



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101977946 A

(43) 申请公布日 2011. 02. 16

(21) 申请号 200980110014. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 01. 23

C08F 110/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/062, 312 2008. 01. 25 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 09. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/000449 2009. 01. 23

(87) PCT申请的公布数据

W02009/094192 EN 2009. 07. 30

(71) 申请人 埃克森美孚研究工程公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 M·M·吴 E·W·希尔

O·L·法恩格 A·杰克逊

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 张蓉珺

权利要求书 2 页 说明书 60 页 附图 5 页

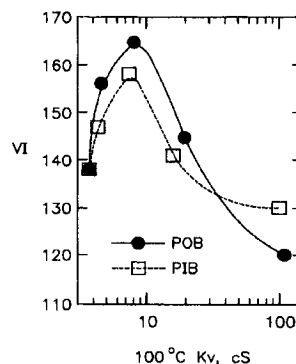
(54) 发明名称

基本油料和含有聚- α 烯烃的润滑剂共混物

(57) 摘要

本公开涉及丙烯、1-丁烯或 1-戊烯单体中的至少一种的基本无规立构的聚合物、制造此类聚合物的方法和包含该聚合物的组合物。该聚合物可用作润滑剂或可以与低粘基本油料结合形成润滑剂。该聚合物可以在金属茂催化剂以及非配位阴离子活化剂和任选氢存在下制造。

对于在 100 °C 的不同共混物粘度的 POB 共混物的 VI vs. PIB 共混物的 VI



1. 由丙烯、1-丁烯或1-戊烯单体中的至少一种制成的基本无规立构的聚- α -烯烃聚合物,该聚合物具有50至250的粘度指数(VI)、8至5,000cSt的 Kv_{100} 、60至80,000cSt的 Kv_{40} 和小于10℃的倾点。

2. 权利要求1的基本无规立构的聚合物,其在该聚合物中包含具有至少30摩尔% mr三单元组的无规立构组分。

3. 权利要求1的基本无规立构的聚合物,其是1-丁烯的聚合物。

4. 权利要求1的基本无规立构的聚合物,其在该聚合物中包含至少50摩尔% mr三单元组。

5. 权利要求1的基本无规立构的聚合物,其在该聚合物中包含至少70摩尔% mr三单元组。

6. 权利要求1的基本无规立构的聚合物,其是丙烯的聚合物。

7. 权利要求1的基本无规立构的聚合物,其是1-戊烯的聚合物。

8. 权利要求1的基本无规立构的聚合物,其是丙烯和1-丁烯的共聚物。

9. 权利要求1的基本无规立构的聚合物,其是丙烯和1-戊烯的共聚物。

10. 权利要求1的基本无规立构的聚合物,其是1-丁烯和1-戊烯的共聚物。

11. 权利要求1的基本无规立构的聚合物,其是丙烯、1-丁烯和1-戊烯的共聚物。

12. 一种共混组合物,其包含:(a)由丙烯、1-丁烯或1-戊烯单体中的至少一种制成的基本无规立构的聚- α -烯烃聚合物,其具有50至250的粘度指数(VI)、8至5,000cSt的 Kv_{100} 、60至80,000cSt的 Kv_{40} ,小于10℃的倾点,和(b)具有小于20cSt的 Kv_{100} 的第二基本油料。

