(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103025818 B
(45)授权公告日 2015.06.17

(21)申请号 201180035770.4
(22)申请日 2011.07.07
(30)优先权数据
11156622.0 2011.03.02 EP
61/368,473 2010.07.28 US
13/006,042 2011.01.13 US
13/006,057 2011.01.13 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.01.22
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2011/043190 2011.07.07
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2012/015573 EN 2012.02.02
(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 S·达塔 L·O·法恩格
V·米纳克-比尔尼洛
E·B·斯洛塔 D·斯米尔诺娃
R·克尔布
(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 夏正东
(51)Int.Cl.
C08L 23/08(2006.01)
C08L 23/14(2006.01)
C10M 143/04(2006.01)
(56)对比文件
WO 2010126721 A1,2010.11.04,
审查员 许喆

权利要求书3页 说明书33页

(54)发明名称

含乙烯-基共聚物的共混物的粘度改性剂

(57)摘要

本发明涉及用作粘度改性剂的聚合物共混物组合物,它包括至少三种乙烯-基共聚物组分。此处所述的粘度改性剂包括乙烯含量为约35-约55wt%和/或熔融热为约0-约30J/g的第一乙烯-基共聚物,乙烯含量为约55-约85wt%和/或熔融热为约30-约50J/g的第二乙烯-基共聚物,和乙烯含量为约65-约85wt%和/或熔融热为约40-约70J/g的第三乙烯-基共聚物。本发明还涉及润滑剂组合物,它包括润滑基础原料和此处所述的聚合物共混物。

CN 103025818 B

1. 一种聚合物共混物组合物，它包括：第一乙烯－基共聚物、第二乙烯－基共聚物和第三乙烯－基共聚物，其中：

(a) 第一乙烯－基共聚物的乙烯含量为 35-55wt％；

(b) 第二乙烯－基共聚物的乙烯含量为 55-71wt％；

(c) 第三乙烯－基共聚物的乙烯含量为 71-85wt％；

(d) 第二乙烯－基共聚物的乙烯含量比第一乙烯－基共聚物的乙烯含量大至少 15wt％，和第三乙烯－基共聚物的乙烯含量比第二乙烯－基共聚物的乙烯含量大至少 5wt％；

(e) 第一、第二和第三乙烯－基共聚物的重均分子量小于或等于 130,000；

(f) 第一乙烯－基共聚物的熔融指数与第二乙烯－基共聚物的熔融指数之比小于或等于 3.0，和第一乙烯－基共聚物的熔融指数与第三乙烯－基共聚物的熔融指数之比小于或等于 3.0，其中熔融指数根据 ASTM D1238 在 190℃下在 2.16kg 的负载下测量；和

(g) 该组合物包括 15-85wt％的第一乙烯－基共聚物，基于第一、第二和第三乙烯－基共聚物的总重量。

2. 权利要求 1 的聚合物共混物组合物，其中第一乙烯－基共聚物的乙烯含量为 40-55wt％，第二乙烯－基共聚物的乙烯含量为 55-71wt％，和第三乙烯－基共聚物的乙烯含量为 71-85wt％。

3. 权利要求 1 的聚合物共混物组合物，其中第一乙烯－基共聚物的乙烯含量为 45-53wt％，第二乙烯－基共聚物的乙烯含量为 65-71wt％，和第三乙烯－基共聚物的乙烯含量为 71-85wt％。

4. 权利要求 1-3 任何一项的聚合物共混物组合物，其中第一、第二和第三乙烯－基共聚物各自包括选自 C_3-C_{20} α－烯烃中的一种或更多种共聚单体。

5. 权利要求 1-3 任何一项的聚合物共混物组合物，其中第二乙烯－基共聚物的乙烯含量比第一乙烯－基共聚物的乙烯含量大至少 18wt％，和第三乙烯－基共聚物的乙烯含量比第二乙烯－基共聚物的乙烯含量大至少 6wt％。

6. 权利要求 1-3 任何一项的聚合物共混物组合物，其中第二乙烯－基共聚物的乙烯含量比第一乙烯－基共聚物的乙烯含量大至少 22wt％，和第三乙烯－基共聚物的乙烯含量比第二乙烯－基共聚物的乙烯含量大至少 8wt％。

7. 权利要求 1-3 任何一项的聚合物共混物组合物，其中该组合物包括 25-75wt％的第一乙烯－基共聚物，基于第一、第二和第三乙烯－基共聚物的总重量。

8. 权利要求 1-3 任何一项的聚合物共混物组合物，其中该组合物包括 35-65wt％的第一乙烯－基共聚物，基于第一、第二和第三乙烯－基共聚物的总重量。

9. 一种聚合物共混物组合物，它包括第一乙烯－基共聚物、第二乙烯－基共聚物和第三乙烯－基共聚物，其中：

(a) 第一乙烯－基共聚物的第一次熔融的熔融热为 0-30J/g；

(b) 第二乙烯－基共聚物的第一次熔融的熔融热为 30-50J/g；

(c) 第三乙烯－基共聚物的第一次熔融的熔融热为 50-85J/g；

(d) 第三乙烯－基共聚物的熔融热比第二乙烯－基共聚物的熔融热大至少 5J/g；

(e) 第一、第二和第三乙烯－基共聚物的重均分子量小于或等于 130,000；

(f) 第一乙烯－基共聚物的熔融指数与第二乙烯－基共聚物的熔融指数之比小于或等于3.0，和第一乙烯－基共聚物的熔融指数与第三乙烯－基共聚物的熔融指数之比小于或等于3.0，其中熔融指数根据ASTM D1238在190℃下在2.16kg的负载下测量；和

(g) 该组合物包括15-85wt％的第一乙烯－基共聚物，基于第一、第二和第三乙烯－基共聚物的总重量。

10.权利要求9的聚合物共混物组合物，其中第一乙烯－基共聚物的第一次熔融的熔融热为0-15J/g，第二乙烯－基共聚物的第一次熔融的熔融热为35-48J/g，和第三乙烯－基共聚物的第一次熔融的熔融热为55-75J/g。

11.权利要求9的聚合物共混物组合物，其中第一乙烯－基共聚物的第一次熔融的熔融热为0-10J/g，第二乙烯－基共聚物的第一次熔融的熔融热为40-48J/g，和第三乙烯－基共聚物的第一次熔融的熔融热为65-75J/g。

12.权利要求9-11任何一项的聚合物共混物组合物，其中第一、第二和第三乙烯－基共聚物各自包括选自C_3-C_{20}α－烯烃中的一种或更多种共聚单体。

13.权利要求9-11任何一项的聚合物共混物组合物，其中第三乙烯－基共聚物的熔融热比第二乙烯－基共聚物的熔融热大至少8J/g。

14.权利要求9-11任何一项的聚合物共混物组合物，其中第三乙烯－基共聚物的熔融热比第二乙烯－基共聚物的熔融热大至少12J/g。

15.权利要求9-11任何一项的聚合物共混物组合物，其中该组合物包括25-75wt％的第一乙烯－基共聚物，基于第一、第二和第三乙烯－基共聚物的总重量。

16.权利要求9-11任何一项的聚合物共混物组合物，其中该组合物包括35-65wt％的第一乙烯－基共聚物，基于第一、第二和第三乙烯－基共聚物的总重量。

17.一种润滑油组合物，它包括润滑油基础原料、第一乙烯－基共聚物、第二乙烯－基共聚物和第三乙烯－基共聚物，其中：

(a) 第一乙烯－基共聚物的乙烯含量为35-55wt％；

(b) 第二乙烯－基共聚物的乙烯含量为55-71wt％；

(c) 第三乙烯－基共聚物的乙烯含量为71-85wt％；

(d) 第三乙烯－基共聚物的乙烯含量比第二乙烯－基共聚物的乙烯含量大至少5wt％，

(e) 第一、第二和第三乙烯－基共聚物的重均分子量小于或等于130,000；

(f) 第一乙烯－基共聚物的熔融指数与第二乙烯－基共聚物的熔融指数之比小于或等于3.0，和第一乙烯－基共聚物的熔融指数与第三乙烯－基共聚物的熔融指数之比小于或等于3.0，其中熔融指数根据ASTM D1238在190℃下在2.16kg的负载下测量；和

(g) 该组合物包括15-85wt％的第一乙烯－基共聚物，基于第一、第二和第三乙烯－基共聚物的总重量。

18.权利要求17的润滑油组合物，其中第一乙烯－基共聚物的乙烯含量为45-53wt％，第二乙烯－基共聚物的乙烯含量为65-71wt％，和第三乙烯－基共聚物的乙烯含量为71-85wt％。

19.权利要求17的润滑油组合物，其中第一、第二和第三乙烯－基共聚物各自包括选自C_3-C_{20}α－烯烃中的一种或更多种共聚单体。

20.权利要求17-19任何一项的润滑油组合物，其中第二乙烯－基共聚物的乙烯含量比

第一乙烯－基共聚物的乙烯含量大至少 18wt％，和第三乙烯－基共聚物的乙烯含量比第二乙烯－基共聚物的乙烯含量大至少 6wt％。

21. 一种润滑油组合物，它包括润滑油基础原料、第一乙烯－基共聚物、第二乙烯－基共聚物和第三乙烯－基共聚物，其中：

(a) 第一乙烯－基共聚物的第一次熔融的熔融热为 0-30J/g；

(b) 第二乙烯－基共聚物的第一次熔融的熔融热为 30-50J/g；

(c) 第三乙烯－基共聚物的第一次熔融的熔融热为 50-85J/g；

(d) 第三乙烯－基共聚物的熔融热比第二乙烯－基共聚物的熔融大至少 5J/g；

(e) 第一、第二和第三乙烯－基共聚物的重均分子量小于或等于 130,000；

(f) 第一乙烯－基共聚物的熔融指数与第二乙烯－基共聚物的熔融指数之比小于或等于 3.0，和第一乙烯－基共聚物的熔融指数与第三乙烯－基共聚物的熔融指数之比小于或等于 3.0，其中熔融指数根据 ASTM D1238 在 190℃下在 2.16kg 的负载下测量；和

(g) 该组合物包括 15-85wt％的第一乙烯－基共聚物，基于第一、第二和第三乙烯－基共聚物的总重量。

22. 权利要求 21 的润滑油组合物，其中第一乙烯－基共聚物的第一次熔融的熔融热为 0-10J/g，第二乙烯－基共聚物的第一次熔融的熔融热为 40-48J/g，和第三乙烯－基共聚物的第一次熔融的熔融热为 65-75J/g。

23. 权利要求 21 的润滑油组合物，其中第一、第二和第三乙烯－基共聚物各自包括选自 C_3-C_{20} α－烯烃中的一种或更多种共聚单体。

24. 权利要求 21-23 任何一项的润滑油组合物，其中第二乙烯－基共聚物的乙烯含量比第一乙烯－基共聚物的乙烯含量大至少 18wt％，和第三乙烯－基共聚物的乙烯含量比第二乙烯－基共聚物的乙烯含量大至少 6wt％。

25. 权利要求 1-16 任何一项的组合物的制备方法，该方法包括下述步骤：

(i) 结合第一乙烯－基共聚物、第二乙烯－基共聚物和第三乙烯－基共聚物；和 (ii) 形成组合物；其中：

(a) 第一乙烯－基共聚物的乙烯含量为 35-55wt％；

(b) 第二乙烯－基共聚物的乙烯含量为 55-71wt％；

(c) 第三乙烯－基共聚物的乙烯含量为 71-85wt％；

(d) 第二乙烯－基共聚物的乙烯含量比第一乙烯－基共聚物的乙烯含量大至少 15wt％，和第三乙烯－基共聚物的乙烯含量比第二乙烯－基共聚物的乙烯含量大至少 5wt％；

(e) 第一、第二和第三乙烯－基共聚物的重均分子量小于或等于 130,000；

(f) 第一乙烯－基共聚物的熔融指数与第二乙烯－基共聚物的熔融指数之比小于或等于 3.0，和第一乙烯－基共聚物的熔融指数与第三乙烯－基共聚物的熔融指数之比小于或等于 3.0，其中熔融指数根据 ASTM D1238 在 190℃下在 2.16kg 的负载下测量；和

(g) 该组合物包括 15-85wt％的第一乙烯－基共聚物，基于第一、第二和第三乙烯－基共聚物的总重量。

含乙烯－基共聚物的共混物的粘度改性剂

[0001] 要求优先权

[0002] 本发明要求2011年1月13日提交的美国专利申请序列号No.13/006,042(2011EM004),2011年3月2日提交的EP申请No.11156622.0,2011年1月13日提交的美国专利申请序列号No.13/006,057(2011EM003)和2010年7月28日提交的标题为“作为粘度改性剂的离散的乙烯－基共聚物”的美国临时申请序列号No.61/368,473(2010EM216)的权益和优先权,在此通过参考将它们全文引入。

发明领域

[0003] 本发明涉及可用作流变学改性剂的聚合物共混物。更特别地,本发明涉及组成上分散和/或结晶度分散的聚合物共混物,它可用于改性流体的流变学性能,其中聚合物共混物中的单独组分具有大的结晶度差别且包括不具有可观察的结晶度的至少一种组分。

[0004] 发明背景

[0005] 在移动表面之间施加润滑流体,减少摩擦,从而改进功效并降低磨蚀。润滑流体常常还起到耗散移动表面生成的热量的作用。

[0006] 一类润滑流体是内燃机使用的石油－基润滑油。润滑油含有辅助润滑油以在给定温度下具有一定粘度的添加剂。一般地,润滑油和流体的粘度反向依赖于温度。当润滑流体的温度升高时,粘度通常下降,和当温度降低时,粘度通常升高。对于内燃机来说,例如期望在低温下具有较低的粘度,以促进发动机在寒冷的气候下启动,和在较高的环境温度下,当润滑性能典型地下降时,具有较高的粘度。

[0007] 用于润滑流体和油的添加剂包括流变学改性剂,例如粘度指数(VI)改进剂。VI改进组分中的许多衍生于乙烯－α－烯烃共聚物,它们改性润滑剂的流变学行为,增加粘度,并在润滑剂在其下使用的温度范围内有助于更加恒定的粘度。较高乙烯含量的共聚物有效地促进油增稠和剪切稳定性。然而,较高乙烯含量的共聚物还倾向于在油配制剂内絮凝或聚集,从而导致极端粘稠,和在极端情况下,导致固体配制剂。典型地在受控和静止冷却的环境或亚环境条件下,发生絮凝。通过低温溶液的流变学,测量在其他情况下有利的较高乙烯含量粘度改进剂的这一有害性能。对于这些较高乙烯含量的共聚物配制剂来说,提出了各种补救措施,克服或减少形成高粘度的絮凝材料的倾向。

[0008] 认为可显著地改进VI改进剂的性能,这通过合适且仔细地控制VI改进剂的结构,由增稠效率(TE)和剪切稳定性指数(SSI)来测量。特别地,已发现,当单体的分布和链结构受到控制并隔离成至少三个组成分散和/或结晶度分散的聚合物群(population)时,性能改进。可通过在聚合工艺中使用利用茂金属－基催化剂的合成方法,实现这些分散的聚合物群。

