂化合物或烷基化的金属茂。共活化剂经常是铝烷基化物,也被称为烷基铝,烷基铝化合物,烷基铝,或烷基铝化合物。

[0051] 就本公开和所附权利要求书来说,非配位阴离子(NCA)被定义为是指这样的阴离子,其不与催化剂金属阳离子配位,或者其仅弱配位于所述金属阳离子。NCA足够弱地配位,以至于中性路易斯碱如烯属或炔属不饱和单体可以将它从催化剂中心置换下来。能够与前述催化剂金属阳离子形成相容的弱配位配合物的任何金属或类金属可以被使用或包含在所述非配位阴离子中。合适的金属包括但不限于铝、金和铂。合适的类金属包括但不限于硼、铝、磷和硅。非配位阴离子的亚类包括化学计量的活化剂,其可以是中性的或离子型的。术语离子型活化剂、化学计量离子型活化剂、离散的离子型活化剂、非配位阴离子活化剂和NCA活化剂可以互换使用。同样地,术语中性化学计量活化剂和路易斯酸活化剂可以互换使用。

[0052] 另外,反应器是在其中发生化学反应的任何一个或多个容器。

[0053] “异烯烃”是支化的烯烃,其具有至少一个叔或季碳原子,并且其沿每个链的至少一部分具有至少一个 $C_1-C_{18}$ 烷基支链。优选地,所述烷基支链是 $C_1-C_{12}$ 。

[0054] “液体”被定义为在室温下流动的材料,其具有小于 $+20^{\circ}C$ 的倾点和30,000 cSt或更小的 $25^{\circ}C$ 运动粘度。

[0055] 在本发明中,作为PAO或sPAO得到的产物的指定馏分可以被称为‘润滑油’,‘润滑油流体’或‘润滑油馏分’。

[0056] 聚 $\alpha$ -烯烃

[0057] 本公开涉及液体间规聚 $\alpha$ 烯烃(sPAO),其包含一种或多种 $C_6-C_{24}$ 单体(或者 $C_6-C_{18}$ ,或者 $C_8-C_{14}$ ,或者 $C_8-C_{12}$ ),所述sPAO具有:

[0058] a) 5-50% (或者5-45%,或者5-40%)的rr三单元组含量,通过 $^{13}C$  NMR测定;

[0059] b) 25-60%的mr三单元组含量,通过 $^{13}C$  NMR测定,其中mr与mm三单元组比为至少1.0(或者至少1.20,或者至少1.5);

[0060] c)  $Z^{\circ}C$ 或更低的倾点,其中 $Z=0.0648X-51.2$ (或者 $Z=0.0648-56.2$ ,或者 $Z=0.0648-60.2$ ,或者 $Z=0.0285X-47.5$ ),其中 $X=100^{\circ}C$ 运动粘度,单位为厘沲(cSt);

[0061] d) 100cSt或更大(或者150cSt或更大,200cSt或更大,300cSt或更大,500cSt或更大,或者600cSt或更大,或者1000cSt或更大,或者200cSt-2000cSt,或300cSt-2000cSt,或1000-2000cSt)的 $100^{\circ}C$ 运动粘度;

[0062] e) 小于9(或者1-8,或者3-7)的mr三单元组与rr三单元组之比(通过 $^{13}C$  NMR测定);

[0063] f) 小于8(或者0.1-7,或者0.1-6,或者0.25-5,或者0.5-4)的亚乙烯基与1,2-二取代的烯烃之比(通过 $^1H$  NMR测定);

[0064] g) 120或更大的粘度指数;和

[0065] h) 40,000g/mol或更小(或者280-35,000g/mol,或者400-30,000g/mol)的Mn。

[0066] 在另一个实施方案中,任何本文中描述的PAO可以具有150或更大,或者200或更大,或者300或更大的粘度指数。

[0067] 在另一个实施方案中,当与其它基础油料调和时,本文中描述的PAO在 $-40^{\circ}C$ 具有小于150,000cP的Brookfield粘度。

[0068] 在另一个实施方案中,当与其它基础油料调和时,本文中描述的PAO在 $-55^{\circ}C$ 具有小于150,000 cP的Brookfield粘度。



[0069] 在另一个实施方案中,本公开的 sPAO 具有优异的低温流动性能,当被用作净的基础油料或者当与其它基础油料和添加剂调和时。当作为净的基础油料测试时,在简单的冻-融循环测试中,本发明所生产的 sPAO 在室温下容易流动。在该测试中,将在 1.2cm 半径和 5cm 长度的小试管中的大约 4ml sPAO 用液氮快速(例如小于 1 分钟)冷却到  $-70^{\circ}\text{C}$ 。撤去氮,并且将所述被冷冻的液体缓慢温热至室温 ( $23^{\circ}\text{C}$ )。在该测试中,当被温热至室温时,具有可结晶的聚合物级分的许多流体不能完全恢复所述可流动的液态,而是保持是冷冻的。尽管不希望被理论束缚,据信该效应很可能是由于所述流体的冷结晶行为。在被在低温下冷冻后,本公开中制备的 sPAO 将在被温热至室温时恢复其可容易地流动的状态。该测试可以被重复许多次(例如 100 次),而不会影响所述 sPAO 在被温热至室温时的流动性。

[0070] 在另一个实施方案中,本文中描述的 sPAO,特别是当被用在与其它低粘度基础油料的调和油料中时,还可以具有 150,000 cP 或更小,或者 100,000 cP 或更小,优选 60,000 cP 或更小,或者 10,000 cP 或更小,或者 7500 cP 或更小,或者 5000 cP 或更小的  $-40^{\circ}\text{C}$  Brookfield 粘度。典型地,对于给定的  $40^{\circ}\text{C}$  或  $100^{\circ}\text{C}$  运动粘度,具有更低的  $-40^{\circ}\text{C}$  Brookfield 粘度是希望的。Brookfield 粘度通过 ASTM D2983 测试方法测定。

[0071] 在另一个实施方案中,本文中描述的 sPAO,特别是当被用在与其它低粘度基础油料的调和油料中时,还可以具有 150,000 cP 或更小,或者 100,000 cP 或更小,或者 70,000 cP 或更小,或者 35,000 cP 或更小的  $-55^{\circ}\text{C}$  Brookfield 粘度。对于给定的  $40^{\circ}\text{C}$  或  $100^{\circ}\text{C}$  运动粘度,具有较低的  $-55^{\circ}\text{C}$  Brookfield 粘度是优选的。在较低温度下具有较低的 Brookfield 粘度的润滑剂通常具有更好的能量效率。

[0072] 在一个优选的实施方案中,所述 PAO 的  $-40^{\circ}\text{C}$  Brookfield 粘度比同一 PAO 的  $-55^{\circ}\text{C}$  Brookfield 粘度低至少 5,000cP,或者低至少 10,000cP,或者低至少 15,000。

[0073] 在另一个实施方案中,本文中描述的 sPAO 具有大于 1 和小于 5,或者小于 4,或者小于 3,或者小于 2.6 的窄的分子量分布。所述  $M_n$  和  $M_w$  通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定,使用用于中等至低分子量聚合物的柱,使用四氢呋喃作为溶剂,和使用窄分子量分布的聚苯乙烯作为校准标准物,用流体粘度按照功公式校正。sPAO 的 MWD 是流体粘度的函数。或者,任何本文中描述的聚  $\alpha$ -烯烃优选具有 1 和 2.6 之间,或者 1 和 3.5 之间的  $M_w/M_n$ ,取决于流体粘度。

[0074] 润滑剂或润滑剂基础油料由机械剪切导致的粘度损失可以被通过数种方法测定,包括按照 CEC L-45-T-93 程序进行的锥形滚柱轴承(Tapered Roller Bearing(TRB))测试,Orbahn(ASTM D3945)或声剪切测试(Sonic Shear Tests(ASTM D2603))。所述 TRB 测试据信比所述其它剪切测试更好地与粘性流体的实际场剪切稳定性性能相关,并且在测试数据间冲突时,应使用所述 TRB 测试。在一个实施方案中,本发明生产的 sPOA 具有 10%或更少,或者 5%或更少,或者 2%或更少的  $100^{\circ}\text{C}$  Kv 损失(按照 CEC L-45-T-93 程序进行的锥形滚柱轴承(TRB)测试)。

[0075] 本发明生产的 sPAO 总是具有比现有技术中使用不同的催化剂组合物生产的 PAO 低的 MWD。在一个实施方案中,本文中描述的 sPAO 具有等于或小于  $1.950+0.000875x(100^{\circ}\text{C} \text{ Kv}, \text{cSt})$  的 MWD,如图 2 中线 B 所描绘的。本公开中制备的 PAO 的 MWD 具有小于线 B 的值。在一个实施方案中,本文中公开的 PAO 具有低于值  $1.8148+0.0001899x(100^{\circ}\text{C} \text{ Kv}, \text{cSt})$ (如图 2 中线 C 所描绘的)的 MWD 值。本公开中制备

的 sPAO 的平均下限 MWD 等于或大约等于  $1.0761x(100^\circ \text{ C Kv, cSt})^{(0.0891)}$ , 由图 2 中的线 D 描绘。本公开中制备的流体的 MWD 的最下限大于或等于  $0.83242x(100^\circ \text{ C Kv, cSt})^{(0.11231)}$ , 由图 2 中的线 E 描绘。在另一个选项中, 所述 MWD 值越低, 对于润滑油应用所述 sPAO 越好。通常, 具有比线 B 所定义的值低的 MWD 的任何润滑油将是更希望的。本文中后面讨论并且在图 2 中由实心方块代表的对比例 A - C 的产物通常具有更高的 MWD, 其值大于或等于由图 2 的线 A 所描绘的  $1.981+0.0013816x(100^\circ \text{ C Kv, cSt})$ 。这是较不希望的较宽分子量分布的指示。

[0076] 在另一方面, 本公开涉及高 (大于 200) 粘度指数的间规聚  $\alpha$  烯烃 (HVI-sPAO) 液体, 其包含一种或多种  $C_6 - C_{14}$   $\alpha$ -烯烃的聚合物或低聚物, 具有小于 2, 优选 0.2 - 1.6 的聚合后原样的溴值。所述 '聚合后原样的' 溴值是离开聚合反应器并且在与氢化催化剂接触前的材料的溴值。当聚合物由 1- 癸烯合成时, 在任何加氢反应前, 每个聚合物或低聚物将含有一个不饱和双键。在该完全未氢化的聚  $\alpha$  烯烃中, 所述润滑油产物的溴值可以由以下公式预测: 溴值 =  $56.158x(100^\circ \text{ C Kv, 单位 cSt})^{(-0.50939)}$ 。当未预期的氢化发生时, 所述产物的溴值将显著小于该量。图 3 显示, 实施例 1 - 10 具有比基于粘度计算的溴值显著更低的溴值。相反, 对比例 A - C 具有更高的溴值。

[0077] 我们的发明的 sPAO 的溴值通常小于所述计算的溴值  $56.158x(100^\circ \text{ C Kv, 单位 cSt})^{(-0.50939)}$ 。在一个优选的实施方案中, 本公开的 sPAO 的溴值比所述计算的溴值 ( $56.158x(100^\circ \text{ C Kv, 单位 cSt})^{(-0.50939)}$ ) 低至少 10%, 优选低至少 25%, 优选低至少 50%。具有小于 3 或更优选小于 2 的溴值是优选的。较低的溴值指示了较高的饱和度, 这通常是较高的氧化稳定性和高质量基础油料的指示。溴值通过 ASTM D1159 测定。

[0078] 在另一个实施方案中, 任何这里生产的聚  $\alpha$ -烯烃优选具有 1.8 或更小, 优选 1.7 或更小, 优选 1.6 或更小, 优选 1.5 或更小, 优选 1.4 或更小, 优选 1.3 或更小, 优选 1.2 或更小, 优选 1.1 或更小, 优选 1.0 或更小, 优选 0.5 或更小, 优选 0.1 或更小的溴值, 通过 ASTM D1159 测定。

[0079] 在另一个实施方案中, 所述 sPAO 是高粘度指数的 sPAO (HVI-sPAO), 并具有 100cSt 或更大, 或者 600cSt 或更大, 或者 1000cSt 或更大的  $KV_{100}$ , 和 170 或更大, 或者 250 或更大, 或者 500 或更大的 VI。通常, 基础油料的 VI 是流体粘度的函数, 如实施例 1 - 10 中显示的。通常, VI 越高, 对于润滑油应用来说其越好。基础油料的 VI 还取决于进料组合物。由单一 1- 己烯, 1- 辛烯, 1- 癸烯, 1- 十二碳烯或 1- 十四碳烯制备的流体通常具有优异的 VI 和好的倾点。由选自  $C_3 - C_{18}$   $\alpha$ -烯烃的两种或更多种烯烃制备的流体通常具有优异的 VI 和优异的倾点, 如果进料 LAO 的平均碳链长度保持在 6 - 12 个碳的范围内。混合 LAO 的相对低得多的进料平均链长度 (显著低于 5.5 个碳) 将导致更低的 VI。混合 LAO 的太高的进料平均链长度 (显著大于 12 个碳) 将导致非常高的、约室温的倾点。如果高倾点是可容忍的, 例如在所述 sPAO 与其它基础油料共混的某些复配物中, 进料 LAO 的高平均长度作为进料可能是可接受的。

[0080] 所述间规 PAO 可以包含单一  $\alpha$ -烯烃单体类型, 或者可以包含两种或更多种不同的  $\alpha$ -烯烃单体。在一个实施方案中, 本公开涉及间规聚  $\alpha$ -烯烃 (sPAO), 其包含选自下组的摩尔量的  $C_6 - C_{24}$   $\alpha$ -烯烃单体: 55 摩尔%或更大, 60 摩尔%或更大, 65 摩尔%或更大, 70 摩尔%或更大, 75 摩尔%或更大, 80 摩尔%或更大, 85 摩尔%或更大, 90 摩尔%或更大, 95

摩尔%或更大,100 摩尔%,所有上述摩尔量基于聚  $\alpha$ - 烯烃中存在的单体的总摩尔数计,通过  $^{13}\text{C}$  NMR 测定。当两种或更多种  $\alpha$ - 烯烃单体存在时,有时向所述进料中添加丙烯或丁烯(典型地 1- 丁烯)是希望的。这些较小烯烃在所述进料中的使用提供了更低的进料成本和/或更丰富的进料来源的优势。当添加  $\text{C}_3$ 或 1- $\text{C}_4$ 烯烃作为进料组分之一时,重要的是维持进料 LAO(直链  $\alpha$ - 烯烃)的总平均碳链长度为 5.5-12.5 个碳。优选是在 6-12 的范围内,或优选在 8-11 的范围内,或更优选在 9-10.5 的范围内。

[0081] 在一个或多个实施方案中,所述 sPAO 包含具有  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{24}$ ,或  $\text{C}_3$ - $\text{C}_{20}$ ,或  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{18}$ ,或  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{14}$ ,或  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{12}$ 的碳数的一种或多种  $\alpha$ - 烯烃(也被称为 1- 烯烃)的  $\text{C}_{15}$ - $\text{C}_{1500}$ ,或  $\text{C}_{20}$ - $\text{C}_{1000}$ ,或  $\text{C}_{30}$ - $\text{C}_{800}$ ,或  $\text{C}_{35}$ - $\text{C}_{400}$ ,或  $\text{C}_{40}$ - $\text{C}_{250}$ 低聚物(例如二聚体、三聚体等)。优选地,所述  $\alpha$ - 烯烃的至少一种是直链  $\alpha$ - 烯烃(LAO);更优选地,所有所述  $\alpha$ - 烯烃是 LAO。合适的 LAO 包括乙烯,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,和它们的共混物。优选地, $\text{C}_2$ 、 $\text{C}_3$ 和  $\text{C}_4$   $\alpha$ - 烯烃(即乙烯、丙烯和 1- 丁烯)以 30wt%或更少,或 20wt%或更少,或 10wt%或更少,或 5wt%或更少的平均浓度存在所述 PAO 低聚物中;更优选地, $\text{C}_2$ 、 $\text{C}_3$ 和  $\text{C}_4$   $\alpha$ - 烯烃不存在在所述 PAO 低聚物中。

[0082] 在一个或多个实施方案中,所述 PAO 包含两种或更多种  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{24}$ ,或  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{20}$  LAO 的低聚物,以构成‘共聚物’或‘三元聚合物’或更高级共聚物组合。其它实施方案涉及选自具有偶数碳数的  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{18}$  LAO 的 LAO 混合物的低聚,优选选自 1- 己烯,1- 辛烯,1- 癸烯,1- 十二碳烯和 1- 十四碳烯的两种或三种 LAO 的混合物的低聚。

[0083] 在一个或多个实施方案中,所述 PAO 包含具有 5-20,或 6-18,或 8-12,或 10 的总碳数的单一  $\alpha$ - 烯烃物质的低聚物。在其它实施方案中,所述 PAO 包含混合的(即两种或更多种)  $\alpha$ - 烯烃物质的低聚物,其中每种  $\alpha$ - 烯烃物质具有 5-20,或 6-14,或 8-12 的碳数。在其它实施方案中,所述 PAO 包含混合的  $\alpha$ - 烯烃物质的低聚物,其中摩尔平均碳数(“ $\text{C}_{\text{LAO}}$ ”)为 6-14,或 7-13,或 8-12,或 9-11。

[0084] 在另一个实施方案中,本公开还涉及具有 4 摩尔%或更大,优选 5%或更大,优选 8%或更大,优选 10%或更大,优选 12%或更大的 rr 三单元组的 sPAO,优选通过  $^{13}\text{C}$  核磁共振(NMR)光谱法按照下文程序测定。

[0085] 在另一个实施方案中,本公开还涉及具有 60%或更少的 mm 三单元组,或 50%或更少的 mm 三单元组,或 40%或更少的 mm 三单元组,或 30%或更少的 mm 三单元组,或 20%或更少的 mm 三单元组的 sPAO(典型地氢化的 sPAO)。

[0086] 在一个实施方案中,本公开的聚  $\alpha$  烯烃具有小于 9,优选 1-8,优选 3-7 的 mr 与 rr 三单元组比。在另一个实施方案中,优选的范围是 1.0-9,或 2-8,或 2-7,通过  $^{13}\text{C}$  NMR 测定。在另一个实施方案中,本公开的氢化的聚  $\alpha$  烯烃具有小于 1,优选的范围为 0.1-0.9 的 rr 与 mr 三单元组比。

[0087] NMR 光谱法提供了关于所合成的聚合物的结构信息。未氢化的 sPAO 的质子 NMR 分析给出了烯烃结构类型(即乙烯基,1,2-二取代的,三取代的,和亚乙烯基)的定量细分类。如上面指出的, $^{13}\text{C}$  NMR 在一些情况下被用于定量测定本公开的聚  $\alpha$  烯烃的立构规整度,和在另一些情况下被用于定性测定本公开的聚  $\alpha$  烯烃的立构规整度。 $^{13}\text{C}$  NMR 可以被用于测定被表示为 mm(内消旋,内消旋),mr(内消旋,外消旋)和 rr(外消旋,外消旋)的三单元

组的浓度,以及样品的摩尔组成。这些三单元组的浓度定义了所述聚合物是否是等规的、无规的或间规的。sPAO 样品的光谱以以下方式获得。将大约 100-1000mg sPAO 样品溶解在 2-3ml 氘代氯仿中,用于  $^{13}\text{C}$  分析。将大约 10mg/ml (溶剂基) 的乙酰丙酮铬弛豫剂  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  加入到所述样品中,以提高数据获取速率。所述光谱的分析按照 Kim, I.; Zhou, J.-M.; and Chung, H., *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2000, 38, 1687-1697 的文章进行,通过端基共振的鉴定和积分并除去它们对分析中使用的峰的贡献来增强。所述去卷积(deconvolution)采用 Acorn NMR Inc. 的 NutsPro NMR 数据分析软件执行,使用 85/15 Lorentzian/Gaussian 谱线形状。组分峰被按照所述 mm、mr 和 rr 三单元组分分配集总在一起成为束,并且与 Bernoullian 分布适应。这些适应的可调节的参数是  $P_r$ , 即加入的具有外消旋的立体化学的单体分数。关于从三单元组测量的数据组(例如上面的 Kim 描述的)获得统计模型(例如所述 Bernoullian)的细节,参见 *Polymer Sequence Determination*, James C. Randall, Academic Press, New York, 1977。

[0088] 在另一个实施方案中,任何这里生产的聚  $\alpha$ -烯烃优选具有以 10 摩尔%或更大的量存在的 1, 2-二取代的烯烃,基于所述聚  $\alpha$ -烯烃中存在的所有双键的总摩尔数计,通过质子 NMR 测定,优选 15 摩尔%或更大,优选 20 摩尔%或更大,优选 30 摩尔%或更大,优选 40 摩尔%或更大。

[0089] 所述质子 NMR 分析(用于测定 1, 2-二取代和由上面式子表示的单元)通过将样品溶解在合适的氘代溶剂(例如氘代氯仿)和进行足以允许烯烃区域(大约 6ppm - 4.6ppm)积分的信噪比的脉冲获取实验来进行。在 50° C 的温度获取所述光谱,所述温度被选择以确保完全的样品溶解(如果样品在 50° C 没有被完全溶解,那么缓慢升高温度,直至所述样品被完全溶解)。所述质子光谱的脂肪族区域包括来自饱和组分的信号,和烯烃区域包括来自所述聚合物的不饱和末端的信号。在其中多种  $\alpha$  烯烃被共聚的情况下,由不同  $\alpha$  烯烃分支的支链甲基共振测定聚合物组成是可能的。如果所述甲基峰(在 1.0 和 0.6ppm 间共振)被足够地分辨以允许直接积分或光谱去卷积,则可以完成这种组成测定。

[0090] 所述烯烃区域可以按照下表中列出的化学位移归属分段积分:

[0091]

烯烃类型	化学位移范围 (ppm)	质子数
乙烯基—第一区域	5.7 - 5.9	1
乙烯基—第二区域	4.8 - 5.3	2
1, 2-二取代的	5.3 - 5.6	2
三取代的	4.8 - 5.3	1
亚乙烯基 (1, 1-二取代的)	4.6 - 4.8	2

[0092] 所述烯烃亚积分被根据做贡献的物种的质子数目和根据重叠的贡献(例如在 5.3-4.8ppm 区域的乙烯基和三取代的烯烃)校正。由这种校正得到的积分值然后可以被归一化,以给出每种烯烃类别的摩尔百分数。所述校正的积分值与所述脂肪族积分强度(也

- 被数目校正的) 的比较可以被用于确定绝对基础上的烯烃浓度(例如烯烃/1000个碳)。
- [0093] 在另一个实施方案中,任何本文中描述的来自聚合反应器的净聚 $\alpha$ -烯烃具有小于300ppm的任何第4族金属(优选Ti, Hf或Zr),或小于200ppm,或小于100ppm,或小于50ppm,或小于10ppm,通过ASTM D5185测定。
- [0094] 在另一个实施方案中,任何本文中描述的聚 $\alpha$ -烯烃具有小于300ppm的任何第13族金属(优选B或Al),或小于200ppm,或小于100ppm,或小于50ppm,或小于10ppm,通过ASTM D5185测定。
- [0095] 在另一个实施方案中,任何本文中描述的聚 $\alpha$ -烯烃具有小于600ppm的铝,或小于500ppm,或小于600ppm,或小于300ppm,或小于300ppm,或小于10ppm,或小于50ppm,或小于10ppm,通过ASTM D5185测定。
- [0096] 在另一个实施方案中,任何本文中描述的聚 $\alpha$ -烯烃具有100,000g/mol或更小,或在200和80,000g/mol之间,或在250和60,000g/mol之间,或在280和50,000g/mol之间,或在336和40,000g/mol之间的Mw。优选的Mw包括在224-55,100g/mol或392-30,000g/mol或800-24,000g/mol或2,000-37,500g/mol范围内的那些。或者,优选的Mw包括224-6790g/mol和224-2720g/mol。
- [0097] 在另一个实施方案中,任何本文中描述的聚 $\alpha$ -烯烃优选具有50,000g/mol或更小,或40,000g/mol或更小,或在200和40,000g/mol之间,或在250和30,000g/mol之间,优选在500和20,000g/mol之间的Mn。优选的Mn范围包括280-10,000g/mol或280-4,000g/mol的那些。或者,优选的Mn范围是200-20,900g/mol,或280-10,000g/mol,或200-7000g/mol,或200-2000g/mol,或280-2900g/mol,或280-1700g/mol,或200-500g/mol。
- [0098] 所述Mw、Mn和Mz通过GPC测定,使用用于中等至低分子量聚合物的柱,使用四氢呋喃作为溶剂,和使用聚苯乙烯作为校准标准物,用流体粘度按照功公式校正。
- [0099] 对于本公开中使用1-癸烯作为进料制备的流体,Mw对100°C运动粘度(单位cSt)的该关系如下: $Mw=410.31x(\text{以cSt为单位的}100^\circ\text{C粘度})^{0.60434}$ 。类似地,对于本公开中使用1-己烯作为进料制备的流体,Mw对100°C运动粘度(单位cSt)的该关系如下: $Mw=410.31x(\text{以cSt为单位的}100^\circ\text{C粘度})^{0.477}$ 。当其它 $\alpha$ -烯烃被用作进料时,该Mw对100°C粘度关系可以略微改变。预期将保持类似类型的关系。除非另外指明,本文中报告的Mw值是GPC值,而不是由在100°C测定的运动粘度计算的值。
- [0100] 在本公开的一个优选的实施方案中,任何本文中描述的sPAO可以具有小于0°C,优选小于-10°C,优选小于-20°C,优选小于-25°C,优选小于-30°C,优选小于-35°C,优选小于-50°C,优选在-10°C和-80°C之间,优选在-15°C和-70°C之间的倾点(通过ASTM D97测定)。
- [0101] 在本公开的另一个实施方案中,任何本文中描述的sPAO可以具有在任何以下范围内的100°C运动粘度:100-5,000cSt,175-3,000cSt,200cSt-1,500cSt,300cSt-1,000cSt,100cSt-800cSt,175cSt-800cSt,200cSt-800cSt,100cSt-650cSt,其中所有值通过ASTM D445测定。
- [0102] 在本公开的另一个实施方案中,任何本文中描述的聚 $\alpha$ -烯烃可以具有3-10cSt的100°C运动粘度和150°C或更大,优选200°C或更大的闪点(通过ASTM D56测定)。