13. 权利要求12的共混组合物,其中该基本无规立构的聚合物在该聚合物中包含具有至少30摩尔% mr三单元组的无规立构组分。

14. 权利要求12的共混组合物,其中该基本无规立构的聚合物包含具有至少50摩尔% mr三单元组的无规立构组分。

15. 权利要求12的共混组合物,其中该基本无规立构的聚合物具有至少70摩尔% mr三单元组的无规立构组分。

16. 权利要求12的共混组合物,其中该基本无规立构的聚合物是1-丁烯的聚合物。

17. 权利要求12的共混组合物,其中该润滑剂基本油料具有20cSt或更小的 Kv_{100} 。

18. 权利要求12的共混组合物,其包括0.1至90重量%的该基本无规立构的聚合物。

19. 权利要求12的共混组合物,其具有小于30重量%的Noack挥发性。

20. 权利要求12的共混组合物,其中该基本无规立构的聚合物是丙烯的聚合物。

21. 权利要求12的共混组合物,其中该基本无规立构的聚合物是1-戊烯的聚合物。

22. 权利要求12的共混组合物,其中该基本无规立构的聚合物是丙烯和1-丁烯的共聚物。

23. 权利要求12的共混组合物,其中该基本无规立构的聚合物是丙烯和1-戊烯的共聚物。

24. 权利要求12的共混组合物,其中该基本无规立构的聚合物是1-丁烯和1-戊烯的共聚物。

25. 权利要求12的共混组合物,其中该基本无规立构的聚合物是丙烯、1-丁烯和1-戊

烯的共聚物。

26. 权利要求 12 的润滑剂共混组合物, 包含 0.1 至 90 重量%的权利要求 1 的基本无规立构的聚合物。

27. 权利要求 12 的润滑剂共混组合物, 包含 10 至 99.9%重量%的第二基本油料。

28. 权利要求 12 的润滑剂共混组合物, 其具有 3cSt 至 1000cSt 的 Kv_{100} 。

29. 权利要求 12 的润滑剂共混组合物, 其具有 6cSt 至 30,000cSt 的 Kv_{40} 。

30. 权利要求 12 的润滑剂共混组合物, 其具有 100 至 400 的 VI。

31. 权利要求 12 的润滑剂共混组合物, 其具有 100 或大于 100 的 VI。

32. 权利要求 12 的润滑剂共混组合物, 其具有小于 0℃的倾点。

33. 权利要求 12 的润滑剂共混组合物, 其具有小于 -10℃的倾点。

34. 权利要求 12 的润滑剂共混组合物, 其具有小于 -20℃的倾点。

35. 权利要求 12 的润滑剂共混组合物, 其具有小于 -30℃的倾点。

36. 权利要求 12 的润滑剂共混组合物, 其具有小于 -40℃的倾点。

37. 权利要求 12 的润滑剂共混组合物, 其具有小于 30 重量%的 Noack 挥发性。

38. 权利要求 12 的润滑剂共混组合物, 其具有小于 20 重量%的 Noack 挥发性。

39. 权利要求 12 的润滑剂共混组合物, 其具有小于 15 重量%的 Noack 挥发性。

40. 权利要求 12 的润滑剂共混组合物, 其具有小于 10 重量%的 Noack 挥发性。

41. 权利要求 12 的润滑剂共混组合物, 其具有小于 5 重量%的 Noack 挥发性。

42. 权利要求 12 的润滑剂共混组合物, 其具有小于 1 重量%的 Noack 挥发性。

43. 权利要求 12 的润滑剂共混组合物, 其中该第二基本油料具有 15cSt 或更小的 Kv_{100} 。

44. 权利要求 12 的润滑剂共混组合物, 其中该第二基本油料包含下列至少一种: 第 I 至 VI 类基本油料或由气 - 至 - 液转化法制成的润滑油基本油料 (GTL 润滑油) 或它们的任何组合。

基本油料和含有聚- α 烯烃的润滑剂共混物

[0001] 领域

[0002] 本公开涉及由所选低碳 α -烯烃制成的聚- α -烯烃 (PAOs) 以及含有润滑剂基本油料和此类 PAOs 的润滑剂共混物以及涉及在金属茂催化剂与非配位阴离子活化剂和任选氢存在下制造它的方法。

[0003] 背景

[0004] 相关技术描述

[0005] 通过低聚烃流的合成改进天然矿物油基润滑剂性能的努力作为石油工业中的重要研究和开发的课题已有至少五十年。这些努力已导致近来向市场推出许多合成润滑剂。考虑到润滑剂性质改进,涉及合成润滑剂的工业研究努力的方向已转向在宽温度范围内表现出有用粘度,即改进的粘度指数 (VI),同时也表现出与矿物油相等或更好的润滑性、热稳定性、氧化稳定性、倾点和低温粘性的流体。

[0006] 润滑油的粘度-温度关系是在为特定用途选择润滑剂时考虑的主要标准之一。常用作单级和多级润滑剂的基础的矿物油随温度变化表现出相对较大的粘度变化。随温度表现出这种相对较大粘度变化的流体被说成具有低粘度指数 (VI)。VI 是经验的无单位数值,其表明油粘度随温度变化的变化速率。高 VI 油例如与低 VI 油相比在升高温度下较少变稀。通常,高 VI 油更合意,因为其在较高温度下具有较高粘度,这意味着更好的润滑和更好保护接触机械元件,尤其是在高温下和/或在宽范围内的温度下。根据 ASTM 方法 D 2270 计算 VI。

[0007] 如果期望润滑剂在低温环境下提供润滑,则该润滑剂的良好低温性质也是重要的。可通过根据 ASTM D 97 的纯流体倾点、通过根据 ASTM D2983 的纯或共混流体的低温布鲁克菲尔德粘度、或通过其它适当的方法,如冷起动模拟器粘度 (Cold Cranking Simulator Viscosity, CCS) 测量这些低温性质。润滑剂的良好剪切稳定性也变得更重要,因为更新的设备或发动机通常在更严酷的条件下运行。可以通过许多方法,如根据 ASTM D2603 方法的声剪切试验或根据 CEC L-45-T/A 至 D 方法的锥形滚柱轴承 (TRB) 剪切试验等测量纯流体或润滑剂共混物的剪切稳定性。