[0009] 一种提出的解决方案是使用无定形和半结晶的乙烯－基共聚物的共混物用于润滑油配制剂。两种这样的乙烯－丙烯共聚物的结合物提供增加的增稠效率,剪切稳定性指数,低温粘度性能和倾点。参见例如美国专利Nos.7,402,235和5,391,617,和欧洲专利0638,611,其公开内容在此通过参考引入。

[0010] 然而，仍需要适合于在 VI 改进剂中使用的由乙烯和 α－烯烃－基共聚单体组成的新型的流变学改性剂组合物，与现有技术的组合物相比，它具有预料不到地高的增稠效率，同时其有益的低温溶液流变学性能仍然相当。本发明满足这一和其他需求。本发明的结合组分提供在合成和石油基本原料的溶液内没有显示出因温度从环境温度降低到 -35℃导致的对粘度负面影响的粘度改性剂。

[0011] 与现有技术的教导相反，已发现，在 VI 改进剂用聚合物共混物内使用的乙烯基 α－烯烃共聚物的用量和离散组成分布之间存在优选的关系。这一关系导致具有 C_3-C_{20} α－烯烃共聚单体的至少三种独立的乙烯－基共聚物分布的乙烯基 α－烯烃共聚物。每一种单独的乙烯－基共聚物（下文称为组分）是在单一的聚合环境内制造的具有预定的组成和分子量的单一共聚物。在一个或更多个实施方案中，每一组分是分子量的最可能分布。各组分的分子量和组成不同。本发明公开了预定重量比使得最小结晶的聚合物（典型地在该组分的组成内具有最低 wt% 乙烯的聚合物）的存在量为约 15- 约 85wt% 的这些聚合物的结合物，基于该组合物的总重量。该组合物的余量包括在该组分的组成内具有较大结晶度和因此较高 wt% 乙烯的两种组分。

[0012] 本发明公开了粘度改性剂组分用的组合物和结晶度范围。在本发明的一些实施方案中，当第一和第二组分是乙烯和丙烯的共聚物时，它们被不小于 18wt% 的乙烯含量隔开，且第二和第三组分被不小于 5wt% 的乙烯含量隔开。另外，最小结晶度的聚合物具有小于 55wt% 的乙烯含量，优选小于 53wt%。

[0013] 发明概述

[0014] 本发明涉及用作粘度改性剂的聚合物共混物组合物，它包括至少三种乙烯－基共聚物组分。此处所述的粘度改性剂包括乙烯含量为约 35- 约 55wt% 和 / 或熔融热为约 0- 约 30J/g 的第一乙烯－基共聚物，乙烯含量为约 55- 约 85wt% 和 / 或熔融热为约 30- 约 50J/g 的第二乙烯－基共聚物，乙烯含量为约 65- 约 85wt% 和 / 或熔融热为约 40- 约 70J/g 的第三乙烯－基共聚物。本发明还涉及润滑剂组合物，它包括润滑基础原料和此处所述的聚合物共混物。

[0015] 发明详述

[0016] 本发明涉及可用于改性润滑流体的流变学性能的含下述聚合物组分的聚合物共混物，所述聚合物组分包括，但不限于，组成分散的乙烯－基共聚物和 / 或结晶度分散的乙烯－基共聚物。由至少三种离散的乙烯－基共聚物的组合物形成组成分散的聚合物共混物。由具有至少三种离散的残留结晶度值的乙烯－基共聚物形成结晶度分散的聚合物共混物。

[0017] 通过增稠效率 (TE) 和剪切稳定性指数 (SSI)，尤其通过 TE 与 SSI 之比，测量乙烯基流变学改性剂作为粘度指数改进剂 (VI) 的性能。通常认为，在给定 SSI 下，烯烃共聚物的组成主要决定了 TE，和优选较高的乙烯含量，这是因为它固有的 TE 导致的。尽管增加流变学改性剂的乙烯含量导致改进的 TE/SSI 比，但它还导致增加的烯烃共聚物结晶度。然而，增加的结晶度有损于流变学改性剂作为 VI 改进剂的性能，因为结晶聚合物导致或者自身或者与润滑油中的其他组分结合絮凝，并从润滑油中沉淀出来。这些沉淀作为高粘度或基本上完全硬化（例如，“凝胶”）的区域（例如“团块”）是明显的，且可导致用于润滑流体的泵和其他通路堵住 (clog) 和堵塞 (blockage) 且可损害和在一些情况下，引起运动机械故障。

[0018] 尽管不希望束缚于任何特定理论，但认为含组成分散和/或结晶度分散的乙烯-基共聚物的用于润滑流体的流变学改性剂不那么易于遭受稀溶液中宏观结晶的有害影响，这通过比较相当量的与分散共混物相同的平均组成的单一乙烯-基共聚物，该流体溶液的流变学变化来测量。还认为，这些组成和/或结晶度分散的组分一旦从环境温度冷却到亚环境温度，则具有较低的结晶，从而导致与类似分子量和增稠效率的相当的组成均匀的聚合物相比，在溶液内较好的低温流动性能。这些聚合物共混物及其在具有基础原料的润滑油组合物中的用途可通过组分内组成分散的聚合物共混物的物理分离成各组分以及通过比相同平均乙烯含量，熔体粘度和组合物的非分散聚合物观察到的高的熔点（通过DSC测量）与熔融热之比，区别于其他组成非分散的烯烃共聚物。

[0019] 本发明涉及用作粘度改性剂的共混物组合物的选择，它包括至少三种乙烯-基共聚物组分。此处所述的粘度改性剂包括乙烯含量为约35-约55wt%和/或熔融热为约0-约30J/g的第一乙烯-基共聚物，乙烯含量为约55-约85wt%和/或熔融热为约30-约50J/g的第二乙烯-基共聚物，和乙烯含量为约65-约85wt%和/或熔融热比第二共聚物大大约40-约70J/g的第三乙烯-基共聚物。这三种共聚物全部具有小于或等于约130,000的重均分子量(Mw)，和MIA/MIB与MIA/MIC均小于或等于约3.0。本发明还涉及含润滑基础原料和此处所述的聚合物共混物的润滑剂组合物。

[0020] 定义

[0021] 对于本发明和此处的权利要求的目的而言，使用以下列出的定义。

[0022] 此处所使用的术语“复数粘度”是指在剪切应力的强制的小振幅谐振荡过程中测定的频率-依赖的粘度函数，其单位为Pa-s，它等于动态粘度和异相粘度（复数粘度的虚部）之差。

[0023] 此处所使用的术语“组成宽度分布指数”(CDBI)如美国专利No.5,382,630中所定义，在此通过参考引入。CDBI定义为共聚单体含量在共聚单体总摩尔含量中值的50%以内的共聚物分子的重量百分数。使用分离共聚物样品中单独部分的众所周知的技术，容易地测定共聚物的CDBI。一种这样的技术是升温洗脱分级(TREF)，正如L.Wild,等人，J.Poly.Sci.,Poly.Phys.Ed.,Vol.20,p.441(1982)和美国专利No.5,008,204中所述，这两篇在此通过参考引入。

[0024] 此处所使用的术语“组成分散”是指由乙烯-基共聚物的至少三种离散的组合物组成的聚合物共混物。

[0025] 此处所使用的术语“共聚物”包括具有两种或更多种单体的任何聚合物。

[0026] 此处所使用的术语“结晶度分散”是指由具有离散的残留结晶度值的至少三种乙烯-基共聚物组成的聚合物共混物。

[0027] 此处所使用的术语“分散”是指部分由于不同的分子量分布和/或不同的单体组成或序列分布导致具有不同组成和/或不同结晶度的构成聚合物部分。

[0028] 此处所使用的术语“EA”是指基于第一乙烯-基共聚物的重量，在第一乙烯-基共聚物内的乙烯衍生的单元的重量百分数。

[0029] 此处所使用的术语"EB"是指基于第二乙烯-基共聚物的重量，在第二乙烯-基共聚物内的乙烯衍生的单元的重量百分数。

[0030] 此处所使用的术语"EC"是指基于第三乙烯-基共聚物的重量，在第三乙烯-基共

聚物内的乙烯衍生的单元的重量百分数。

[0031] 此处所使用的术语“乙烯－基共聚物”是指由乙烯和一种或更多种 C_3-C_{20}共聚单体组成的共聚物。

[0032] 此处所使用的术语"HA"是指在第一乙烯－基共聚物的第一次熔融时的熔融热，单位焦耳／克。

[0033] 此处所使用的术语"HB"是指在第二乙烯－基共聚物的第一次熔融时的熔融热，单位焦耳／克。

[0034] 此处所使用的术语"HC"是指在第三乙烯－基共聚物的第一熔点上的熔融热，单位焦耳／克。

[0035] 此处所使用的术语“分子间组成分布”（也称为“InterCD”或“分子间 CD”）定义为在聚合物链当中乙烯含量的组成的非均匀性。它表达为对于占全部共聚物样品的给定重量百分数所需的给定共聚物样品来说，就偏离平均乙烯组成的乙烯重量百分数来说，与标准偏差相类似的最小偏差，它通过从分布的两端中排除等重的部分而获得。该偏离不需要对称。当以单一数值表达时，例如 15wt% 的分子间组成分布应当是指较大的正或负偏离。例如，在 50wt% 的分子间组成分布下，该测量类似于常规的组成分布宽度指数。

[0036] 此处所使用的术语“分子内组成分布”（也称为“IntraCD”或“分子内 CD”）定义为在共聚物链内就乙烯而言的组成变化。它以沿着相同链的链段内 α－烯烃与乙烯之比表达。

[0037] 此处所使用的术语"MIA"是指第一乙烯－基共聚物的熔融指数，单位 g/10min 或 dg/min。

[0038] 此处所使用的术语"MIB"是指第二乙烯－基共聚物的熔融指数，单位 g/10min 或 dg/min。

[0039] 此处所使用的术语"MIC"是指第三乙烯－基共聚物的熔融指数，单位 g/10min 或 dg/min。

[0040] 此处所使用的术语"MnA"是指通过 GPC 测量的第一乙烯－基共聚物的数均分子量。

[0041] 此处所使用的术语"MnB"是指通过 GPC 测量的第二乙烯－基共聚物的数均分子量。

[0042] 此处所使用的术语"MnC"是指通过 GPC 测量的第三乙烯－基共聚物的数均分子量。

[0043] 此处所使用的术语"MwA"是指利用聚苯乙烯，通过 GPC 测量的第一乙烯－基共聚物的重均分子量，单位 g/mol。

[0044] 此处所使用的术语"MwB"是指利用聚苯乙烯，通过 GPC 测量的第二乙烯－基共聚物的重均分子量，单位 g/mol。

[0045] 此处所使用的术语"MwC"是指利用聚苯乙烯，通过 GPC 测量的第三乙烯－基共聚物的重均分子量，单位 g/mol。

[0046] 此处所使用的术语"MWD"是指分子量分布，或者重均分子量 (Mw) 与数均分子量 (Mn) 之比。

[0047] 此处所使用的术语“熔点”是指如以下进一步详细地讨论的，在第二次熔融过程中

通过 DSC 测定的主要和次要熔融峰当中的最高峰。

[0048] 此处所使用的术语“多烯烃”是指具有两个或更多个不饱和度的单体或聚合物，例如二烯烃，三烯烃，和类似物。

[0049] 此处所使用的术语“聚丙烯”是指由至少 50% 的丙烯单元，优选至少 70% 的丙烯单元，更优选至少 80% 的丙烯单元，甚至更优选至少 90% 的丙烯单元，甚至更优选至少 95% 的丙烯单元或 100% 的丙烯单元制成的聚合物。

[0050] 此处所使用的术语“基本上线性的结构”是指其特征在于沿着主链每 200 个碳原子具有小于 1 个支化点侧基的聚合物，所述支化点侧基具有大于 19 个碳原子的碳链。

[0051] 对于本说明书和所附权利要求的目的来说，当提到到含烯烃，其中包括，但不限于，乙烯，丙烯和丁烯的聚合物或共聚物时，在这一聚合物或共聚物内存在的烯烃为烯烃的聚合形式。例如，当据说共聚物具有 35-55wt% 的“乙烯”含量时，要理解为在聚合反应中，在该共聚物内的单体单元衍生于乙烯，和所述衍生的单元以 35-55wt% 存在，基于共聚物的重量。

[0052] 聚合物共混物

[0053] 在本发明的一些实施方案中，此处所述的用于润滑流体的流变学改性剂包括组成分散的聚合物共混物和 / 或结晶度分散的聚合物共混物。这些聚合物共混物包括第一乙烯 - 基共聚物，第二乙烯 - 基共聚物，和第三乙烯 - 基共聚物。除非另有说明，所有提到第一乙烯 - 基共聚物，第二乙烯 - 基共聚物，和第三乙烯 - 基共聚物是指组成分散的聚合物共混物和结晶度分散的聚合物共混物二者。

[0054] 具有相对较低乙烯含量的第一乙烯 - 基共聚物是乙烯，α - 烯烃共聚单体，和任选地内烯烃和任选地多烯烃，例如二烯烃的共聚物。

[0055] 具有相对较高乙烯含量的第二乙烯 - 基共聚物是乙烯，α - 烯烃和任选地内烯烃和任选地多烯烃，例如二烯烃的共聚物。

[0056] 具有相对还要高的乙烯含量的第三乙烯 - 基共聚物是乙烯，α - 烯烃和任选地内烯烃和任选地多烯烃，例如二烯烃的共聚物。

[0057] 本发明的聚合物共混物包括约 15- 约 85wt% 第一乙烯 - 基共聚物，该共混物的余量包括第二乙烯 - 基共聚物和第三乙烯 - 基共聚物。在一些实施方案中，共混物包括约 25- 约 75wt% 第一乙烯 - 基共聚物，和约 25- 约 75wt% 第二与第三乙烯 - 基共聚物的结合物。在进一步的实施方案中，共混物包括约 35- 约 65wt% 第一乙烯 - 基共聚物，和约 35- 约 65wt% 第二与第三乙烯 - 基共聚物的结合物。

[0058] 对于组成分散的聚合物共混物来说，第一乙烯 - 基共聚物的特征在于乙烯的重量百分数 (EA)。

[0059] 对于结晶度分散的聚合物共混物来说，第一乙烯 - 基共聚物的特征在于熔融热 (HA)。

[0060] 第一乙烯 - 基共聚物的特征可进一步在于熔融指数 (MIA)，数均分子量 (MnA) 和重均分子量 (MwA)。

[0061] 在一些实施方案中，第一乙烯 - 基共聚物中的 EA(wt%) 范围为约 $35 \leqslant EA \leqslant 55$，或约 $40 \leqslant EA \leqslant 55$，或约 $45 \leqslant EA \leqslant 53$，或约 $47 \leqslant EA \leqslant 52$。