[0103] 在本公开的另一个实施方案中,任何本文中描述的聚  $\alpha$  烯烃可以具有  $200^{\circ}\text{C}$  或更大,或者  $220^{\circ}\text{C}$  或更大,优选  $250^{\circ}\text{C}$  或更大的闪点。

[0104] 在本公开的另一个实施方案中,任何本文中描述的聚  $\alpha$  烯烃可以具有 2.5 或更小的介电常数 (1kHz,  $23^{\circ}\text{C}$ , 通过 ASTM D924 测定)。

[0105] 在本公开的另一个实施方案中,任何本文中描述的聚  $\alpha$  烯烃可以具有  $0.75 - 0.96\text{g}/\text{cm}^3$ , 优选  $0.80 - 0.94\text{g}/\text{cm}^3$ , 或者  $0.76 - 0.855\text{g}/\text{cm}^3$  的密度。

[0106] 在本公开的另一个实施方案中,任何本文中描述的聚  $\alpha$  烯烃可以具有  $0.75 - 0.96$ , 优选  $0.80 - 0.94$ , 或者  $0.76 - 0.87$  的比重。

[0107] 本公开的高粘度 sPAO 可理想地用作与 API 组 I - V 或气体至液体 (GTL) 衍生的润滑油基础油料调和的调和原料,以用在工业和汽车发动机或齿轮油中,特别是某些 40 - 1000cSt 的高 KV<sub>100</sub> 牌号,它们可特别理想地用作与组 I - V 或 GTL- 衍生的润滑油基础油料调和的调和原料,以用在工业和汽车发动机或齿轮油中。它们还适合用在个人护理应用中,例如用在个人护理霜、乳液、稠液 (sticks)、香波、洗涤剂等中的含皂、洗涤剂、其它润肤剂的共混物。

[0108] 在本公开的另一个实施方案中,任何本文中描述的聚  $\alpha$  烯烃具有 100 或更大,或 120 或更大,或 130 或更大的粘度指数 (VI); 或者,任何本文中描述的聚  $\alpha$  烯烃具有 120 - 450, 或者 100 - 400, 或者 120 - 380, 或者 100 - 300, 或者 140 - 380, 或者 180 - 306, 或者 252 - 306 的粘度指数 (VI); 或者所述粘度指数为至少 165, 或者至少 187, 或者至少 200, 或者至少 252。粘度指数按照 ASTM 方法 D2270-93[1998] 测定。

[0109] 本公开的一个实施方案是新的—类聚  $\alpha$ - 烯烃,其具有在所述链中大多数单体的一致的头-尾连接和独特的化学特征,所述独特的化学特征由在一些聚合物链的端位的独特的头-头连接描述。该新的—类聚  $\alpha$ - 烯烃特征还在于高度的立体选择性,即它们具有相当高的量的 rr 连接 (或间规连接)。当它们自己使用或者与其它流体共混时,所述新型聚  $\alpha$ - 烯烃具有独特的润滑性能。术语“头-头连接”是指在所述 sPAO 低聚物或聚合物的至少一端形成的一种连接,其中倒数第二个烯烃 1, 2 插入所述低聚物或聚合物链和最后一个烯烃 2, 1 插入所述低聚物或聚合物链。术语“头-尾连接”是指在所述 sPAO 低聚物或聚合物的至少一端形成的一种连接,其中倒数第二个烯烃以 1, 2 插入方式插入所述低聚物或聚合物链和最后一个烯烃也以 1, 2 插入方式插入所述低聚物或聚合物链。

[0110] 按照本公开生产的 sPAO 典型地是一种或多种  $\text{C}_5 - \text{C}_{24}$  烯烃单体, 优选一种或多种  $\text{C}_5 - \text{C}_{24}$   $\alpha$ - 烯烃单体, 优选一种或多种  $\text{C}_5 - \text{C}_{24}$  直链  $\alpha$ - 烯烃单体的二聚体, 三聚体, 四聚体, 或更高级低聚物。备选地, 也可以使用在离开烯烃双键至少 2 个碳的位置具有烷基取代基的  $\alpha$ - 烯烃。典型地, 这里生产的 sPAO 通常是许多不同低聚物的混合物。来自这些  $\alpha$ - 烯烃的最小的低聚物具有在  $\text{C}_{10} - \text{C}_{20}$  范围内的碳数。这些小的低聚物对于大多数高性能流体应用来说通常太轻。它们通常被与具有大于  $\text{C}_{20}$ , 例如  $\text{C}_{24}$  和更高的碳数的更高级低聚物分离, 后者作为高性能流体是更优选的。这些分离的  $\text{C}_{10} - \text{C}_{20}$  低聚物烯烃或在氢化后相应的烷属烃可以被用在专业应用中, 例如钻井液, 溶剂, 油漆稀料等, 其具有优异的可生物降解性, 毒性, 粘度等。所述未氢化的烯烃可以被用作生产洗涤剂, 分散剂, 润滑油或燃料添加剂, 醇, 酸, 功能流体等的起始原料。具有低溴值或被处理以给出低溴值的、在  $\text{C}_{20} - \text{C}_{30}$  范围内的流体馏分, 典型地具有较低的粘度, 使得它对于某些应用来说是有益的, 例如具有较好

的燃料经济性、较好的可生物降解性、较好的低温流动性能或较低的挥发性的润滑剂。更高粘度的产物通常具有高得多的平均聚合度和非常低量的  $C_{20} - C_{30}$  组分。这些高粘度流体是用于润滑油应用的优异的调和原料,以改善粘度。因为它们通常窄的分子量分布,它们具有优异的剪切稳定性。呈纯的形式或优选地呈与其它较低粘度的基础油料共混物形式的这些流体的剪切稳定性,可以通过声剪切测试 (ASTM D2603) 或通过柴油注射喷嘴测试 (ASTM D3945) 或通过锥形滚柱轴承 (TRB) 剪切测试 (CEC L-45-T-93) 或其它相当的方法测定。所述 TRB 测试通常是优选的测试,因为它给出与实际场性能最好的相关性。与现有技术中制备的流体,特别是使用甲基铝氧烷作为催化剂组分之一制备的那些流体相比,本公开中制备的所述流体通常具有更好的剪切稳定性。而且,因为它们具有高水平未异构化长链分支的独特的化学组成,这里描述的新型流体具有优异的粘性性能 (viscometrics) 和预料不到的低牵引性能。

[0111] 这些较高粘度的 sPAO 可以被用作优异的调和原料。它们可以是与任何 API 组 I - V 和 GTL 流体调和的调和原料,以给出最佳的粘性性能,溶解性,高和低温润滑性等。当进一步与包括抗氧剂,抗磨添加剂,摩擦改进剂,分散剂,清净剂,腐蚀抑制剂,消泡剂,极压添加剂,密封溶胀添加剂,和任选的粘度改进剂等在内的合适的添加剂混合时。典型的添加剂的描述可以在书籍“*Lubricant Additives:Chemistr and Applications*”,L. R. Rudnick, ed., Marcel Dekker Inc., New York, 2003 中找到。

[0112] 方法

[0113] 本公开的一个实施方案公开了用于生产具有独特化学组成的新的一类聚  $\alpha$ -烯烃的改进方法。这种改进的方法采用过渡金属催化剂和一种或多种活化剂 (例如非配位阴离子)。一些过渡金属催化剂含有  $C_s$ -对称的活性中心,其有利于具有单体的间规立体排列的 PAO 的形成。本文中描述的方法的一个方面还包括对进料烯烃的任选的处理,以除去催化剂毒物,例如过氧化物,氧气,硫,含氮有机化合物,和或炔属化合物。该处理据信增加催化剂生产率,典型地大于 5 倍,优选大于 10 倍。

[0114] 在一个优选的实施方案中,本公开涉及用于生产聚  $\alpha$ -烯烃的方法,该方法包括:

[0115] 1) 使至少一种具有 3 - 24 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃单体与前催化剂化合物 (如下面描述的) 和活化剂在聚合条件下接触,其中如果存在氢气的话,氢气以基于反应器总压力计 200psi (1379kPa) 或更小,或者 150psi (1034kPa) 或更小,或者 100psi (690kPa) 或更小,或者 50psi (345kPa) 或更小,或者 25psi (173kPa) 或更小,或者 10psi (69kPa) 或更小的分压存在;或者,如果氢气存在在反应器中,它以按重量计 1000ppm 或更小,或 750ppm 或更小,或 500ppm 或更小,或 250ppm 或更小,或 100ppm 或更小,或 50ppm 或更小,或 25ppm 或更小,或 10ppm 或更小,或 5ppm 或更小的量存在,和其中具有 5 - 24 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃单体以 10 体积%或更大的量存在,基于催化剂/活化剂/共活化剂溶液、单体和存在在所述反应中的任何稀释剂或溶剂的总体积计;和

[0116] 2) 得到对于聚合后原样的 PAO 来说具有小于 4,或者小于 3,或者小于 2,或者小于 1 的溴值的聚  $\alpha$ -烯烃,任选地氢化所述 sPAO 和得到包含至少 50 摩尔%的  $C_3 - C_{24}$   $\alpha$ -烯烃单体的 sPAO,其中所述聚  $\alpha$ -烯烃具有 5000cSt 或更小的 100° C 运动粘度,和所述聚  $\alpha$ -烯烃包含至少 8%,优选大于 10%,更优选大于 12%的具有 *mr* 立体排列的聚合物,其中所述聚  $\alpha$ -烯烃主要 (即大于 50%) 具有头-尾连接,一些聚合物还在聚合物链的末端含

有头-头连接。

[0117] 在一个备选的实施方案中,本公开涉及用于生产聚  $\alpha$ -烯烃的方法,该方法包括:

[0118] 1) 使包含至少一种具有 2-24 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃单体的进料物流与金属茂催化剂化合物和非配位阴离子活化剂和任选的烷基铝化合物在聚合条件下接触,其中所述具有 2-24 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃单体以 10 体积%或更大的量存在,基于催化剂/活化剂/共活化剂溶液、单体和任何存在在反应器中的稀释剂或溶剂的总体积计,和其中所述进料  $\alpha$ -烯烃、稀释剂或溶剂物流包含小于 300ppm 的含杂原子的化合物;和得到包含至少 50 摩尔%的  $C_6-C_{24}$   $\alpha$ -烯烃单体的聚  $\alpha$ -烯烃,其中所述聚  $\alpha$ -烯烃具有 5000cSt 或更小的 100°C 运动粘度。如果氢气存在,它以按重量计 1000ppm 或更少,或者 750ppm 或更少,或者 500ppm 或更少,或者 250ppm 或更少,或者 100ppm 或更少,或者 50ppm 或更少,或者 25ppm 或更少,或者 10ppm 或更少,或者 5ppm 或更少的量存在在反应器中。

[0119] 在一个备选的实施方案中,本公开涉及用于生产聚  $\alpha$ -烯烃的方法,该方法包括:

[0120] 1) 使包含至少一种具有 6-24 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃单体的进料物流与金属茂催化剂化合物和非配位阴离子活化剂和任选的烷基铝化合物在聚合条件下接触,其中具有 2-24 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃单体以 10 体积%或更大的量存在,基于催化剂/活化剂/共活化剂溶液、单体和存在在反应器中的任何稀释剂或溶剂的总体积计,和其中所述进料  $\alpha$ -烯烃、稀释剂或溶剂物流包含小于 300ppm 的含杂原子的化合物;和得到包含至少 50 摩尔%的  $C_2-C_{24}$   $\alpha$ -烯烃单体的聚  $\alpha$ -烯烃,其中所述聚  $\alpha$ -烯烃具有 5000cSt 或更小的 100°C 运动粘度;

[0121] 2) 分离润滑油馏分聚合物(也被称为“润滑油”,“润滑油流体”或“润滑油馏分”),和当所述聚合物具有小于 4,或者小于 3,或者小于 2 或者小于 1 的溴值时在蒸馏后使用这些聚合物作为润滑剂基础油料;或者,如果溴值显著高于 2 或 3 或 4,那么使该润滑油馏分与氢气在典型的氢化条件下与氢化催化剂接触,以给出具有 2 以下的溴值的流体。

[0122] 备选地,在任何本文中描述的方法中,如果氢气存在,它以按重量计 1000ppm 或更少,或 750ppm 或更少,或 500ppm 或更少,或 250ppm 或更少,或 100ppm 或更少,或 50ppm 或更少,或 25ppm 或更少,或 10ppm 或更少,或 5ppm 或更少的量存在在反应器中。备选地,在任何本文中描述的方法中,如果氢气存在,它以按重量计 1000ppm 或更少,或 750ppm 或更少,或 500ppm 或更少,或 250ppm 或更少,或 100ppm 或更少,或 50ppm 或更少,或 25ppm 或更少,或 10ppm 或更少,或 5ppm 或更少的量存在在进料。

[0123] 除非另外指明,所有以 psi 为单位的压力是 psig。

[0124] 催化剂化合物

[0125] 对于本发明和其权利要求书来说,术语“烷基自由基”、“烷基”和“烷基基团”在整个本文件中可互换使用。同样地,术语“基团”、“自由基”和“取代基”在整个本文件中也可互换使用。就本公开而言,“烷基自由基”被定义为  $C_1-C_{100}$  自由基,其可以是直链的、支化的或环状的。当是环状的时,所述烷基自由基可以是芳族的或非芳族的。“烷基自由基”被定义为包括取代的烷基自由基,卤代烷基自由基,取代的卤代烷基自由基,硅烷基自由基,和锆烷基自由基,这些术语在下面定义。取代的烷基自由基是这样的自由基,其中至少一个氢原子已经被至少一个官能团如  $NR^*_2$ ,  $OR^*$ ,  $SeR^*$ ,  $TeR^*$ ,  $PR^*_2$ ,  $AsR^*_2$ ,  $SbR^*_2$ ,  $SR^*$ ,  $BR^*_2$ ,  $SiR^*_3$ ,  $GeR^*_3$ ,  $SnR^*_3$ ,  $PbR^*_3$  等取代,或者其中至少一个非烃原子或基团如  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-Se-$ ,  $-Te-$ ,  $-N(R^*)-$ ,



=N-, -P(R\*)-, =P-, -As(R\*)-, =As-, -Sb(R\*)-, =Sb-, -B(R\*)-, =B-, -Si(R\*)<sub>2</sub>-, -Ge(R\*)<sub>2</sub>-, -Sn(R\*)<sub>2</sub>-, -Pb(R\*)<sub>2</sub>-等已经插入在所述烃基自由基内,其中R\*独立地是烃基或卤代烃基自由基,并且两个或更多个R\*可以连接在一起以形成取代或未取代的饱和、部分不饱和或芳香的环状或多环的环结构。

[0126] 卤代烃基自由基是这样的自由基,其中一个或多个烃基氢原子已经被至少一个卤素(例如F, Cl, Br, I)或含卤素基团(例如CF<sub>3</sub>)取代。

[0127] 取代的卤代烃基自由基是这样的自由基,其中至少一个卤代烃基氢或卤素原子已经被至少一个官能团如NR\*<sub>2</sub>, OR\*, SeR\*, TeR\*, PR\*<sub>2</sub>, AsR\*<sub>2</sub>, SbR\*<sub>2</sub>, SR\*, BR\*<sub>2</sub>, SiR\*<sub>3</sub>, GeR\*<sub>3</sub>, SnR\*<sub>3</sub>, PbR\*<sub>3</sub>等取代,或者其中至少一个非碳原子或基团如-O-, -S-, -Se-, -Te-, -N(R\*)-, =N-, -P(R\*)-, =P-, -As(R\*)-, =As-, -Sb(R\*)-, =Sb-, -B(R\*)-, =B-, -Si(R\*)<sub>2</sub>-, -Ge(R\*)<sub>2</sub>-, -Sn(R\*)<sub>2</sub>-, -Pb(R\*)<sub>2</sub>-等已经插入在所述卤代烃基自由基内,其中R\*独立地是烃基或卤代烃基自由基,前提是至少一个卤素原子保留在原来的卤代烃基自由基上。另外,两个或更多个R\*可以连接在一起以形成取代或未取代的饱和、部分不饱和或芳香的环状或多环的环结构。

[0128] 硅烷基(silylcarbyl)自由基(也称为硅烷基)是这样的基团,其中所述甲硅烷基官能度直接键合到所指示的一个或多个原子上。实例包括SiH<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>R\*, SiHR\*<sub>2</sub>, SiR\*<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>(OR\*), SiH(OR\*)<sub>2</sub>, Si(OR\*)<sub>3</sub>, SiH<sub>2</sub>(NR\*<sub>2</sub>), SiH(NR\*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Si(NR\*<sub>2</sub>)<sub>3</sub>等,其中R\*独立地是烃基或卤代烃基自由基,并且两个或更多个R\*可以连接在一起以形成取代的或未取代的饱和、部分不饱和或芳香的环状或多环的环结构。

[0129] 锗烷基(germylcarbyl)自由基(也称为锗烷基)是这样的基团,其中所述甲锗烷基官能度直接键合到所指示的一个或多个原子上。实例包括GeH<sub>3</sub>, GeH<sub>2</sub>R\*, GeHR\*<sub>2</sub>, GeR\*<sub>3</sub>, GeH<sub>2</sub>(OR\*), GeH(OR\*)<sub>2</sub>, Ge(OR\*)<sub>3</sub>, GeH<sub>2</sub>(NR\*<sub>2</sub>), GeH(NR\*<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Ge(NR\*<sub>2</sub>)<sub>3</sub>等,其中R\*独立地是烃基或卤代烃基自由基,并且两个或更多个R\*可以连接在一起以形成取代的或未取代的饱和、部分不饱和或芳香的环状或多环的环结构。

[0130] 极性自由基或极性基团是这样的基团,其中杂原子官能度直接键合到所指示的一个或多个原子上。它们包括单独的或通过共价键或其它相互作用如离子键、范德华力或氢键连接到其它元素的周期表1-17族的杂原子(除碳和氢外)。含杂原子的官能基团的实例包括羧酸,酰卤,羧酸酯,羧酸盐,羧酸酐,醛和它们的硫属元素(14族)类似物,醇和酚,醚,过氧化物和氢过氧化物,羧酰胺,酰肼和酰亚胺,脘和酰胺的其它氮类似物,脲,胺和亚胺,偶氮,硝基,其它氮化合物,含硫酸,含硒酸,硫醇,硫醚,亚砷,砷,膦,磷酸酯,其它磷化合物,硅烷,硼烷,硼酸酯,铝烷,铝酸酯。官能团还可以被广泛地理解为包括有机聚合物载体或无机载体材料,例如氧化铝和二氧化硅。极性基团的优选实例包括NR\*<sub>2</sub>, OR\*, SeR\*, TeR\*, PR\*<sub>2</sub>, AsR\*<sub>2</sub>, SbR\*<sub>2</sub>, SR\*, BR\*<sub>2</sub>, SnR\*<sub>3</sub>, PbR\*<sub>3</sub>等,其中R\*独立地是如上面所定义的烃基、取代的烃基、卤代烃基或取代的卤代烃基自由基,并且两个R\*可以连接在一起以形成取代或未取代的饱和、部分不饱和或芳香的环状或多环的环结构。

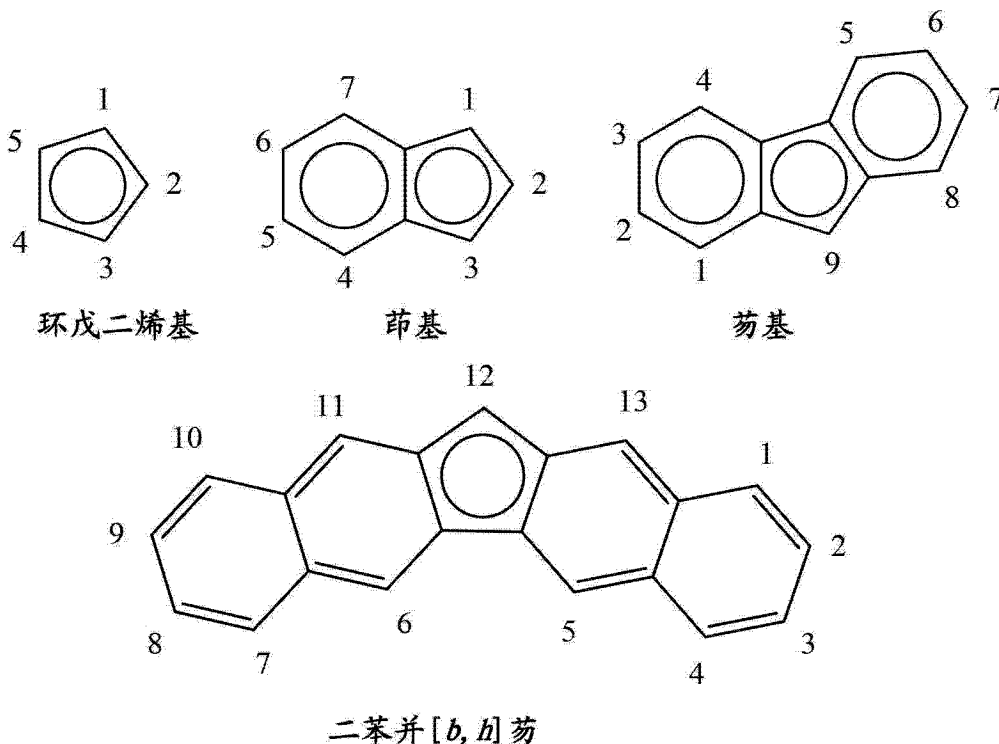
[0131] 在使用术语“取代或未取代的环戊二烯基配体”,“取代或未取代的茚基配体”,和“取代或未取代的四氢茚基配体”时,对上述配体的取代可以是烃基,取代的烃基,卤代烃基,取代的卤代烃基,硅烷基,或锗烷基。所述取代还可以在环中,这给出杂环戊二烯基配体,杂茚基配体或杂四氢茚基配体,其每一个可以另外是取代或未取代的。

[0132] 在某些实施方案中,烃基自由基独立地选自甲基,乙基,乙烯基,和丙基、丁基、戊

基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、二十六烷基、二十七烷基、二十八烷基、二十九烷基、三十烷基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一碳烯基、十二碳烯基、十三碳烯基、十四碳烯基、十五碳烯基、十六碳烯基、十七碳烯基、十八碳烯基、十九碳烯基、二十碳烯基、二十一碳烯基、二十二碳烯基、二十三碳烯基、二十四碳烯基、二十五碳烯基、二十六碳烯基、二十七碳烯基、二十八碳烯基、二十九碳烯基、三十碳烯基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基、辛炔基、壬炔基、癸炔基、十一碳炔基、十二碳炔基、十三碳炔基、十四碳炔基、十五碳炔基、十六碳炔基、十七碳炔基、十八碳炔基、十九碳炔基、二十碳炔基、二十一碳炔基、二十二碳炔基、二十三碳炔基、二十四碳炔基、二十五碳炔基、二十六碳炔基、二十七碳炔基、二十八碳炔基、二十九碳炔基、三十碳炔基、丁二烯基、戊二烯基、己二烯基、庚二烯基、辛二烯基、壬二烯基和癸二烯基的异构体。还包括饱和的、部分不饱和的和芳香的环状和多环结构的异构体，其中所述自由基可以另外被上述类型的取代基取代。实例包括苯基、甲基苯基、二甲基苯基、乙基苯基、二乙基苯基、丙基苯基、二丙基苯基、苄基、甲基苄基、萘基、蒽基、环戊基、环戊烯基、环己基、环己烯基、甲基环己基、环庚基、环庚烯基、降冰片基、降冰片烯基、金刚烷基等。对于本公开来说，当一个自由基被列出时，它指该自由基类型和当该自由基类型被上述取代基取代所形成的所有其它自由基。所列出的烷基、烯基和炔基自由基包括所有异构体，包括合适时的环状异构体在内，例如，丁基包括正丁基，2-甲基丙基，1-甲基丙基，叔丁基和环丁基（和类似的取代的环丙基）；戊基包括正戊基，环戊基，1-甲基丁基，2-甲基丁基，3-甲基丁基，1-乙基丙基和新戊基（和类似的取代的环丁基和环丙基）；丁烯基包括E和Z形式的1-丁烯基，2-丁烯基，3-丁烯基，1-甲基-1-丙烯基，1-甲基-2-丙烯基，2-甲基-1-丙烯基和2-甲基-2-丙烯基（和环丁烯基和环丙烯基）。具有取代基的环状化合物包括所有异构体形式，例如，甲基苯基包括邻甲基苯基，间甲基苯基和对甲基苯基；二甲基苯基包括2,3-二甲基苯基，2,4-二甲基苯基，2,5-二甲基苯基，2,6-二甲基苯基，3,4-二甲基苯基，和3,5-二甲基苯基。

[0133] 环戊二烯基和茛基配体的实例在以下被作为阴离子配体图解说明。环编号方案也被图解说明。当环戊二烯基配体具有一个桥联取代基时，所述桥联取代基是在1位。当环戊二烯基配体具有两个桥联取代基时，所述桥联取代基是在1和2位。当茛基配体具有桥联取代基时，所述桥联取代基是在9位。当二苯并[b,h]茛具有桥联取代基时，所述桥联取代基是在12位。