[0008] 迄今已知的 PAOs 包括通过直链 α -烯烃 (LAO) 单体的催化低聚(聚合成低分子量产物)制成的一类烃。这些通常为 1-辛烯至 1-十二烯,1-癸烯为优选材料,尽管也可以使用更低碳烯烃,如乙烯和丙烯的低聚共聚物,包括美国专利 4,956,122 和其中提到的专利中所述的乙烯与更高级烯烃的共聚物。一些 PAO 产物在润滑油市场中已变得重要。通常,有两类由直链 α -烯烃制成的合成烃流体 (SHF),被称作 PAO 和 HVI-PAO(高粘度指数 PAOs)。通常使用助催化的 BF_3 或 AlCl_3 催化剂制造不同粘度级的 PAOs。

[0009] 具体而言,可以通过烯烃进料在催化剂,如 AlCl_3 、 BF_3 或助催化的 AlCl_3 、 BF_3 存在下的聚合制造 PAOs。PAOs 的制造方法公开在例如下列专利中:经此引用并入本文的美国专利 3,149,178 ;3,382,291 ;3,742,082 ;3,769,363 ;3,780,128 ;4,172,855 和 4,956,122。在 Will, J. G. Lubrication Fundamentals, Marcel Dekker: New York, 1980 中也论述了 PAOs。在聚合后,通常将 PAO 润滑剂范围的产物氢化以将残留不饱和通常降至大于 90% 氢化的水

平。可以方便地通过 α -烯烃在聚合催化剂,如 Friedel-Crafts 催化剂存在下的聚合制造 PAOs。这些包括例如,三氟化硼、三氯化铝或三氟化硼,其用水、用醇,如乙醇、丙醇或丁醇、用羧酸、或用酯,如乙酸乙酯或丙酸乙酯,或醚,如二乙醚、二异丙醚等助催化。(参见例如美国专利 4,149,178 或 3,382,291 公开的方法)。PAO 合成的其它描述可见于下列美国专利: 3,742,082 (Brennan); 3,769,363 (Brennan); 3,876,720 (Heilman); 4,239,930 (Allphin); 4,367,352 (Watts); 4,413,156 (Watts); 4,434,408 (Larkin); 4,910,355 (Shubkin); 4,956,122 (Watts); 和 5,068,487 (Theriot)。

[0010] 可通过负载型还原的铬催化剂的作用用 α -烯烃单体制备另一类 HVI-PAOs。在美国专利 4,827,073 (Wu); 4,827,064 (Wu); 4,967,032 (Ho 等人); 4,926,004 (Pelrine 等人); 和 4,914,254 (Pelrine) 中描述了此类 PAOs。市售 PAOs 包括 SpectraSyn™ 2、4、5、6、8、10、40、100 和 SpectraSynUltra™ 150、SpectraSyn Ultra™ 300、SpectraSyn Ultra™ 1000 等 (ExxonMobil Chemical Company, Houston, Texas)。

[0011] 合成 PAOs 由于它们与矿物基润滑剂相比的优越性已在润滑剂领域中获得广泛认可和商业成功。考虑到润滑剂性质改进,关于合成润滑剂的工业研究努力已产生在宽温度范围内表现出有用粘度,即改进的粘度指数,同时也表现出与矿物油相等或更好的润滑性、热稳定性、氧化稳定性和倾点的 PAO 流体。这些相对较新的合成润滑剂降低机械摩擦,从而在整个机械载荷范围内提高机械效率并在比矿物油润滑剂宽的操作条件范围内实现这一点。

[0012] 润滑剂的性能要求变得越来越严格。需要具有改进的性质,如高粘度指数 (VI)、低倾点、降低的挥发性、高剪切稳定性、改进的磨损性能、提高的热稳定性、氧化稳定性和更宽的粘度范围的新 PAOs 以满足对润滑剂的新性能要求。还需要为此类新 PAOs 提供改进的性质的新方法。

[0013] 已经努力使用金属茂催化剂体系制备各种 PAOs。实例包括美国专利 6,706,828 (等同于美国专利公开 2004/0147693),其论述了在内消旋形式的某些金属茂催化剂存在下在高氢压下用甲基铝氧烷作为活化剂制造 PAOs。WO 02/14384 和 WO 99/67347 论述了类似的主题。

[0014] 另一些人使用非代表性地已知用于制造具有任何特定立构规整度的聚合物或低聚物的各种金属茂催化剂制造各种 PAOs,如聚癸烯。实例包括 WO 96/23751、EP 0 613 873、US 5,688,887、US 6,043,401、WO 03/020856 (等同于 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。

[0015] 最近,更加需要高粘共混基本油料。这被认为由许多因素造成,包括许多润滑剂基本油料制造商的生产限制或宣称计划将新的加氢工艺产能投入生产低粘 4 至 6 厘沱 (cS) 基本油料,包括由传统疏松石蜡进料或由来自气-至-液法的蜡 (GTL 润滑油) 的第 III 类基本油料。这些加氢工艺被认为不适用于生产较高粘度的基本油料,如高于 8cS 的那些。此外,低粘加氢处理的基本油料的额外产能,尤其是大量 GTL 润滑油的出现,可能引起共同生产高粘光亮油 (35-40cS) 的 I 类基本油料工厂的关闭,从而造成光亮油供应量的降低。因此,更加需要供应高粘基本油料以与低粘基本油料,包括第 I 至 VI 类基本油料,尤其是与低粘第 II、III 类和 GTL 润滑油流体共混。