[0062] 在相同或其他实施方案中，第一乙烯 - 基共聚物的 HA(J/g) 范围为约 $0 \leqslant HA \leqslant 30$，

或约 0 ≤ HA ≤ 15，或约 0 ≤ HA ≤ 10，或约 0 ≤ HA ≤ 5。在一些实施方案中，第一乙烯 - 基共聚物的 HA 为约 2J/g。

[0063] 对于组成分散的聚合物共混物来说，第二乙烯 - 基共聚物的特征在于乙烯的重量百分数 (EB)。

[0064] 对于结晶度分散的聚合物共混物来说，第二乙烯 - 基共聚物的特征在于熔融热 (HB)。

[0065] 第二乙烯 - 基共聚物的特征可进一步在于熔融指数 (MIB)，数均分子量 (MnB) 和重均分子量 (MwB)。

[0066] 在一些实施方案中，第二乙烯 - 基共聚物的 EB(wt%) 范围为约 35 ≤ EB ≤ 75，或约 55 ≤ EB ≤ 73，或约 65 ≤ EB ≤ 73，或约 67 ≤ EB ≤ 72，或约 67 ≤ EB ≤ 71。

[0067] 在相同或其他实施方案中，第二乙烯 - 基共聚物的 HB(J/g) 范围为约 30<HB ≤ 50，或约 35<HB ≤ 50，或约 40<HB ≤ 48。在一些实施方案中，第二乙烯 - 基共聚物的 HB 为约 45。

[0068] 在组成分散的聚合物共混物的一些实施方案中，第一乙烯 - 基共聚物的乙烯重量百分数 EA 可以小于第二乙烯 - 基共聚物的乙烯重量百分数 EB。

[0069] 在一些实施方案中，组成分散的聚合物共混物的特征可在于第二和第一乙烯 - 基共聚物的乙烯重量百分数 EB 和 EA 之差。在一些实施方案中，EB-EA ≥ 12，或 EB-EA ≥ 17，或 EB-EA ≥ 21，或 EB-EA ≥ 23。在一些实施方案中，乙烯重量百分数 EB 和 EA 之差的范围为约 17 ≤ EB-EA ≤ 23。

[0070] 对于组成分散的聚合物共混物来说，第三乙烯 - 基共聚物的特征在于乙烯的重量百分数 (EC)。

[0071] 对于组成分散的聚合物共混物来说，第三乙烯 - 基共聚物的特征在于熔融热 (HC)。

[0072] 在一些实施方案中，第三乙烯 - 基共聚物的 EC(wt%) 范围为约 65 ≤ EC ≤ 85，或约 70 ≤ EC ≤ 85，或约 71 ≤ EC ≤ 85，或约 72 ≤ EC ≤ 83，或约 73 ≤ EC ≤ 81。

[0073] 在相同或其他实施方案中，第三乙烯 - 基共聚物的 HC(J/g) 范围为约 40 ≤ HC ≤ 85，或约 50 ≤ HC ≤ 80，或约 55 ≤ HC ≤ 75，或约 60 ≤ HC ≤ 75，或约 65 ≤ HC ≤ 75。

[0074] 在组成分散的聚合物共混物的一些实施方案中，第二乙烯 - 基共聚物的乙烯重量百分数 EB 可以小于第三乙烯 - 基共聚物的重量百分数 EC。

[0075] 在一些实施方案中，组成分散的聚合物共混物的特征可在于，第三与第二乙烯 - 基共聚物的乙烯重量百分数 EC 和 EB 之差。在一些实施方案中，EC-EB ≥ 4，或 EC-EB ≥ 6，或 EC-EB ≥ 8，或 EC-EB ≥ 10。在一些实施方案中，乙烯重量百分数 EC 和 EB 之差的范围为 5 ≤ EC-EB ≤ 10。

[0076] 在结晶度分散的聚合物共混物的一些实施方案中，第二乙烯 - 基共聚物的熔融热 HB 可以小于第三乙烯 - 基共聚物的熔融热 HC。

[0077] 在一些实施方案中，结晶度分散的聚合物共混物的特征可在于第三与第二乙烯 - 基共聚物的第一次熔融的熔融热 HC 和 HB 之差。在一些实施方案中，HC-HB ≥ 4，或 HC-HB ≥ 8，或 HC-HB ≥ 12，或 HC-HB ≥ 16。在一些实施方案中，熔融热 HC 和 HB 之差的范围为约 8 ≤ HC-HB ≤ 10。

[0078] 组成分散和/或结晶度分散的聚合物共混物的特征可进一步在于第二乙烯-基共聚物的熔融指数与第三乙烯-基共聚物的熔融指数之比MIB/MIC。在一些实施方案中，MIB/MIC小于或等于3，小于或等于2，或小于或等于1。

[0079] 组成分散和/或结晶度分散的聚合物共混物的特征可进一步在于第三乙烯-基共聚物的熔融指数MIC与第二乙烯-基共聚物的熔融指数MIB之差的绝对值。在一些实施方案中，|MIC-MIB|≤3.0，或|MIC-MIB|≤2.5，或|MIC-MIB|≤2.0，或|MIC-MIB|≤1.5，或|MIC-MIB|≤1.1，或|MIC-MIB|≤1.0。

[0080] 第一、第二和第三乙烯-基共聚物的特征可在于重均分子量（分别地MwA，MwB和MwC）小于或等于130,000，或小于120,000，或小于110,000，或小于100,000，或小于90,000，或小于80,000，或小于70,000。优选地，MwA，MwB，和/或MwC为70,000-95,000。

[0081] 第一、第二和第三乙烯-基共聚物的特征可在于分子量分布(MWD)。第一、第二和第三乙烯-基共聚物各自的MWD小于3.0，或小于2.4，或小于2.2，或小于2.0。优选地，每一共聚物的MWD为约1.80-约1.95。

[0082] 组成分散和/或结晶度分散的聚合物共混物的MFR介于较低和较高乙烯含量的共聚物的MFR的中间，当这些共聚物具有不同的MFR时。在本发明的一些实施方案中，第一、第二和第三乙烯-基共聚物各自的MFR为约0.2-约25。

[0083] 第一、第二和第三乙烯-基共聚物各自包括乙烯和一种或更多种共聚单体。共聚单体选自C_3-C_{20}α-烯烃及其混合物。优选地，在每一共聚物内的共聚单体是丙烯、丁烯、己烯、辛烯或其混合物。

[0084] 在一些实施方案中，第一，第二或第三乙烯-基共聚物各自可进一步包括多烯烃单体。在这些实施方案中，每一共聚物可进一步包括最多5mol%，最多4mol%，最多3mol%，最多2mol%，或最多1mol%的多烯烃-衍生的单元。

[0085] 在一些实施方案中，第一，第二或第三乙烯-基共聚物包括具有不同Mn，不同Mw，或不同MWD的一个或更多个聚合物部分。

[0086] 在一些实施方案中，第一，第二或第三乙烯-基共聚物可具有不同的共聚单体插入序列。

[0087] 在一些实施方案中，组成分散的聚合物共混物中的第一，第二或第三乙烯-基共聚物具有基本上线性的结构。

[0088] 第一，第二或第三乙烯-基共聚物的基本上线性的结构沿着主链每200个碳原子具有小于1个碳链大于19个碳原子的支化点侧基，每300个碳原子具有小于1个碳链大于19个碳原子的支化点侧基，每500个碳原子具有小于1个碳链大于19个碳原子的支化点侧基，每1000个碳原子具有小于1个碳链大于19个碳原子的支化点侧基，尽管因掺入共聚单体导致存在支化点。

[0089] 可结合离散的乙烯-基共聚物与一起含余量共混物的第二和第三乙烯-基共聚物，以便最小结晶的乙烯-基共聚物的第一乙烯-基共聚物（和典型地具有最低wt%乙烯的乙烯-基共聚物）的存在量可以是约15-约85wt%，基于第一、第二和第三乙烯-基共聚物的结合重量。在一个或更多个实施方案中，第一乙烯-基共聚物的存在量可以是约25-约75wt%，或约35-约65wt%，基于第一、第二和第三乙烯-基共聚物的总重量。

[0090] 聚合物共混物可具有范围为约70mol%-约85mol%的乙烯衍生单元的总浓度或含

量。例如，聚合物共混物可具有范围从低至约 70mol%，约 72mol%，或约 74mol% 到高至约 78mol%，约 80mol%，约 83mol%，或约 85mol% 的乙烯衍生的单元浓度。当各共聚物具有不同 MFR 时，聚合物共混物的 MFR 可以介于最低和最高乙烯含量共聚物的 MFR 的中间。

[0091] 共聚单体组分

[0092] 合适的共聚单体包括，但不限于，丙烯 (C_3) 和其他 α－烯烃，例如 C_4-C_{20} α－烯烃（此处也称为“α－烯烃”），和优选丙烯与 C_4-C_{12} α－烯烃。α－烯烃共聚单体可以是直链或支链，和可视需要使用两种或更多种共聚单体。因此，此处提到“α－烯烃共聚单体”包括一种，两种或更多种 α－烯烃共聚单体。

[0093] 合适的共聚单体的实例包括丙烯，直链 C_4-C_{12} α－烯烃，和具有一个或更多个 C_1-C_3 烷基支链的 α－烯烃。具体实例包括丙烯；1－丁烯；3－甲基－1－丁烯；3,3－二甲基－1－丁烯；1－戊烯；具有一个或更多个甲基，乙基或丙基取代基的 1－戊烯；具有一个或更多个甲基，乙基或丙基取代基的 1－己烯；具有一个或更多个甲基，乙基或丙基取代基的 1－庚烯；具有一个或更多个甲基，乙基或丙基取代基的 1－辛烯；具有一个或更多个甲基，乙基或丙基取代基的 1－壬烯；乙基，甲基，或二甲基－取代的 1－癸烯，或 1－十二碳烯。优选的共聚单体包括丙烯，1－丁烯；1－戊烯；3－甲基－1－丁烯；1－己烯；3－甲基－1－戊烯；4－甲基－1－戊烯；3,3－二甲基－1－丁烯；1－庚烯；在任何 C_3-C_5 上具有甲基取代基的 1－己烯；在 C_3 或 C_4 上具有任何化学计量可接受组合的两个甲基取代基的 1－戊烯；3－乙基－1－戊烯；1－辛烯；在任何 C_3 或 C_4 上具有甲基取代基的 1－戊烯；在 C_3-C_5 上具有任何化学计量可接受组合的两个甲基取代基的 1－己烯；在 C_3 或 C_4 上具有任何化学计量可接受组合的三个甲基取代基的 1－戊烯；在 C_3 或 C_4 上具有乙基取代基的 1－己烯；在 C_3 上具有乙基取代基和在 C_3 或 C_4 上的化学计量可接受的位置上具有甲基取代基的 1－戊烯；1－癸烯；1－壬烯；在任何 C_3-C_9 上具有甲基取代基的 1－壬烯；在 C_3-C_7 上具有任何化学计量可接受组合的两个甲基取代基的 1－辛烯；在 C_3-C_6 上具有任何化学计量可接受组合的三个甲基取代基的 1－庚烯；在任何 C_3-C_7 上具有乙基取代基的 1－辛烯；在 C_3 或 C_4 上具有任何化学计量可接受组合的两个乙基取代基的 1－己烯；和 1－十二碳烯。

[0094] 其他合适的共聚单体可包括内烯烃。优选的内烯烃是顺式 2－丁烯和反式 2－丁烯。其他内烯烃也加以考虑。当存在内烯烃时，可忽略不计量，例如小于或等于内烯烃总量的约 2wt% 可存在于低乙烯含量的共聚物内，和大多数内烯烃，例如大于或等于内烯烃总量的约 90wt% 可存在于高乙烯含量的共聚物内。

[0095] 合适的共聚单体也可包括一种或更多种多烯烃。合适的多烯烃可包括非共轭二烯烃，优选那些具有约 6－约 15 个碳原子的直链烃二烯烃或环链烯基取代的链烯烃，例如：(a) 直链无环二烯烃，例如 1,4－己二烯和 1,6－辛二烯；(b) 支链无环二烯烃，例如 5－甲基－1,4－己二烯，和 3,7－二甲基－1,6；(c) 单环的脂环族二烯烃，例如 1,4－环己二烯；1,5－环辛二烯，和 1,7－环十二碳二烯；(d) 多环的脂环族稠合和桥连环二烯烃，例如四氢化茚，降冰片二烯，甲基－四氢化茚，二环戊二烯 (DCPD)，双环－(2.2.1)－庚－2,5－二烯，链烯基、亚烷基、环烯基和环亚烷基降冰片烯，例如 5－亚甲基－2－降冰片烯 (MNB)，5－丙烯基－2－降冰片烯，5－异亚丙基－2－降冰片烯，5－(4－环戊烯基)－2－降冰片烯，5－环亚己基－2－降冰片烯，和 5－乙烯基－2－降冰片烯 (VNB)；和 (e) 环烯基取代的链烯烃，例如乙烯基环己烯，烯丙基环己烯，乙烯基环辛烯，4－乙烯基环己烯，烯丙基环癸烯；和乙烯基

环十二碳烯。在典型地使用的非共轭二烯烃当中，优选的二烯烃是二环戊二烯 (DCPD)；1,4- 己二烯；1,6- 辛二烯；5- 甲基 -1,4- 己二烯；3,7- 二甲基 -1,6- 辛二烯；5- 亚甲基 -2- 降冰片烯；5- 亚乙基 -2- 降冰片烯 (ENB)；和四环 (Δ-11,12)5,8 十二碳烯。优选使用不导致形成长链支链，和优选非 - 或低 - 支化的聚合物链的二烯烃。可使用的其他多烯烃包括环戊二烯和辛四烯；和类似物。

[0096] 当存在多烯烃时，乙烯 - 基共聚物可包括最多 5mol%，最多 4mol%，最多 3mol%，最多 2mol%，和最多 1mol% 的多烯烃 - 衍生的单元。在一些实施方案中，若存在的话，多烯烃的用量范围可以是约 0.5mol%- 约 4mol%；约 1.0mol%- 约 3.8mol%；或约 1.5mol%- 约 2.5mol%。

[0097] 催化剂

[0098] 此处所使用的术语“茂金属”和“茂金属催化剂前体”是指拥有过渡金属 M 和环戊二烯基 (Cp) 配体，至少一个非环戊二烯基衍生的配体 X，和 0 或 1 个含杂原子的配体 Y 的化合物，其中该配体配位到 M 上且数量对应于其价态。茂金属催化剂前体通常是中性的络合物，但当用合适的助催化剂活化时，得到活性的茂金属催化剂，所述活性的茂金属催化剂通常是指其配位空位可配位，插入和聚合烯烃的有机金属络合物。该茂金属催化剂前体优选是任何下述类型或二者的茂金属化合物之一或混合物：

[0099] (1) 具有用于配体的两个 Cp 环体系的环戊二烯基 (Cp) 络合物。Cp 配体与金属形成夹层络合物，且可自由旋转（未桥连）或通过桥连基团锁定到硬质结构内。Cp 环配体可相同或不同的未取代，取代，或其衍生物，例如可被取代的杂环的环体系，且可稠合取代基，形成其他饱和或不饱和的环体系，例如四氢化茚基，茚基或芴基环体系。这些环戊二烯基络合物具有通式：