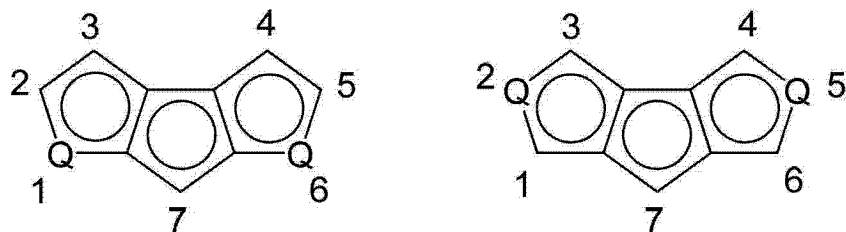
[0134]



[0135] 类似的编号和命名方案被用于杂环戊二烯并并环戊二烯基, 杂茚基等, 如下面图所示的。每个所图示的结构被画为阴离子。

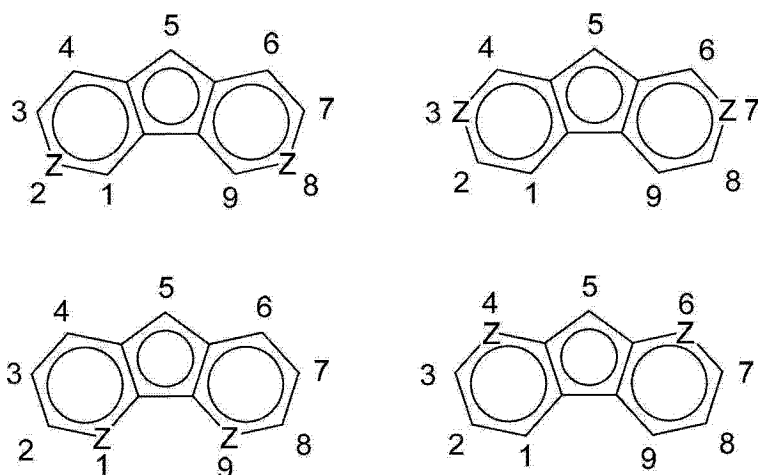
[0136] 杂环戊二烯并并环戊二烯基的非限制性的实例包括下列, 其中 Q 表示杂原子 O, S, Se, 或 Te, 或杂原子基团 NR<sup>\*\*</sup>, PR<sup>\*\*</sup>, AsR<sup>\*\*</sup>, 或 SbR<sup>\*\*</sup>, 其中 R<sup>\*\*</sup> 是氢, 或烃基, 取代的烃基, 卤代烃基, 取代的卤代烃基, 硅烃基, 或锆烃基取代基。当杂环戊二烯并并环戊二烯基配体具有桥联取代基时, 所述桥联取代基是在 7 位。

[0137]



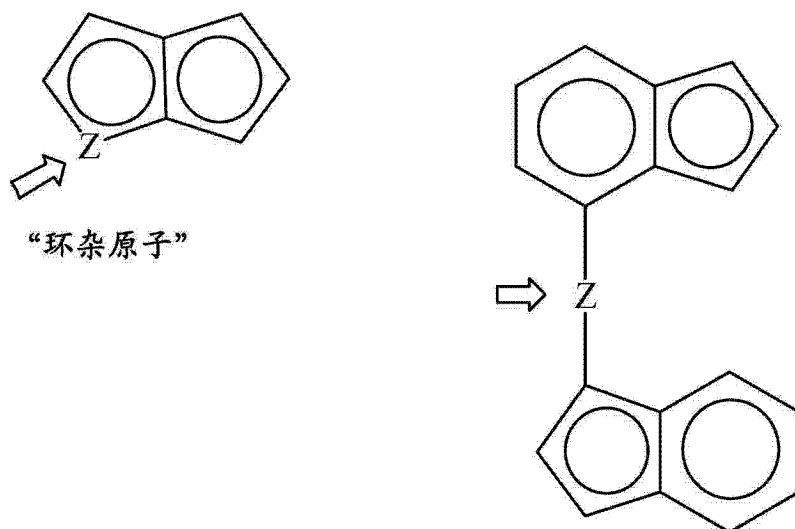
[0138] 其中 Z 表示杂原子 N 或 P 的杂茚基的非限制性实例包括下列。当杂茚基配体具有桥联取代基时, 所述桥联取代基是在 5 位。

[0139]



[0140] “环杂原子”是在环状环结构内的杂原子。“杂原子取代基”是含杂原子的基团,其通过所述杂原子直接键合到环结构上。“桥联杂原子取代基”是杂原子或杂原子基团,其通过所述杂原子直接键合到两个不同的环结构上。术语“环杂原子”,“杂原子取代基”,和“桥联杂原子取代基”图示在下面,其中 Z 和 R’ 定义如上。应该注意到,当 R’ 被另外定义为配体“A”时,“杂原子取代基”可以是“桥联杂原子取代基”。

[0141]



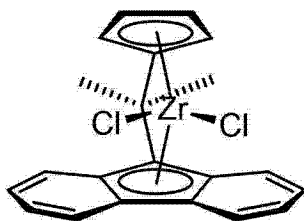
“杂原子取代基”

“桥联杂原子取代基”

[0142] “环碳原子”是作为环状环结构的一部分的碳原子。按照该定义,茚基配体具有九个环碳原子;环戊二烯基配体具有五个环碳原子。

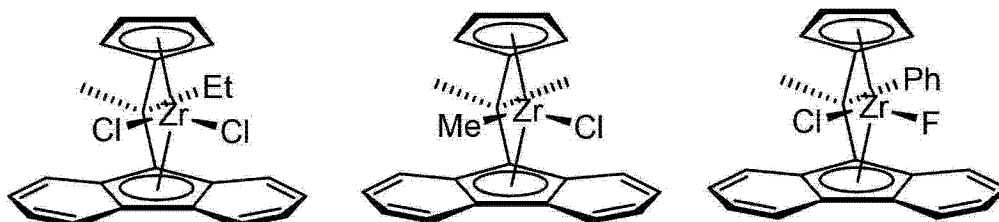
[0143] 过渡金属化合物具有对称性要素,并且属于对称性基团。这些要素和基团被很好地确定,并且可以从 Chemical Applications of Group Theory(第二版), F. Albert Cotton, Wiley-Interscience, 1971 中参考。具有  $C_s$  对称性的化合物具有镜面。例如,以下结构具有  $C_s$  对称性平面,该  $C_s$  对称性平面将锆中心、碳桥以及环戊二烯基和茚基配体分成两半。

[0144]



[0145] 具有假  $C_s$  对称性的化合物是类似的,除了在确定所述化合物的对称性时不包括所述桥联基团、所述不稳定的配体和与所述环戊二烯基配体或茱萸基配体上的类似大小的远的取代基。尽管这些化合物不是真正  $C_s$ - 对称的,它们被认为具有用于烯烃聚合或低聚的  $C_s$ - 对称的活性位点。因此,例如具有 MeEtSi 或 MePhSi 桥联接体的化合物被认为具有假  $C_s$ - 对称性平面,假设其余配体结构合适。同样地,例如具有一个 Me 和一个 Cl 不稳定配体的化合物被认为具有假  $C_s$ - 对称性平面,假设其余配体结构合适。假  $C_s$  对称的化合物的非限制性实例图示如下:

[0146]

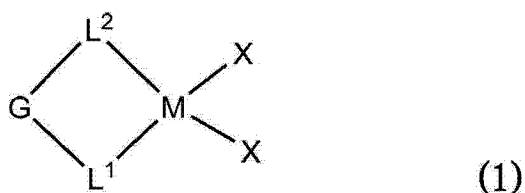


[0147] 具有假  $C_s$  对称性的化合物在非不稳定的配体(即环戊二烯基或茱萸基配体)上还可以具有不同的取代基,如果所述取代基远离活性位点。被称为假对称性取代基的这类取代基典型地与桥联基团相邻,并且在大小上不会彼此显著不同。典型地,这些取代基的大小差异在彼此的 2 个非氢原子范围内。因此,在 2 和 5 位分别用甲基和乙基取代的环戊二烯基,或在 1 和 8 位分别用己基和辛基取代的茱萸基,将被认为具有假  $C_s$  对称性。

[0148] 一般地,既能够产生间规聚丙烯又能够与氢气反应以终止生长的聚合物或低聚物链的那些催化剂,是可用于本发明的催化剂。

[0149] 在本发明的一个实施方案中,能够制备本发明的 PAO 结构的催化剂包含由式 (1) 表示的、具有  $C_s$  或假  $C_s$  对称性的金属茂化合物(前催化剂):

[0150]



[0151] 其中:

[0152] M 是金属中心,并且是第 4 族金属,优选钛、锆或铪,最优选锆或铪;

[0153] L<sup>1</sup> 是未取代的茱萸基、杂环戊二烯并环戊二烯基或杂茱萸基,或具有假对称性取代基的取代的茱萸基、杂环戊二烯并环戊二烯基或杂茱萸基配体,每个取代基独立地是自由基,其是烷基,取代的烷基,卤代烷基,取代的卤代烷基,硅烷基或锆烷基,和任选地两个或多个相邻的取代基可以连接在一起以形成取代或未取代的,饱和、部分不饱和或芳香的,环状或多环的取代基;

[0154]  $L^2$ 是环戊二烯基环或在环的 2 和 5 位具有假对称性取代基的取代的环戊二烯基环,每个取代基独立地是自由基,其是烃基,取代的烃基,卤代烃基,取代的卤代烃基,硅烷基或锆烷基;

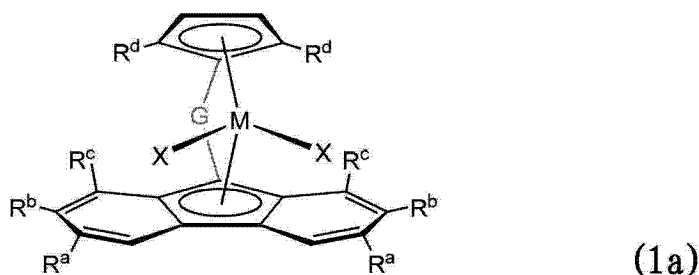
[0155] G 是桥联基团;

[0156] X 独立地是负氢基,烃基自由基,取代的烃基自由基,卤代烃基自由基,取代的卤代烃基自由基,硅烷基自由基,取代的硅烷基自由基,锆烷基自由基,或取代的锆烷基自由基;或者两个 X 连接在一起并键合到所述金属原子上,以形成含有约 3—约 20 个碳原子的含金属环;或者二者一起可以是烯烃、二烯烃或芳炔配体;两个 X 可以独立地是卤素,烷氧基,芳氧基,氨基(amide),磷基(phosphide)或其它一价阴离子配体,或者两个 X 也可以连接在一起以形成阴离子螯合配体。

[0157] 在式 (1) 中,  $L^1$  优选是苧基或取代的苧基,更优选苧基,2,7-二甲基苧基,2,7-二乙基苧基,2,7-二丙基苧基,2,7-二丁基苧基,2,7-二苯基苧基,2,7-二氯苧基,2,7-二溴苧基,3,6-二甲基苧基,3,6-二乙基苧基,3,6-二丙基苧基,3,6-二丁基苧基,3,6-二苯基苧基,3,6-二氯苧基,3,6-二溴苧基或 1,1,4,4,7,7,10,10-八甲基-八氢二苯并苧基,更优选苧基,2,7-二甲基苧基,2,7-二乙基苧基,2,7-二丙基苧基,2,7-二丁基苧基,3,6-二甲基苧基,3,6-二乙基苧基,3,6-二丙基苧基,3,6-二丁基苧基,或 1,1,4,4,7,7,10,10-八甲基-八氢二苯并苧基,最优选 2,7-二叔丁基苧基或苧基;  $L^2$  优选是环戊二烯基;G 优选是亚甲基,二甲基亚甲基,二苯基亚甲基,二甲基甲硅烷二基,二苯基甲硅烷二基,二(4-三乙基甲硅烷基苯基)甲硅烷二基,1,2-亚乙基,更优选二苯基亚甲基,二苯基甲硅烷二基,二甲基甲硅烷二基和 1,2-亚乙基;和最优选二苯基亚甲基;X 优选是烃基或卤素,更优选甲基,苧基,氟或氯,最优选甲基或氯;M 优选是锆或钪,最优选锆。

[0158] 在本发明的一个优选的实施方案中,所述由式 (1) 表示的、具有  $C_s$  或假  $C_s$  对称性的金属茂化合物(前催化剂)的亚组由式 (1a) 表示:

[0159]



[0160] 其中 M, G 和 X 如式 (1) 中所定义;

[0161] 每个  $R^a$  和  $R^b$  选自氢,卤素,烃基,取代的烃基,卤代烃基,取代的卤代烃基,硅烷基,锆烷基或极性自由基,并且任选地两个或更多个相邻的取代基可以连接在一起以形成取代或未取代的,饱和、部分不饱和或芳香的,环状或多环的取代基,前提是每个  $R^a$  是相同的并且每个  $R^b$  是相同的,和允许所述化合物是  $C_s$ -对称的或假  $C_s$ -对称的;

[0162] 每个  $R^c$  相对于另一个来说是假对称的取代基,并且选自氢或烃基,取代的烃基,卤代烃基,取代的卤代烃基,硅烷基或锆烷基自由基;

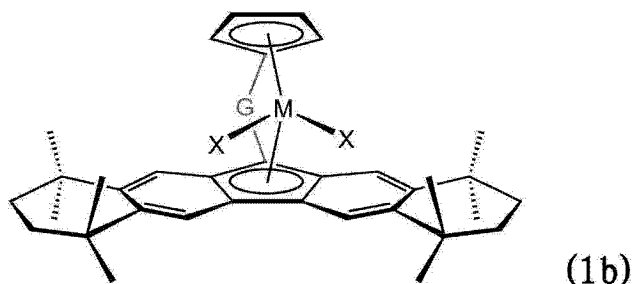
[0163] 每个  $R^d$  相对于另一个来说是假对称的取代基,并且选自氢或烃基,取代的烃基,卤代烃基,取代的卤代烃基,硅烷基或锆烷基自由基。

[0164] 在本发明的式 (1a) 的一些实施方案中, 每个  $R^d$ ,  $R^a$  和  $R^c$  优选是氢, 和每个  $R^b$  优选是氢, 烃基, 卤素, 硅烷基, 或极性自由基; 更优选氢, 甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 苯基, 2, 4, 6-三甲基苯基, 氟, 氯, 溴, 二甲基氨基, 二乙基氨基或甲氧基; 甚至更优选氢或丁基; 更更优选氢或叔丁基; 最优选氢。

[0165] 在本发明的式 (1a) 的其它实施方案中, 每个  $R^d$ ,  $R^b$  和  $R^c$  优选是氢, 和每个  $R^a$  优选是氢, 烃基, 卤素, 或硅烷基; 更优选氢, 甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 氟, 氯, 或溴; 甚至更优选氢或丁基; 更更优选氢或叔丁基; 最优选氢。

[0166] 在本发明的式 (1a) 的其它实施方案中, 每个  $R^d$  和  $R^c$  优选是氢, 和每个  $R^a$  和  $R^b$  连接在一起以形成稠合的、部分饱和的六元碳环, 每个这样的稠合的环优选被四个甲基取代基取代。这样的优选的配体结构图示在式 (1b) 中:

[0167]

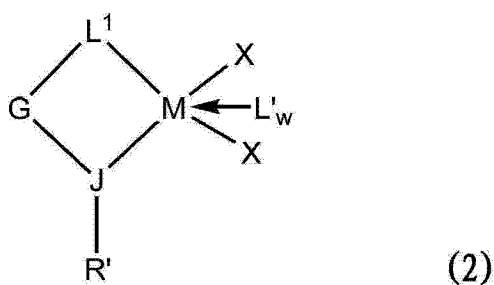


[0168] 在本发明的式 (1a) 的其它实施方案中,  $R^c$  和  $R^d$  优选是氢; 每个  $R^a$  和  $R^b$  选自氢, 溴, 氯, 甲基, 乙基, 丙基, 丁基或苯基, 更优选  $R^a$  是氢和  $R^b$  选自氢, 甲基, 乙基, 丙基, 或丁基, 或  $R^b$  是氢和  $R^a$  选自氢, 甲基, 乙基, 丙基, 或丁基, 甚至更优选  $R^a$  是氢和  $R^b$  是叔丁基或氢;  $G$  优选是亚甲基, 二甲基亚甲基, 二苯基亚甲基, 二甲基甲硅烷二基, 二苯基甲硅烷二基, 二(4-三乙基甲硅烷基苯基)甲硅烷二基, 1, 2-亚乙基, 更优选二苯基亚甲基, 二苯基甲硅烷二基, 和二甲基甲硅烷二基; 最优选二苯基亚甲基;  $X$  优选是烃基或卤素, 更优选甲基, 苄基, 氟或氯, 最优选甲基或氯;  $M$  优选是锆或钪, 最优选锆。

[0169] 由式 (1) 表示的前催化剂的优选但非限制性的实例包括: 二苯基亚甲基(环戊二烯基)(9-芴基)合锆二氯化物, 亚甲基(环戊二烯基)(9-芴基)合锆二氯化物, 二甲基亚甲基(环戊二烯基)(9-芴基)合锆二氯化物, 二甲基甲硅烷二基(环戊二烯基)(9-芴基)合锆二氯化物, 二苯基甲硅烷二基(环戊二烯基)(9-芴基)合锆二氯化物, 1, 2-亚乙基(环戊二烯基)(9-芴基)合锆二氯化物, 二苯基亚甲基(环戊二烯基)(9-芴基)合锆二甲基化物, 亚甲基(环戊二烯基)(9-芴基)合锆二甲基化物, 二甲基亚甲基(环戊二烯基)(9-芴基)合锆二甲基化物, 二甲基甲硅烷二基(环戊二烯基)(9-芴基)合锆二甲基化物, 二苯基甲硅烷二基(环戊二烯基)(9-芴基)合锆二甲基化物, 和 1, 2-亚乙基(环戊二烯基)(9-芴基)合锆二氯化物。最优选的由式 (1) 表示的前催化剂是二苯基亚甲基(环戊二烯基)(9-芴基)合锆二氯化物和二苯基亚甲基(环戊二烯基)(9-芴基)合锆二甲基化物。

[0170] 在本发明的另一个实施方案中, 能够制备本发明的 PAO 结构的催化剂包含由式 (2) 表示的、具有  $C_s$  或假  $C_s$  对称性的金属茂化合物(前催化剂):

[0171]



[0172] 其中：

[0173] M 是金属中心，并且是第 4 族金属，优选钛，锆或铪，最优选锆或铪，最优选钛；

[0174]  $L^1$  是未取代的苄基、杂环戊二烯并并环戊二烯基或杂苄基，或具有假对称性取代基的取代的苄基、杂环戊二烯并并环戊二烯基或杂苄基配体，每个取代基独立地是自由基，其是烷基，取代的烷基，卤代烷基，取代的卤代烷基，硅烷基或锆烷基，和任选地两个或更多个相邻的取代基可以连接在一起以形成取代或未取代的，饱和、部分不饱和或芳香的，环状或多环的取代基；

[0175] G 是桥联基团；

[0176] J 是第 15 族的杂原子，优选 N 或 P，最优选 N；

[0177]  $R'$  是自由基，其是烷基，取代的烷基，卤代烷基，或取代的卤代烷基；

[0178]  $L'$  是中性路易斯碱，并且 w 表示键合到 M 的  $L'$  的数目，其中 w 是 0, 1, 或 2, 并且任选地任何  $L'$  和任何 X 可以彼此键合。

[0179] X 独立地是负氢基，烷基自由基，取代的烷基自由基，卤代烷基自由基，取代的卤代烷基自由基，硅烷基自由基，取代的硅烷基自由基，锆烷基自由基，或取代的锆烷基自由基；或者两个 X 连接在一起并键合到所述金属原子，以形成含有约 3- 约 20 碳原子的含金属环；或者二者一起可以是烯烃、二烯烃或芳炔配体；两个 X 可以独立地是卤素，烷氧基，芳氧基，氨基，磷基或其它一价阴离子配体或两个 X 也可以连接在一起以形成阴离子螯合配体。

[0180] 在式 (2) 中， $L^1$  优选是苄基或取代的苄基，更优选苄基，2, 7- 二甲基苄基，2, 7- 二乙基苄基，2, 7- 二丙基苄基，2, 7- 二丁基苄基，2, 7- 二苯基苄基，2, 7- 二氯苄基，2, 7- 二溴苄基，3, 6- 二甲基苄基，3, 6- 二乙基苄基，3, 6- 二丙基苄基，3, 6- 二丁基苄基，3, 6- 二苯基苄基，3, 6- 二氯苄基，3, 6- 二溴苄基，或 1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10- 八甲基 - 八氢二苯并苄基，更优选苄基，2, 7- 二甲基苄基，2, 7- 二乙基苄基，2, 7- 二丙基苄基，2, 7- 二丁基苄基，3, 6- 二甲基苄基，3, 6- 二乙基苄基，3, 6- 二丙基苄基，3, 6- 二丁基苄基，或 1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10- 八甲基 - 八氢二苯并苄基，最优选 2, 7- 二叔丁基苄基，3, 6- 二叔丁基苄基，1, 1, 4, 4, 7, 7, 10, 10- 八甲基 - 八氢二苯并苄基，或苄基；G 优选是亚甲基，二甲基亚甲基，二苯基亚甲基，二甲基甲硅烷二基，甲基苯基甲硅烷二基，二苯基甲硅烷二基，二 (4- 三乙基甲硅烷基苯基) 甲硅烷二基，1, 2- 亚乙基，更优选二苯基亚甲基，二苯基甲硅烷二基，甲基苯基甲硅烷二基，和二甲基甲硅烷二基；和最优选二甲基甲硅烷二基；J 优选是氮， $R'$  优选是烷基或卤代烷基，更优选  $C_3$ - $C_{20}$  烷基，甚至更优选以下基团的所有异构体 (包括环状异构体和多环异构体)：丙基，丁基，戊基，己基，庚基，辛基，壬基，癸基，十一烷基，十二烷基，苄基，苯基和取代的苯基，更更优选叔丁基，新戊基，苄基，苯基，二异丙基苯基，金刚烷基，降冰片基，环己基，环辛基，环癸基，和环十二烷基，和最优选叔丁基，金刚烷 -1- 基，降冰片 -2- 基，环己基，环辛基，和环十二烷基；X 优选是烷基或卤素，更优选甲基，苄基，氟或

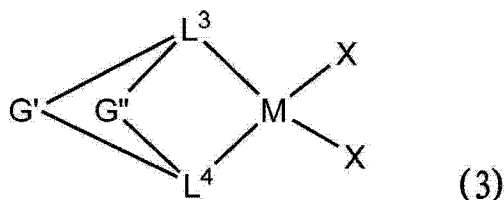


氯,最优选甲基或氯;w 优选是 0(L' 不存在);M 优选是钛,锆或钪,最优选钛。

[0181] 由式 (2) 表示的前催化剂的优选但非限制性的实例包括:亚甲基 (9- 苄基) (叔丁基氨基) 钛二氯化物,二甲基亚甲基 (9- 苄基) (叔丁基氨基) 钛二氯化物,二苯基亚甲基 (9- 苄基) (叔丁基氨基) 钛二氯化物,二甲基甲硅烷二基 (9- 苄基) (叔丁基氨基) 钛二氯化物,二苯基甲硅烷二基 (9- 苄基) (叔丁基氨基) 钛二氯化物,甲基苯基甲硅烷二基 (9- 苄基) (叔丁基氨基) 钛二氯化物,亚甲基 (9- 苄基) (叔丁基氨基) 钛二甲基化物,二甲基亚甲基 (9- 苄基) (叔丁基氨基) 钛二甲基化物,二苯基亚甲基 (9- 苄基) (叔丁基氨基) 钛二甲基化物,二甲基甲硅烷二基 (9- 苄基) (叔丁基氨基) 钛二甲基化物,二苯基甲硅烷二基 (9- 苄基) (叔丁基氨基) 钛二甲基化物,甲基苯基甲硅烷二基 (9- 苄基) (叔丁基氨基) 钛二氯化物,亚甲基 (9- 苄基) (苄基氨基) 钛二氯化物,二甲基亚甲基 (9- 苄基) (苄基氨基) 钛二氯化物,二苯基亚甲基 (9- 苄基) (苄基氨基) 钛二氯化物,二甲基甲硅烷二基 (9- 苄基) (苄基氨基) 钛二氯化物,二苯基甲硅烷二基 (9- 苄基) (苄基氨基) 钛二氯化物,甲基苯基甲硅烷二基 (9- 苄基) (苄基氨基) 钛二氯化物,亚甲基 (9- 苄基) (苄基氨基) 钛二甲基化物,二甲基亚甲基 (9- 苄基) (苄基氨基) 钛二甲基化物,二苯基亚甲基 (9- 苄基) (苄基氨基) 钛二甲基化物,二甲基甲硅烷二基 (9- 苄基) (苄基氨基) 钛二甲基化物,二苯基甲硅烷二基 (9- 苄基) (苄基氨基) 钛二甲基化物,甲基苯基甲硅烷二基 (9- 苄基) (苄基氨基) 钛二氯化物,亚甲基 (9- 苄基) (金刚烷 -1- 基氨基) 钛二氯化物,二甲基亚甲基 (9- 苄基) (金刚烷 -1- 基氨基) 钛二氯化物,二苯基亚甲基 (9- 苄基) (金刚烷 -1- 基氨基) 钛二氯化物,二甲基甲硅烷二基 (9- 苄基) (金刚烷 -1- 基氨基) 钛二氯化物,二苯基甲硅烷二基 (9- 苄基) (金刚烷 -1- 基氨基) 钛二氯化物,甲基苯基甲硅烷二基 (9- 苄基) (金刚烷 -1- 基氨基) 钛二氯化物,亚甲基 (9- 苄基) (金刚烷 -1- 基氨基) 钛二甲基化物,二甲基亚甲基 (9- 苄基) (金刚烷 -1- 基氨基) 钛二甲基化物,二苯基亚甲基 (9- 苄基) (金刚烷 -1- 基氨基) 钛二甲基化物,二甲基甲硅烷二基 (9- 苄基) (金刚烷 -1- 基氨基) 钛二甲基化物,二苯基甲硅烷二基 (9- 苄基) (金刚烷 -1- 基氨基) 钛二甲基化物,甲基苯基甲硅烷二基 (9- 苄基) (金刚烷 -1- 基氨基) 钛二氯化物,亚甲基 (9- 苄基) (环十二烷基氨基) 钛二氯化物,二甲基亚甲基 (9- 苄基) (环十二烷基氨基) 钛二氯化物,二苯基亚甲基 (9- 苄基) (环十二烷基氨基) 钛二氯化物,二甲基甲硅烷二基 (9- 苄基) (环十二烷基氨基) 钛二氯化物,二苯基甲硅烷二基 (9- 苄基) (环十二烷基氨基) 钛二氯化物,甲基苯基甲硅烷二基 (9- 苄基) (环十二烷基氨基) 钛二氯化物,亚甲基 (9- 苄基) (环十二烷基氨基) 钛二甲基化物,二甲基亚甲基 (9- 苄基) (环十二烷基氨基) 钛二甲基化物,二苯基亚甲基 (9- 苄基) (环十二烷基氨基) 钛二甲基化物,二甲基甲硅烷二基 (9- 苄基) (环十二烷基氨基) 钛二甲基化物,二苯基甲硅烷二基 (9- 苄基) (环十二烷基氨基) 钛二甲基化物,和甲基苯基甲硅烷二基 (9- 苄基) (环十二烷基氨基) 钛二氯化物。