[0016] 目前,三种主要类型的高粘基本油料可用于与低粘基本油料共混以提高该低粘基

本油料的粘度和仍保持良好性质。这三种高粘基本油料是：来自第 I 类工厂的光亮油；由 C_8 - C_{12} 直链 α -烯烃 (LAO 或 LAOs) 制成的聚- α -烯烃 (PAOs) 和聚异丁烯 (PIB)。这些高粘基本油料各有缺点。光亮油通常具有差品质。由于昂贵的 LAO 原材料和有限的 LAOs 可得性，PAOs 通常更昂贵。PIB 没有足够好的共混性质，所得共混物并非总是符合性能标准。

[0017] 一些出版物提出各种 α -烯烃的聚合，至少一些在金属茂催化剂体系存在下，以提供具有各种用途（如润滑剂组分）的聚合物。例如，W02007/011462 论述了制造高粘度指数聚- α -烯烃 (PAOs) (HVI)-PAOs 的方法，包括使包含 LAOs 混合物的进料与活化金属茂催化剂接触以制造用在润滑剂组分中或用作功能液体的液体聚合物。该共聚物组合可以由 C_3 至 C_{30} 范围的至少两种不同的 α -烯烃制成，其中单体无规分布在该聚合物中。在一个实施方案中，单体之一是较高级 α -烯烃，如选自 C_{12} 至 C_{18} α -烯烃的之一，另外一种或多种 α -烯烃例如选自 C_3 至 C_7 α -烯烃。在另一实施方案中，使用丙烯或 1-丁烯作为进料组分之一，因为它们容易获自精炼厂或石油化工厂。所得共聚物据说本身或作为与其它润滑剂或聚合物的共混流具有有用的润滑剂性质，包括优异的 VI、倾点、低温粘性。

[0018] 美国专利 5,859,159 涉及用于在金属茂催化剂体系存在下聚合非乙烯的 α -烯烃均聚物和共聚物的稀释法。该方法中所用的 α -烯烃进料流包含至少一种 α -烯烃，如丙烯、1-丁烯、戊烯-1、4-甲基-戊烯-1、己烯-1、辛烯-1 和更高级的 α -烯烃，直至并包括十九烯-1，例如丙烯和丁烯-1 的混合物。大多数实施例中的聚合物具有至少 80% 的全同立构指数。该产物可用作生产润滑剂用的骨架、或油分散剂和粘度改进剂。

[0019] 美国专利公开 2007/0043248 涉及制造低粘聚- α -烯烃的方法，包括使一种或多种具有 3-24 个碳原子的 α -烯烃单体与可包括金属茂催化剂化合物的催化剂接触。该方法中所用的 PAOs 通常是具有 100,000 或更低的重均分子量的二聚物、三聚物、四聚物、或更高级低聚物。

[0020] 美国专利公开 2003/0055184 涉及包含烯烃单体重复单元的非异构化低聚物，其中该低聚物具有大约 10,000 或更低的分子量，并在单中心催化剂，如金属茂催化剂存在下制备。该烯烃单体可选自脂族烯烃、芳族烯烃或环烯烃。合适的 α -烯烃可包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯和 1-十四烯。至少一些实施方案的 PAO 可以氢化以配制润滑油。1-癸烯和 1-十四烯的一些示例性低聚物据报道具有 1.8 至 9.2 的在 100°C 下的运动粘度 (Kv)，5.3 至 50.3 的在 40°C 下的 Kv 和大约 130 至 166 的 VI。

[0021] Song 等人, New High Performance Synthetic Hydrocarbon Base Stocks, Lubrication Engineering, 58/6, 29-33 (2002 年 6 月) 涉及廉价烯烃单体，如乙烯、丙烯和丁烯的聚合，以明显由乙烯至少一种丙烯和丁烯制造乙烯- α -烯烃聚合物 (EOP)。在该聚合反应中使用单中心催化剂制造据说与商业 PAO 表现类似并可以在需要优质润滑剂的用途中用作合成基本油料的合成流。该 EOPs 具有在 100°C 下为 1.9 至 11.4 和在 40°C 下为 5.5 至 66.1 cSt 的 Kv，和 1.04 至 1.34 的 M_w/M_n 。

[0022] 2006 年 6 月 2 日提交的 PCT/US06/21231 (其要求 2005 年 7 月 19 日提交的 USSN 60/700,600 的权益) 描述了使用外消旋金属茂和非配位阴离子活化剂由具有 5 至 24 个碳原子的单体制造液体。

[0023] 但是，迄今，由于各种因素，如制造方法不足、高成本和 / 或它们的性质关系，用金属茂制成的 PAOs 尚未在市场，特别是润滑剂市场中广泛使用。在本公开中，我们通过提供