[0100] $(Cp^1R^1_m)R^3_n(Cp^2R^2_p)MX_q$

[0101] 其中配体 $(Cp^1R^1_m)$ 中的 Cp^1 和配体 $(Cp^2R^2_p)$ 中的 Cp^2 是相同或不同的环戊二烯基环；R^1 和 R^2 各自独立地为卤素，或含有最多 20 个碳原子的烃基，卤代烃基，烃基取代的有机准金属或卤代烃基取代的有机准金属基团；m 为 0-5；p 为 0-5；和在与之缔合的环戊二烯基环的相邻碳原子上的两个 R^1 和 / 或 R^2 取代基可一起连接，形成含 4- 约 20 个碳原子的环；R^3 是桥连基团；n 为在两个配体之间的直接链内的原子数且为 0-8，优选 0-3；M 是价态为 3-6 的过渡金属，优选元素周期表的第 4,5 或 6 族，且优选其最高氧化态；每一 X 是非 - 环戊二烯基配体，且独立地为卤素，或含有最多约 20 个碳原子的烃基，氧基烃基，卤代烃基，烃基取代的有机准金属，氧基烃基取代的有机准金属或卤代烃基取代的有机准金属；q 等于 M 的价态减 2；和

[0102] (2) 具有仅仅一个 Cp 环体系作为配体的单环戊二烯基络合物。Cp 配体与金属形成半 - 三明治络合物，且可自由旋转（未桥连）或通过与含杂原子的配体桥连的基团锁定到硬质结构内。Cp 环配体可未取代，取代或其衍生物，例如可被取代的杂环体系，且可稠合取代基，形成其他饱和或不饱和的环体系，例如四氢茚基，茚基或芴基环体系。含杂原子的配体通过桥连基团，键合到金属和任选地 Cp 配体二者上。杂原子本身是选自元素周期表中第 VA 或 VIA 族的配位数为 3 的原子。这些单环戊二烯基络合物具有下述通式：

[0103] $(Cp^1R^1_m)R^3_n(Y_rR^2)MX_s$

[0104] 其中每一 R^1 独立地为卤素，或含有最多约 20 个碳原子的烃基，卤代烃基，烃基取代的有机准金属或卤代烃基取代的有机准金属基团；m 为 0-5；和在与之缔合的环戊二烯基

环的相邻碳原子上的两个 R^1取代基可一起连接，形成含有 4- 约 20 个碳原子的环；R^3是桥连基团；n 为 0-3；M 是价态为 3-6 的过渡金属，优选元素周期表第 4，5，或 6 族，且优选其最高氧化态；Y 是含有杂原子的基团，其中杂原子是选自第 VA 族的配位数为 3 的元素，或者选自第 VIA 族的配位数为 2 的元素，优选氮，磷，氧或硫；R^2是选自 C_1-C_{20}烃基，取代 C_1-C_{20}烃基中的基团，其中一个或更多个氢原子被卤素原子取代，和当 Y 三配位且未桥连时，在 Y 上可存在两个 R 基，它们各自独立地为选自 C_1-C_{20}烃基，取代 C_1-C_{20}烃基中的基团，其中一个或更多个氢原子被卤素原子取代，和每一 X 是非环戊二烯基配体，且独立地为卤素，或含有最多约 20 个碳原子的烃基，氧基烃基，卤代烃基，烃基取代的有机准金属，氧基烃基取代的有机准金属或卤代烃基取代的有机准金属基团；s 等于 M 的价态减 2。

[0105] 在以上的第 1 组中所述类型的合适的双环戊二烯基茂金属的实例可讨论并公开于美国专利 Nos. 5,324,800；5,198,401；5,278,119；5,387,568；5,120,867；5,017,714；4,871,705；4,542,199；4,752,597；5,132,262；5,391,629；5,243,001；5,278,264；5,296,434；和 5,304,614 中，在此通过参考将其引入。

[0106] 非配位的阴离子

[0107] 术语“非配位阴离子”(NCA) 是指或者没有配位到过渡金属阳离子上或者仅仅弱配位到阳离子上，从而保持足够活泼以便被中性路易斯碱取代的阴离子。“相容(compatible)”的非配位阴离子是当最初形成的络合物分解时，没有降解 (degraded) 成中性的那些。此外，该阴离子没有转移阴离子取代基或片断到阳离子上，结果引起它由阴离子形成中性的四配位茂金属化合物和中性副产物。可用于本发明的非配位阴离子是相容，在平衡 +1 态的离子电荷的意义上，稳定茂金属阳离子，然而保持足够的活泼性，以便在聚合过程中，允许被烯键式或炔键式不饱和单体取代的那些。另外，就足够的分子尺寸来说，可用于本发明的阴离子大或者庞大，主要抑制或防止茂金属阳离子被聚合工艺中可能存在的可聚合单体以外的路易斯碱中和。典型地，阴离子的分子尺寸大于或等于约 4 埃。优选 NCA，因为在比倾向于采用其他活化体系，例如铝氧烷的情形高的温度下，它们能产生目标分子量的聚合物。

[0108] 在 EP-A-0277003；EP-A-0277004；WO92/00333；美国专利 Nos. 5,198,401 和 5,278,119 中的早期工作中出现了使用通过非配位阴离子活化的茂金属阳离子，配位聚合用离子催化剂的说明，在此通过参考将其引入。这些参考文献公开了优选的制备方法，其中通过阴离子前体质子化茂金属（双 Cp 和单 Cp)，以便从过渡金属中夺取烷基 / 氢化物基团，使之通过非配位阴离子既阳离子又电荷平衡。使用不含活性质子，但能产生活性金属阳离子和非配位阴离子二者的电离的离子化合物也是已知的，参见例如 EP-A-0426637，EP-A-0573403 和美国专利 No. 5,387,568，在此通过参考将其引入。除了布朗斯台得酸以外的能电离茂金属化合物的反应性阳离子包括二茂铁鎓，三苯基碳鎓和三乙基甲硅烷基鎓 (triethylsilylinium) 阳离子。耐水（或其他布朗斯台得酸或路易斯酸）降解的能形成配位络合物的任何金属或准金属可使用或包含在第二活化剂化合物的阴离子内。合适的金属包括，但不限于，铝，金，铂和类似物。合适的准金属包括，但不限于，硼，磷，硅和类似物。

[0109] 制造离子催化剂的额外方法使用电离阴离子前体，所述阴离子前体最初是中性的路易斯酸，但一旦与茂金属化合物发生电离反应，则形成阳离子和阴离子，例如三（五氟苯基）硼起到夺取烷基，氢化物或甲硅烷基配体，得到茂金属阳离子并稳定非配位阴离子的

作用。参见例如EP-A-0427697和EP-A-0520732，在此通过参考将其引入。也可通过用含金属氧化基团以及阴离子基团的阴离子前体氧化过渡金属化合物的金属中心，制备加聚用离子催化剂。参见例如EP-A-0495375，在此通过参考将其引入。

[0110] 非离子活化剂

[0111] 在金属配体包括卤化物部分的情况下，例如（甲基－苯基）亚甲硅烷基（四－甲基－环戊二烯基）（叔丁基酰胺基）二氯化锆（它在标准条件下，不能电离夺取），它们可通过与有机金属化合物，例如锂或铝的氢化物或烷基，烷基铝氧烷，格氏试剂等的已知烷化反应转化。参见例如EP-A-0500944，EP-A1-0570982和EP-A1-0612768关于描述在添加活化阴离子化合物之前，或者在添加活化阴离子化合物的情况下，烷基铝化合物与二卤化物取代的茂金属化合物反应的方法。例如，可混合烷基铝化合物与茂金属，之后将其引入到反应容器内。由于烷基铝还适合作为清除剂，因此烷化茂金属通常化学计量要求过量地使用烷基铝将允许它与茂金属化合物一起加入到反应溶剂中。通常铝氧烷没有与茂金属一起添加，以便避免过早活化，但可在可聚合单体存在下，直接加入到反应容器中，当充当清除剂和烷化活化剂二者时。铝氧烷也可履行清除的功能。

[0112] 已知的烷基铝氧烷另外适合作为催化剂活化剂，尤其用于含卤化物配体的那些茂金属。可用作催化剂活化剂的铝氧烷组分典型地是用通式 (R--Al--O)n（它是一种环状化合物）或R(R--Al--O)n AlR_2（它是直链化合物）表示的低聚铝化合物。在铝氧烷通式中，R是C_1-C_5烷基，例如甲基，乙基，丙基，丁基或戊基，和“n”是1-约50的整数。最优选，R是甲基，和“n”为至少4，即甲基铝氧烷 (MAO)。可通过本领域已知的各种工序制备铝氧烷。例如，可用在惰性有机溶剂中溶解的水处理烷基铝，或者它可与在惰性有机溶剂中悬浮的水合盐，例如水合硫酸铜接触，得到铝氧烷。然而，一般地，使烷基铝与有限量的水反应制备得到铝氧烷的直链和环状物种的混合物。

[0113] 聚合方法

[0114] 可在单一充分搅拌的罐式反应器内，在溶液中聚合每一离散的乙烯－基共聚物。在聚合过程中溶液的粘度可以小于10000cP s，或小于7000cPs，和优选小于500cPs。反应器优选液体填充的连续流动的搅拌罐式反应器，该反应器提供无规共聚物生产的全返混。溶剂，单体和催化剂被喂入到反应器中。当使用两个或更多个反应器时，溶剂，单体和/或催化剂被喂入到第一反应器或者一个或更多个额外的反应器中。

[0115] 可通过反应器夹套或者冷却蛇管，自动制冷，预冷原料或者所有三种的组合，冷却反应器，吸收放热聚合反应的热量。自动制冷的反应器冷却要求在反应器内存在气相。优选具有预冷原料的绝热反应器，其中在所述反应器内，通过允许聚合液体升温，吸收聚合的放热。

[0116] 可视需要，避免或减少使用氢气来控制分子量。可利用反应器温度，控制所生产的聚合物部分的分子量。在串联操作中，这得到反应器之间的温差，所述温差有助于控制聚合物的分子量。

[0117] 可取决于温度对催化剂失活速度和聚合物性能和/或单体消耗程度的影响，选择反应器温度。当使用大于一个反应器时，通常温度不应当超过第二反应器内催化剂浓度不足以制造所需量的所需聚合物组分的点。因此，可通过催化剂体系的细节，测定反应温度。

[0118] 一般地，单一反应器或者串联的第一反应器在约0℃－约200℃，或约10℃－约

110℃，或约 20℃ - 约 90℃的反应器温度下操作。优选地，反应温度为约 20℃ - 约 90℃或约 20℃ - 约 70℃。当在一个或更多个额外的反应器上使用时，额外的反应器温度从约 40℃变化到约 200℃，优选约 50℃ - 约 140℃，和更优选约 60℃ - 约 120℃。从任何引证的下限到任何引证的上限的范围发明人加以考虑，且在本发明说明书的范围内。在使用一种或更多种双 -Cp 催化剂和一种或更多种单 -Cp 催化剂的共聚技术中，优选较低的反应温度以供利用单 -Cp 催化剂反应，当与双 -Cp 催化剂相比时。

[0119] 通过催化剂体系的细节确定反应压力。一般地，不管单一反应器还是串联反应器中的每一个，反应器在小于 2500 磅 / 英寸 ^{2}(psi)(17.23MPa)，或小于 2200psi(15.16MPa)或小于 2000psi(13.78MPa)的反应器压力下操作。优选地，反应器压力为约大气压 - 约 2000psi(13.78MPa)，或约 200psi(1.38MPa)- 约 2000psi(13.78MPa)，或约 300psi(2.07MPa)- 约 1800psi(12.40MPa)。从任何引证的下限到任何引证的上限的范围加以考虑，且在本发明说明书的范围内。

[0120] 在不那么稳定的催化剂情况下，当所选工艺使用串联的反应器时，也可将催化剂喂入到第二反应器中。尤其对于具有渐进式增加聚合温度的串联操作来说，可通过使用含有铪作为过渡金属的双环戊二烯基催化剂体系，特别是偶联两个环戊二烯基环的具有共价、单一原子桥的那些，实现最佳温度。

[0121] 适合于此处所述的方法中使用的特别的反应器结构和方法详细地公开于美国专利 No. 6,319,998 和 2000 年 10 月 25 日提交的序列号为 No. 60/243,192 的美国临时专利申请中，在此通过参考将其引入。

[0122] 通过选择聚合催化剂或方法，引入支链。可在有或无氢气存在的情况下，发生共聚工艺。然而，优选不具有氢气的操作，因为它抑制共聚物内支化，这是因为它导致完全或基本上饱和的链端。在不受限于理论的情况下，认为这些饱和聚合物不可能参与主要的支化路径，其中具有不饱和链端的预成形的聚合物再掺入到新增长的链内，这会导致支化的聚合物。

[0123] 在替代的实施方案中，可在烷烃溶剂，其中在溶液方法中，在己烷内，或者在淤浆方法中，在丙烯内，聚合第一、第二和第三乙烯 - 基共聚物，和完工，除去溶剂。第一、第二和第三乙烯 - 基共聚物可具有中等粘度和超过最终的润滑配制剂所要求的分子量。例如，大多数常规的 EPDM 制造装置不可能“完成”具有用于润滑剂配制剂的合适粘度的低粘度聚合物。在另一实例中，低粘度共聚物倾向于储存时冷流动。对于具有较低平台模量的无定形共聚物来说，第二实例可尤其是事实。然后通过一系列的生产最终润滑剂组合物的步骤，加工货物 (bales)。

[0124] 在一些实施方案中，可在第一聚合反应区内，在第一聚合条件下，在第一茂金属催化剂存在下，聚合乙烯和第一共聚单体，生产含第一乙烯 - 基共聚物的第一流出物。也可在第二聚合反应区内，在第二聚合条件下，在第二茂金属催化剂存在下，聚合乙烯和第二共聚单体，生产含第二乙烯 - 基共聚物的第二流出物。也可在第三聚合反应区内，在第三聚合条件下，在第三茂金属催化剂存在下，聚合乙烯和第三共聚单体，生产含第三乙烯 - 基共聚物的第三流出物。然后可混合或者要么共混所得离散共聚物，提供流变学改性剂。

[0125] 在一个或更多个实施方案中，第一和第二聚合条件可独立地选自淤浆相，溶液相和本体相。当第一和第二聚合条件是溶液相时，形成聚合物共混物可进一步包括从第一流

出物、第二流出物或二者中基本上除去溶剂，生产固体聚合物共混物。

[0126] 在一个或更多个实施方案中，可在完工之前，采用在下游结合的来自三个反应器的流出物聚合物溶液，平行地进行独立的聚合。在另一实施方案中，可串联地进行独立的聚合，其中一个反应器的流出物被喂入到下一个反应器中。在再一实施方案中，可在相同的反应器内，优选在按序的聚合中进行独立的聚合。

[0127] 可通过茂金属催化剂，聚合乙烯－基共聚物，在一个反应器内形成第一乙烯－基共聚物，在另一反应器内形成第二乙烯－基共聚物，和在再一反应器内形成第三乙烯－基共聚物。可结合第一、第二和第三乙烯－基共聚物，然后进行完工步骤，生产聚合物共混物。可首先制造第一乙烯－基共聚物，或者可首先在串联的反应器结构内制造第二或第三乙烯－基共聚物，或者可在平行的反应器结构内同时制造所有三种乙烯－基共聚物。