[0182] 在本发明的另一实施方案中,能够制备本发明的 PAO 结构的催化剂包含由式 (3) 表示的、具有  $C_s$  或假  $C_s$  对称性的金属茂化合物 (前催化剂):

[0183]



[0184] 其中：

[0185] M 是金属中心，并且是第 4 族金属，优选钛、锆或铪，最优选锆或铪；

[0186]  $L^3$  是任选在环的 4 位被取代的环戊二烯基环，所述取代基选自自由基，其是烃基，取代的烃基，卤代烃基，取代的卤代烃基，硅烷基或锆烷基；

[0187]  $L^4$  是在环的 3 和 5 位具有假对称的取代基的取代的环戊二烯基环，每个取代基独立地是自由基，其是烃基，取代的烃基，卤代烃基，取代的卤代烃基，硅烷基或锆烷基；

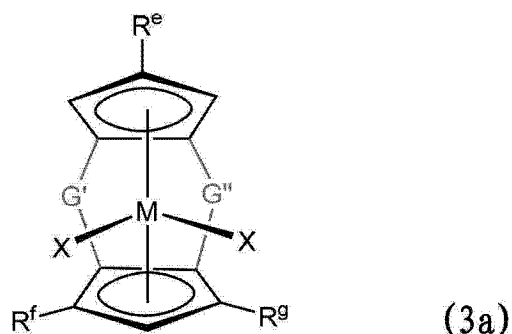
[0188]  $G'$  和  $G''$  是桥联基团；

[0189] X 独立地是负氢基，烃基自由基，取代的烃基自由基，卤代烃基自由基，取代的卤代烃基自由基，硅烷基自由基，取代的硅烷基自由基，锆烷基自由基，或取代的锆烷基自由基；或者两个 X 连接在一起并键合到所述金属原子上，以形成含有约 3- 约 20 个碳原子的含金属环；或者二者一起可以是烯烃、二烯烃或芳炔配体；两个 X 可以独立地是卤素，烷氧基，芳氧基，氨基，磷基或其它一价阴离子配体，或者两个 X 也可以被连接在一起以形成阴离子螯合配体。

[0190] 在式 (3) 中， $L^3$  优选是环戊二烯基，或烃基或硅烷基取代的环戊二烯基，其中所述取代在所述环戊二烯基环的 4 位，更优选环戊二烯基，4- 甲基环戊二烯基，4- 乙基环戊二烯基，4- 丙基环戊二烯基，4- 丁基环戊二烯基，4- 戊基环戊二烯基，4- 己基环戊二烯基，4- 庚基环戊二烯基，3- 辛基环戊二烯基，或 4- 三甲基甲硅烷基环戊二烯基，甚至更优选环戊二烯基，4- 异丙基环戊二烯基，4- 叔丁基环戊二烯基，4- (2, 2- 二甲基戊-3- 基) 环戊二烯基，4- (2, 2- 二甲基丁-3- 基) 环戊二烯基或 4- 三甲基甲硅烷基环戊二烯基，最优选环戊二烯基，4- 异丙基环戊二烯基，或 4- 三甲基甲硅烷基环戊二烯基； $L^4$  优选是烃基或硅烷基取代的环戊二烯基，其中所述取代在所述环戊二烯基环的 3- 和 5- 位，更优选 3, 5- 二甲基环戊二烯基，3, 5- 二乙基环戊二烯基，3, 5- 二丙基环戊二烯基，3, 5- 二丁基环戊二烯基，3, 5- 二戊基环戊二烯基，3, 5- 二己基环戊二烯基，3, 5- 二苄基环戊二烯基，或 3, 5- 双 (三甲基甲硅烷基) 环戊二烯基，甚至更优选 3, 5- 二甲基环戊二烯基，3, 5- 二异丙基环戊二烯基，3, 5- 二叔丁基环戊二烯基，3, 5- 二环戊基环戊二烯基，3, 5- 二戊-3- 基环戊二烯基，3, 5- 二环己基环戊二烯基，3, 5- 二苄基环戊二烯基，或 3, 5- 双 (三甲基甲硅烷基) 环戊二烯基，最优选 3, 5- 二甲基环戊二烯基，3, 5- 二异丙基环戊二烯基，3, 5- 二叔丁基环戊二烯基，3, 5- 二苄基环戊二烯基，或 3, 5- 双 (三甲基甲硅烷基) 环戊二烯基； $G'$  和  $G''$  各自优选是亚甲基，二甲基亚甲基，二甲基甲硅烷二基，更优选二甲基亚甲基和二甲基甲硅烷二基；最优选二甲基甲硅烷二基；X 优选是烃基或卤素，更优选甲基，苄基，氟或氯，最优选甲基或氯；M 优选是锆或铪，最优选锆。

[0191] 在本发明的一个优选的实施方案中，由式 (3) 表示的、具有  $C_s$  或假  $C_s$  对称性的金属茂化合物 (前催化剂) 的亚组由式 (3a) 表示：

[0192]



[0193] 其中 M, G', G'', 和 X 如在式 (3) 中所定义；

[0194] R<sup>e</sup>选自氢或烃基, 取代的烃基, 卤代烃基, 取代的卤代烃基, 硅烷基或锆烷基自由基；

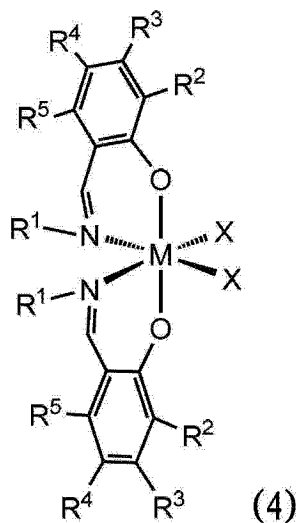
[0195] R<sup>f</sup>和 R<sup>g</sup>各自选自烃基, 取代的烃基, 卤代烃基, 取代的卤代烃基, 硅烷基, 或锆烷基, 前提是 R<sup>f</sup>和 R<sup>g</sup>各自被选择以允许所述化合物是 C<sub>s</sub>-对称的或假 C<sub>s</sub>-对称的。

[0196] 在本发明的式 (3a) 的一些实施方案中, R<sup>f</sup>和 R<sup>g</sup>各自优选是烃基或硅烷基, 更优选甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 戊基, 己基, 苄基, 或三甲基甲硅烷基, 更优选甲基, 异丙基, 叔丁基, 环戊基, 戊-3-基, 环己基, 苄基, 或三甲基甲硅烷基, 最优选甲基, 异丙基, 叔丁基, 苄基或三甲基甲硅烷基; 和 R<sup>e</sup>优选是氢, 烃基或硅烷基, 更优选甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 或三甲基甲硅烷基; 甚至更优选氢, 异丙基, 叔丁基, 2, 2-二甲基戊-3-基, 2, 2-二甲基丁-3-基, 或三甲基甲硅烷基, 最优选氢, 异丙基或三甲基甲硅烷基。

[0197] 在式 1, 1a, 1b, 2, 3 或 3a 中, G, G' 和 G'' 选自 R<sup>\*</sup><sub>2</sub>C, R<sup>\*</sup><sub>2</sub>Si, R<sup>\*</sup><sub>2</sub>Ge, R<sup>\*</sup><sub>2</sub>CCR<sup>\*</sup><sub>2</sub>, R<sup>\*</sup>C=CR<sup>\*</sup>, R<sup>\*</sup><sub>2</sub>CSiR<sup>\*</sup><sub>2</sub>, R<sup>\*</sup><sub>2</sub>SiSiR<sup>\*</sup><sub>2</sub>, R<sup>\*</sup>B, R<sup>\*</sup><sub>2</sub>CBR<sup>\*</sup>, R<sup>\*</sup>N, R<sup>\*</sup>P, O, S, 和 Se, 其中每个 R<sup>\*</sup>独立地选自氢, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>烃基, 取代的烃基, 卤代烃基, 取代的卤代烃基, 硅烷基或锆烷基取代基, 并且任选地两个或更多个相邻的 R<sup>\*</sup>可以连接在一起以形成取代或未取代的、饱和或部分不饱和的、环状或多环的取代基。优选地, G, G' 和 G'' 选自 R<sup>\*</sup><sub>2</sub>C, R<sup>\*</sup><sub>2</sub>Si, R<sup>\*</sup><sub>2</sub>Ge, R<sup>\*</sup><sub>2</sub>CCR<sup>\*</sup><sub>2</sub>, R<sup>\*</sup>B, R<sup>\*</sup>N, R<sup>\*</sup>P, O, S, 和 Se, 其中每个 R<sup>\*</sup>如上面所定义。最优选地, G, G' 和 G'' 选自 R<sup>\*</sup><sub>2</sub>C, R<sup>\*</sup><sub>2</sub>Si, 和 R<sup>\*</sup><sub>2</sub>CCR<sup>\*</sup><sub>2</sub>。

[0198] 在本发明的另一实施方案中, 能够制备本发明的 PAO 结构的催化剂包含由式 (4) 表示的、具有 C<sub>2</sub>对称性的金属茂化合物 (前催化剂):

[0199]



[0200] 其中：

[0201] M 是金属中心, 并且是第 4 族金属, 优选钛, 锆或铪, 最优选锆或铪, 最优选钛;

[0202] O 是氧;

[0203] N 是氮;

[0204] R<sup>1</sup>是自由基, 其是烷基, 取代的烷基, 卤代烷基, 取代的卤代烷基, 硅烷基或锆烷基, 最优选 R<sup>1</sup>是卤代烷基;

[0205] R<sup>2</sup>是自由基, 其是烷基, 取代的烷基, 卤代烷基, 取代的卤代烷基, 硅烷基或锆烷基, 最优选 R<sup>2</sup>是具有 3 或更多个碳原子的烷基或具有 3 或更多个碳原子的硅烷基;

[0206] R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>和 R<sup>5</sup>独立地是氢或自由基, 其是烷基, 取代的烷基, 卤代烷基, 取代的卤代烷基, 硅烷基或锆烷基, 最优选 R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>和 R<sup>5</sup>是氢;

[0207] X 独立地是负氢基, 烷基自由基, 取代的烷基自由基, 卤代烷基自由基, 取代的卤代烷基自由基, 硅烷基自由基, 取代的硅烷基自由基, 锆烷基自由基, 或取代的锆烷基自由基; 或者两个 X 连接在一起并键合到所述金属原子, 以形成含有约 3- 约 20 个碳原子的含金属环; 或者二者一起可以是烯烃、二烯烃或芳炔配体; 两个 X 可以独立地是卤素, 烷氧基, 芳氧基, 氨基, 磷基或其它一价阴离子配体, 或者两个 X 也可以连接在一起以形成阴离子螯合配体。

[0208] 在本发明的式 (4) 的一些实施方案中, R<sup>1</sup>优选是烷基或卤代烷基自由基, 更优选甲基, 乙基, 丙基, 丁基, 戊基, 己基, 苄基, 苯基, 甲基苯基, 二甲基苯基, 乙基苯基, 二乙基苯基, 丙基苯基, 二丙基苯基, 全氟苯基, 三氟苯基, 二氟苯基, 或氟苯基, 更优选苯基, 2- 甲基苯基, 2, 6- 二甲基苯基, 2- 异丙基苯基, 全氟苯基, 2, 4, 6- 三氟苯基, 2, 6- 二氟苯基, 3, 5- 二氟苯基或 4- 氟苯基, 最优选全氟苯基; R<sup>2</sup>优选是烷基或硅烷基自由基, 更优选 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>烷基或 C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>硅烷基, 甚至更优选丙基, 丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 异丙基, 或三甲基甲硅烷基, 仍甚至更优选异丙基, 叔丁基, 异丙苯基, 或三甲基甲硅烷基, 最优选叔丁基或三甲基甲硅烷基; R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>和 R<sup>5</sup>优选是氢或烷基自由基, 最优选氢; X 优选是烷基或卤素, 更优选甲基, 苄基, 氟或氯, 最优选甲基或氯; M 优选是钛, 锆或铪, 最优选钛。

[0209] 按照本公开的优选的金属茂化合物 (前催化剂) 提供了催化剂体系, 所述催化剂体系专用于生产典型地具有大于 6% 的 mr 三单元组的聚烯烃。

[0210] 活化剂和催化剂活化

[0211] 当被一般已知的活化剂活化时, 所述催化剂前体形成用于烯烃的聚合或低聚的活性催化剂。路易斯酸活化剂包括三苯基硼, 三全氟苯基硼, 三全氟苯基铝等, 但不包括被称为铝氧烷的一类活化剂。离子型活化剂包括二甲基苯胺鎓四全氟苯基硼酸盐, 三苯基碳鎓四全氟苯基硼酸盐, 二甲基苯胺鎓四全氟苯基铝酸盐等。共同地, 路易斯酸活化剂和离子型活化剂被称为离散的活化剂, 因为它们可以被容易地表征, 而铝氧烷不能被良好地表征。同样地, 路易斯酸活化剂和离子型活化剂被称为化学计量的活化剂, 因为与要求大大过量的铝氧烷活化剂相比, 仅需要相当低的活化剂与过渡金属化合物摩尔比。

[0212] 共活化剂是这样的化合物, 其能够烷基化过渡金属配合物, 使得当与离散的活化剂组合使用时, 活性催化剂被形成。共活化剂包括铝氧烷, 例如甲基铝氧烷, 改性的铝氧烷, 例如改性的甲基铝氧烷, 和铝烷基化物, 例如三甲基铝, 三异丁基铝, 三乙基铝, 三异丙基铝, 三正己基铝, 三正辛基铝, 三正癸基铝或三正十二烷基铝。共活化剂典型地与路易斯酸活化剂和离子型活化剂组合使用, 当前催化剂不是二烷基或二负氢离子配合物时。有时共

活化剂还用作清除剂,以使在进料或反应器中的杂质钝化。有时共活化剂还用作链转移剂或链摆动剂(chain shuttling agent)。

[0213] 特别优选的共活化剂包括由下式表示的烷基铝化合物:  $R_3Al$ , 其中每个 R 独立地是  $C_1-C_{18}$  烷基基团, 优选每个 R 独立地选自甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 异丁基, 正丁基, 叔丁基, 正戊基, 异戊基, 新戊基, 正己基, 异己基, 正庚基, 异庚基, 正辛基, 异辛基, 正壬基, 正癸基, 正十一烷基, 正十二烷基, 正十三烷基, 正十四烷基, 正十五烷基, 正十六烷基, 正十七烷基, 正十八烷基, 和它们的异链类似物。

[0214] 在所述方法, 氢气是所述反应中有用的链转移剂。在一个优选的实施方案中, 替代的链转移剂 (CTA) 可以被用在本文中描述的方法中, 降低对氢气的需要, 其中氢气不存在或者以有限的量使用。优选的替代的链转移剂包括二乙基锌, 和三烷基铝, 例如三异丁基铝, 三正辛基铝, 三乙基铝等, 或它们的混合物。替代的 CTA 经常以约 1:1-1:100, 优选约 1:4-1:50, 更优选约 1:10-约 1:33 的过渡金属化合物与 CTA 摩尔比使用。替代的 CTA 与过渡金属化合物的摩尔比优选小于 100:1, 更优选小于 50:1, 最优选小于 35:1。

[0215] 使用中性或离子型活化剂如三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼酸盐, 三全氟苯基硼, 三全氟萘基硼, 多卤代的杂硼烷阴离子 (WO 98/43983), 硼酸 (US 专利号 5, 942, 459) 或它们的组合在本发明的范围内。

[0216] 化学计量的活化剂 (有时与共活化剂组合使用) 可以被用在本发明的实践中。优选地, 可以使用离散的离子型活化剂, 例如  $[Me_2PhNH][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ ,  $[Me_2PhNH][B((C_6H_3-3, 5-(CF_3)_2))_4]$ ,  $[Ph_3C][B((C_6H_3-3, 5-(CF_3)_2))_4]$ ,  $[NH_4][B(C_6H_5)_4]$ , 或路易斯酸型活化剂, 例如  $B(C_6F_5)_3$  或  $B(C_6H_5)_3$ , 其中 Ph 是苯基和 Me 是甲基。

[0217] 中性的化学计量活化剂的实例包括三取代的硼、碲、铝、镓和铟或它们的混合物。所述三个取代基各自独立地选自烷基, 烯基, 卤素, 取代的烷基, 芳基, 芳基卤, 烷氧基和卤离子。优选地, 所述三个基团独立地选自卤素, 单或多环 (包括卤代的) 芳基, 烷基, 和烯基化合物, 以及它们的混合物, 优选的是具有 1-20 个碳原子的烯基基团, 具有 1-20 个碳原子的烷基基团, 具有 1-20 个碳原子的烷氧基基团和具有 3-20 个碳原子的芳基基团 (包括取代的芳基)。更优选地, 所述三个基团是具有 1-4 个碳基团的烷基, 苯基, 萘基或它们的混合物。甚至更优选地, 所述三个基团是卤代的 (优选氟代的) 芳基基团。最优选地, 所述中性的化学计量活化剂是三全氟苯基硼或三全氟萘基硼。

[0218] 离子型化学计量活化剂化合物可以含有活泼质子或一些其它阳离子, 其与所述离子化合物的其余离子缔合, 但是不配位或者仅松散地配位于所述离子化合物的其余离子。这样的化合物等被描述在欧洲公布 EP-A-0570982, EP-A-0 520 732, EP-A-0 495 375, EP-B1-0500 944, EP-A-0 277 003 和 EP-A-0 277 004, 和 US 专利号 5, 153, 157, 5, 198, 401, 5, 066, 741, 5, 206, 197, 5, 241, 025, 5, 384, 299 和 5, 502, 124, 和 1994 年 8 月 3 日提交的美国专利申请序列号 08/285, 380 中, 所有这些文件都通过引用全部结合在本文中。

[0219] 离子型催化剂可以通过使过渡金属化合物与活化剂如  $B(C_6F_5)_3$  反应来制备, 所述活化剂在与所述过渡金属化合物的可水解配体 ( $X'$ ) 反应后形成阴离子, 例如  $[B(C_6F_5)_3(X')]^-$ , 该阴离子稳定通过所述反应产生的阳离子过渡金属物种。所述催化剂可以并且优选采用呈离子化合物或组合物形式的活化剂组分制备。但是, 利用中性化合物的活化剂制备也被本发明想到。

[0220] 可在本发明方法中使用的离子型催化剂体系的制备中用作活化剂组分的化合物包括阳离子(其优选是能够给出质子的布朗斯台德酸)和相容的非配位阴离子,该阴离子是相当大的(大体积的),能够稳定当所述两种化合物结合时形成的活性催化剂物种,并且所述阴离子是足够不稳定的,以至于能够被烯属、二烯烃属和炔属不饱和底物或其它中性路易斯碱如醚、腈等替代。两类相容的非配位阴离子被公开在 1988 年公布 EPA 277,003 和 EPA 277,004 中:1) 阴离子配位配合物,其包含共价配位于并屏蔽中心带电荷的金属或类金属核的多个亲脂自由基,和 2) 包含多个硼原子的阴离子,例如碳硼烷,金属碳硼烷和硼烷。

[0221] 在一个优选的实施方案中,所述离子型化学计量活化剂包括阳离子和阴离子组分,并且可以由下式表示: $(L^{**}-H)_d^+(A^{d-})$ ,其中  $L^{**}$  是中性路易斯碱;H 是氢; $(L^{**}-H)^+$  是布朗斯台德酸; $A^{d-}$  是具有电荷  $d-$  的非配位阴离子;和  $d$  是 1-3 的整数。

[0222] 所述阳离子组分  $(L^{**}-H)_d^+$  可以包括布朗斯台德酸,例如质子或质子化的路易斯碱或可还原的路易斯酸,其能够质子化烷基化后的所述前催化剂或从烷基化后的所述前催化剂夺取结构部分,例如烷基或芳基。

[0223] 所述活化阳离子  $(L^{**}-H)_d^+$  可以是能够给予烷基化的过渡金属催化前体质子从而导致过渡金属阳离子的布朗斯台德酸,包括铵,氧鎓,磷,甲硅烷鎓和它们的混合物,优选甲基胺、苯胺、二甲基胺、二乙基胺、N-甲基苯胺、二苯基胺、三甲基胺、三乙基胺、N,N-二甲基苯胺、甲基二苯基胺、吡啶、p-溴代-N,N-二甲基苯胺、p-硝基-N,N-二甲基苯胺的铵,源自三乙基膦、三苯基膦和二苯基膦的磷,源自醚如二甲基醚、乙醚、四氢呋喃和二氧六环的氧鎓,源自硫醚如二乙基硫醚和四氢噻吩的硫,和它们的混合物。所述活化阳离子  $(L^{**}-H)_d^+$  还可以是结构部分,例如银,钨,碳鎓,二茂铁离子和混合物,优选碳鎓和二茂铁离子;最优选三苯基碳鎓。所述阴离子组分  $A^{d-}$  包括具有式  $[M^{k+}Q_n]^{d-}$  的那些,其中  $k$  是 1-3 的整数; $n$  是 2-6 的整数; $n-k=d$ ;M 是选自元素周期表第 13 族的元素,优选硼或铝,并且 Q 独立地是氢负离子,桥联或未桥联的二烷基氨负离子,卤离子,烷氧根,芳氧根,烃基,取代的烃基,卤代烃基,取代的卤代烃基和卤代烃基自由基,所述 Q 具有最高达 20 个碳原子,前提是不超过一次出现的 Q 是卤离子。优选地,每个 Q 是具有 1-20 个碳原子氟代的烃基,更优选每个 Q 是氟代的芳基,最优选每个 Q 是五氟芳基。合适的  $A^{d-}$  的实例还包括 US 专利号 5,447,895 中公开的二硼化合物,该专利通过引用全部结合在本文中。

[0224] 可以在本公开的改进催化剂的制备中作为非配位阴离子活化剂与共活化剂组合使用的硼化合物的示例性但非限制性的实例是三取代的铵盐,例如三甲基铵四苯基硼酸盐,三乙基铵四苯基硼酸盐,三丙基铵四苯基硼酸盐,三(正丁基)铵四苯基硼酸盐,三(叔丁基)铵四苯基硼酸盐,N,N-二甲基苯胺鎓四苯基硼酸盐,N,N-二乙基苯胺鎓四苯基硼酸盐,N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺鎓)四苯基硼酸盐,三甲基铵四(五氟苯基)硼酸盐,三乙基铵四(五氟苯基)硼酸盐,三丙基铵四(五氟苯基)硼酸盐,三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼酸盐,三(仲丁基)铵四(五氟苯基)硼酸盐,N,N-二甲基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐,N,N-二乙基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐,N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺鎓)四(五氟苯基)硼酸盐,三甲基铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,三乙基铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,三丙基铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,三(正丁基)铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,二甲基(叔丁基)铵四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐,N,