具有优异性质组合的新型 PAOs 来解决此类和其它需求。

[0024] 概述

[0025] 本公开涉及由丙烯、1-丁烯或 1-戊烯单体中的至少一种制成的基本无规立构的聚- α 烯烃聚合物和 / 或与其与优选具有更低粘度的另外基本油料的润滑剂共混组合物。该聚合物可用作润滑剂基本油料,且其具有大约 50 至大约 250 的粘度指数 (VI)、大约 8 至大约 5,000cSt 的 Kv_{100} 和大约 60 至大约 80,000cSt 的 Kv_{40} 和小于大约 10°C 的倾点。

[0026] 本公开还涉及包含由丙烯、1-丁烯或 1-戊烯单体中的至少一种制成的基本无规立构的聚- α 烯烃聚合物的共混组合物。该聚合物具有大约 50 至大约 250 的粘度指数 (VI)、大约 8 至大约 5,000cSt 的 Kv_{100} 、大约 60 至大约 80,000cSt 的 Kv_{40} 和小于大约 10°C 的倾点。该组合物可包括第二润滑剂基本油料。这种第二润滑剂基本油料通常具有大约 20 或小于大约 20,如大约 15 或小于大约 15cSt 的 100°C 运动粘度并可包含下列至少一种:API 第 I 至 VI 类基本油料和由气-至-液转化法制成的润滑油基本油料 (GTL 润滑油) 或这些较低粘度基本油料的混合物。该共混组合物包含大约 0.1 至大约 90 重量%的基本无规立构的聚合物并具有大于大约 100 的粘度指数、大约 3 至大约 1,000cSt 的 Kv_{100} 和大约 6 至大约 30,000cSt 的 Kv_{40} ,以及具有与具有相当的 100°C 运动粘度的单基本油料相比显著改进的低温性质,例如布鲁克菲尔德粘度。

[0027] 该基本无规立构的聚合物具有小于 300,000,如大约 300 至大约 300,000 的 M_w (重均分子量) 和小于 100,000,如大约 280 至大约 100,000 的 M_n (数均分子量)。该聚合物的分子量分布 (M_w/M_n) 大于 1 且小于 5。

[0028] 该基本无规立构的聚合物具有在 100°C 下大约 8,或大于大约 8 至大约 5,000cSt 和在 40°C 下大约 60 至大约 80,000cSt 的运动粘度 (Kv) 和大于大约 50 的粘度指数 (VI)。

[0029] 附图简述

[0030] 为了辅助相关领域普通技术人员制造和使用本发明主题,参考附图,其中:

[0031] 图 1 显示本公开的聚-1-丁烯 (POB) 在 4cS GTL 润滑油基本油料中的共混物与聚-异丁烯 (PIB)H300 在 4cS GTL 润滑油基本油料中的共混物的作为 100°C 运动粘度 (Kv) 的函数的粘度指数 (VI) 的比较。PIB H300 可购自 Eneos Chemical Co.。

[0032] 图 2 显示本公开的 POB 在 4cS GTL 润滑油中的共混物与 PIB H300 在 4cS GTL 润滑油中的共混物的作为 40°C Kv 的函数的 VI 的比较。

[0033] 图 3 显示本公开的 630POB 在 4cS GTL 润滑油中的共混物与 PIBH300 在 4cS GTL 润滑油中的共混物的作为 100°C Kv 的函数的由 TGA 测量预测出的 Noack 挥发性的比较。630POB 是本公开中描述的 100°C Kv 为 630cSt 的聚-1-丁烯 (POB) 的缩写。

[0034] 图 4 显示本公开的 630POB 在 4cS GTL 润滑油中的共混物与 PIBH300 在 4cS GTL 润滑油中的共混物的作为 40°C Kv 的函数的由 TGA 测量预测出的 Noack 挥发性的比较。

[0035] 图 5a 和 5b 显示基本无规立构的聚-1-丁烯 (图 5a) 和具有显著量的全同立构规整度的聚-1-丁烯 (图 5b) 的 $C_{13}NMR$ 谱。

[0036] 详述

[0037] 本文所用的元素周期表的新编号方案如 CHEMICAL ANDENGINEERING NEWS,63(5), 27(1985) 中所述使用。除非另行指明,所有以 psi 计的压力都是 psig。本公开中的所有数值都被理解为用“大约”修饰。本文所述的单体、聚合物或其它组分 (包括但不限于该组合

物的组分)的单数形式被理解为包括其复数形式,反之亦然。

[0038] 对本公开和权利要求书而言,当聚合物或低聚物被说成包含烯烃时,该聚合物或低聚物中存在的烯烃分别是该烯烃的聚合或低聚形式。同样地,术语聚合物的使用意在包括均聚物和共聚物,其中共聚物包括具有两个或更多个化学不同的单体的任何聚合物。同样地,术语低聚物的使用意在包括均低聚物和共低聚物,其中共低聚物包括具有两个或更多个化学不同的单体的任何低聚物。