[0128] 可在2009年4月28日提交的律师档案号为2009EM079-PRV的标题为"Ethylene-Based Copolymers and Lubricating Oil Compositions Containing the Same(乙烯－基共聚物和包含它的润滑油组合物)"的序列号为No.61/173,528的美国临时专利申请中讨论并描述了在聚合工艺中使用的茂金属催化剂及其与非配位离子和非离子活化剂的用途，在此通过参考将其引入。

[0129] 合适的双环戊二烯基茂金属的实例包括，但不限于，在美国专利Nos.5,324,800；5,198,401；5,278,119；5,387,568；5,120,867；5,017,714；4,871,705；4,542,199；4,752,597；5,132,262；5,391,629；5,243,001；5,278,264；5,296,434；和5,304,614中公开的类型，在此通过参考将其引入。

[0130] 润滑油组合物

[0131] 还提供含该聚合物共混物和一种或更多种基油（或基础原料）的润滑油组合物。该基础原料可以是或者包括润滑粘度的天然或合成油，不管是衍生于加氢裂化，氢化，其他精炼工艺，未精炼工艺还是再精炼工艺。该基础原料可以是或者包括用过的油。天然油包括动物油，植物油，矿物油及其混合物。合成油包括烃油，硅－基油，和含磷的酸的液体酯。可通过费－托气体转化成液体的合成工序以及其他气体转化成液体油的工序，生产合成油。

[0132] 在一个实施方案中，基础原料是或者包括聚α烯烃(PAO)，其中包括PAO-2，PAO-4，PAO-5，PAO-6，PAO-7或PAO-8(数值涉及在100℃下的运动粘度)。优选地，由十二碳烯和/或癸烯制备聚α烯烃。一般地，适合于作为润滑粘度的油的聚α烯烃的粘度小于PAO-20或PAO-30油。在一个或更多个实施方案中，可根据美国石油协会(API)Base Oil Interchangeability Guidelines中的规定，定义基础原料。例如，基础原料可以是或者包括API第I，II，III，IV，和V组油或其混合物。

[0133] 在一个或更多个实施方案中，基础原料可包括常规地用作曲轴箱润滑油的油或其共混物。例如，合适的基础原料可以包括火花点火和压缩点火的内燃机，例如机动车和卡车发动机，航海和铁路柴油机和类似物用的曲轴箱润滑油。合适的基础原料也可包括常规地在动力传动液(power transmitting fluid)，例如机动车传动液，拖拉机流体(tractorfluid)，万用拖拉机流体和液压流体，重载荷液压流体，动力转向流体(power steering fluid)和类似物中使用和/或适合于在其中使用的那些油。合适的基础原料也可以是或者包括齿轮润滑剂，工业油，泵油和其他润滑油。

[0134] 在一个或更多个实施方案中，基础原料可包括不仅由石油衍生的烃油，而且包括

合成润滑油，例如二元酸的酯；通过酯化一元酸，多元醇，二元酸和醇制造的复合酯；聚烯烃油等。因此，所述的润滑油组合物可以合适地掺入到合成基油的基础原料，例如二羧酸，多元醇和醇的烷基酯；聚 α 烯烃；聚丁烯；烷基苯；磷酸的有机酯；聚硅油等内。该润滑油组合物也可以以浓缩形式，例如在油，例如矿物润滑油内 1wt%-49wt% 使用以供容易处理，且可通过在前面所述的油内进行本发明的反应，以这一形式制备。

[0135] 该润滑油组合物可包括基础原料和一种或更多种组成分散的聚合物共混物和 / 或一种或更多种结晶度分散的聚合物共混物，和任选地倾点抑制剂。该润滑油组合物的增稠效率可以大于 1.5，或大于 1.7，或大于 1.9，或大于 2.2，或大于 2.4 或大于 2.6。该润滑油组合物的剪切稳定性指数可以小于 55，或小于 45，或小于 35，或小于 30，或小于 25，或小于 20，或小于 15。该润滑油组合物在 -35℃下的复数粘度可以小于 500，或小于 450，或小于 300，或小于 100，或小于 50，或小于 20，或小于 10 厘泊 (cSt)。根据 ASTM1678，该润滑油组合物在 10W-50 配制剂内在 -35℃下的小型旋转粘度计 (Mini Rotary Viscometer(MRV)) 粘度小于 60,000cps。该润滑油组合物可具有所需性能的任何组合。例如，润滑油组合物的增稠效率可以大于约 1.5 或大于约 2.6，剪切稳定性指数小于 55 或小于 35 或小于 25，在 -35℃下的复数粘度小于 500cSt 或小于 300cSt 或小于 50cSt，和 / 或根据 ASTM1678，在 10W-50 配制剂内在 -35℃下的小型旋转粘度计 (MRV) 粘度小于约 60,000cps。

[0136] 该润滑油组合物优选包括约 2.5wt%，或约 1.5wt%，或约 1.0wt% 或约 0.5wt% 组成分散和 / 或结晶度分散的聚合物共混物。在一些实施方案中，在润滑油组合物内聚合物共混物的用量范围可以是从低至约 0.5wt%，约 1wt%，或约 2wt% 到高至约 2.5wt%，约 3wt%，约 5wt%，或约 10wt%。

[0137] 油添加剂

[0138] 本发明的润滑油组合物可任选地含有一种或更多种常规的添加剂，例如倾点抑制剂，耐磨剂，抗氧剂，其他粘度指数改进剂，分散剂，腐蚀抑制剂，消泡剂，洗涤剂，除锈剂，摩擦改性剂和类似物。

[0139] 腐蚀抑制剂，也称为抗腐蚀剂，它降低与润滑油组合物接触的金属部件的劣化。例举的腐蚀抑制剂包括硫磷化烃，和优选在烷化苯酚或烷基苯酚硫酯存在下，还优选在二氧化碳存在下，通过使硫磷化烃与碱土金属氧化物或氢氧化物反应获得的产物。在范围为 66℃ -316℃的温度下，通过使合适的烃，例如萜烯，C_2-C_6烯烃聚合物，例如聚异丁烯的重石油馏分与 5-30wt% 磷的硫化物反应 1/2-15 小时，制备硫磷化烃。可按照本领域技术人员已知的方式进行硫磷化烃的中和。

[0140] 氧化抑制剂，或抗氧剂减少矿物油在使用中劣化的倾向，这通过在金属表面上氧化产物，例如淤泥和清漆状沉积物，和通过粘度增长得到佐证。这种氧化抑制剂包括具有 C_5-C_{12}烷基侧链的烷基苯酚硫酯的碱土金属盐，例如壬基苯酚硫化钙，辛基苯酚硫化钡，二辛基苯基胺，苯基 α - 萘基胺，硫磷化或硫化烃等。可用于本发明的其他氧化抑制剂或抗氧剂包括油溶性铜化合物，例如在美国专利 No.5,068,047 中所述的那些。

[0141] 摩擦改性剂起到赋予润滑油组合物，例如机动车传动液合适的摩擦特征的作用。在美国专利 No.3,933,659（它公开了脂肪酸酯和酰胺）；美国专利 No.4,176,074（它公开了聚异丁烯基琥珀酸酐 - 氨基烷醇的钼络合物）；美国专利 No.4,105,571（它公开了二聚化脂肪酸的甘油酯）；和美国专利 No.3,779,928（它公开了烷烃磷酸盐）；美国专

利 No.3,778,375（它公开了膦酸酯 (phosphonate) 与油酰胺的反应产物）；和美国专利 No.3,852,205（它公开了 S- 羧基亚烷基烃基琥珀酰亚胺，S- 羧基亚烷基烃基琥珀酸及其混合物）；美国专利 No.3,879,306（它公开了 N（羟烷基）链烯基 - 琥珀酸或琥珀酰亚胺）；美国专利 No.3,932,290（它公开了二 -（低级烷基）亚磷酸酯和环氧化物的反应产物）；和美国专利 No.4,028,258（它公开了硫磷化 N-（羟烷基）链烯基琥珀酰亚胺的环氧烷加合物）中发现了合适的摩擦改性剂的代表性实例。优选的摩擦改性剂是烃基取代的琥珀酸或酸酐和硫代双烷醇的琥珀酸酯，或其金属盐，例如在美国专利 No.4,344,853 中所述的。

[0142] 分散剂维持因使用过程中氧化导致的油的不溶物悬浮在流体内，从而防止淤泥絮凝和沉淀或沉积在金属部件上。合适的分散剂包括高分子量的 N- 取代的链烯基琥珀酰亚胺，油溶性聚异丁烯琥珀酸酐与乙烯胺，例如四亚乙基五胺及其硼酸盐的反应产物。高分子量酯（它来自于烯烃取代的琥珀酸与单或多元脂族醇的酯化）或来自高分子量烷化苯酚的 Mannich 碱（它来自于高分子量烷基取代的苯酚，亚烷基多胺和醛，例如甲醛的缩合）也可用作分散剂。

[0143] 倾点抑制剂（"ppd"），在其他情况下也称为润滑油流动改进剂，它降低流体流动或者可倾倒时的温度。可使用本领域已知的任何合适的倾点抑制剂。例如，合适的倾点抑制剂包括，但不限于，一种或更多种 C_8-C_{18} 二烷基富马酸酯乙酸乙烯酯共聚物，聚甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸烷酯和蜡萘 (wax naphthalene)。

[0144] 可通过任何一种或更多种消泡剂，提供泡沫控制。合适的消泡剂包括聚硅氧烷，例如硅油和聚二甲基硅氧烷。

[0145] 耐磨剂减少金属部件的磨损。代表性常规耐磨剂是二烷基二硫代磷酸锌和二芳基二硫代磷酸锌，它还充当抗氧剂。

[0146] 洗涤剂和金属防锈剂包括磺酸的金属盐，烷基苯酚类，硫化烷基苯酚类，水杨酸烷酯，环烷酸盐和其他油溶性单 - 和二羧酸。高度碱性（即，高碱性）的金属盐，例如高度碱性的碱土金属磺酸盐（特别是 Ca 和 Mg 盐）常常用作洗涤剂。

[0147] 可共混含这些常规添加剂的组合物与基础原料，其用量有效地提供其正常维护功能。因此，典型的配制剂可包括用量以重量计，VI 改进剂（约 0.01%- 约 12%）；腐蚀抑制剂（约 0.01%- 约 5%）；氧化抑制剂（约 0.01%- 约 5%）；抑制剂（约 0.01%- 约 5%）；消泡剂（约 0.001%- 约 3%）；耐磨剂（约 0.001%- 约 5%）；摩擦改性剂（约 0.01%- 约 5%）；洗涤剂 / 防锈剂（约 0.01- 约 10%）；和基油。

[0148] 当使用其他添加剂时，可期望，但不必须，制备添加剂母料，所述添加剂母料包括 VI 改进剂（浓缩量）以及一种或更多种其他添加剂的浓缩溶液或分散液，这种母料表示为“添加剂包”，于是可同时添加数种添加剂到基础原料中，形成润滑油组合物。可通过溶剂和通过伴随温和加热下（但这不是重要的）混合，促进添加剂母料在润滑油内溶解。可配制添加剂包，包含适量的 VI 改进剂和任选的额外添加剂，以便当结合添加剂包与预定量的基油时，在最终配制剂内提供所需的浓度。

[0149] 与基础原料油共混

[0150] 在美国专利 No.4,464,493 中公开了常规的共混方法，在此通过参考将其引入。这一常规的方法要求在使聚合物降解的升高的温度下，使聚合物流经挤出机，并循环热油越过挤出机的模头面，同时一旦离开 (issuance from) 挤出机并进入热油内，则降解的聚合物

减少粒度。可通过与基油直接共混，添加以上所述的本发明的造粒的固体聚合物组合物，以便直接得到用于 VI 改进剂的粘度，结果不需要现有技术的复杂多步法。可在不需要额外的剪切和降解工艺情况下，将固体聚合物组合物溶解在基础原料内。

[0151] 聚合物组合物在室温下以最多 10% 的浓度可溶于润滑油中，以便制备粘度改性剂母料。多级润滑油生产商通常进一步稀释这种母料，其中包括最终的额外的添加剂包到最终的浓度（通常约 1%），所述添加剂包包括在以上所述的润滑油应用中使用的典型添加剂。在这一情况下，母料是可倾倒的均匀固体的自由溶液。

[0152] 聚合物共混物组合物优选具有约 10- 约 50 的 SSI（根据 ASTM D97 测定）。

具体实施方案

[0153] 在一个或更多个具体的实施方案中，本发明涉及用作 VI 改进剂的聚合物共混物组合物，它包括第一乙烯 - 基共聚物，第二乙烯 - 基共聚物，和第三乙烯 - 基共聚物。第一共聚物的乙烯含量为约 35- 约 55wt%，或约 40- 约 55wt%，或约 45- 约 53wt%；第二共聚物的乙烯含量为约 55- 约 85wt%，或约 55- 约 73wt%，或约 65- 约 73wt%；和第三乙烯共聚物的乙烯含量为约 65- 约 85wt%，或约 70- 约 85wt%，或约 71- 约 85wt%。另外，第二共聚物的乙烯含量比第一共聚物的乙烯含量大至少约 15wt%，或至少约 18wt%，或至少约 22wt%，和第三共聚物的乙烯含量比第二共聚物的乙烯含量大至少约 5wt%，或至少约 6wt%，或至少约 8wt%。

[0154] 在相同或其他实施方案中，第一共聚物具有约 0- 约 30J/g，或约 0- 约 15J/g，或约 0- 约 10J/g 的第一次熔融的熔融热；第二共聚物具有约 30- 约 50J/g，或约 35- 约 48J/g，或约 40- 约 48J/g 的第一次熔融的熔融热；第三共聚物具有约 40- 约 85J/g，或约 55- 约 75J/g，或约 65- 约 75J/g 的第一次熔融的熔融热。另外，第三共聚物的熔融热比第二共聚物大至少约 5J/g，或至少约 8J/g，或至少约 12J/g。

[0155] 此外，第一、第二和第三共聚物的重均分子量 (Mw) 小于或等于约 130,000。在相同或其他实施方案中，第一共聚物的熔融指数与第二共聚物的熔融指数之比为小于或等于约 3.0，第一共聚物的熔融指数与第三共聚物的熔融指数之比。小于或等于约 3.0 另外，该组合物包括约 15- 约 85wt%，或约 25- 约 75wt%，或约 35- 约 65wt% 的第一共聚物，基于第一、第二和第三共聚物的总重量。

[0156] 本发明的第一、第二和第三共聚物各自可包括一种或更多种选自 C_3-C_{20} α - 烯烃中的共聚单体。

[0157] 本发明进一步的实施方案包括润滑油组合物，所述润滑油组合物包括润滑油基础原料和此处所述的本发明任何一种聚合物共混物组合物。

[0158] 聚合物分析

[0159] 根据 ASTM D1903，作为乙烯 - 基共聚物中乙烯重量百分数 (C_2wt%)，测定乙烯含量。

[0160] 使用 TA Instruments Model2910DSC，测量乙烯 - 基共聚物的结晶温度 T_c，和熔融温度 T_m 的 DSC 测量。典型地，在具有气密盖子的平底锅 (pan) 内密封 6-10mg 聚合物并装载在该仪器中。在氮气氛围下，首先以 20℃ /min，冷却样品到 -100℃。然后以 10℃ /min 加热它到 220℃，并获得熔融数据（第一次加热）。这提供在原样接收条件下关于熔融行为的信息，所述熔融行为可受到热历史以及样品制备方法的影响。然后在 220℃下平衡样品，消除其热历史。通过从熔融状态以 10℃ /min 冷却样品到 -100℃，并在 -100℃下平衡，获得