N-二甲基苯胺鎢四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐, N,N-二乙基苯胺鎢四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐, N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺鎢)四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐, 三甲基铵四(全氟萘基)硼酸盐, 三乙基铵四(全氟萘基)硼酸盐, 三丙基铵四(全氟萘基)硼酸盐, 三(正丁基)铵四(全氟萘基)硼酸盐, 三(叔丁基)铵四(全氟萘基)硼酸盐, N,N-二甲基苯胺鎢四(全氟萘基)硼酸盐, N,N-二乙基苯胺鎢四(全氟萘基)硼酸盐, N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺鎢)四(全氟萘基)硼酸盐, 三甲基铵四(全氟联苯基)硼酸盐, 三乙基铵四(全氟联苯基)硼酸盐, 三丙基铵四(全氟联苯基)硼酸盐, 三(正丁基)铵四(全氟联苯基)硼酸盐, 三(叔丁基)铵四(全氟联苯基)硼酸盐, N,N-二甲基苯胺鎢四(全氟联苯基)硼酸盐, N,N-二乙基苯胺鎢四(全氟联苯基)硼酸盐, N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺鎢)四(全氟联苯基)硼酸盐, 三甲基铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐, 三乙基铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐, 三丙基铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐, 三(正丁基)铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐, 三(叔丁基)铵四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐, N,N-二甲基苯胺鎢四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐, N,N-二乙基苯胺鎢四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐, N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺鎢)四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐, 和二烷基铵盐, 例如: 二(异丙基)铵四(五氟苯基)硼酸盐和二环己基铵四(五氟苯基)硼酸盐; 和其它盐, 例如三(o-甲苯基)鎢四(五氟苯基)硼酸盐, 三(2,6-二甲基苯基)鎢四(五氟苯基)硼酸盐, L鎢四苯基硼酸盐, 三苯基碳鎢四苯基硼酸盐, 三苯基鎢四苯基硼酸盐, 三乙基甲硅烷鎢四苯基硼酸盐, 苯(重氮鎢)四苯基硼酸盐, L鎢四(五氟苯基)硼酸盐, 三苯基碳鎢四(五氟苯基)硼酸盐, 三苯基鎢四(五氟苯基)硼酸盐, 三乙基甲硅烷鎢四(五氟苯基)硼酸盐, 苯(重氮鎢)四(五氟苯基)硼酸盐, L鎢四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐, 三苯基碳鎢四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐, 三苯基鎢四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐, 三乙基甲硅烷鎢四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐, 苯(重氮鎢)四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸盐, L鎢四(全氟萘基)硼酸盐, 三苯基碳鎢四(全氟萘基)硼酸盐, 三苯基鎢四(全氟萘基)硼酸盐, 三乙基甲硅烷鎢四(全氟萘基)硼酸盐, 苯(重氮鎢)四(全氟萘基)硼酸盐, L鎢四(全氟联苯基)硼酸盐, 三苯基碳鎢四(全氟联苯基)硼酸盐, 三苯基鎢四(全氟联苯基)硼酸盐, 三乙基甲硅烷鎢四(全氟联苯基)硼酸盐, 苯(重氮鎢)四(全氟联苯基)硼酸盐, L鎢四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐, 三苯基碳鎢四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐, 三苯基鎢四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐, 三乙基甲硅烷鎢四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐, 和苯(重氮鎢)四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐。

[0225] 最优选地, 所述非配位阴离子活化剂  $(L^{**}-H)_d^+(A^d)$  是 N,N-二甲基苯胺鎢四(全氟苯基)硼酸盐, N,N-二甲基苯胺鎢四(全氟萘基)硼酸盐, N,N-二甲基苯胺鎢四(全氟联苯基)硼酸盐, N,N-二甲基苯胺鎢四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐, 三苯基碳鎢四(全氟萘基)硼酸盐, 三苯基碳鎢四(全氟联苯基)硼酸盐, 三苯基碳鎢四(3,5-双(三氟甲基)苯基)硼酸盐, 或三苯基碳鎢四(全氟苯基)硼酸盐。

[0226] 所述催化剂前体还可以用包含非配位阴离子的助催化剂或活化剂活化, 所述非配位阴离子含有无类金属的环戊二烯负离子。这些被描述在 2002 年 5 月 16 日公布的 US 专利公布 2002/0058765 A1 中, 并且对于本公开, 要求添加共活化剂到所述催化剂前体中。“相容的”非配位阴离子是那些非配位阴离子, 它们在最初形成的配合物分解时不会降解至中

性。而且,所述阴离子不会转移阴离子取代基或片段至所述阳离子从而使其形成中性过渡金属化合物和源自所述阴离子的中性副产物。可按照本公开使用的优选的非配位阴离子是那些非配位阴离子,其是相容的,就平衡其 +1 价离子电荷的意义上来说稳定所述过渡金属配合物阳离子,然而保持足够的的不稳定性以允许聚合过程中烯属或炔属不饱和单体的置换。这些类型的助催化剂有时与清除剂一起使用,所述清除剂例如是但不限于三异丁基铝,三正辛基铝,三正己基铝,三乙基铝或三甲基铝。

[0227] 本公开的方法也可以使用最初是中性路易斯酸,但在与烷基化的催化剂化合物反应后形成阳离子金属配合物和非配位阴离子或两性离子配合物的助催化剂化合物或活化剂化合物。所述烷基化的金属茂化合物是由所述催化剂前体和所述共活化剂的反应形成的。例如,三(五氟苯基)硼或铝用于夺取烷基配体,以产生本公开的阳离子过渡金属配合物和稳定化非配位阴离子,参见 EP-A-0 427 697 和 EP-A-0 520 732 关于类似的第 4 族金属茂化合物的说明。还有,参见 EP-A-0 495 375 的方法和化合物。对于使用类似的第 4 族化合物形成两性离子配合物,参见 US 专利号 5, 624, 878, 5, 486, 632 和 5, 527, 929。

[0228] 另外的中性路易斯酸是本领域已知的,并且适合夺取形式阴离子配体。特别参见 E. Y. -X. Chen 和 T. J. Marks 的综述文章:“Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure-Activity Relationships”, Chem. Rev., 100, 1391-1434 (2000)。

[0229] 当非配位阴离子活化剂的阳离子是布朗斯台德酸如质子或质子化的路易斯碱(除水外),或可还原的路易斯酸如二茂铁离子或银阳离子,或碱或碱土金属阳离子如钠、镁或锂的那些阳离子时,所述催化剂前体与活化剂的摩尔比可以是任何比。所述活化剂化合物的组合也可以被用于活化。

[0230] 当使用离子或中性化学计量活化剂(例如 NCA)时,所述催化剂前体与活化剂摩尔比为 1:10-1:1; 1:10-10:1; 1:10-2:1; 1:10-3:1; 1:10-5:1; 1:2-1.2:1; 1:2-10:1; 1:2-2:1; 1:2-3:1; 1:2-5:1; 1:3-1.2:1; 1:3-10:1; 1:3-2:1; 1:3-3:1; 1:3-5:1; 1:5-1:1; 1:5-10:1; 1:5-2:1; 1:5-3:1; 1:5-5:1; 1:1-1:1.2。所述催化剂前体与共活化剂摩尔比为 1:500-1:1, 1:100-100:1; 1:75-75:1; 1:50-50:1; 1:25-25:1; 1:15-15:1; 1:10-10:1; 1:5-5:1, 1:2-2:1; 1:100-1:1; 1:75-1:1; 1:50-1:1; 1:25-1:1; 1:15-1:1; 1:10-1:1; 1:5-1:1; 1:2-1:1; 1:10-2:1。

[0231] 在一些实施方案中,优选的活化剂和活化剂/共活化剂组合包括二甲基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐或三(五氟苯基)硼,或三烷基铝与二甲基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐或三(五氟苯基)硼的混合物。在一些实施方案中,清除化合物与化学计量活化剂一起使用。可用作清除剂的典型的铝或硼烷基化物组分由通式  $R^x J' Z'_2$  表示,其中  $J'$  是铝或硼,  $R^x$  如上面所定义,和每个  $Z'$  独立地是  $R^x$  或不同的单价阴离子配体,例如卤素 (Cl, Br, I), 烷氧基 ( $OR^x$ ) 等。最优选的铝烷基化物包括三乙基铝,氯化二乙基铝,三异丁基铝,三正辛基铝,三正己基铝,三甲基铝等。优选的硼烷基化物包括三乙基硼。清除化合物也可以是铝氧烷和改性的铝氧烷,包括甲基铝氧烷和改性的甲基铝氧烷。

[0232] 负载的催化剂

[0233] 负载的催化剂和或负载的催化剂体系可以被用于制备 sPAO。为了制备均匀负载的催化剂,所述催化剂前体优选溶解在选择的溶剂中。术语“均匀负载的催化剂”是指所述催



化剂前体、所述活化剂,和或所述活化的催化剂接近均匀分布在所述载体的可接近的表面区域上,包括多孔载体的内孔表面。负载的催化剂的某些实施方案优选均匀负载的催化剂;其它实施方案未显示这样的优先选择。

[0234] 有用的负载的催化剂体系可以通过有效负载其它配位催化剂体系的任何方法制备,有效是指所制备的催化剂可以被用于在非均相方法中低聚或聚合烯烃。所述催化剂前体,活化剂,共活化剂(如果需要),合适的溶剂和载体可以以任何顺序添加或同时添加。

[0235] 作为一种方法,溶解在合适溶剂如甲苯中的活化剂(有或没有共活化剂)可以被与载体材料一起搅拌1分钟—10小时,以制备负载的催化剂。(催化剂溶液、活化剂溶液或二者的)总溶液体积可以大于载体的孔体积,但是一些实施方案限制总溶液体积低于形成凝胶或淤浆所要求的体积(孔体积的90%—400%,优选100%—200%)。在这段时间内任选将所述混合物由30°C加热到200°C。催化剂前体可以以固体形式(如果在前一步骤中使用了合适的溶剂)或以溶液形式加入到该混合物中。或者,该混合物可以被过滤,并且将得到的固体与催化剂前体溶液混合。类似地,所述混合物可以被真空干燥并与催化剂前体溶液混合。然后将所得到的催化剂混合物搅拌1分钟—10小时,并且将负载的催化剂从溶液中过滤出来和真空干燥,或者进行蒸发以除去溶剂。

[0236] 或者,可以将催化剂前体和活化剂(和任选的共活化剂)在溶剂中合并以形成溶液。然后将载体添加到所述溶液中,并且将所得到的混合物搅拌1分钟—10小时。总活化剂/催化剂前体溶液体积可以大于载体的孔体积,但是一些实施方案限制总溶液体积低于形成凝胶或淤浆所要求的体积(孔体积的90%—400%,优选100%—200%)。在搅拌之后,在真空下除去残余溶剂,典型地在环境温度和用10-16小时。但是更大或更小的时间和温度可以被使用。

[0237] 所述催化剂前体还可以被在无活化剂的情况下负载;在这种情况下,所述活化剂(和如果需要的共活化剂)被添加到淤浆方法的液相中。例如,可以将催化剂前体的溶液与载体材料混合1分钟—10小时的时间。所得到的前催化剂混合物可以被从所述溶液中过滤出来并在真空下干燥,或者蒸发处理以除去溶剂。总的催化剂前体溶液体积可以大于所述载体的孔体积,但是一些实施方案限制总溶液体积低于形成凝胶或淤浆所要求的体积(孔体积的90%—400%,优选100%—200%)。

[0238] 另外,可以使用任何上面公开的负载方法将两种或更多种不同的催化剂前体安置在同一载体上。同样地,可以将两种或更多种活化剂或活化剂和共活化剂安置在同一载体上。

[0239] 合适的固体颗粒载体典型地由聚合物材料或耐火氧化物材料组成,每种优选是多孔的。具有大于10 μm的平均颗粒大小的任何载体材料适合用于本公开。各种实施方案选择多孔载体材料,例如滑石,无机氧化物,无机氯化物如氯化镁,和树脂载体材料如聚苯乙烯,聚烯烃或聚合物混合物或任何其它有机载体材料等。一些实施方案选择无机氧化物材料作为载体材料,包括2、3、4、5、13或14族金属或类金属氧化物。一些实施方案选择催化剂载体材料以包括二氧化硅,氧化铝,二氧化硅-氧化铝和它们的混合物。其它无机氧化物可以单独地或与所述二氧化硅、氧化铝或二氧化硅-氧化铝组合使用。这些是氧化镁,二氧化钛,氧化锆等。路易斯酸性材料如蒙脱土和类似的粘土也可以用作载体。在这种情况下,所述载体可以任选地还起活化剂组分的作用。但是还可以使用另外的活化剂。在某些情况

下,还可以使用通常被称为MCM-41的特殊的固体载体家族。MCM-41是一类新的独特的结晶性载体,并且当用第二组分改性时可以以可调节的孔大小和可调节的酸度制备。对该类材料和它们的改性的详细描述可以在US5,264,203中找到。

[0240] 所述载体材料可以通过许多方法预处理。例如,无机氧化物可以被煅烧,用脱羟基试剂如铝烷基化物等化学处理,或二者。

[0241] 如上所述,按照本发明,聚合物载体也是合适的,参见例如W095/15815和US专利5,427,991中的描述。所述公开的方法可以与本公开的催化剂化合物、活化剂或催化剂体系一起使用,以吸附或吸收它们在所述聚合物载体上,特别是在它们由多孔颗粒组成的情况下,或者可以通过键合到聚合物链或在聚合物链内的官能团化学键合。

[0242] 有用的催化剂载体典型地具有 $10\text{--}700\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,和或 $0.1\text{--}4.0\text{cc}/\text{g}$ 的孔体积,和或 $10\text{--}500\text{ }\mu\text{m}$ 的平均颗粒大小。一些实施方案选择 $50\text{--}500\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,和或 $0.5\text{--}3.5\text{cc}/\text{g}$ 的孔体积,和或 $20\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$ 的平均颗粒大小。另外的实施方案选择 $100\text{--}400\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积,和或 $0.8\text{--}3.0\text{cc}/\text{g}$ 的孔体积,和或 $30\text{--}100\text{ }\mu\text{m}$ 的平均颗粒大小。有用的载体典型地具有 $10\text{--}1000$ 埃的孔径,或者 $50\text{--}500$ 埃的孔径,或者 $75\text{--}350$ 埃的孔径。

[0243] 所述前催化剂和或所述前催化剂/活化剂组合通常以 $10\text{--}100$ 微摩尔催化剂前体/克固体载体,或者 $20\text{--}80$ 微摩尔催化剂前体/克固体载体,或者 $40\text{--}60$ 微摩尔催化剂前体/克载体的负载水平沉积在所述载体上。但是,可以采用更大或更小的值,前提是固体催化剂前体的总量不超过所述载体的孔体积。

[0244] 所述前催化剂和或所述前催化剂/活化剂组合可以被负载用于气相、本体或淤浆聚合,或者按照需要的其它聚合。已知许多负载方法用于烯烃聚合领域的催化剂,特别是铝氧烷活化的催化剂;所有方法都适合用于本发明。参见例如US专利5,057,475和5,227,440。负载型离子催化剂的一个实例被公开在W094/03056中。US专利5,643,847和W096/04319A描述了特别有效的方法。聚合物和无机氧化物二者都可以用作载体,参见US专利5,422,325,5,427,991,5,498,582和5,466,649,和国际公布W093/11172和W094/07928。

[0245] 在另一个优选的实施方案中,在进入反应器之前,所述前催化剂和或活化剂(有或没有载体)与烷基铝化合物,优选三烷基铝化合物混合。优选地,所述烷基铝化合物由下式表示: $\text{R}_3\text{Al}$ ,其中每个R独立地是 $\text{C}_1\text{--}\text{C}_{20}$ 烷基基团;优选所述R基团独立地选自:甲基,乙基,丙基,异丙基,丁基,异丁基,正丁基,戊基,异戊基,正戊基,己基,异己基,正己基,庚基,辛基,异辛基,正辛基,壬基,异壬基,正壬基,癸基,异癸基,正癸基,十一烷基,异十一烷基,正十一烷基,十二烷基,异十二烷基,和正十二烷基,优选异丁基,正辛基,正己基,和正十二烷基。优选地,所述烷基铝化合物选自三异丁基铝,三正辛基铝,三正己基铝,和三正十二烷基铝。

[0246] 单体

[0247] 本文中描述的所述催化剂化合物被用于聚合或低聚任何一种或多种不饱和的单体。这样的单体包括 $\text{C}_2\text{--}\text{C}_{24}$ 烯烃, $\text{C}_6\text{--}\text{C}_{24}$ 烯烃, $\text{C}_6\text{--}\text{C}_{14}$ 烯烃,或 $\text{C}_8\text{--}\text{C}_{12}$ 烯烃。在一些实施方案中,单体包括直链的、支化的或环状的 $\alpha$ -烯烃,例如 $\text{C}_6\text{--}\text{C}_{20}$ 直链 $\alpha$ -烯烃, $\text{C}_6\text{--}\text{C}_{14}$ 直链 $\alpha$ -烯烃,或 $\text{C}_8\text{--}\text{C}_{12}$ 直链 $\alpha$ -烯烃。具体的烯烃单体可以是下列中的一种或多种: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,3-甲

基-1-丁烯,1-十四碳烯和它们的混合物。在另一个实施方案中,所述 $\alpha$ 烯烃选自1-己烯,1-辛烯,1-癸烯,1-十二碳烯,和1-十四碳烯,单独地或它们的混合物。在另一个实施方案中,所述 $\alpha$ 烯烃选自1-辛烯,1-癸烯,1-十二碳烯,和1-十四碳烯,单独地或它们的混合物。在另一个实施方案中,所述 $\alpha$ 烯烃选自1-癸烯,1-十二碳烯,和1-十四碳烯,单独地或它们的混合物。

[0248] 在一个实施方案中,本文中描述的方法可以被用于生产均聚低聚物或共聚低聚物(对于本公开和所附权利要求书来说,共聚低聚物可以包含两种,三种,四种,或更多种不同的单体单元)。这里生产的低聚物包括任何以上单体的均聚低聚物或共聚低聚物。在一个实施方案中,所述低聚物是任何 $C_8-C_{12}$  $\alpha$ -烯烃的均聚低聚物。优选地,所述低聚物是1-己烯,1-庚烯,1-辛烯,1-壬烯,1-癸烯,1-十一碳烯,或1-十二碳烯的均聚低聚物。在一个实施方案中,所述低聚物是癸烯的均聚低聚物。在另一个实施方案中,所述低聚物是共聚低聚物,其包含癸烯和任何上面列出的单体中的一种或多种。

[0249] 用于制备sPAO的 $\alpha$ -烯烃包括但不限于 $C_6-C_{24}$  $\alpha$ -烯烃,其中 $C_6-C_{14}$  $\alpha$ -烯烃如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,1-十三碳烯和1-十四碳烯是优选的。一组可获得的聚 $\alpha$ -烯烃是聚1-己烯,聚1-庚烯,聚1-辛烯,聚1-壬烯,聚1-癸烯,聚1-十一碳烯,聚1-十二碳烯,聚1-十三碳烯,和聚1-十四碳烯;在 $C_{12}-C_{18}$ 范围内的更高级烯烃的二聚体可以存在最终产物中。有用的sPAO在一个实施方案中是由 $C_4-C_{18}$  $\alpha$ -烯烃制备的、碳数从 $C_{20}$ 和更高开始的二聚体,三聚体,四聚体,五聚体,和更高级低聚物或聚合物,和在另一个实施方案中是由 $C_6-C_{14}$  $\alpha$ -烯烃制备的、碳数从 $C_{20}$ 和更高开始的低聚物或聚合物。合适的烯烃包括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。在一个实施方案中,所述烯烃是1-癸烯,和所述sPAO是1-癸烯的二聚体,三聚体,四聚体和五聚体(和更高聚体)的混合物。在另一个实施方案中,所述烯烃是1-癸烯,和所述sPAO是1-癸烯的三聚体,四聚体和五聚体(和更高聚体)的混合物。在另一个实施方案中,所述烯烃是1-辛烯,和所述sPAO是1-辛烯的三聚体,四聚体和五聚体(和更高聚体)的混合物。在另一个实施方案中,所述烯烃是1-己烯,和所述sPAO是1-己烯的四聚体和五聚体(和更高聚体)的混合物。

[0250] 在另一个实施方案中,所述sPAO包含两种或更多种单体,或者可以包含三种或更多种单体,或者可以包含四种或更多种单体,或者可以包含五种或更多种单体。例如, $C_8$ 和 $C_{10}$ 混合物, $C_8$ 和 $C_{12}$ 混合物, $C_8$ 和 $C_{14}$ 混合物, $C_8, C_{10}, C_{12}$ -直链 $\alpha$ -烯烃混合物, $C_8, C_{10}, C_{14}$ 混合物, $C_6, C_{10}, C_{14}$ 直链 $\alpha$ -烯烃混合物, $C_6, C_8, C_{10}, C_{12}$ 直链 $\alpha$ -烯烃混合物, $C_6, C_8, C_{10}, C_{14}$ 直链 $\alpha$ -烯烃混合物, $C_6, C_8, C_{12}, C_{14}$ 直链 $\alpha$ -烯烃混合物,或 $C_4, C_6, C_8, C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18}$ 直链 $\alpha$ -烯烃混合物可以被用作进料。

[0251] 在一个备选的实施方案中,所述sPAO包含小于50摩尔%的 $C_2, C_3, C_4$ 和 $C_5$ 单体,优选小于40摩尔%,优选小于30摩尔%,优选小于20摩尔%,优选小于10摩尔%,优选小于5摩尔%,优选小于3摩尔%,优选0%。具体地,在一个备选的实施方案中,所述sPAO包含小于50摩尔%的乙烯,丙烯,丁烯和戊烯,优选小于40摩尔%,优选小于30摩尔%,优选小于20摩尔%,优选小于10摩尔%,优选小于5摩尔%,优选小于3摩尔%,优选0%。在另一个实施方案中,所述sPAO包含小于40摩尔%的乙烯。在另一个实施方案中,所述sPAO

包含小于 40 摩尔%的丙烯。在另一个实施方案中,所述 sPAO 包含小于 40 摩尔%的丁烯。在另一个实施方案中,所述 sPAO 包含小于 40 摩尔%的戊烯。在另一个实施方案中,所述 sPAO 包含小于 10 摩尔%的乙烯。在另一个实施方案中,所述 sPAO 包含小于 10 摩尔%的丙烯。在另一个实施方案中,所述 sPAO 包含小于 10 摩尔%的丁烯。在另一个实施方案中,所述 sPAO 包含小于 10 摩尔%的戊烯。在另一个实施方案中,所述 sPAO 包含小于 1 摩尔%的乙烯。在另一个实施方案中,所述 sPAO 包含小于 1 摩尔%的丙烯。在另一个实施方案中,所述 sPAO 包含小于 1 摩尔%的丁烯。在另一个实施方案中,所述 sPAO 包含小于 1 摩尔%的戊烯。

[0252] 这里使用的  $\alpha$ -烯烃可以直接由乙烯生长方法生产,如数种商业生产方法所实践的那样,或者它们可以由费托烃合成从 CO/H<sub>2</sub>合成气生产,或者由内烯烃与乙烯的复分解生产,或者由石油或费托合成蜡在高温下的裂化生产,或者由任何其它  $\alpha$ -烯烃合成路线生产。用于本公开的优选的进料优选是至少 80 重量%的  $\alpha$ -烯烃(优选直链  $\alpha$ -烯烃),优选至少 90 重量%的  $\alpha$ -烯烃(优选直链  $\alpha$ -烯烃),更优选 100%的  $\alpha$ -烯烃(优选直链  $\alpha$ -烯烃)。然而, $\alpha$ -烯烃混合物也可以被用作本公开中的进料,特别是如果其它组分是内烯烃、支化的烯烃、烷属烃、环状的烷属烃、芳族化合物(例如甲苯和或二甲苯)时。这些组分具有稀释剂效果,并且据信不对  $\alpha$ -烯烃的聚合有显著的有害影响。换句话说,本文中描述的方法能够选择性地转化混合物中的  $\alpha$ -烯烃,并且留下未反应的其它组分。当乙烯不存在在所述混合物中时这是特别有用的。该技术可以被用于通过选择性地使  $\alpha$ -烯烃与聚合或低聚催化剂体系反应而从混合物中分离出  $\alpha$ -烯烃,完全不需要将  $\alpha$ -烯烃与混合进料物流中的其余组分分离。这在经济上是有利的,例如在利用含有  $\alpha$ -烯烃、内烯烃和支化烯烃的费托合成烯烃产物物流的方法中。这样的混合物可以被进料到本文中描述的低聚技术中,并且可以选择性地反应掉所述  $\alpha$ -烯烃。不需要分离步骤来分离所述  $\alpha$ -烯烃。利用该方法的另一个实例涉及通过内烯烃与乙烯的复分解生产的  $\alpha$ -烯烃,其可以含有一些内烯烃。这种混合烯烃基本原料可以原样在本公开的聚合/低聚方法中反应,所述聚合/低聚方法选择性地将所述  $\alpha$ -烯烃转化成润滑油产物。因此,人们可以将所述  $\alpha$ -烯烃用于基础油料合成,而不必将所述  $\alpha$ -烯烃与内烯烃分离。这可以带来工艺经济性方面的显著改进。

[0253] 在一个优选的实施方案中,这里生产的 sPAO 可以含有在离  $\alpha$ -不饱和度至少 2 个,优选至少 3 个碳的位置具有分支的单体,例如 4-甲基-1-癸烯,4-乙基-1-癸烯,4-甲基-1-己烯,4-甲基-1-戊烯等。这些烯烃可以存在在来自制备方法的直链  $\alpha$ -烯烃中,或者它们可以被故意添加。略微支化的  $\alpha$ -烯烃与完全直链的  $\alpha$ -烯烃的共聚物具有改进的低温性能。

[0254] 在一个优选的实施方案中,任何本文中描述的 sPAO 可以包含至少 50 摩尔%的 C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>  $\alpha$  烯烃和 0.5-20 摩尔%的乙烯。优选地,任何本文中描述的 sPAO 可以包含至少 60 摩尔%的具有 5-24 个碳原子的单体(优选至少 70 摩尔%,优选至少 80 摩尔%,优选至少 85 摩尔%,优选至少 90 摩尔%,优选至少 95 摩尔%) 和 0.5-20 摩尔%的乙烯(优选 1-15 摩尔%,优选 2-10 摩尔%,优选 2-5 摩尔%)。