[0039] 对本公开和权利要求书而言,术语“聚 α -烯烃”、“聚 α 烯烃”或“PAO”是同义的,并包括 C_3 - C_5 α -烯烃单体,即丙烯、1-丁烯或 1-戊烯中的至少一种的均低聚物、共低聚物、均聚物和共聚物。因此,本公开中所用的术语“ C_3 - C_5 α -烯烃单体”是指丙烯、1-丁烯、1-戊烯或它们的一种或多种混合物。

[0040] 本公开的 PAOs 可包括低聚物、聚合物或两者的组合。本文所述的本公开的 PAO 组合物(无论是低聚物、聚合物还是其组合)是液体并具有 300,000 或更低的 M_w 。

[0041] 对本公开和权利要求书而言,催化周期中的活性物类可包含该催化剂的中性或离子形式。

[0042] 术语“催化剂体系”是指催化剂前体/活化剂对,如金属茂/活化剂对。当使用“催化剂体系”描述活化前的这种对时,其是指与活化剂和任选助活化剂(如三烷基铝化合物)一起的未活化催化剂(前催化剂)。当其用于描述活化后的这种对时,其是指活化催化剂和活化剂或其它电荷平衡部分。另外,该活化催化剂体系可任选包含助活化剂和/或其它电荷平衡部分。

[0043] “催化剂前体”也常称作前催化剂、催化剂、催化剂化合物、前体、金属茂、过渡金属化合物、未活化催化剂或过渡金属配合物。这些术语可互换使用。活化剂和助催化剂也可互换使用。清除剂是通常为通过清除杂质来促进低聚或聚合而添加的化合物。一些清除剂也可充当活化剂,并可以被称作助活化剂。也可以与活化剂一起使用不是清除剂的助活化剂以形成含过渡金属化合物的活性催化剂。在一些实施方案中,助活化剂可以与过渡金属化合物预混以形成烷基化过渡金属化合物,也称作烷基化催化剂化合物或烷基化金属茂。

[0044] 对本公开和权利要求书而言,非配位阴离子(NCA)是指不配位到催化剂金属阳离子上或仅弱配位到该金属阳离子上的阴离子。NCA 足够弱地配位以使中性路易斯碱,如烯属或炔属不饱和单体可以从催化剂中心置换该 NCA。可与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准金属可以用作非配位阴离子或包含在非配位阴离子中。合适的金属包括,但不限于,铝、金和铂。合适的准金属包括,但不限于,硼、铝、磷和硅。非配位阴离子的一个子类包含化学计量活化剂,其可以是中性的或离子的。术语离子活化剂和化学计量离子活化剂可互换使用。同样地,术语中性化学计量活化剂和路易斯酸活化剂可互换使用。

[0045] 此外,反应器是在其中进行反应的任何容器。

[0046] “异烷基”是具有至少一个叔或季碳原子并沿各链的至少一部分具有至少一个 C_1 至 C_{18} 烷基支链的支化烷基。

[0047] 在本申请中,只要在组合物或一组要素之前使用过渡术语“包含”,则要理解的是,我们也设想在所述组合物或要素的列举前具有过渡术语“基本... 构成”、“由... 构成”、“选自”或“是”的所述相同组合物或要素组,反之亦然。

[0048] 聚 α -烯烃

[0049] 该基本无规立构的聚- α 烯烃聚合物（其在本文中也称作为“基本无规立构的聚合物”）由相对低成本的 α -烯烃，即丙烯、1-丁烯、1-戊烯或其混合物，或由含有这些低成本 α -烯烃或它们的一种或多种混合物的任何进料流制成。

[0050] 商业生产设施，如炼油厂，具有包括 α -烯烃的工艺料流，其可用作本文中论述的基本无规立构的聚合物的生产原材料。例如，可以使用炼油厂中通常存在的混合脂族 C_4 料流作为用于 1-丁烯聚合的进料流以获得本文论述的基本无规立构的聚合物。该混合 C_4 料流可能包括混合正丁烷、异丁烯、1-丁烯、顺式和反式 2-丁烯和异丁烯。利用本文所述的催化剂的方法由此类混合脂族 C_4 料流基本选择性聚合 1-丁烯。

[0051] 该基本无规立构的聚合物可以与低粘基本油料共混以制造与由聚异丁烯或光亮油制成的共混物相比具有改进的性质，如粘性，包括粘度和粘度指数，热、氧化、剪切稳定性和挥发性的润滑共混物。本公开的共混物的性质与由明显更贵的聚- α -烯烃 (PAO)（其由 C_8 - C_{12} 直链 α -烯烃 (LAO) 制成）制成的共混物相比相当或甚至更好。

[0052] 本文所述的所有方法可用于制造本公开的所有基本无规立构的聚合物。

[0053] 本文论述的聚合物——其也可以被称作本公开的聚- α -烯烃 (PAOs)——在产生具有大约 8 或大于大约 8cSt 至大约 5,000cSt 的 KV_{100} 和本公开的 PAOs 的所有其它性质的聚 α -烯烃的方法中制成，该方法包括：