结晶数据（第一次冷却）。最后，再次以 10℃ /min 加热样品到 220℃，获得额外的熔融数据（第二次加热）。针对峰温和在峰下的面积，分析吸热熔融转变（第一和第二次加热）和放热结晶转变（第一次冷却）。此处所使用的术语“熔点”是在以上讨论的第二次熔融过程中，在通过 DSC 测定的主要和次要熔融峰当中的最高峰。热量输出以在样品的熔融峰下的面积形式记录，这典型地在约 30℃ - 约 175℃下的最大峰下，和在约 0℃ - 约 200℃之间发生。作为熔融热的度量形式，测量热量输出，单位焦耳。以在样品的熔融范围内的最大吸热温度形式记录熔点。

[0161] 使用配有差示折射指数检测仪 (DRI)，在线光散射 (LS) 检测仪和粘度计的高温尺寸排阻色谱法（获自或者 Waters Corporation 或者 Polymer Laboratories)，测定分子量（重均分子量，Mw，数均分子量，Mn，和分子量分布，Mw/Mn 或 MWD)。在 T. Sun, P. Brant, R. R. Chance，和 W. W. Graessley, $M_{ACROMOLECULES}$, Vol. 34, No. 19, pp. 6812-6820, (2001) 中描述了以下没有描述的实验细节，其中包括如何校正检测仪。

[0162] 使用三根 Polymer Laboratories PLgel10mm Mixed-B 柱子。标称的流速为 0.5cm^3/min 和标称的注射体积为 300μL。各种转移管线，柱子和差示折射仪 (DRI 检测仪）容纳在于 145℃下维持的烘箱内。通过在 4 升 Aldrich 试剂级 1,2,4- 三氯苯 (TCB) 中溶解 6g 作为抗氧剂的丁化羟基甲苯，制备用于 SEC 实验的溶剂。然后将 TCB 混合物过滤通过 0.7μm 的玻璃预滤器，和随后通过 0.1μm 的 Teflon 过滤器。然后用在线脱气器使 TCB 脱气，之后进入到 SEC 内。通过将干燥的聚合物放置在玻璃容器内，添加所需量的 TCB，然后在连续搅拌下，在 160℃下加热该混合物约 2 小时，制备聚合物溶液。用重量分析法测量所有的用量。表达聚合物浓度（单位 :质量 / 体积）所使用的 TCB 密度在室温下为 1.463g/ml，和在 145℃下为 1.324g/ml。注射的浓度范围为约 1.0mg/ml- 约 2.0mg/ml，且较低浓度用于较高分子量的样品。在每一样品运行之前，净化 DRI 检测仪和注射器。然后增加装置内的流速到 0.5ml/min，并在注射第一样品之前，允许 DRI 稳定约 8-9 小时。在运行样品之前，打开 LS 激光器约 1 小时 - 约 1.5 小时。

[0163] 从基线 - 提取的 DRI 信号，I_{DRI}，使用下述方程式，计算在色谱图的每一点处的浓度，c :

[0164] $c=K_{DRI}I_{DRI}/(dn/dc)$

[0165] 其中 K_{DRI} 是通过校正 DRI 测定的常数，和 (dn/dc) 与以下针对光散射 (LS) 分析所述的相同。在整个说明书的 SEC 方法当中，参数的单位使得浓度以 g/cm^3 表达，分子量以 g/mol 表达，和特性粘数以 dL/g 表达。

[0166] 所使用的光散射检测仪是 Wyatt Technology High Temperaturemini-DAWN。使用用于静态光散射的 Zimm 模型，通过分析 LS 输出，测定在色谱图中的每一点处的聚合物分子量，M(M. B. Huglin, $L_{IGHT}S_{CATTERING}$ F_{ROM} P_{OLYMER} $S_{OLUTIONS}$, Academic Press, 1971) :

[0167] $$\frac{K_o c}{\Delta R(\theta)} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2 c$$

[0168] 此处，ΔR(θ) 是在散射角 θ 下，测量的过量 (excess) 瑞利散射强度，c 是根据 DRI 分析测定的聚合物浓度，A_2 是第二维里系数 [对于本发明和所附权利要求的目的来说，对于丙烯聚合物，A_2=0.0006，否则为 0.001]，P(θ) 是单分散的无规线团 (coil) 的形成因子 (M. B. Huglin, L_{IGHT} $S_{CATTERING}$ F_{ROM} P_{OLYMER} $S_{OLUTIONS}$, Academic Press, 1971)，和 K_o 是体系的光

学常数：

[0169] $$K_o = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{\lambda^4 N_A}$$

[0170] 其中 N_A 是 Avogadro 值，和 (dn/dc) 是体系的折射指数增值。对于 TCB 来说，在 145℃和 λ=690nm 下，折射指数，n=1.500。对于本发明和所附权利要求的目的来说，对于丙烯聚合物，(dn/dc)=0.104，和其他为 0.1。

[0171] 高温 Viscotek Corporation 粘度计具有在具有两个压力传感器的 Wheatstone 桥结构内排列的四根毛细管，它用于测定比粘度。一个传感器测量横跨检测仪的总压降，和另一个位于桥的两侧之间，测量压差。对于流经粘度计的溶液来说，根据它们的输出值，计算比粘度 ηs。根据下述方程式，计算在色谱图的每一点处的特性粘数 [η]：

[0172] $\eta s = c[\eta] + 0.3(c[\eta])^2$

[0173] 其中 c 是浓度并根据 DRI 输出值测定。

[0174] 使用如下所述的 SEC-DRI-LS-VIS 方法的输出值，计算支化指数 (g')。通过下式计算样品的平均特性粘数，$[\eta]_{avg}$：

[0175] $$[\eta]_{avg} = \frac{\sum c_i [\eta]_i}{\sum c_i}$$

[0176] 其中求和是在色谱图的片断 (chromatographic slices) 上，i 即积分极限 (integration limit) 之间。

[0177] 支化指数 g' 定义为：

[0178] $$g' = \frac{[\eta]_{avg}}{kM_v^{\alpha}}$$

[0179] 其中对于本发明和所附权利要求来说，对于乙烯，丙烯和丁烯聚合物，α=0.695；和对于乙烯聚合物，k=0.000579，对于丙烯聚合物，k=0.000228，和对于丁烯聚合物，k=0.000181。M_v 是基于通过 LS 分析测定的分子量的粘均分子量。

[0180] 使用 1″的椎板装置，在 Anton-Parr Model MCR501 流变仪上进行 Anton-Parr 低温溶液流变学（低温流变学）实验。该椎体具有标称的 1 度角和 50 微米的间隙。使用注射器 - 移液管，在底板上沉积约 100 微升的样品。然后降低椎体到板上，以便在椎体和板之间的体积完全被溶液占据。然后以 1.5℃ /min 的冷却速度，降低温度，同时在 0.1 弧度 / 秒的角频率下测量复数粘度，施加 10% 的应变，并记录每分钟的数值。然后作为温度的函数，对在 0.1 弧度 / 秒下的粘度作图，观察胶凝效果。

[0181] 扫描布鲁克菲尔德粘度计

[0182] 根据 ASTM D5133，操作扫描布鲁克菲尔德粘度计。将 25ml-30ml 样品倾倒在玻璃定子内到达填充线，将其浸渍在油浴中。在 1℃ / 小时的扫描速度下，油浴从 -5℃程序冷却到 -40℃。经 90 分钟，预热样品到 90℃，除去热历史。设定温度的猛变 (ramping) 程序，在 1℃ / 小时的扫描速度下从 -5℃冷却到 -40℃。在样品收集模式中，可观察凝胶指数 (GI) 和最大粘度。在胶凝点和 / 或相应的胶凝指数可建立时的温度下，可将扭矩 vs 温度数据集转化成粘度 - 温度图表。

[0183] 根据 ASTM D1238，在 190℃下，在 2.16kg 的负载下，测量熔融指数 (MI)。

[0184] 根据 ASTM D1238，在 230℃下，在 2.16kg 负载或 21.6kg 负载下，测量熔体流动速率 (MFR)。

[0185] 根据 ASTM D445，测定增稠效率 (TE)。

[0186] 根据 ASTM D6278，在 30 和 90 个循环下，使用 Kurt Orbahn 机器，测定剪切稳定性指数 (SSI)。

[0187] 通过首先加热样品到 -15℃，并等待 15 分钟，实现剪切应力数据。然后在测量剪切应力的同时，采用 20 个点 /decade 和 1 秒 / 点，通过对数方式改变剪切速度从 10-3 到 10，对数级增加应变。

[0188] 通过作为分子量的函数，测量聚合物的回转半径，从而测定支化点的数量，其中所述分子量通过用激光散射加强的尺寸排阻色谱法测量。这些工序公开于出版物 T.Sun,R.R.Chance,W.W.Graessley 和 D.J.Lohse 在 杂 志 $M_{ACROMOLECULES}$，2004，第 37 卷，第 11 期，第 4304-4312 页 的 "A Study of the Separation Principle in Size ExclusionChromatography（尺寸排阻色谱法的分离原理研究）"，和 T.Sun,R.R.Chance,W.W.Graessley 和 P.Brant 在杂志 $M_{ACROMOLECULES}$，2001，第 34 卷，第 19 期，第 6812-6820 页的 "Effect of Short Chain Branchingon the Coil Dimensions of Polyolefin in Dilute Solution（短链支化对稀溶液中聚烯烃线团尺寸的影响）" 中，在此通过参考将其引入。

[0189] 也可通过 TE 与在 2.16kg 负载下测量的在 230℃下的 MFR 之比，描述具有窄，和最可能地低的多分散性指数和基本上均匀的分子内和分子间组成分布的聚合物内的支化。较高的这一参数值表明低水平的支化，同时低的数值表明显著的支化水平。

[0190] 分子间组成分布，与 CDBI 不同，考虑在中值总摩尔共聚单体含量的较小范围内，例如在 25wt% 的中值以内共聚物含量的重量百分数。例如，对于高斯组成分布来说，对于这一实施例来说此处作为“聚合物部分 (Polymer Fraction)”所使用的 95.5% 的聚合物在 20wt% 的乙烯平均值以内，若标准偏差为 10% 的话。对于这一样品来说，聚合物部分的分子间组成分布为 20wt% 乙烯，即 10% 的标准偏差得到 20wt% 的分子内组成分布。

[0191] 可通过 C-13NMR，测定分子间 -CD 和分子内 -CD 的组成不均匀性。测量分子间 -CD 和分子内 -CD 的常规技术公开于 H.N.Cheng,MasahiroKakugo 的标题为“Carbon-13NMR analysis of compositionalheterogeneity in ethylene-propylene copolymers(C-13NMR 分析乙烯 - 丙烯共聚的组成非均匀性)”，第 24 卷，第 8 期，第 1724-1726,(1991) 页 的 $M_{ACROMOLECULES}$；和 C.Cozewith 的 标 题 为“Interpretation ofcarbon-13NMR sequence distribution for ethylene-propylenecopol ymers made with heterogeneous catalysts（解释用非均相催化剂制造的乙烯 - 丙烯共聚物的 C-13NMR 序列分布）”的出版物 $M_{ACROMOLECULES}$，第 20 卷，第 6 期，第 1237-1244 页 (1987) 中。

[0192] 一般地，使用二单元组和三单元组分布的常规 C-13NMR 测量，表征乙烯 - 基共聚物。可使用测量 C-13NMR 的任何常规技术。例如，将乙烯 - 基共聚物样品以 4.5wt% 的浓度溶解在溶剂，例如三氯苯中。在升高的温度下，例如在 140℃下，在 NMR 分光计上，在 100MHz 下，获得 C-13NMR 光谱。例举的分光计是脉冲 Fourier 变换 Varian XL-400NMR 分光计。将氘化邻二氯苯置于共轴的管道中，维持内锁信号。使用下述仪器条件：脉冲角，75°；脉冲延迟，25 秒；取数时间，0.5 秒，扫描宽度，16000Hz。通过光谱积分，测定 C-13NMR 峰面积的测量。根据 $M_{ACROMOLECULES}$，Kakugo 等人，第 15 卷，第 4 期，第 1150-1152 页 (1982) 中列出的方

程式，计算二单元组和三单元组的浓度。然后归一化二单元组和三单元组的浓度，得到摩尔分数分布。根据甲烷峰，亚甲基峰和二单元组的平衡，计算聚合物的组成。可单独地考虑这些数值，或者可利用三个数值的平均值。除非另有说明，本申请利用这三个数值的平均。然后比较该结果与上述参考文献中公开的常规的模型方程式。

[0193] 这些测量的一个方面牵涉测定根据该出版物中的工序，对于乙烯基聚合物来说，测定聚合体系的竟聚率（r_1r_2）。具有组成不均匀性（或者分子内或者分子间）的聚合物具有比仅仅小或可忽略不计含量的聚合物大得多的竟聚率。

[0194] 在没有限制到理论或者一种计算方法的情况下，认为对于所谓的理想共聚来说，通过下述端基共聚模型描述一个例举的模型：

[0195] $m=M(r_1M+1)/(r_2+M)$ (1)

[0196] 其中 r_1 和 r_2 是竟聚率，m 是在该共聚物内的单体之比，m_1/m_2，M 是反应器内的单体之比，M_1/M_2，和二单元组与三单元组浓度遵守一级 Markov 统计学。对于这一模型来说，推导出分别与二单元组和三单元组浓度 P_{12} 和 P_{21}，丙烯加成到乙烯端基链上的可能性和丙烯加成到丙烯端基链上的可能性有关的 9 个方程式。因此，C-13NMR 数据拟合到这些方程式上得到 P_{12} 和 P_{21} 作为模型参数，根据这些参数，可由下述关系式，获得 r_1 和 r_2：

[0197] $r_1M=(1-P_{12})/P_{12}$

[0198] $r_2/M=(1-P_{21})/P_{21}$

[0199] 也可使用对于具有 $r_1r_2=1$ 的无规共聚物的相应方程式，简化上述方程式 (1) 为 $m=r_1M$. 在该聚合物内的乙烯分数 E 等于 $1-P_{12}$。这允许以聚合物组成形式书写二单元组和三单元组方程式：

[0200] $EE=E^2$

[0201] $EE=2E(1-E)$

[0202] $PP=(1-E)2$

[0203] $EEE=E^3$

[0204] $EEP=2E^2(1-E)$

[0205] $EPE=E^2(1-E)$

[0206] $PEP=E(1-E)2$

[0207] $PPE=2E(1-E)2$

[0208] $PPP=(1-E)3$

[0209] 在此处引入的参考文献中提供了这些方程式的变化与延伸，其中包括使用具有不同活性位点的催化剂，估计存在的催化剂物种数量的方程式，或者复杂模型，例如存在三个或更多个物种的那些，等。

[0210] 根据这些模型方程式和 $M_{ACROMOLECULES}$，C.Cozewith，Ver Strate，第 4 卷，第 482-489 页 (1971) 列出的那些方程式，通过下式给出由共聚动力学得到的平均值 $\bar{r}_1$，$\bar{r}_2$，和 $\overline{r_1r_2}$：