[0255] 聚合/低聚方法

[0256] 在另一个实施方案中,本申请涉及用于  $\alpha$ -烯烃的聚合或低聚的改进的方法,所

述方法包括使一种或多种  $C_4-C_{24}$   $\alpha$ -烯烃与：

[0257] (A) 上面描述并且由式 1, 1a, 1b, 2, 3 或 3a 中任一个式子表示的、具有  $C_s$  或假  $C_s$  对称性的前催化剂, 或者由式 2 表示的、具有  $C_2$  对称性的前催化剂；

[0258] (B) 非配位阴离子活化剂,

[0259] (C) 三烷基铝, 例如三异丁基铝, 三正己基铝, 三正辛基铝, 三正癸基铝, 三正十二烷基铝,

[0260] (D) 任选地在无氢气存在下或者在限制量的氢气存在下,

[0261] 并且在无烷基铝氧烷存在下, 在足以聚合或低聚所述  $\alpha$ -烯烃的反应温度和压力条件下接触。

[0262] 在另一个实施方案中, 所述非配位阴离子活化剂包含 N, N-二甲基苯胺鎓四(全氟苯基)硼酸盐。在另一个实施方案, 所述  $C_s$  或假  $C_s$  对称的催化剂由式 1 或 1a 表示。在另一个实施方案中, 所述催化剂包含二苯基甲叉基(环戊二烯基)(9-芴基)合锆二氯化物(也被称为二苯基亚甲基(环戊二烯基)(9-芴基)合锆二氯化物)。

[0263] 所述反应温度为  $30^\circ\text{C}$ - $200^\circ\text{C}$ , 优选  $50$ - $160^\circ\text{C}$ , 更优选  $60$ - $150^\circ\text{C}$ , 更优选  $70$ - $140^\circ\text{C}$ , 并且反应器中的氢分压为  $5\text{psig}$ - $300\text{psig}$ , 优选  $10$ - $200\text{psi}$ , 优选  $20$ - $200\text{psi}$ , 优选  $25$ - $150\text{psi}$ 。通过在反应器中含有某些惰性气体, 例如氮气或氩气, 或者通过具有来自进料烯烃的分压, 特别是如果所述烯烃是在反应条件下具有相对高的分蒸气压的  $C_2$ - $C_6$  烯烃时, 总反应器压力可以为  $10\text{psi}$ - $1000\text{psi}$ 。优选的总反应器压力可以为  $10\text{psi}$ - $800\text{psi}$ , 优选  $15\text{psi}$ - $500\text{psi}$ ,  $15\text{psi}$ - $300\text{psi}$  或  $15\text{psi}$ - $200\text{psi}$ 。

[0264] 金属茂催化剂与非配位阴离子活化剂的摩尔比为  $5$ - $0.2$ 。备选的比为  $2$ - $0.5$ , 或  $1.5$ - $0.7$ , 或  $1.2$ - $0.8$ , 或  $1.1$ - $0.9$ 。所述金属茂的浓度被选择为小于  $1\text{mg/g}$  烯烃进料, 或小于  $0.1\text{mg/g}$  烯烃进料, 或小于  $50$  微克/g 烯烃进料, 或小于  $30$  微克/g 烯烃进料, 或小于  $20$  微克/g 烯烃进料, 或小于  $10$  微克/g 烯烃进料, 或小于  $5$  微克/g 烯烃进料, 或小于  $2$  微克/g 烯烃进料。有时, 略微更高量的催化剂可以被使用, 使得所述反应在选择的时间内完成, 或者补偿可能存在反应中的可能的毒物。一般地, 目标是保持催化剂浓度在最适宜的水平, 以在合理的时间内维持好的转化率和避免因毒物而使反应器停车。

[0265] 在所述聚合方法中, 任选使用共活化剂。所述共活化剂将金属茂的卤化物或盐转化成金属烷基化物。共活化剂与金属茂比可以在  $2$ - $200$  的范围内, 或在  $4$ - $100$  的范围内, 或在  $4$ - $20$  的范围内。在公开的实施方案中, 所述共活化剂可以是三异丁基铝, 三正辛基铝, 或三正己基铝。

[0266] 可以添加清除剂, 通常是三烷基铝化合物或其它反应性化学品, 以清除在进料或溶剂体系中的所有杂质。所述清除剂可以与所述共活化剂相同或不同。所述铝化合物与金属茂化合物的摩尔比可以在  $4$ - $1000$  的范围内, 优选在  $10$ - $500$  的范围内, 优选在  $20$ - $500$  的范围内, 优选在  $50$ - $300$  的范围内, 优选在  $75$ - $300$  的范围内, 优选在  $100$ - $300$  的范围内, 更优选在  $150$ - $200$  的范围内。大量的合适的清除剂显著改善催化剂的生产率。

[0267] 许多用于金属茂催化的聚合或低聚的聚合/低聚方法和反应器类型, 例如溶液、淤浆和本体聚合或低聚方法, 可以被用在本公开中。在一些实施方案中, 如果使用固体或负载的催化剂, 则淤浆或连续固定床或柱塞流方法是合适的。在一个优选的实施方案中, 使单体与金属茂化合物和活化剂在溶液相、本体相或淤浆相中, 优选在连续搅拌釜反应器、连续

管式反应器或者间歇反应器中接触。所述一种或多种单体、金属茂和活化剂接触 1 秒 -100 小时,或 30 秒 -50 小时,或 2 分钟 -6 小时,或 1 分钟 -4 小时的停留时间。在另一个实施方案中,溶剂或稀释剂存在在反应器中,并且优选选自各种丁烷,各种戊烷,各种己烷,各种庚烷,各种辛烷,各种壬烷,各种癸烷,各种十一烷,各种十二烷,各种十三烷,各种十四烷,各种十五烷,各种十六烷,甲苯,邻二甲苯,间二甲苯,对二甲苯,乙基苯,异丙基苯,和正丁基苯;优选甲苯和或各种二甲苯和或乙基苯,正链烷属烃(例如可得自 ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX 的 Norpar 溶剂),或异链烷属烃溶剂(例如可得自 ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX 的 Isopar 溶剂)。这些溶剂或稀释剂通常被以与上述进料烯烃相同的方式预处理。

[0268] 典型地,在本公开的方法中,一种或多种过渡金属化合物、一种或多种活化剂和一种或多种单体接触,以产生聚合物或低聚物。这些催化剂可以是负载的,并且因此将特别可用于已知的、在单个、串联或并联反应器中进行的淤浆、溶液或本体操作模式。如果催化剂、活化剂或共活化剂是可溶的化合物,则反应可以以溶液模式进行。即使在反应开始时或在反应过程中或在反应的后面的阶段组分之一不完全溶于反应介质或进料溶液中,溶液或淤浆型操作也仍然是适用的。在任何情况下,将溶解或悬浮在溶剂如甲苯或其它可便利地获得的芳族溶剂或者脂族溶剂或者进料  $\alpha$ -烯烃物流中的催化剂组分在惰性气氛(通常氮气或氩气气氛)下进料到反应器中,以允许聚合或低聚发生。聚合或低聚可以以间歇模式进行,其中将所有组分加入反应器并且允许其反应至预先设计的转化度,或者部分转化,或者完全转化。随后,通过任何可能的方式,例如暴露于空气或水,或者通过加入醇或者含有失活剂的溶剂,使催化剂失活。聚合或低聚也可以以半连续操作进行,其中进料和催化剂体系组分连续并且同时被加入反应器,以保持恒定的催化剂体系组分与进料烯烃比。当所有进料和催化剂组分被加入时,允许反应进行至预定的阶段。然后以与对间歇操作所描述的相同方式通过催化剂失活中断反应。聚合或低聚也可以以连续操作进行,其中进料和催化剂体系组分被连续并且同时加入反应器,以保持恒定的催化剂体系和进料烯烃的比。将反应产物从反应器中连续取出,如在典型的连续搅拌釜反应器(CSTR)操作中那样。反应物的停留时间由预定的转化度控制。然后通常在另外的反应器中以与其它操作类似的方式猝灭取出的产物。在一个优选的实施方案中,本文所描述的制备 sPAO 的任何方法是连续方法。优选地,所述连续方法包括以下步骤:a) 将包含至少 10 摩尔%的一种或多种  $C_6$ - $C_{24}$   $\alpha$ -烯烃的进料物流连续引入反应器,b) 将金属茂化合物、共活化剂和活化剂连续引入反应器,和 c) 从反应器连续取出聚  $\alpha$ -烯烃。在另一个实施方案中,所述连续方法包括在反应器中保持 200psi (1379kPa) 或更小,或 150psi (1034kPa) 或更小,或 100psi (690kPa) 或更小,或 50psi (345kPa) 或更小,或 25psi (173kPa) 或更小,或 10psi (69kPa) 或更小的氢气分压的步骤,基于反应器的总压计。或者,如果氢气存在,氢气以按重量计 1000ppm 或更小,或 750ppm 或更小,或 500ppm 或更小,或 250ppm 或更小,或 100ppm 或更小,或 50ppm 或更小,或 25ppm 或更小,或 10ppm 或更小,或 5ppm 或更小的量存在于反应器中。或者,如果氢气存在,氢气以按重量计 1000ppm 或更小,或 750ppm 或更小,或 500ppm 或更小,或 250ppm 或更小,或 100ppm 或更小,或 50ppm 或更小,或 25ppm 或更小,或 10ppm 或更小,或 5ppm 或更小的量存在于进料中。

[0269] 反应器的大小为 2ml 和以上,其中商业生产反应器具有至少 1 升的体积。一个生

产厂可以具有一个反应器或者串联或并联或串联和并列组合排列的数个反应器,以最大化生产率、产物性能和总工艺效率。所述反应器和相关的设备通常被预处理,以确保合适的反应速率和催化剂性能。所述反应通常在惰性气氛下进行,其中所述催化剂体系和进料组分将不会与任何催化剂失活剂或毒物接触,所述催化剂失活剂或毒物通常是极性的氧、氮、硫或炔属化合物。

[0270] 串联或并联的一个或多个反应器可以被用在本公开中。所述过渡金属化合物、活化剂和当要求时的共活化剂可以在溶剂或在所述  $\alpha$ -烯烃进料物流中的溶液或淤浆形式分别输送到反应器中,在马上进入反应器之前在线活化,或者预先活化并作为活化的溶液或淤浆泵送到反应器中。聚合/低聚在单反应器操作中进行,其中一种或数种单体、催化剂/活化剂/共活化剂、任选的清除剂和任选的改进剂被连续加入到单一反应器中;或者聚合/低聚在串联反应器操作中进行,其中上述组分被加入到串联连接的两个或更多个反应器中的每一个中。所述催化剂组分可以被加入到所述串联反应器的第一个反应器中。所述催化剂组分还可以被加入到两个反应器中,其中一种组分被加入到第一反应和另一种组分被加入到其它反应器中。在一个优选的实施方案中,所述前催化剂被在所述反应器中在烯烃的存在下活化。在另一个实施方案中,所述前催化剂,例如所述金属茂的二氯化物形式,被用烷基铝试剂(特别是三异丁基铝、三正己基铝和/或三正辛基铝)预处理,然后被加入到含有其它催化剂组分和进料烯烃的反应器中,或者然后被用其它催化剂组分预活化以给出完全活化的催化剂,该完全活化的催化剂然后被进料到含有进料烯烃的反应器中。在另一个备选方案中,所述前催化剂金属茂与所述活化剂和/或所述共活化剂混合,并且该活化的催化剂然后被与含有一些清除剂或共活化剂的进料烯烃物流一起加入到反应器中。在另一个备选方案中,将全部或部分共活化剂与进料烯烃预混合,并且与含有金属茂和活化剂和/或共活化剂的其它催化剂溶液同时加入到反应器中。

[0271] 在一些实施方案中,小量的毒物清除剂,例如三烷基铝(三甲基铝,三乙基铝,三异丙基铝,三异丁基铝,三正己基铝,三正辛基铝)或甲基铝氧烷,被加入到进料烯烃物流中,以进一步改善催化剂活性。在一个优选的实施方案中,在将单体引入到反应器之前,使其与烷基铝化合物(优选三烷基铝化合物)接触。在另一个优选的实施方案,在进入反应器之前,所述金属茂和或活化剂与烷基铝化合物,优选三烷基铝化合物混合。优选地,所述烷基铝化合物由下式表示: $R_3Al$ ,其中每个R独立地是 $C_1$ - $C_{20}$ 烷基基团;优选所述R基团独立地选自:甲基,乙基,丙基,异丙基,丁基,异丁基,正丁基,戊基,异戊基,正戊基,己基,异己基,正己基,庚基,辛基,异辛基,正辛基,壬基,异壬基,正壬基,癸基,异癸基,正癸基,十一烷基,异十一烷基,正十一烷基,十二烷基,异十二烷基,和正十二烷基,优选异丁基,正辛基,正己基,和正十二烷基。优选地,所述烷基铝化合物选自三异丁基铝,三正辛基铝,三正己基铝,和三正十二烷基铝。

[0272] 在本文中描述的任何方法的一个实施方案中,所述进料烯烃和或溶剂被处理,以除去催化剂毒物,例如过氧化物、含氧或氮的有机化合物或炔属化合物。用活化的13X分子筛和脱氧催化剂即还原的铜催化剂处理所述直链 $\alpha$ -烯烃,将增加催化剂生产率大于10倍。或者,将所述进料烯烃和或溶剂用活化的分子筛,例如3A,4A,8A或13X分子筛,和/或其与活性氧化铝或活化的脱氧催化剂的组合处理。这样的处理将增加催化剂生产率2-10倍或更大。所述改进的方法还包括对所述进料烯烃的特殊处理,以除去催化剂毒物,例如过

氧化物,含氧、硫或氮的有机化合物或其它痕量杂质。这种处理可以实质性地增加催化剂生产率(典型地大于10倍)。优选地,使所述进料烯烃与分子筛、活性氧化铝、硅胶、除氧催化剂和或纯化粘土接触,以降低所述进料中的所述含杂原子的化合物,优选低于50ppm,优选低于10ppm。

[0273] 所述催化剂组合物可以被单独使用,或者可以被与其它已知的聚合催化剂混合,以制备聚合物或低聚物共混物。单体和催化剂选择允许在与使用单个催化剂的那些条件类似的条件下制备聚合物或低聚物共混物。具有增加的MWD的聚合物可以由采用混合催化剂体系制备的聚合物得到,并且因此可以被实现。混合催化剂可以包含两种或更多种催化剂前体和或两种或更多种活化剂。

[0274] 通常,当使用金属茂催化剂时,在对进料烯烃、溶剂、稀释剂进行预处理后和在采取防范措施以保持催化剂组物流和反应器不含杂质后,所述反应应该能够良好地进行。在一些实施方案中,当使用金属茂催化剂时,特别是当它们被固定在载体上时,整个催化剂体系将另外包含一种或多种清除化合物。在这里,术语清除化合物是指从反应环境中除去极性杂质的化合物。这些杂质不利地影响催化剂活性和稳定性。典型地,在将反应组分引入到反应容器中之前,通常采用纯化步骤。但是,这样的步骤很少能在不使用若干清除化合物的情况下允许聚合或低聚。通常,所述聚合方法仍使用至少少量的清除化合物。

[0275] 典型地,所述清除化合物是金属有机化合物,例如US专利号5,153,157和5,241,025以及WO-A-91/09882,WO-A-94/03506,WO-A-93/14132的第13族金属有机化合物和WO 95/07941的金属有机化合物。示例性的化合物包括前面公开的三烷基铝。具有连接到金属或类金属中心的大体积或C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>直链烷基取代基的那些清除化合物通常使与活性催化剂的不利相互作用最小化。实例包括三乙基铝,但更优选大体积的化合物如三异丁基铝、三异戊基(iso-prenyl)铝和长链直链烷基取代的铝化合物如三正己基铝、三正辛基铝或三正十二烷基铝。铝氧烷还可以被以清除量与其它活化剂一起添加,例如甲基铝氧烷, [Me<sub>2</sub>HNPPh]<sup>+</sup>[B(pfp)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>或B(pfp)<sub>3</sub>,其中pfp是全氟苯基(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>),Me是甲基和Ph是苯基。

[0276] 在一个优选的实施方案中,乙烯以10摩尔%或更少,优选0.5-8摩尔%,优选0.5-5摩尔%,优选1-3摩尔%的水平存在所述进料中。

[0277] 本文中描述的sPAO还可以在均相溶液方法中生产。通常,这涉及在连续反应器中的聚合或低聚,在所述反应器中所形成的聚合物和起始单体以及供给的催化剂材料被搅拌以降低或避免浓度或温度梯度。反应器中的温度控制通常通过平衡聚合热和由用于冷却反应器内容物的反应器夹套或冷却盘管或冷却的反应物侧物流进行的反应器冷却,自动冷却,预冷却的进料,液体介质(稀释剂、单体或溶剂)的蒸发或所有上述手段的组合来实现。也可以使用采用预冷却的进料的绝热反应器。反应器温度取决于所使用的催化剂和所希望的产物。较高的温度倾向于给出较低的分子量,和较低的温度倾向于给出较高的分子量,然而这不是硬性的和牢固不变的规则。为了生产具有窄分子量分布的流体,例如为了促进最高的可能的剪切稳定性,有用的是控制反应温度,以得到最小的反应器内或者整个反应时间内的温度波动。如果使用串联或并联的多个反应器,有用的是保持温度恒定在预定的值,以使任何分子量分布变宽作用最小化。为了生产具有宽分子量分布的流体,可以调节反应温度摆动或波动,或者在串联操作时,第二反应器温度优选高于第一反应器温度。在并联反应器操作中,两个反应器的温度是彼此独立的。还可以使用两种类型的金属茂催化剂。



[0278] 反应时间或反应器停留时间通常取决于所使用的催化剂类型,催化剂的用量,和所希望的转化率水平。不同的金属茂具有不同的活性。通常,在环戊二烯基环上的较高的烷基取代度或桥联改善催化剂的生产率。诸如二苯基亚甲基(环戊二烯基)(9-芴基)合锆二氯化物,异亚丙基(环戊二烯基)(9-芴基)合锆二氯化物,二苯基甲硅烷二基(环戊二烯基)(9-芴基)合锆二氯化物,二甲基甲硅烷二基(环戊二烯基)(9-芴基)合锆二氯化物和 1,2-亚乙基(环戊二烯基)(9-芴基)合锆二氯化物之类的催化剂和它们的混合物特别可用于本发明。

[0279] 催化剂组分的用量可以决定反应效率。高的催化剂加载量可以在短的反应时间内给出高的转化率。然而,高的催化剂使用量使得所述生产方法不经济,并且管理反应热或控制反应温度可能是困难的。因此,对于所公开的发明来说,有用的是选择具有最大催化剂生产率的催化剂,以使需要的前催化剂的量和活化剂的量最小化。当催化剂体系是金属茂加路易斯酸或具有 NCA 组分的离子活化剂时,所使用的金属茂典型地在 0.01 微克-500 微克金属茂组分/克  $\alpha$ -烯烃进料的范围内。通常,优选的范围是 0.1 微克-100 微克金属茂组分/g  $\alpha$ -烯烃进料。而且,NCA 活化剂与金属茂的摩尔比在 0.1-10 的范围内,优选在 0.5-5 的范围内,优选在 0.5-3 的范围内。如果使用烷基铝化合物共活化剂,所述 Al 与金属茂的摩尔比在 1-1000 的范围内,或者在 2-500 的范围内,或者在 4-400 的范围内,或者在 4-200 的范围内,或者在 4-50 的范围内。

[0280] 人们通常希望在最短的可能的反应时间内具有进料  $\alpha$ -烯烃的最高的可能的转化率(接近 100%)。然而,CSTR 操作中,有时在最适宜的转化率下运行所述反应是有益的,该最适宜的转化率略小于 100%转化率。还有一些场合,当最窄的可能的产物 MWD 是希望的时,更希望部分转化率,因为部分转化率可以避免 MWD 变宽效应。如果所述反应被进行至小于 100%的  $\alpha$ -烯烃转化率,未反应的起始材料在与其它产物和溶剂/稀释剂分离后可以被循环使用,以增加总方法效率。

[0281] 当使用负载的固体催化剂时,淤浆聚合/低聚方法通常在与前面所描述的类似的温度、压力和停留时间范围条件下操作。在淤浆聚合或低聚中,添加固体催化剂、促进剂、单体和共聚单体的悬浮液。所述包括稀释剂的悬浮液被从反应器中间歇地或连续地取出。然后通过过滤、离心或沉降将催化剂与产物分离。然后蒸馏所述流体,以除去溶剂、任何未反应的组分和轻产物。所述溶剂和未反应的组分或轻组分的一部分或全部可以被循环使用。

[0282] 如果所使用的催化剂是溶液催化剂(即未负载的),当所述反应完成时(例如在间歇模式中),或者当所述产物被从反应器中取出时(例如在 CSTR 中),所述产物可以仍含有可溶的、悬浮的或混合的催化剂组分。这些组分优选被失活或除去。通常的催化剂失活方法或水洗方法中的任何一种可以被用于除去所述催化剂组分。典型地,通过添加化学计量或过量的空气、湿气、醇、异丙醇等使所述反应失活。然后用稀氢氧化钠或用水洗涤所述混合物,以除去催化剂组分。然后使残余有机层经历蒸馏以除去溶剂,该溶剂可以被循环使用。所述蒸馏还能够除去任何  $C_{18}$ 和更小的轻反应产物。这些轻组分可以被用作用于进一步的反应的稀释剂。或者,它们可以被用作用于其它化学合成的烯烃原料,因为这些轻烯烃产物具有亚乙烯基不饱和度,最适合进一步官能化以转化成高性能流体。或者,这些轻烯烃产物可以被氢化,以便被用作高质量烷属烃溶剂。

[0283] 或者,使用不同的催化剂脱除方法。在通过添加化学计量或过量的空气、湿气、

醇、异丙醇等使所述聚合反应失活后,添加小量的固体吸附剂,例如以合适方式活化或处理过的赛力特硅藻土,硅胶,铝溶胶,天然粘土,合成粘土,改性的粘土,硅藻土,活性炭,硅胶,氧化铝,铝硅酸盐,沸石,分子筛,纤维素材料,金属氧化物或金属盐,例如钙氧化物,镁氧化物,钛氧化物,锆氧化物,铝氧化物。所述固体吸附剂能够吸附大部分催化剂组分。在淤浆化合合适的时间后,可以通过过滤除去所述固体吸附剂。然后可以使液体产物如上面描述的那样经历类似的蒸馏,以分离希望的产物。

[0284] 在另一个实施方案中,这里生产的任何聚  $\alpha$  烯烃被氢化。特别地,优选处理所述聚  $\alpha$  - 烯烃以降低含杂原子的化合物至小于 600ppm,和然后使其与氢气和氢化催化剂接触,以生产具有小于 1.8 的溴值的聚  $\alpha$  - 烯烃。在一个优选的实施方案中,所述处理过的聚  $\alpha$  - 烯烃包含 100ppm 或更少的含杂原子的化合物,优选 10ppm 或更少的含杂原子的化合物。(含杂原子的化合物是含有至少一个除碳和氢外的原子的化合物。) 优选地,所述氢化催化剂选自负载的第 7、8、9 和 10 族金属,优选所述氢化催化剂选自 Ni, Pd, Pt, Co, Rh, Fe, Ru, Os, Cr, Mo 和 W 中的一种或多种,其负载在二氧化硅,氧化铝,粘土,二氧化钛,氧化锆,或混合金属氧化物载体上。优选的氢化催化剂是负载在硅藻土上的镍,或负载在氧化铝上的铂或钯,或负载在氧化铝上的钴 - 钼。通常,使用高镍含量的催化剂,例如 60% Ni/ 硅藻土催化剂,或者具有高的 Co-Mo 负载量的负载催化剂。或者,所述氢化催化剂是负载在硅藻土,二氧化硅,氧化铝,粘土或二氧化硅 - 氧化铝上的镍。

[0285] 在一个实施方案中,所述聚  $\alpha$  - 烯烃与氢气和氢化催化剂在 25-350° C, 优选 100-300° C 的温度接触。在另一个实施方案中,所述聚  $\alpha$  - 烯烃与氢气和氢化催化剂接触 5 分钟 -100 小时,优选 5 分钟 -24 小时的时间。在另一个实施方案中,所述聚  $\alpha$  - 烯烃与氢气和氢化催化剂在 25ps i-2500ps i, 优选 100-2000ps i 的氢气压力下接触。在另一个实施方案中,所述氢化方法降低聚  $\alpha$  - 烯烃中 mm 三单元组基团的数目 1-80%。优选地,所述 sPAO 的 mm 三单元组基团的数目比与氢气和氢化催化剂接触前的聚  $\alpha$  - 烯烃的 mm 三单元组基团的数目少 10-80%。关于 sPAO 的氢化的进一步信息,请参见 US 5,573,657 和 "Lubricant Base Oil Hydrogen Refining Processes" (Lubricant Base Oil and Wax Processing, 119-152 页, Avilino Sequeira, Jr., Marcel Dekker, Inc., NY, 1994)。

[0286] 该氢化方法可以在间歇操作的淤浆反应器中或在连续搅拌釜反应器 (CSTR) 中进行,其中将催化剂(其量为 sPAO 进料的 0.001wt% -20wt%, 或优选 0.01-10wt%)、氢气和聚  $\alpha$  - 烯烃连续加入到反应器中,以允许一定的停留时间,通常 5 分钟 -10 小时,以允许所述不饱和烯烃的完全氢化和允许 mm 二单元组的合适转化。添加的催化剂的量通常非常小,刚刚补偿催化剂的失活。所述催化剂和氢化的 sPAO 被从反应器中连续取出。然后将所述产物混合物过滤、离心或沉降,以除去所述固体氢化催化剂。所述催化剂可以被再生和再次使用。所述氢化的 sPAO 可以被原样使用,或者如果需要被进一步蒸馏或分馏至合适的组分。在某些情况下,当所述氢化催化剂在长时间的操作中不显示催化剂失活时,所述搅拌釜氢化方法可以以这样的方式进行,其中在反应器中保持固定量的催化剂,通常总反应物的 0.1wt% -10wt%, 并且仅以一定的进料速率连续添加氢气和 sPAO 进料和仅从所述反应器取出氢化的 sPAO。