[0054] 使一种或多种具有 3 至 5 个碳原子的 α -烯烃单体与下式所示的未桥连的取代双（环戊二烯基）过渡金属化合物和非配位阴离子活化剂和任选烷基-铝化合物接触：

[0055] $(Cp)(Cp^*)MX_1X_2$

[0056] 其中：

[0057] M 是金属中心，并且是第 4 族金属；

[0058] Cp 和 Cp^* 1) 是各自键合到 M 上的相同或不同的环戊二烯基环，且 Cp 和 Cp^* 都被至少一个非氢取代基 R 基团取代，或 2) Cp 被 2 至 5 个取代基 R 基团取代，各取代基 R 独立地为基团，其是烃基、取代烃基、卤碳基 (halocarbyl)、取代卤碳基、甲硅烷基碳基 (silylcarbyl) 或甲锗烷基碳基 (germylcarbyl)，或 Cp 和 Cp^* 是相同或不同的环戊二烯基环，其中任何两个相邻 R 基团任选连接形成取代或未取代的、饱和、部分不饱和的、或芳环的或多环的取代基；

[0059] X_1 和 X_2 独立地为氢、卤素、氢化物基 (hydride radicals)、烃基、取代烃基、卤碳基、取代卤碳基、甲硅烷基碳基、取代甲硅烷基碳基、甲锗烷基碳基或取代甲锗烷基碳基；或这两个 X 连接和键合到金属原子上以形成含有大约 3 至大约 20 个碳原子的带金属的环 (metallacycle ring)；或两者一起可以是烯烃、二烯烃或芳炔配体；

[0060] 其中过渡金属化合物与活化剂的摩尔比为 10 : 1 至 0.1 : 1，且如果存在烷基铝化合物，则该烷基铝化合物与过渡金属化合物的摩尔比为 1 : 4 至 4000 : 1，该接触在聚合条件下进行，其中：

[0061] i) 任选基于反应器总压力以 0.1 至 300psi 的分压存在氢，或氢浓度为按重量计 1 至 30,000ppm 或更低；

[0062] ii) 其中具有 3 至 5 个碳原子的 α -烯烃单体以反应中存在的催化剂 / 活化剂 / 烷基铝化合物溶液、单体和任何稀释剂或溶剂总重量为基础以 10 重量%或更高存在。

[0063] 在一个实施方案中,本公开涉及液体聚 α -烯烃 (PAOs),其包含通过碳-13NMR 和/或通过 H-1NMR 法测得的以聚 α -烯烃中存在的单体总摩尔数为基础多于 50 摩尔%的一种或多种 C_3 至 C_5 α -烯烃单体,例如 55 摩尔%或更多,优选 60 摩尔%或更多,如 65 摩尔%或更多,70 摩尔%或更多,如 75 摩尔%或更多,80 摩尔%或更多,85 摩尔%或更多,90 摩尔%或更多,95 摩尔%或更多,或 100 摩尔%。

[0064] 对本公开和权利要求书而言,液体是指在室温下流动,具有小于 25°C 的倾点的材料。

[0065] 在进一步实施方案中,本文所述的任何聚 α -烯烃具有大约小于 300,000,如大约 300 至大约 300,000,大约 300 至大约 250,000,大约 400 至大约 200,000,大约 600 至大约 150,000,大约 800 至大约 100,000,或大约 1,000 至大约 8,000 克/摩尔的 M_w (重均分子量)。

[0066] 在另一实施方案中,本文所述的任何聚 α -烯烃具有小于大约 200,000,如小于大约 100,000,大约 280 至大约 100,000,大约 250 至大约 10,000,大约 500 至大约 5,000,或大约 280 至大约 4,000 克/摩尔的 M_n (数均分子量)。

[0067] 在另一实施方案中,本文所述的任何聚 α -烯烃具有大于大约 1 和小于大约 5,如小于大约 4,小于大约 3,小于大约 2.5 或小于大约 2.3 的 M_w/M_n 。或者,本文所述的任何聚 α -烯烃都具有大约 1 至大约 3.5,如大约 1 至大约 2.5,大约 1.1 至大约 2.5,或大约 1.2 至大约 2.3 的 M_w/M_n 。