[0211] $$\bar{r}_1=(\Sigma r_{1i}f_i/G_i)/(\Sigma f_i/G_i)$$

[0212] $$\bar{r}_2=(\Sigma r_{2i}f_i/G_i)/(\Sigma f_i/G_i)$$

[0213] $$\overline{r_1r_2}=(\Sigma r_{1i}f_i/G_i)(\Sigma r_{2i}f_i/G_i)/(\Sigma f_i/G_i)^2$$

[0214] 其中 $G_i=r_{1i}M\pm2+\underline{r2i}/M$

[0215] 本领域的技术人员可利用在以上引证的参考文献中列出的这些方程式和模型，标准乙烯－基共聚物的组成分布。

[0216] 在 $M_{ACROMOLECULES}$，Randel，James C.，第 11 卷，第 1 期，第 33-36 页 (1978)，$M_{ACROMOLECULES}$，Cheng，H.N.，第 17 卷，第 10 期，第 1950-1955 页 (1984)，和 $M_{ACROMOLECULES}$，Ray，G. Joseph，Johnson，Paul E.，和 Knox，Jack R.，第 10 卷，第 4 期，第 773-778 页 (1977) 中发现了测量分子内 -CD 的进一步的信息和技术，在此通过参考将其引入。这些技术是分析和标准烯烃聚合物的领域的技术人员容易已知的。

[0217] 升温洗脱分级 (TREF)。基于公知原理：半晶共聚物的溶解度是温度的强函数 (strong function)，通过 Polymer Char TREF200 进行的 EP 共聚物的分级，测定分子间组成的非均匀性。相应的方法公开于美国专利 No. 5,008,204 中。该仪器是填充有固体不锈钢珠粒的柱子。在 160℃下将感兴趣的共聚物经 60 分钟溶解在 1,2- 邻二氯苯 (oDCB) 中。在该柱子内注射 0.5ml 聚合物溶液 (浓度 =4-5mg/ml)，并在 140℃下在其中稳定 45 分钟。将溶液以 1℃ /min 从 140℃冷却到 -15℃，并在这一温度下平衡 10 分钟。这引起共聚物从静止溶液中以结晶度降低的连续层形式在珠粒表面上结晶。在 1ml/min 的流速下，在 -15℃下泵送纯溶剂 (oDCB) 通过红外检测仪 5 分钟。然后切换阀门，允许这一骤冷的 oDCB 以相同的流速在 -15℃下经 10 分钟流经该柱子。洗脱出的材料表示为共聚物的可溶分数。在这一点处，打开加热器并使溶剂继续流经柱子和红外检测仪二者，同时以 2℃ /min 的速度控制温度程序上升到 140℃。红外检测仪连续测量来自柱子的洗脱物内的共聚物的浓度，并获得连续的溶解度分布曲线。

[0218] 以下描述了此处提供的本发明的进一步的实施方案：

[0219] A. 一种聚合物共混物组合物，它包括第一乙烯－基共聚物，第二乙烯－基共聚物，和第三乙烯－基共聚物，其中第一共聚物的乙烯含量为约 35- 约 55wt%；第二共聚物的乙烯含量为约 55- 约 85wt%；和第三共聚物的乙烯含量为约 65- 约 85wt%；第二共聚物的乙烯含量比第一共聚物的乙烯含量大至少约 15wt%，和第三共聚物的乙烯含量比第二共聚物的乙烯含量大至少约 5wt%；第一、第二和第三共聚物的重均分子量 (Mw) 小于或等于约 130,000；第一共聚物的熔融指数与第二共聚物的熔融指数之比小于或等于约 3.0，和第一共聚物的熔融指数与第三共聚物的熔融指数之比小于或等于约 3.0；和该组合物包括约 15- 约 85wt% 的第一共聚物，基于第一、第二和第三共聚物的总重量。

[0220] B. 段落 A 的聚合物共混物组合物，其中第一共聚物的乙烯含量为约 40- 约 55wt%，第二共聚物的乙烯含量为约 55- 约 73wt%，和第三共聚物的乙烯含量为约 70- 约 85wt%。

[0221] C. 段落 A 和 B 任何一项的聚合物共混物组合物，其中第一共聚物的乙烯含量为约 45- 约 53wt%，第二共聚物的乙烯含量为约 65- 约 73wt%，和第三共聚物的乙烯含量为约 71- 约 85wt%。

[0222] D. 段落 A-C 任何一项的聚合物共混物组合物，其中第一、第二和第三共聚物各自包括选自 C_3-C_{20} α－烯烃中的一种或更多种共聚单体。

[0223] E. 段落 A-D 任何一项的聚合物共混物组合物，其中第二共聚物的乙烯含量比第一共聚物的乙烯含量大至少约 18wt%，和第三共聚物的乙烯含量比第二共聚物的乙烯含量大至少约 6wt%。

[0224] F. 段落 A-E 任何一项的聚合物共混物组合物，其中第二共聚物的乙烯含量比第一

共聚物的乙烯含量大至少约 22wt%，和第三共聚物的乙烯含量比第二共聚物的乙烯含量大至少约 8wt%。

[0225] G. 段落 A-F 任何一项的聚合物共混物组合物，其中该组合物包括约 25- 约 75wt% 的第一共聚物，基于第一、第二和第三共聚物的总重量。

[0226] H. 段落 A-G 任何一项的权利要求 7 的聚合物共混物组合物，其中组合物包括约 35- 约 65wt% 的第一共聚物，基于第一、第二和第三共聚物的总重量。

[0227] I. 一种聚合物共混物组合物，它包括第一乙烯 - 基共聚物，第二乙烯 - 基共聚物，和第三乙烯 - 基共聚物，其中第一共聚物的第一次熔融的熔融热为约 0- 约 30J/g，第二共聚物的第一次熔融的熔融热为约 30- 约 50J/g，第三共聚物的第一次熔融的熔融热为约 40- 约 85J/g ；第三共聚物的熔融热比第二共聚物的熔融热大至少约 5J/g ；第一、第二和第三共聚物的重均分子量 (Mw) 小于或等于约 130,000 ；第一共聚物的熔融指数与第二共聚物的熔融指数之比小于或等于约 3.0，和第一共聚物的熔融指数与第三共聚物的熔融指数之比小于或等于约 3.0 ；和该组合物包括约 15- 约 85wt% 的第一共聚物，基于第一、第二和第三共聚物的总重量。

[0228] J. 段落 A-I 任何一项的聚合物共混物组合物，其中第一共聚物的第一次熔融的熔融热为约 0- 约 15J/g，第二共聚物的第一次熔融的熔融热为约 35- 约 48J/g，和第三共聚物的第一次熔融的熔融热为约 55- 约 75J/g。

[0229] K. 段落 A-J 任何一项的聚合物共混物组合物，其中第一共聚物的第一次熔融的熔融热为约 0- 约 10J/g，第二共聚物的第一次熔融的熔融热为约 40- 约 48J/g，和第三共聚物的第一次熔融的熔融热为约 65- 约 75J/g。

[0230] L. 段落 A-K 任何一项的聚合物共混物组合物，其中第一、第二和第三共聚物各自包括选自 C_3-C_{20} α - 烯烃中的一种或更多种共聚单体。

[0231] M. 段落 A-L 任何一项的聚合物共混物组合物，其中第三共聚物的熔融热比第二共聚物的熔融热大至少约 8J/g。

[0232] N. 段落 A-M 任何一项的聚合物共混物组合物，其中第三共聚物的熔融热比第二共聚物的熔融热大至少约 12J/g。

[0233] O. 段落 A-N 任何一项的聚合物共混物组合物，其中该组合物包括约 25- 约 75wt% 的第一共聚物，基于第一、第二和第三共聚物的总重量。

[0234] P. 段落 A-O 任何一项的聚合物共混物组合物，其中该组合物包括约 35- 约 65wt% 的第一共聚物，基于第一、第二和第三共聚物的总重量。

[0235] Q. 一种润滑油组合物，它包括润滑油基础原料，第一乙烯 - 基共聚物，第二乙烯 - 基共聚物，和第三乙烯 - 基共聚物，其中第一共聚物的乙烯含量为约 35- 约 55wt%，第二共聚物的乙烯含量为约 55- 约 85wt%，和第三共聚物的乙烯含量为约 65- 约 85wt% ；第三共聚物的乙烯含量比第二共聚物的乙烯含量大至少约 5wt%，和第一、第二和第三共聚物的重均分子量 (Mw) 小于或等于约 130,000 ；第一共聚物的熔融指数与第二共聚物的熔融指数之比小于或等于约 3.0，和第一共聚物的熔融指数与第三共聚物的熔融指数之比小于或等于约 3.0 ；和该组合物包括约 15- 约 85wt% 的第一共聚物，基于第一、第二和第三共聚物的总重量。

[0236] R. 段落 Q 的润滑油组合物，其中第一共聚物的乙烯含量为约 45- 约 53wt%，第二共

聚物的乙烯含量为约 65- 约 73wt%，和第三共聚物的乙烯含量为约 71- 约 85wt%。

[0237] S. 段落 Q 或 R 的润滑油组合物，其中第一、第二和第三共聚物各自包括选自 C_3-C_{20} α - 烯烃中的一种或更多种共聚单体。

[0238] T. 段落 Q-S 任何一项的润滑油组合物，其中第二共聚物的乙烯含量比第一共聚物的乙烯含量大至少约 18wt%，和第三共聚物的乙烯含量比第二共聚物的乙烯含量大至少约 6wt%。

[0239] U. 一种润滑油组合物，它包括润滑油基础原料，第一乙烯 - 基共聚物，第二乙烯 - 基共聚物，和第三乙烯 - 基共聚物，其中第一共聚物的第一次熔融的熔融热为约 0- 约 30J/g，第二共聚物的第一次熔融的熔融热为约 30- 约 50J/g，和第三共聚物的第一次熔融的熔融热为约 40- 约 85J/g ；第三共聚物的熔融热比第二共聚物的熔融大至少约 5J/g ；第一、第二和第三共聚物的重均分子量 (Mw) 小于或等于约 130,000 ；第一共聚物的熔融指数与第二共聚物的熔融指数之比小于或等于约 3.0，和第一共聚物的熔融指数与第三共聚物的熔融指数之比小于或等于约 3.0 ；和该组合物包括约 15- 约 85wt% 的第一共聚物，基于第一、第二和第三共聚物的总重量。

[0240] V. 段落 Q-U 任何一项的润滑油组合物，其中第一共聚物的第一次熔融的熔融热为约 0- 约 10J/g，第二共聚物的第一次熔融的熔融热为约 40- 约 48J/g，和第三共聚物的第一次熔融的熔融热为约 65- 约 75J/g。

[0241] W. 段落 Q-V 任何一项的润滑油组合物，其中第一、第二和第三共聚物各自包括选自 C_3-C_{20} α - 烯烃中的一种或更多种共聚单体。

[0242] X. 段落 Q-W 任何一项的润滑油组合物，其中第二共聚物的乙烯含量比第一共聚物的乙烯含量大至少约 18wt%，和第三共聚物的乙烯含量比第二共聚物的乙烯含量大至少约 6wt%。

[0243] Y. 一种制造实施方案 A-X 任何一个的聚合物共混物或润滑油组合物的方法，该方法包括结合在其中引证的第一共聚物，第二共聚物和第三共聚物，和形成组合物。

[0244] 实施例

[0245] 制备乙烯 - 基共聚物

[0246] 如下所述合成以上所述的各种乙烯 - 基共聚物。在连续搅拌罐式反应器内，使用已烷作为溶剂，在溶液中聚合乙烯和丙烯。在约 110-115℃的温度，约 20 巴的总压力下，和分别约 1.3 和 2.0kg/hr 的乙烯和丙烯喂料速度下，进行反应器内的聚合。使用 N,N- 二甲基苯胺正离子四（五氟苯基）硼，活化二（对 - 三乙基甲硅烷基苯基）次甲基 [（环戊二烯基）(2,7- 二叔丁基氟苯基）] 铪二甲基作为催化剂。在聚合工艺过程中，使用氢气添加和温度控制，实现所需的熔体流动速率。视需要，以维持目标聚合温度的有效量添加外部活化的催化剂到反应器中。

[0247] 通过添加水，终止离开反应器的共聚物溶液的进一步聚合，然后使用常规技术，例如闪蒸或液相分离，首先通过除去已烷本体，提供浓缩的溶液，然后使用脱挥发器或双螺杆脱挥发挤出机，通过在无水条件下汽提其余溶剂，脱挥发，以便导致含小于 0.5wt% 溶剂和其他挥发物的熔融聚合物组合物。冷却熔融聚合物，直到固体。

[0248] 表 1 中列出了如此制备的聚合物的组成和其他性能。满足以上所述的第一乙烯 - 基共聚物的描述的聚合物表示为“EA,”，满足以上所述的第二乙烯 - 基共聚物的描述的

聚合物表示为“EB”，和满足以上所述的第三乙烯－基共聚物的描述的聚合物表示为“EC”。

[0249] 表 1

[0250]

	EA1	EA2	EB1	EB2	EC1	EC2	EC3
Mw, g/mol	92958	96720	74883	77890	65983	94434	80194
Mw/Mn	2.25	2.20	2.28	2.24	2.23	2.23	2.18
C_2, wt%	48.98	45.65	70.41	66.82	72.57	76.42	79.28
MFR, g/10min (2.16kg, 230℃)	5.53	5.97	6.40	4.99	8.32	1.49	2.64

[0251]

Tm, ℃（第一次熔融）	-35.0	n/a	43.6	15.0	44.8	48.6	55.5
Hf, J/g（第一次熔融）	0.4	n/a	45.0	44.0	58.5	70.4	73.6
Tc, ℃（第二冷却）	-50.6	n/a	14.6	11.6	18.5	37.9	44.6
Hc, J/g（第二冷却）	2.4	n/a	46.4	36.2	52.1	61.4	59.6
Tm, ℃（第二熔融）	-36.4	n/a	19.2	11.0	30.2	48.5	53.8
Hf, J/g（第二熔融）	0.6	n/a	46.5	43.3	51.2	63.5	67.9
Tg, ℃	-58.6	-57.5	-48.1	-48.1	-45.0	-40.3	-40.3

[0252] 实施例 1-50

[0253] 制备含第一乙烯－基共聚物，第二乙烯－基共聚物，和第三乙烯－基共聚物的聚合物共混物组合物，所有这些选自表 1 列出的聚合物。通过在内腔为 250ml 的 Brabender 密炼机内，在约 120- 约 150℃的温度下，使用在 15-20rpm 的速度下旋转的低剪切刀片，熔体共混 3-5 分钟，制造共混物。在采用氮气覆盖的混合操作过程中，和在共混之前，通过添加 1000ppm3:1 的 Irganox1076 与 Irgafos168（二者均获自 BASFCorporation）的混合物，保护乙烯－基共聚物。下表 2 中列出了所得聚合物共混物的组成，且给出了每一组分的用量（g）：

[0254] 表 2

[0255]

实施例 No.	EA2	EA1	EB1	EC1	EC2	EB2	EC3
1	240		120	40			
2	200		120	80			
3	160		120	120			
4	120		120	160			