[0287] 所述氢化方法还可以通过固定床方法完成,其中固体催化剂被装填到管式反应器内并加热到反应器温度。氢气和 sPAO 进料可以被同时从顶部或底部进料或逆流进料通过

所述反应器,以使氢气、sPAO 和催化剂间的接触最大化和允许最好的热量管理。调节所述 sPAO 和氢气的进料速率,以给出合适的停留时间,从而允许所述进料中的不饱和烯烃的完全氢化和允许所述方法中希望的 mm 三单元组转化。所述氢化的 sPAO 流体可以被原样使用,或者如果需要被进一步蒸馏或分馏,以给出合适的组分。通常,所述成品烃 sPAO 流体具有小于 2 的溴值,并具有量比所述未氢化的 sPAO 低的 mm 三单元组。

[0288] 当单独使用或者与其它流体共混时,所述新型聚  $\alpha$ -烯烃具有独特的润滑性能。

[0289] 在另一个实施方案中,本公开的新型润滑剂包含在公开中生产的 sPAO 以及一种或多种其它基础油料,包括具有 1.5-100cSt 范围内的 100° C 粘度的组 I-组 V 基础油料在内,以复配出合适的粘度等级。另外,可以添加以下添加剂中的一种或多种:增稠剂,VI 改进剂,抗氧剂,抗磨添加剂,清净剂/分散剂/抑制剂(DDI)包,和/或防锈添加剂。在一个优选的实施方案中,这里生产的 sPAO 与以下添加剂中的一种或多种合并:分散剂,清净剂,摩擦改进剂,牵引改进添加剂,破乳剂,消泡剂,生色体(染料),和/或浑浊抑制剂。这些全复配的润滑剂可以被用在汽车曲轴箱油(发动机油),工业油,润滑脂,或燃气涡轮发动机油中。这些是用在成品润滑剂复配物中的添加剂的实例。关于在全合成的、半合成的或部分合成的润滑剂或功能流体的复配物中使用 sPAO 的另外的信息,可以在“Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids”,第二版,L. Rudnick 编辑,Marcel Dekker, Inc., N. Y. (1999) 中找到。关于用在产物复配物中的添加剂的另外的信息,可以在“Lubricants and Lubrications”,T. Mang and W. Dresel, eds., Wiley-VCH GmbH, Weinheim, 2001 中找到。

[0290] 本公开中生产的 sPAO 可以被用在汽车发动机润滑剂、工业润滑剂、润滑脂、液压润滑剂等的复配物中,具有改进的粘性性能,优异的低温性能,导致改进的燃料经济性或能量效率,或显著改进的磨损保护和清洁。例如,所述 sPAO 可以被单独或与其它传统的 VI 改进剂(OCP(烯烃共聚物)或聚甲基丙烯酸酯)一起用在典型的汽车发动机润滑剂复配物中,以改善 VI。在发动机油复配物中,用在所述调和物中的其它合适的基础油料包括合适比例的 API 组 I-V 的低粘度流体。另外,添加剂被添加到所述复配物中。典型的添加剂包括抗氧剂,抗磨剂,分散剂,清净剂,极压添加剂,腐蚀抑制剂,消泡剂等。汽车发动机润滑剂复配物和添加剂的实例可以在 US 专利 6, 713, 438 中找到。

[0291] 这里生产的 sPAO 可以提供高的粘弹性性能,如由其出乎预料地高的第一法向应力差所指示。在其中高分子量聚合物如常规的 VI 改进剂损失它们的部分或全部增稠能力的条件下,例如在润滑接触区的高剪切率下,在润滑剂中的该聚合物组分提供出乎预料地高的膜厚度和出乎预料地好的磨损保护。所述具有高度粘弹性能的 sPAO 的使用使得能够生产非常宽跨等级的(cross-graded)发动机油,特别是具有 0W 或更好的低温等级的油。可以实现具有 0W-20, 0W-30, 0W-40 的跨等级或甚至更宽跨等级如 0W-70 或更高的油。跨等级如 0W-70 和 25W-70 的发动机油可以实现优异的耐磨性能,甚至在高的燃料稀释水平条件下,表明所述低分子量高度粘弹性的组分与高分子量聚合物组分的组合使用能够对抗有害的、燃料稀释对低粘度基础油的油膜变薄效应。本公开的另一个特别的成就是在复配具有 0W 的低温等级的、非常低粘度的、高度燃料有效的油,其具有 0W-20 或更宽,例如 0W-30 的跨等级,其能够通过 ASTM Sequence V E 磨损测试,其中在 12 天低温测试过程中高水平的燃料、水和漏气(blow-by)污染物累积在油中。尽管以前采用非常低粘度的 0W-20 或 0W-30

油可能通过高温 Sequence III E 磨损测试,通过所述非常苛刻的 Sequence V E 测试迄今是非常难的。这里生产的新型 sPAO 可以提供这样的机会。这些是这些新型 sPAO 在汽车润滑剂复配物中的可能的独特应用。

[0292] 本公开中公开的 PAO 可以被用在工业润滑剂复配物中。在工业润滑油复配物中, 1-99wt%, 或 1-90wt%, 或 50-99wt%, 或 55-90wt%, 或 5wt% -45wt%, 或 5-60wt%, 或 5-45wt%, 或 20% -60% 的 1 或超过 1 粘度等级的本公开中的 sPAO 被与 API 组 I-V 基础油料中的一种或多种调和,以给出用于工业润滑油复配物的基础油。经常地,选择这些其它基础油料中的一种或多种与 sPAO 调和,以得到优化的粘性性能和所述性能。而且,优选的实施方案涉及可用作本公开中的调和组分的基础油料的粘度指数,其中在某些情况下,所述粘度指数优选为 80 或更大,更优选为 100 或更大,甚至更优选为 120 或更大。另外,在某些具体情况下,这些 sPAO 的粘度指数可以优选为 130 或更大,更优选为 135 或更大,甚至更优选为 140 或更大。除上面描述的这些 sPAO 外,在一个优选的实施方案中,还向复配物中添加第二类流体,其被选择为不同于上面讨论的流体并优选具有较高的极性。流体的极性可以由本领域普通技术人员确定,例如通过用 ASTM D611 方法测定的苯胺点。通常,具有较高极性的流体将具有较低的苯胺点。具有较低极性的流体将具有较高的苯胺点。大多数极性流体将具有小于 100° C 的苯胺点。在优选的实施方案中,这样的流体选自 API 组 V 基础油料。这些组 V 流体的实例包括烷基苯(例如美国专利号 6,429,345,4,658,072 中描述的那些),和烷基萘(例如美国专利号 4,604,491,和 5,602,086 中描述的那些)。其它烷基化的芳族化合物被描述在“Synthetic Lubricants and High Performance Functional Fluids”,M. M Wu, Chapter 7, (L. R. Rudnick and R. L. Shubkin, eds.), Marcel Dekker, NY, 1999。

[0293] 通过不同粘度的基础油料组分的合适调和,来调节最终产物的粘度等级。在许多常规的工业润滑剂复配物中,增稠剂被用于增加粘度。本公开的一个特别的优点是增稠剂不是必须的,并且在一些优选的实施方案中不使用增稠剂。不同粘度等级的 sPAO 流体最适合用于实现具有明显的性能优势的、宽的成品粘度等级。通常,不同量的不同粘度的各种基础油料组分(主要的烃基础油料,次要的基础油料和任何另外的基础油料组分)可以被合适地调和在一起,以得到具有适合与成品润滑剂的其它组分(例如下面描述的组分)调和的粘度的基础油料调和物。这可以由阅读了本公开的本领域普通技术人员确定而不需要不适当的实验。对于工业齿轮润滑剂应用,最终产物的粘度等级优选在 ISO 2-ISO 1000 或甚至更高的范围内,例如最高达约 ISO 46,000。对于较低的粘度等级,典型地 ISO 2-ISO 13,100,所述合并的基础油料的粘度将比最终产物的粘度略高,典型地高 ISO 2-约 ISO 220,但是在最高达 ISO 46,000 的更粘的等级中,添加剂经常降低基础油料调和物的粘度至稍低的值。例如,对于 ISO 680 等级的润滑剂,所述基础油料调和物可以是 780-800cSt(在 40° C),取决于添加剂的性质和浓度。

[0294] 除基础油料外,许多添加剂被用在工业润滑剂复配物中。这些添加剂的实例包括抗氧剂,抗磨添加剂,极压添加剂,分散剂,清净剂,腐蚀抑制剂,消泡剂等。

[0295] 剪切稳定性对于许多工业油操作来说是重要的。较高的剪切稳定性意味着所述油在高剪切下不会损失其粘度。这样的剪切稳定的油在更严苛的操作条件下可以提供更好的保护。对于工业油应用来说,本公开中描述的油组合物具有优异的剪切稳定性。所述含有 sPAO 的复配的油通常具有优异的粘性性能,高的 VI,低温 Brookfield 粘度,所有这些都

助于润滑剂的能量效率。

[0296] 类似地,所述 sPAO 可以被用在汽车齿轮油复配物、润滑脂和液压油复配物中。

[0297] 本公开涉及:

[0298] 1. 液体间规聚  $\alpha$  烯烃 sPAO,其包含一种或多种  $C_4$ - $C_{24}$ 单体,所述 sPAO 具有:

[0299] a) 5-50% 的 rr 三单元组含量,通过  $^{13}C$  NMR 测定;

[0300] b) 25-60% 的 mr 三单元组含量,通过  $^{13}C$  NMR 测定,其中 mr 与 mm 三单元组之比为至少 1.0;

[0301] c)  $Z^\circ C$  或更低的倾点,其中  $Z=0.0648X-51.2$ ,其中  $X=100^\circ C$  运动粘度,单位为厘沩 (cSt);

[0302] d) 50cSt 或更大 (或者 200 cSt 或更大) 的  $100^\circ C$  运动粘度;

[0303] e) 小于 9 的 mr 三单元组与 rr 三单元组之比 (通过  $^{13}C$  NMR 测定);

[0304] f) 小于 8 的亚乙烯基与 1,2-二取代烯烃之比 (通过  $^1H$  NMR 测定);

[0305] g) 120 或更大的粘度指数;和

[0306] h) 40,000 或更小的 Mn。

[0307] 2. 段落 1 的 sPAO,其中所述  $100^\circ C$  运动粘度为 100cSt 或更大。

[0308] 3. 段落 1 或 2 的 sPAO,其中所述单体是  $C_6$ - $C_{24}$ 单体。

[0309] 4. 段落 1-3 中任一段落或其任何组合的 sPAO,其中所述 sPAO 具有小于 2 的溴值。

[0310] 5. 段落 1-3 中任一段落或其任何组合的 sPAO,其中所述 sPAO 具有小于 2 的聚合后原样的溴值。

[0311] 6. 段落 1-5 中任一段落或其任何组合的 sPAO,其中所述 sPAO 具有 2.0 或更小的 Mw/Mn。

[0312] 7. 段落 1-6 中任一段落或其任何组合的 sPAO,其中所述 sPAO 具有 40-60 摩尔% 的 rr 三单元组,通过  $^{13}C$  NMR 测定。

[0313] 8. 段落 1-7 中任一段落或其任何组合的 sPAO,其中所述 sPAO 具有 50,000cP 或更小的  $-40^\circ C$  Brookfield 粘度和 50,000cP 或更小的  $-55^\circ C$  Brookfield 粘度,其中所述  $-40^\circ C$  Brookfield 粘度比所述  $-55^\circ C$  Brookfield 粘度低至少 5,000cP。

[0314] 9. 段落 1-8 中任一段落或其任何组合的 sPAO,其中所述 sPAO 包含大于 50 摩尔% 的一种或多种  $C_6$ - $C_{18}$   $\alpha$ -烯烃单体。

[0315] 10. 段落 1-9 中任一段落或其任何组合的 sPAO,其中所述 sPAO 具有  $200^\circ C$  或更大的闪点。

[0316] 11. 段落 1-10 中任一段落或其任何组合的 sPAO,其中所述单体是选自下组的  $\alpha$ -烯烃:己烯,庚烯,辛烯,壬烯,癸烯,十二碳烯,3-甲基-1-丁烯,和十四碳烯。

[0317] 12. 段落 1-10 中任一段落或其任何组合的 sPAO,其中所述单体是选自下组的  $\alpha$ -烯烃:1-辛烯,1-壬烯,1-癸烯,1-十二碳烯,1-十四碳烯和它们的混合物。

[0318] 13. 段落 1-10 中任一段落或其任何组合的 sPAO,其中所述单体是 1-辛烯、1-癸烯和 1-十二碳烯的混合物。

[0319] 14. 段落 1-10 中任一段落或其任何组合的 sPAO,其中所述单体是 1-癸烯。

[0320] 15. 段落 1-10 中任一段落或其任何组合的 sPAO,其中所述单体是 1-己烯、1-癸烯和 1-十四碳烯的混合物。

[0321] 16. 生产以上权利要求中任一项或其任何组合的 sPAO 的方法,该方法包括使包含至少一种具有 4-24 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃单体的进料物流与包含前催化剂、非配位阴离子活化剂和任选的烷基铝化合物的催化剂体系在聚合条件下接触,所述前催化剂任选具有  $C_5$  对称性,其中如果存在的话氢气以 1379kPa 或更小的分压存在,基于反应器的总压力计,和所述具有 4-24 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃单体以 10 体积%或更大的水平(基于催化剂、单体和任何存在的稀释剂或溶剂的总体积计)存在在反应器中,和得到 sPAO。

[0322] 17. 段落 16 的方法,其中所述前催化剂具有如本申请中所描述和在段落 [00118]-[00135] 中具体说明的结构。

[0323] 18. 权利要求 16 的方法,还包括:

[0324] 1) 任选地处理所述 sPAO,以降低含杂原子的化合物至小于 600ppm,和或

[0325] 2) 任选地将所述 sPAO 与溶剂或稀释剂分离;和或

[0326] 3) 使所述 sPAO 与氢气和氢化催化剂接触;和或

[0327] 4) 得到具有小于 1.8 的溴值的 sPAO。

[0328] 19. 段落 16, 17, 或 18 的方法,其中所述活化剂包含下列中的一种或多种: N, N-二甲基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐, N, N-二烷基苯基苯胺鎓四(五氟苯基)硼酸盐(其中所述烷基是  $C_1$ - $C_{18}$  烷基基团), 三苯甲基四(五氟苯基)硼酸盐, 三(五氟苯基)硼, 三烷基铵四(五氟苯基)硼酸盐(其中所述烷基是  $C_1$ - $C_{18}$  烷基基团), 四烷基铵四(五氟苯基)硼酸盐(其中所述烷基是  $C_1$ - $C_{18}$  烷基基团)。

[0329] 20. 段落 16-19 中任一段落或其任何组合的方法,其中烷基铝化合物存在,并且所述烷基铝化合物由下式表示:  $R_3Al$ , 其中每个 R 独立地选自甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 异丁基, 正丁基, 叔丁基, 正戊基, 异戊基, 新戊基, 正己基, 异己基, 正庚基, 异庚基, 正辛基, 异辛基, 正壬基, 正癸基, 正十一烷基, 正十二烷基, 正十三烷基, 正十四烷基, 正十五烷基, 正十六烷基, 正十七烷基, 正十八烷基, 和它们的异链类似物。

[0330] 21. 段落 16-20 中任一段落或其任何组合的方法,其中所述方法是连续方法。

[0331] 22. 段落 16-21 中任一段落或其任何组合的方法,其中所述方法是包括以下步骤的连续方法:

[0332] a) 连续地将包含至少 10 摩尔%的所述一种或多种  $C_4$ - $C_{24}$   $\alpha$ -烯烃的进料物流引入到反应器中,

[0333] b) 连续地将所述前催化剂和所述活化剂引入到反应器中,

[0334] c) 任选地连续将共活化剂引入到反应器中,和

[0335] d) 连续地从所述反应器中取出所述 sPAO。

[0336] 23. 段落 16-22 中任一段落或其任何组合的方法,其中所述反应器中的温度为  $-10^\circ C$  至  $250^\circ C$ 。

[0337] 24. 段落 16-23 中任一段落或其任何组合的方法,其中所述温度是  $30^\circ C$ - $220^\circ C$ 。

[0338] 25. 段落 16-24 中任一段落或其任何组合的方法,其中所述反应器中的压力为 0.1-100 大气压。

[0339] 26. 段落 16-25 中任一段落或其任何组合的方法,其中所述单体、前催化剂和活化剂接触 1 秒-100 小时的停留时间。

[0340] 27. 段落 16-26 中任一段落或其任何组合的方法,其中所述前催化剂包含二苯基

甲叉基（环戊二烯基）(9-芴基)合锆二氯化物。

[0341] 28. 段落 16-27 中任一段落或其任何组合的方法，其中溶剂或稀释剂存在，并且选自各种丁烷，各种戊烷，各种己烷，各种庚烷，各种辛烷，各种壬烷，各种癸烷，各种十一烷，各种十二烷，各种十三烷，各种十四烷，各种十五烷，各种十六烷，苯，甲苯，邻二甲苯，间二甲苯，对二甲苯，乙基苯，异丙基苯，和正丁基苯。

[0342] 29. 段落 16-28 中任一段落或其任何组合的方法，其中所述单体与所述前催化剂化合物和所述活化剂在反应器中接触，和所述反应器是连续搅拌釜反应器。

[0343] 30. 段落 16-29 中任一段落或其任何组合的方法，其中所述单体与所述前催化剂化合物和所述活化剂在反应器中接触，和所述反应器是连续管式反应器。

[0344] 31. 段落 16-30 中任一段落或其任何组合的方法，其中所述单体与所述前催化剂化合物和所述活化剂在反应器中接触，和所述反应器是间歇反应器。

[0345] 32. 段落 16-31 中任一段落或其任何组合的方法，其中所述单体与所述前催化剂化合物和所述活化剂在溶液相中接触。

[0346] 33. 段落 16-32 中任一段落或其任何组合的方法，其中所述单体与所述前催化剂化合物和所述活化剂在淤浆相中接触。

[0347] 34. 段落 16-33 中任一段落或其任何组合的方法，其中生产率大于 200kg/g 前催化剂化合物。

[0348] 35. 段落 16-34 中任一段落或其任何组合的方法，其中生产率大于 10kg/g 活化剂。

[0349] 36. 段落 16-35 中任一段落或其任何组合的方法，其中所述催化剂体系包含链转移剂。

[0350] 37. 段落 16-36 中任一段落或其任何组合的方法，其中反应温度为 90° C-120° C 和反应压力为 30psig-150psig。

[0351] 38. 通过段落 16-37 中任一段落或其任何组合的方法制备的润滑剂。

[0352] 39. 润滑剂，其包含常规的基础油料和含段落 1-15 中任一段落或其任何组合的组合物 sPAO 或通过段落 16-37 中任一段落或其任何组合的方法制备的 sPAO。

[0353] 40. 段落 39 的润滑剂，其中所述常规的基础油料选自组 I, 组 II, 组 III, 组 IV, 组 V 或费托衍生的润滑油基础油料和它们的混合物。

[0354] 41. 段落 39 或 40 的润滑剂，还包含下列中的一种或多种：增稠剂，抗氧剂，抑制剂包，防锈添加剂，分散剂，清净剂，摩擦改进剂，牵引改进 (traction improving) 添加剂，破乳剂，消泡剂，生色体（染料），粘度指数改进剂，倾点下降剂，抗磨添加剂，极压添加剂，和/或浑浊抑制剂。

[0355] 42. 段落 39、40 或 41 的润滑剂，其中所述 sPAO 以 0.01wt% -95wt% 的量存在在所  
述润滑剂中，基于所述润滑剂的重量计。

## 实施例

[0356] 实验部分

[0357] 以下实施例仅是为了举例说明的目的，并且是非限制性的实例。

[0358] 所有实验中使用的 1-癸烯通过如下方法纯化：将 1 升未处理的原料与 20 克活化的 13X 分子筛（其通过在 200° C 在吹扫的干燥氮气流下煅烧至少 4 小时来活化）和 10 克

Oxi-Clear 催化剂 (购自 Altech Associates, Inc., Deerfield, IL 60115) 在干燥的惰性氮气氛下的手套箱中混合至少 2 天。然后通过所述手套箱中过滤除去所述分子筛和脱氧催化剂, 以提供纯化的 1- 癸烯。或者, 通过使所述进料在氮气氛下单独通过活化的 13X 分子筛床来纯化。

[0359] 所述聚合 / 低聚反应在氮 ( $N_2$ ) 惰性气氛或氩惰性气氛下进行。所有溶液使用纯化的甲苯作为溶剂制备。

[0360] 在实施例中, 使用以下缩写:

[0361] 金属茂 A= 二苯基甲叉基 (环戊二烯基) (9- 芴基) 合锆二氯化物, 也被称为二苯基亚甲基 (环戊二烯基) (9- 芴基) 合锆二氯化物;

[0362] 活化剂 A=N, N- 二甲基苯胺鎓四 (全氟苯基) 硼酸盐;

[0363] MAO= 甲基铝氧烷; 和

[0364] TI BA= 三异丁基铝。

[0365] 实施例 1

[0366] 在室温下, 将 100g 纯化的 1- 癸烯, 1.301g TIBA 储备溶液 (20mgTIBA/g 甲苯溶液) 和 0.445g 金属茂 A 储备溶液 (1mg 金属茂 A/g 甲苯溶液) 的溶液加入到配有搅拌器的清洁的 600ml 高压釜中。然后将所述反应器用 30psig 氢气加压。然后将所述混合物在搅拌下加热到  $90^\circ C$ 。通过添加 a) 0.641g 活化剂 A 储备溶液 (1mg 活化剂 A/g 甲苯溶液) 和 b) 20g 甲苯溶剂制备第二溶液, 并添加该第二溶液。将反应温度保持在  $90^\circ C$  过夜, 然后冷却到室温, 并将任何反应器压力卸去。将液体产物用 50ml 庚烷稀释, 与 5g 活化的氧化铝一起搅拌半小时并过滤除去固体物。通过使用内标的气相色谱法分析滤液, 以得到由 1- 癸烯氢化形成的正癸烷 (正  $C_{10}$ ) 的 wt%, 至润滑剂的 Wt% 转化率和 wt% 润滑油收率。然后通过如下方法分离润滑油产物: 闪蒸掉轻尾料 (溶剂, 未反应的  $C_{10}$  馏分, 和任何比  $C_{30}$  轻的馏分) 和在  $180^\circ C$  在高真空 (1 毫托) 下蒸馏 2 小时, 以分离润滑油产物。

[0367] 实施例 2-6

[0368] 实施例 2-6 以与实施例 1 类似的方式进行, 除了改变反应温度、氢气压力和金属茂的量, 以证实使用该方法得到了宽粘度范围的润滑油。实施例 6 在反应器中不使用氢气; 与小量的氢气存在存在在反应器中的实施例 1-5 相比, 所述润滑油粘度非常高, 并且所述催化剂具有非常低的生产率。

[0369] 结果和性能总结在下表 1 中。

[0370] 表 1

[0371]



实施例号	1	2	3	4	5	6
反应温度(°C)	90	110	110	130	120	110
H <sub>2</sub> 压力(psig)	30	30	100	100	150	0
H <sub>2</sub> /1-C <sub>10</sub> (摩尔比)	0.056	0.053	0.177	0.168	0.259	0.000
μg 金属茂/g 1-C <sub>10</sub>	4.45	2.23	2.23	2.23	4.45	4.45
Wt % 转化率	85	84	83	56	67	61
Wt % 产物选择性						
C <sub>20</sub>	0	0.2	0.4	0.4	0.7	0.8
润滑油	100	99.8	99.6	99.6	99.3	99.2
Wt % 润滑油收率	85.4	83.5	82.2	55.4	66.6	59.5
润滑油性能						
Kv100(cSt)	730.7	513.4	276.6	214.6	176.1	1719.9
Kv40(cSt)	8469.7	5746.8	2923.7	2197.0	1764.4	20643.6
VI	283	265	234	233	215	332
溴值	0.2	0.9	0.8	1	1.4	1
倾点(°C)	-26	-34	-39	nm	nm	nm
Mn	11,708	9,841	6,797	5,912	5,305	16,862
Mw/Mn	1.93	1.80	1.77	1.73	1.76	2.14
Kg 润滑油/g 金属茂	192.0	375.5	369.3	249.1	149.6	13.4
Kg 润滑油/g 活化剂	133.3	260.7	256.4	172.9	103.9	9.3
Wt % 氢化的 1-C <sub>10</sub>	0.2	0.0	1.7	0.0	3.8	2.7

[0372] nm= 未测定

[0373] 表 1 中列出的结果表明了所述改进的方法的数个优点,例如高的烯烃转化率和润滑油收率,二者都最高达 85%。另外,由每克金属茂或每克活化剂产生的润滑油 Kg 数证实了高的催化剂生产率。

[0374] 通过调节反应温度和氢气压力,实现了 176cSt-730cSt 的宽范围的粘度(Kv<sub>100</sub>)。直接得自聚合而没有另外的氢化步骤的润滑油产物具有小于 2 的溴值。

[0375] 在最高达 150psig 的氢气压力存在下,1-癸烯氢化的计算量非常低,在 0-3.8% 的范围内。当考虑到所述润滑油产物的溴值非常低时,这特别是预料不到的。这些结果显示了预料不到的聚合物产物的选择性氢化,而没有进料烯烃的相应氢化。