5	80		120	200			
6	240		120		40		
7	200		120		80		
8	160		120		120		
9	120		120		160		
10	80		120		200		
11	160		200	40			
12	120		200	80			
13	80		200	120			
14	160		200		40		
15	120		200		80		

[0256]

16	80		200		120		
17		280	80				40
18		280				80	40
19		280	40				80
20		280				40	80
21		240	120				40
22		240				120	40
23		240	80				80
24		240				80	80
25		240	40				120
26		240				40	120
27		200	160				40

28		200				160	40
29		200	120				80
30		200				120	80

[0257] 表 2 续

[0258]

实施例 No.	EA2	EA1	EB1	EC1	EC2	EB2	EC3
31		200	80				120
32		200				80	120
33		200	40				160
34		200				40	160
35		160	200				40
36		160				200	40
37		160	160				80
38		160				160	80
39		160	120				120
40		160				120	120
41		160	80				160
42		160				80	160
43		120	240				40
44		120				240	40
45		120	200				80
46		120				200	80
47		120	160				120
48		120				160	120

49		120	120				160
50		120				120	160

[0259] 下表 3 中给出了实施例 1-50 的聚合物共混物的分子量，热性能和其他特征。

[0260] 表 3

[0261]

Ex. No.	MFR, g/10min (2.16kg, 230℃)	FTIR	Mw, g/mol	Mw/Mn	DSC: 第一次加热		DSC: 第二次加热			Tg, ℃
					Tm, ℃	Hf, J/g	Tm, ℃	Hf, J/g	Tm, ℃ (开始)	
1		54.45	43365	2.27	23.1	15.0	23.1	15.0	-34.0	-57.1
2		56.92	42001	2.19	23.8	21.8	23.8	21.8	-37.4	-56.8
3		59.95	40998	2.19	25.1	32.8	25.1	32.8	-40.1	-56.8
4		61.43	37615	2.27	28.7	36.4	28.7	36.4	-36.3	-57.1
5		64.25	35251	2.23	29.1	44.0	29.1	44.0	-34.2	-57.1
6		54.27	42868	2.30	26.6	17.1	26.6	17.1	-31.0	-57.2
7		58.11	44370	2.21	35.7	16.8	35.7	16.8	-15.0	-57.1
8		60.99	43775	2.26	39.5	34.7	39.5	34.7	-34.3	-56.9
9		64.43	42444	2.21	40.3	36.5	40.3	36.5	-26.9	-57.3
10		66.78	43449	2.21	41.5	47.6	41.5	47.6	-32.2	-56.9
11		58.99	39517	2.25	22.1	27.9	22.1	27.9	-37.5	-57.0
12		61.64	39076	2.25	25.1	29.3	25.1	29.3	-32.9	-56.8
13		63.77	37498	2.37	24.6	40.3	24.6	40.3	-37.8	-56.9
14		60.69	44150	2.19	23.7	30.5	23.7	30.5	-38.0	-56.9
15		62.85	40363	2.27	25.8	38.0	25.8	38.0	-37.3	-57.0
16		65.32	40637	2.29	30.2	44.1	30.2	44.1	-35.8	-57.0
17	5.4380	54.65			47.8	11.5	26.1	20.1	-50.7	-57.7
18	5.2340	54.81			51.9	15.8	32.0	10.6	-39.0	-57.9
19	5.0480	56.73			48.3	22.9	47.6	18.2	-37.5	-58.0
20	4.9280	56.40			52.4	18.8	51.1	15.2	-38.0	-58.1
21	5.4150	58.30			45.7	31.8	23.6	27.1	-50.4	-57.8
22	5.1410	56.42			51.5	14.5	18.0	12.6	-31.3	-57.8
23	4.9690	58.21			47.4	32.5	43.2	29.7	-49.4	-57.9
24	4.8310	57.22			51.7	21.4	51.8	16.0	-24.1	-57.9
25	4.9050	59.58			48.6	40.0	50.1	32.0	-50.4	-58.1
26	4.6580	57.37			n/a	n/a	n/a	n/a	n/a	n/a
27	5.3270	59.10			47.1	27.5	24.1	22.9	-39.3	-57.8
28	5.0790	58.58			49.0	16.2	15.2	19.6	-41.2	-58.0
29	4.9280	60.27			48.2	33.3	41.5	20.4	-23.5	-57.7
30	4.8980	59.13			48.9	18.7	46.1	16.2	-21.7	-57.8

[0262] 表 3 续

[0263]

Ex. No.	MFR, g/10min (2.16kg, 230℃)	FTIR	Mw, g/mol	Mw/Mn	DSC: 第一次加热		DSC: 第二次加热			Tg, ℃
31	4.6240	60.82			49.3	26.5	49.3	23.4	-15.0	-58
32	4.5180	61.11			50.1	24.7	50.6	21.0	-14.1	-57.8
33	4.2340	63.66			51.4	43.3	52.3	26.2	-11.3	-57.9
34	4.3650	61.47			50.1	31.8	52.1	25.0	-13.4	-58.0
35	5.3000	61.30			46.6	30.7	25.1	26.2	-36.7	-57.6
36	5.0550	60.19			48.8	15.8	17.4	18.1	-32.0	-57.6
37	4.9490	62.41			47.9	34.1	30.4	26.8	-31.8	-57.7
38	4.7130	60.43			48.9	23.3	20.7	21.4	-27.2	-57.7
39	4.5570	64.59			48.1	42.7	45.9	27.1	-24.3	-57.9
40	4.6380	62.75								
41	4.2630	64.58			48.5	46.1	48.7	32.3	-27.6	-57.6
42	4.1960	62.80								
43	5.7060	61.72			49.0	23.0	23.1	27.3	-33.8	-57.7
44	4.9250	61.83								
45	5.0010	63.28			50.1	28.2	28.5	31.1	-32.0	-57.6
46	4.8630	61.82								
47	4.6630	64.36			50.4	37.6	41.0	35.6	-32.0	-57.5
48	4.3740	63.47								
49	4.3840	65.24			50.9	34.4	47.7	35.6	-21.9	-57.5
50		54.45	43365	2.27	23.1	15.0	23.1	15.0	-34.0	-57.1

[0264] 表 2 和 3 示出了此处所述的乙烯 - 基共聚物的组成分散和结晶度分散的共混物。

[0265] 实施例 51-100

[0266] 制备含实施例 1-50 的乙烯 - 基共聚物的 10W-50 润滑油组合物。所有润滑油配制剂包括下述 :52g 粘度为 4.5cS t 的第 11 组的润滑油基础原料,30.6g 粘度为 6.1cSt 的第 11 组的润滑油基础原料,1.4g 实施例 1-50 之一的本发明的聚合物共混物组合物,14g 添加剂包 (Infineum D3426),0.7g 碱值为 400 的磺酸镁添加剂 (Infineum9340),1.0g 碱值为 300 的磺酸钙添加剂 (Infineum9330),和 0.3g 倾点抑制剂 (Infineum V387)。如下所述测试所得组合物的粘度特征。根据 ASTMD445-5,测定在 100℃下的运动粘度 (KV)。分别根据 ASTM D5293-4 和 ASTM D5293-5,使用冷的曲柄模拟器 (cranking simulator)(CCS),在 -20℃和 -25℃下,测量表观粘度。根据 ASTM D4684-4(-25℃) 和 ASTMD4684-5(-30℃),在 -25℃和 -30℃下,使用小型旋转粘度计 (MRV),测定屈服应力和粘度。下表 4 中报道了这些试验的结果。

[0267] 表 4

[0268]

Ex. No.	KV,cSt(100℃)	CCS,cP (-20℃)	CCS,cP (-25℃)	屈服应力,MRV (-25℃)	MRV 粘度,cP (-25℃)	屈服应力,MRV (-30℃)	MRV 粘度,cP (-30℃)	倾点,℃	可视的凝胶额定等级
51	18.11	3,320	6,490	<35	14,800	<35	40,900	-34	2
52	18.03	3,210	6,460	<35	14,300	<35	39,300	-36	4
53	17.76	3,140	6,350	<35	13,500	<35	37,900	-36	4
54	17.52	3,090	6,260	<35	12,100	<35	36,500	-35	4
55	17.47	3,040	6,200	<35	12,100	<35	36,300	-36	4
56	18.80	3,290	6,660	<35	15,000	<35	38,700	-37	0
57	18.89	3,230	6,590	<35	13,700	<35	37,600	-36	0
58	19.00	3,170	6,400	<35	12,700	<35	34,900	-36	
59	19.38	3,110	6,370	<35	10,500	<35	29,800	-38	4
60	19.43	3,050	6,400	<35	11,200	<35	32,200	-36	4
61	17.75	3,160	6,300	<35	14,300	<35	40,800	-37	4
62	17.43	3,110	6,140	<35	12,800	<35	37,700	-35	4
63	17.57	3,080	6,130	<35	12,900	<35	38,700	-35	4
64	18.32	3,210	6,330	<35	13,300	<35	38,600	-36	3
65	18.40	3,140	6,310	<35	12,600	<35	35,900	-36	3
66	18.76	3,090	6,220	<35	11,900	<35	34,600	-37	3
67	18.61	3,590	7,020	<35	15,800	<35	40,600	-38	
68	19.53	3,670	7,170	<35	16,800	<35	45,000	-35	
69	18.77	3,550	7,050	<35	15,400	<35	40,600	-38	
70	19.12	7,080	7,080	<35	16,600	<35	42,200	-37	
71	19.38	3,580	7,140	<35	18,500	<35	50,000	-36	
72	18.63	3,480	7,000	<35	15,500	<35	43,000	-33	
73	18.85	3,480	6,840	<35	14,300	<35	43,200	-34	
74	19.21	3,480	6,950	<35	14,400	<35	43,100	-31	
75	19.29	3,460	6,960	<35	15,100	<35	48,000	-35	
76	18.21	3,390	6,850	<35	13,800	<35	40,400	-33	

[0269] 表 4 续

[0270]

Ex. No.	KV, cSt (100℃)	CCS, cP (-20℃)	CCS, cP (-25℃)	屈服应力, MRV (-25℃)	MRV 粘度, cP (-25℃)	屈服应力, MRV (-30℃)	MRV 粘度, cP (-30℃)	倾点, ℃	可视的凝胶额定等级
77	18.75	3,420	6,920	<35	14,100	<35	40,300	-31	
78	19.00	3,400	6,870	<35	14,000	<35	42,300	-32	
79	19.28	3,410	6,960	<35	14,500	<35	46,300	-30	
80	18.20	3,340	6,800	<35	13,100	<35	39,500	-34	
81	18.57	3,350	6,830	<35	12,500	<35	36,600	-32	
82	18.98	3,360	6,800	<35	12,500	<35	37,600	-36	
83	19.39	3,410	6,980	<35	13,300	<35	44,300	-34	
84	18.90	3,500	6,820	<35	15,100	<35	39,700	-37	
85	19.29	3,510	6,840	<35	15,700	<35	42,300	-37	
86	19.06	3,430	6,830	<35	15,000	<35	39,900	-37	
87	19.22	3,430	6,750	<35	14,900	<35	38,800	-37	
88	19.30	3,400	6,720	<35	15,100	<35	41,800	-35	
89	19.02	3,370	6,650	<35	14,800	<35	41,200	-29	
90	19.23	3,360	6,720	<35	14,100	<35	39,200	-31	
91	19.40	3,380	6,710	<35	14,700	<35	41,100	-31	
92	19.46	3,320	6,690	<35	14,700	<35	44,500	-31	
93	19.05	3,360	6,670	<35	15,200	<35	44,700	-29	
94	19.09	3,330	6,580	<35	13,900	<35	38,100	-32	
95	19.16	3,290	6,680	<35	13,600	<35	38,500	-34	
96	19.27	3,300	6,610	<35	14,400	<35	42,900	-34	
97	19.49	3,370	6,740	<35	15,400	<70	50,700	-34	
98	19.09	3,310	6,680	<35	13,900	<35	40,500	-35	
99	19.65	3,320	6,640	<35	12,300	<35	36,600	-37	
100	19.30	3,270	6,520	<35	13,000	<35	39,400	-36	

[0271] 实施例 101-125

[0272] 制备含实施例 1-50 的选择乙烯 - 基共聚物共混物的润滑油组合物。所有润滑油配制剂包括在具有下述润滑性能的第 I 组基础原料 (Americas Core150, 获自 Imperial Oil Ltd.) 内 1wt% 的乙烯 - 基共聚物共混物 :在 100℃下的运动粘度 (KV)(ASTM D445-5) 为 5.189cSt, 在 40℃下的 KV(ASTM D445-3) 为 29cSt(min), 粘度指数 (ASTM D2270) 为 95(min), 闪点 (ASTM D92) 为 210℃ (min), 倾点 (ASTM D97) 为 -15℃ (max), 和 Noack 挥发度 (ASTM D5800) 为 20wt%(max)。对于每一配制剂来说, 测量剪切稳定性能 (通过 Kurt Orbahn(KO) 试验, 在 30 和 90 个循环处反映) 和增稠效率 (TE)。下表 5 中报道了这些试验的结果。

[0273] 表 5

[0274]

实施例 No.	共混物 No.	KO(30 个循环)	KO(90 个循环)	TE
101	1	20.54	25.04	1.98
102	2	21.00	24.60	1.95
103	3	18.90	22.96	1.92
104	4	17.82	21.59	1.88
105	5	17.02	20.21	1.86
106	6	24.06	28.19	2.04
107	7	23.25	28.35	2.03
108	8	21.41	26.25	2.05
109	9	21.36	26.03	2.10
110	10	22.44	26.03	2.10
111	11	19.42	23.51	1.92
112	12	16.31	20.55	1.87
113	13	12.69	16.99	1.85
114	14	20.75	25.09	1.96
115	15	20.62	25.09	1.99
116	16	20.11	24.62	2.04
117	17	23.24	27.53	1.98
118	27	19.79	23.42	1.93
119	37	20.15	24.07	1.98
120	43	17.90	22.22	1.91
121	18	20.70	25.58	1.98
122	22	23.93	28.57	2.06
123	28	22.63	27.08	2.06

124	38	20.58	26.95	2.08
125	46	20.81	25.96	2.07

[0275] 使用一组数值上限和一组数值下限，描述了一些实施方案和特征。应当理解，从任何下限到任何上限的范围加以考虑，除非另有说明。在以下的一个或更多个权利要求中出现了一些下限，上限和范围。所有数值是“大约”或“大致”的所指数值，并考虑了本领域技术人员将会预期的实验误差和变化。

[0276] 以上定义了各种术语。对于没有在以上定义权利要求中所使用的术语来说，它应当以给出该术语的相关领域的技术人员最宽泛的定义给出，所述相关领域通过至少一个印刷的出版物或授权专利来反映。此外，本申请中引证的所有专利，试验工序和其他文献全部在此通过参考引入，其程度使得这些公开内容没有与本申请不一致，并在这种引入允许的所有权限下。

[0277] 尽管前面涉及本发明的实施方案，但可在没有脱离本发明的基本范围的情况下修正本发明的其他和进一步的实施方案，和通过随后的权利要求确定本发明的范围。