[0376] 所述改进的方法是希望的,因为以高润滑油收率和高催化剂生产率生产低溴值的润滑油更简单。

[0377] 所述润滑油产物具有非常窄的分子量分布(Mw/Mn)(由小于 2 的 Mw/Mn 指示),表明氢气的存在没有不利地影响所述 Mw/Mn。窄的 Mw/Mn 对于润滑剂基础油料的好的剪切稳定性来说是关键的。

[0378] 对比例 A 和 B

[0379] 对比例 A 和 B 使用美国专利号 6,858,767B1 中描述的催化剂体系(采用甲基铝氧

烷活化剂)进行。在对比例 A 中,将 100g 纯化的 1-癸烯加入到 600ml 高压釜中。将所述反应器用 30psig 氢气加压,然后在搅拌下加热到 110° C。然后将含有 20g 甲苯溶剂,1.414g MAO 活化剂溶液(10wt% MAO/甲苯)和 0.2225g 金属茂 A 储备溶液(1mg 金属茂 A/g 甲苯溶液)的催化剂溶液在压力下加入到所述高压釜中。将所述高压釜的温度保持在 110° C。在搅拌过夜后,将所述反应器冷却并放空至环境压力。然后将 5g 活化的氧化铝加入到所述反应产物中并搅拌半小时。通过过滤除去固体物,并且类似于实施例 1 分析和分离产物。对比例 B 以与对比例 A 类似的方式进行,除了将氢气压力升到 100psig。结果和产物性能总结在下表 2 中。

[0380] 表 2

[0381]

对比例	A	B
反应温度(°C)	110	110
H <sub>2</sub> 压力(psig)	30	100
H <sub>2</sub> /1-C <sub>10</sub> (摩尔比)	0.053	0.177
μg 金属茂/g 1-C <sub>10</sub>	2.23	2.23
Wt % 转化率	41.7	45.6
Wt % 产物选择性		
C <sub>20</sub>	10.6	14.9
润滑油	89.4	85.1
Wt % 润滑油收率	-	-
润滑油性能		
Kv <sub>100</sub> (cSt)	374.9	285.4
Kv <sub>40</sub> (cSt)	3714.3	2707.1

[0382]

VI	260	249
溴值	3.8	3.4
倾点(°C)	-27	-32
Mn g/mol	7,563	6,953
Mw/Mn	2.51	2.33
Kg 润滑油/g 金属茂	167.6	174.3
Kg 润滑油/g MAO	2.6	2.7
Wt % 氢化的 1-C <sub>10</sub>	4.9	17.6

[0383] 所述对比例的聚合后原样的润滑油分别具有 3.8 和 3.4 的溴值,远高于为用于润滑油基础油料中所要求的 2 的溴值。另外的氢化步骤将是必须的,以降低所述对比例的溴值至可接受的水平,这增加了总方法的复杂性和成本。

[0384] 对比例 A 和 B 的润滑油转化率在 50% 以下,这与转化率都在 50% 以上的所述改进方法的实施例 1-5 形成对照。同样地,所述对比例的由每克金属茂或每克 MAO 活化剂所生产的润滑油千克数确定的催化剂生产率通常较低。

[0385] 实施例 2 和对比例 A 在相同的温度和氢气压力下进行。同样地,实施例 3 和对比例 B 在相同的温度和氢气压力下进行。在两种情况下,按照本公开的改进方法在聚合工艺

过程中不希望的 1-癸烯氢化的量显著更低。

[0386] 通过所述对比例生产的润滑油产物具有大于 2 的 Mw/Mn；相反，使用 NCA 活化剂的本发明的改进方法的产物具有小于 2.0 的 Mw/Mn。如上面指出的，当用作润滑剂基础油料或用作调和原料时，较窄的分子量分布通常意味着改进的剪切稳定性。

[0387] 实施例 7-10

[0388] 在实施例 7-10 中，试验了其它  $\alpha$ -烯烃，以确定它们是否能够被用于生产具有高 VI 和低倾点的高质量基础油料的进料。聚合方法和所生产的产物的分析以类似于实施例 1 的方式进行。结果在下表 3 中列出。

[0389] 表 3

实施例号	7	8	9	10
进料	1-己烯	1-辛烯	1-十二碳烯	1-C <sub>6</sub> , 1-C <sub>10</sub> , 1-C <sub>14</sub>
反应温度(°C)	110	110	110	110
H <sub>2</sub> 压力(psig)	100	100	100	100
H <sub>2</sub> /1-C <sub>10</sub> (mol)	0.177	0.177	0.177	0.177
$\mu\text{g}$ 金属茂/g1-C <sub>10</sub>	4.45	4.45	4.45	4.45
Wt % 转化率	85	93.8	88.5	93.7
Wt % 润滑油收率	85.4	92.8	88.0	93.0
润滑油性能				
Kv <sub>100</sub> (cSt)	533.8	364.0	198.7	231.8
Kv <sub>40</sub> (cSt)	14401.2	4685.6	1916.0	2665.8
VI	180	228	226	214
溴值	1.6	1	0.3	1.3
倾点(°C)	-12	-26	-	-
Mn	4050	5454	6228	5329
Mw/Mn	2.02	1.98	1.89	2.07
Kg 润滑油/g 金属茂	192.0	208.4	197.7	208.9
Kg 润滑油/g 活化剂	133.3	144.7	137.3	145.0

[0391] 即使采用替代的  $\alpha$ -烯烃原料，本公开的改进方法导致高的润滑油生产率/g 金属茂或活化剂，高的转化率和高的润滑油收率。得自聚合反应的润滑油产物都具有 2.0 以下的溴值和接近或小于 2.0 的窄的分子量分布。

[0392] 对比例 C

[0393] 在该组实施例中，类似于对比例 B 进行试验，在聚合反应过程中如表 4 中所示在不同的反应时间间隔取样，并且通过气相色谱法分析以确定 1-癸烯氢化的量，与聚合反应的量比较。聚合条件类似于 US6,858,767 中的条件。结果总结在下表 4 中。反应条件为：110° C, 100psig H<sub>2</sub>, 0.2223mg 金属茂/g 1-癸烯, MAO 活化剂, 500/1 的 MAO 与金属茂摩尔比。

[0394] 表 4

[0395]

对比例	C-1	C-2	C-3	C-4
反应时间 (hr)	1	3	6	16
Wt % 转化率	40.5	53.4	59.7	50.4
Wt % 产物分布				
1-癸烯	48.7	30.4	23.4	31.6
其它 C <sub>10</sub> 异构体	4.1	4.0	4.0	4.3
正癸烷(正 C <sub>10</sub> )	6.7	12.2	12.9	13.8
C <sub>20</sub>	0.8	3.1	3.0	5.9
润滑油	39.7	50.3	56.7	44.5
润滑油/正 C <sub>10</sub> 比	5.9	4.1	4.4	3.2

[0396] 其它 C10 异构体包括内癸烯和支化的癸烯和癸烷。

[0397] 实施例 11

[0398] 使用类似于实施例 3 的条件,除了在如表 5 中显示的不同反应时间取反应样品用于进行气相色谱法分析,以确定 1-癸烯氢化的量,与聚合反应的量相比较。结果总结在下表 5 中。

[0399] 表 5

[0400]

实施例	11-1	11-2	11-3	11-4
反应时间 (hr)	1	3	6	16
Wt % 转化率	82	92.0	93.9	97.3
Wt % 产物分布				
1-癸烯	11.6	2.2	1.2	0.3
其它 C <sub>10</sub> 异构体	4.9	4.1	4.0	3.0
正癸烷(正 C <sub>10</sub> )	1.1	1.7	1.0	0.1
C <sub>20</sub>	0.1	0.8	0.9	3.7
润滑油	82.2	91.2	93.0	93.6
润滑油/正 C <sub>10</sub> 比	76.4	52.4	96.2	936.2

[0401] 比较表 4 和 5 中的数据清楚证实,在整个反应时间内,按照本公开的实施例 11 具有更高的 1-癸烯至润滑油转化率,非常高的润滑油收率,非常低的量的 1-癸烯至正癸烷的氢化和低水平的二聚体 (C<sub>20</sub>) 形成(作为润滑油基础油料该二聚体是不希望的)。

[0402] 实施例 12-16,比较例 D 和比较例 E(调和物)

[0403] 如下所述,使用所生产的聚 1-癸烯制备调和物。

[0404] 对于实施例 12,类似于实施例 1 制备 HVI-sPAO,除了反应温度为 130° C 和氢气压力为 100psig。

[0405] 对于实施例 13,类似于实施例 1 制备 HVI-sPAO,除了反应温度为 110° C 和氢气压力为 100psig。

[0406] 对于实施例 14,类似于实施例 1 制备 HVI-sPAO,除了反应温度为 110° C 和氢气压力为 30psig。

[0407] 对于实施例 15 和 16,使用实施例 6 的 HVI-sPAO。

[0408] 对于对比比例 D, 类似于实施例 1 制备 PAO, 除了金属茂是二甲基甲硅烷基双(茚基)合锆二氯化物, 反应温度为 55° C 和不添加氢气。该实施例的制备可以在 WO 2007011459A1 中找到。

[0409] 对于对比比例 E, 类似于实施例 1 制备 HVI-sPAO, 除了金属茂是二甲基甲硅烷基双(四氢茚基)合锆二氯化物, 反应温度为 70° C 和不添加氢气。该实施例的制备可以在 WO 2007011459A1 中找到。所形成的 PAO 具有高的等规度, 通过 NMR 光谱测定。

[0410] 在这些调和物实验中, 使用的低粘度酯流体由典型的酯合成反应从简单的酸和醇制备。它具有如下粘性性能: 100° C Kv=1.3cSt 和 40° C Kv=3.19cSt。在所述调和物中使用的低粘度 PAO 可得自 ExxonMobilChemical Co. 它具有如下性能: 100° C Kv=1.71cSt 和 40° C Kv=5.14cSt。调和结果在下表 6 中列出。

[0411] 表 6

[0412]

实施例号	12	13	14	15	16	对比 D	对比 E
HVI-sPAO 性能							
Kv <sub>100</sub> (cSt)	152.2	282.7	1096.0	1719.9	1719.9	679.4	155.4
Kv <sub>40</sub> (cSt)	1479.3	2873.8	12643.6	20643.6	20643.6	7318.6	1440.5
VI	210	233	308	332	332	287	217
调和组合物							
Wt % HVI-PAO	42.8	37.5	29.6	27.6	20	33	44
Wt % 低粘度酯	20	20	20	20	20	47	25.9
Wt % 低粘度 PAO	37.2	42.5	50.4	52.4	60	20	20

[0413]

调和性能							
Kv <sub>100</sub> (cSt)	9.0	9.7	14.4	16.5	9.6	12.2	11.6
Kv <sub>40</sub> (cSt)	37.0	38.6	54.8	62.7	33.7	48.7	52.3
VI	237	251	276	280	291	246	224
倾点(°C)	<-61.1	<-60.9	<-60.9	<-60.9	<-60.9	-36	<-60
Brookfield 粘度 @ -40°C (cP)	3389	3189	3989	4219	1889	>400,000	>400,000
Brookfield 粘度 @ -55°C (cP)	22995	20046	23545	24945	10598	N. M. *	>999,999

[0414] \* 不可测

[0415] 如表 6 中证实的, 与所述对比比例相比, 使用本公开的 HVI-sPAO 制备的样品都具有低得多的 Brookfield 粘度, 这在润滑剂应用中是有利的。

[0416] 通过 <sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C NMR 分析上面生产的某些样品, 以测定通过形成间规聚合物的金属茂和非配位阴离子活化剂制备的独特的化学组成。立构规整度的 <sup>13</sup>C NMR 表征和烯烃末端结构的 <sup>1</sup>H NMR 分析总结在下表 A 和 B 中。

[0417] 这些数据显示, 在实施例 1-11 中制备的新型润滑油流体具有 3.2-6.1 的低的 mr/

rr 比。在对比例 A-C (按照 US 6,858,761 中描述的方法) 中制备的润滑油流体具有更高的 mr/rr 比 (典型地大于 10)。本公开的新型材料的较低 mr/rr 比指示了所述优先希望的间规 rr 三单元组的较高含量。不希望被理论所束缚, 据信所述较高的间规含量可以增加所述聚合物的缠绕长度, 改善低温粘性行为, 调和能力和润滑膜性能。图 1 比较了在实施例 1-3 中制备的发明的 1- 癸烯基润滑油流体的倾点。如图 1 显示的, 实施例 1、2 和 3 具有比对比例 A 和 B 低的倾点。在任何给定的粘度, 我们的发明的产物具有比现有技术实施例和采用甲基铝氧烷作为活化剂制备的润滑油产物低的倾点。

[0418] 表 A 和 B 中的数据还显示, 实施例 1 - 11 具有较低的亚乙烯基 /1, 2- 二取代烯烃之比, 在 0.6 - 3.4 的范围内。作为比较, 对比例 A-C 的流体具有高的亚乙烯基 /1, 2- 二取代烯烃之比, 在 9.1 - 14.2 的范围内。亚乙烯基和 1, 2- 二取代烯烃是润滑油流体中的主要的烯烃组分。与 1, 2- 二取代烯烃相比, 由于亚乙烯基烯烃与过氧化物或自由基的较高的反应性, 具有高亚乙烯基含量的流体通常具有较差的氧化稳定性。因此, 较低的亚乙烯基 / 二取代物之比暗示了更好的氧化稳定性。

[0419] 总体上, 在我们的发明实施例中制备的流体具有与现有技术组合物不同的化学组成。本发明的组合物具有小于 10, 优选小于 7, 最优选在 3 - 7 之间的无规含量, 由 mr/rr 比定义。本发明的组合物具有小于 9, 优选小于 7, 更优选小于 5, 最优选小于 4 的烯烃组成, 由亚乙烯基 /1, 2- 二取代烯烃比定义。

[0420]

表 A. 发明实施例 1-11 的 NMR 数据

实施例号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
进料烯烃	1-C <sub>10</sub>	1-C <sub>10</sub>	1-C <sub>10</sub>	1-C <sub>10</sub>	1-C <sub>10</sub>	1-C <sub>10</sub>	1-C <sub>6</sub>	1-C <sub>8</sub>	1-C <sub>12</sub>	1-C <sub>6,10,14</sub>	1-C <sub>10</sub>
KV100 °C, cSt	730.7	513.4	276.6	214.6	176.1	1719.9	533.8	364.0	198.7	231.8	282.82
三单元组含量, 通过 <sup>13</sup> C NMR 测定											
mm	0.25	0.29	0.31	0.31	0.32	0.23	0.62	0.34	0.33	na	0.33
mr	0.64	0.59	0.56	0.56	0.56	0.64	0.33	0.52	0.51		0.56
rr	0.11	0.13	0.13	0.13	0.12	0.13	0.05	0.13	0.16		0.11
mr/rr 比	6.1	4.6	4.3	4.4	4.6	5.1	5.9	4.0	3.2		5.0
通过 <sup>1</sup> H NMR 测定的烯烃类型											
乙基烯烃	5.2	10.0	12.0	15.6	14.3	8.0	6.0	4.7	2.5	5.7	6.9
1,2-二取代烯烃	57.4	47.5	24.7	22.4	17.2	45.0	14.1	20.9	23.0	22.0	24.1
三取代的烯烃	.9	7.9	12.0	11.4	10.8	24.0	22.5	15.3	24.1	17.4	17.9
亚乙基烯烃	36.5	34.6	51.3	50.5	57.7	23.0	57.3	59.1	50.4	54.9	51.1
亚乙基/二取代物比	0.64	0.73	2.08	2.26	3.35	0.51	4.05	2.83	2.19	2.50	2.12

[0421] 表 B. 对比例的 NMR 数据

[0422]

对比例	A	B	C
进料	1-C <sub>10</sub>	1-C <sub>10</sub>	1-C <sub>10</sub>
KV100° C, cSt	374.9	285.4	256.74
三单元组含量, 通过 <sup>13</sup> C NMR 测定			
mm	0.22	0.21	0.25
mr	0.71	0.72	0.69
rr	0.06	0.07	0.07
mr/rr 比	11.3	10.8	10.4
乙烯基烯烃	.6	2.1	1.1
1, 2- 二取代烯烃	8.3	5.8	5.4
三取代烯烃	15.3	12.7	17.5
亚乙烯基烯烃	75.8	79.5	76.0
亚乙烯基 / 二取代烯烃比	9.1	13.7	14.2

[0423] 实施例 3 样品的剪切稳定性测试结果: 将纯的实施例 3 样品送到 SouthWest Research Institute 进行锥形滚柱轴承测试 (CEC L-45-T-93)。所述测试在 60° C, 1475rpm, 5000N 负荷下进行 20 小时。在所述测试之后, 所述油仅显示 1.6% 的 100° C Kv 损失。这是优异的剪切稳定性。在类似的测试中, 在对比例 A-C 中制备的样品将具有高得多的粘度损失量。我们的发明的实施例都具有非常低的分子量分布值, 这导致非常剪切稳定的产物, 与所述对比例的高分子量分布 (这导致较差的剪切稳定性) 比较。这些结果证实, 本公开中制备的样品具有出色的剪切稳定性, 这对于许多高性能润滑剂应用来说是重要的。

[0424] 本文中描述的所有文件, 包括任何优先权文件和 / 或测试程序, 通过引用引入本文至它们不与本文不一致的程度, 然而前提是, 没有最初提交的申请或提交文件中指定的任何优先权文件不通过引用引入本文。如由前述一般描述和具体实施方案可以清楚知道的, 尽管所述公开的形式已经被举例说明和描述, 可以在不背离本发明的精神和范围的情况下做出各种修改。因此, 不希望本公开被由此限制。同样地, 对于澳大利亚法律来说, 术语“包含”被认为与术语“包括”同义。

[0425] 本文中引用的所有专利和专利申请、测试方法 (例如 ASTM 方法, UL 方法等) 和其它文件通过引用充分引入本文至这样的公开不与本发明不一致的程度, 并且为了这种引入被允许的全部权限。

[0426] 当在本文中列出多个数值下限和多个数值上限时, 从任一下限到任一上限的范围已被想到。尽管已经特别地描述了本发明的说明性实施方案, 应该理解的是, 各种其它修改



对于本领域技术人员来说是显而易见的,并且可以由本领域技术人员容易地做出,而不背离本发明的精神和范围。因此,不打算将所附权利要求书的范围限制在本文所陈述的实施例和说明中,而是权利要求书应被理解为包括存在于本发明中的所有具有专利新颖性的特征,包括将被本发明所属领域技术人员作为其等同物看待的所有特征。在上面已经结合许多实施方案和具体实施例描述了本发明。考虑到以上的详细描述,许多变例对本领域技术人员来说是显而易见的。所有这样的各种变例都在所附权利要求书的整个意图的范围内。

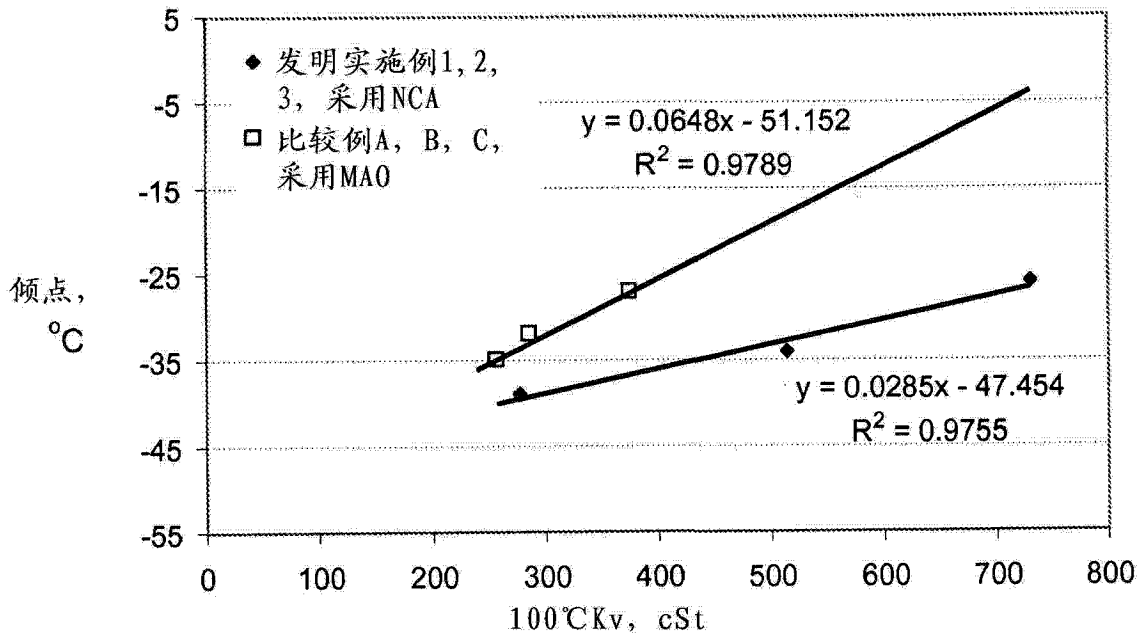


图 1

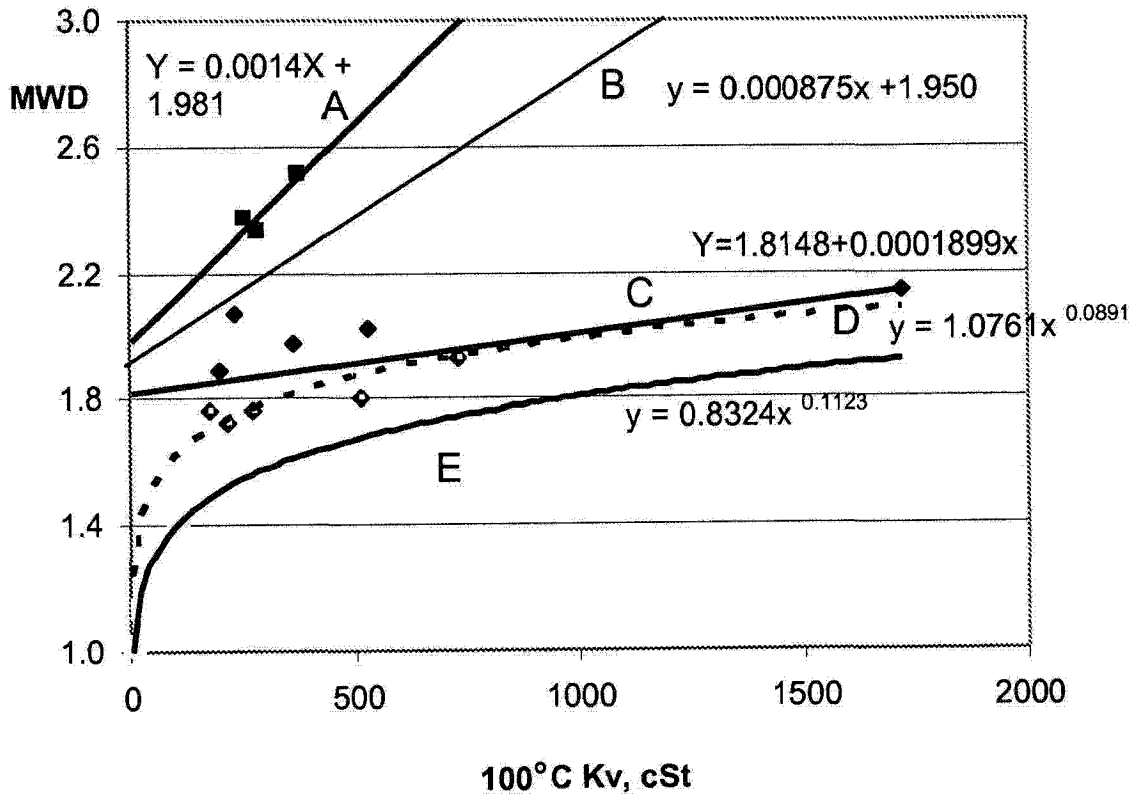


图 2

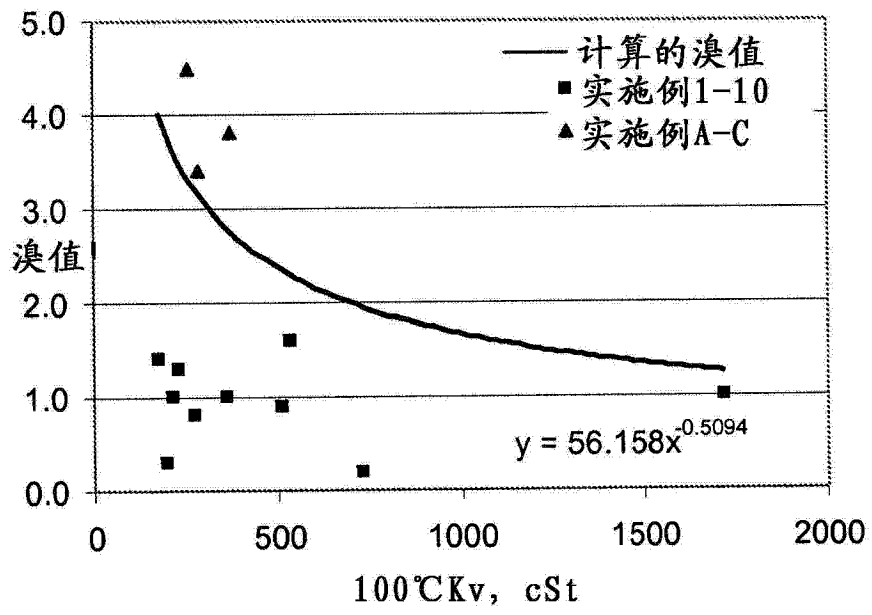


图 3