[0068] 对本公开和本文的权利要求书而言,分子量分布 (MWD) 等于 M_w/M_n 。

[0069] 对于需要优异的剪切稳定性、热稳定性或热/氧化稳定性的许多用途而言,本公开的,即本文论述的聚 α -烯烃有利地以尽可能最窄的 MWD 制成。具有不同粘度,但由相同进料或催化剂制成的 PAO 流体通常具有不同 MWDs。换言之,PAO 流体的 MWDs 取决于流体粘度。通常,较低粘度的流体具有较窄 MWDs (较小的 MWD 值),较高粘度的流体具有较宽 MWDs (较大的 MWD 值)。对于 100°C Kv 小于 1000cSt 的大多数流体, MWD 通常小于 2.5,并通常为大约 1.6 至大约 2.2。100°C 粘度大于 1000cSt 的流体通常具有通常大于 2.5 的较宽 MWDs。通常,流体的 MWD 越窄,其剪切稳定性越好。此类窄 MWD 流体在 TRB (锥形滚柱轴承) 试验中由于高应力或剪切而表现出较低的粘度损失,并在更严酷条件下具有较高的高温、高剪切速率 (HTHSR) 粘度,从而提供较厚的润滑剂膜和随之较好的润滑和磨损保护。在运行条件不那么严酷 (例如在低剪切应力或低载荷下) 或剪切稳定性或 HTHSR 粘度不那么重要的某些用途中,具有较宽 MWD 的流体可能提供更好的共混性质或其它优点。

[0070] 通过尺寸排阻色谱法 (SEC),也称作凝胶渗透色谱法 (GPC),使用供中至低分子量聚合物用的柱,以四氢呋喃为溶剂和以聚苯乙烯为校准标样,测量 M_w 、 M_n 和 MWD。除非另行指明,本文中报道的 M_n 和 M_w 值是测得的 GPC 值并且不由 100°C 运动粘度计算。

[0071] 在一个实施方案中,本文所述的任何 PAO 可具有小于大约 10°C (通过 ASTM D 97 测得),如小于大约 0°C,小于大约 -10°C,小于大约 -20°C,小于大约 -25°C,小于大约 -30°C,小于大约 -35°C,小于大约 -40°C,小于大约 -55°C,大约 -10 至大约 -80°C,大约 -15°C 至大约 -70°C,或大约 -5 至大约 -50°C 的倾点。

[0072] 在一个实施方案中,本文所述的任何聚 α -烯烃可具有大约 8 或大于大约 8 至大约 5,000,大约 8 或大于大约 8 至大约 10,000,如大约 20 至大约 10,000,大约 30 至大约 7,500,

大约 40 至大约 5,000, 大约 8 至大约 1,000, 大于大约 8 至大约 5,000cSt, 如大于大约 20 至大约 4,800cSt, 大于大约 20cSt 至大约 1,600cSt 的在 100℃ 下的运动粘度。在另一实施方案中, 本文所述的任何 PAO 可具有大约 60 至大约 80,000cSt, 如在 40℃ 下大约 80cSt 至大约 70,000cSt, 或大约 90 至大约 47,000cSt 的通过 ASTM D 445 测得的在 40℃ 下的运动粘度。

[0073] 在另一实施方案中, 本文所述的聚 α -烯烃流体可具有大于 50 的粘度指数 (VI)。根据 ASTM 方法 D 2270-93[1998] 测定 VI。流体的 VI 通常取决于粘度和进料组成。较高的 VI 较合意。高粘流体通常具有比具有相同进料组成和较低粘度的流体高的 VI。根据流体粘度和进料烯烃组成, 本文论述的由 C₃ 或 C₄ 或 C₅ 直链 α -烯烃 (LAO) 或其组合制成的流体的典型 VI 范围为大约 50 至大约 250, 如大约 60 至大约 220, 或大约 50 至大约 200。

[0074] 在另一实施方案中, 本公开的 PAO 流体优选不含非常轻级分。这些轻级分造成高挥发性、不稳定的粘度、差氧化和热稳定性。它们通常在最终产物中除去。通常优选地, 少于 1 重量% 流体具有 C₂₀ 或更低碳数 (即在产物低聚物分子中少于 20 个或更少的碳单元), 如少于 1 重量% 流体具有 C₂₄ 或更低碳数或少于 1 重量% 流体具有 C₂₆ 或更低碳数。合意地, 少于 0.5 重量% 流体具有 C₂₀ 或更低碳数, 如少于 0.5 重量% 流体具有 C₂₄ 或更低碳数或少于 0.5 重量% 流体具有 C₂₆ 或更低碳数。C₂₀ 或更低碳原子、C₂₄ 或更低碳原子等在本文中也可互换称作 C₂₀ 或更低碳, C₂₄ 或更低碳, 等。有时, 这些级分也被称作轻级分。任何这些轻质烃的量越低, 通过 Noack 挥发性试验测得的流体性质越好。通常, 流体挥发性极大取决于流体粘度或流体分子量。较高粘度或较高分子量的流体将具有较低挥发性和较低粘度, 或较低分子量的流体将具有较高挥发性。对于大多数粘度级, 例如, 该 PAO 流体具有小于 15 重量%, 如小于 10 重量% 和 / 或小于 5 重量% 的 Noack 挥发性。

[0075] 在另一实施方案中, 本文所述的任何聚 α -烯烃可具有 150℃ 或更大的通过 ASTM D 56 测得的闪点。

[0076] 在另一实施方案中, 本文所述的任何聚 α -烯烃可具有 0.75 克 / 立方厘米至 0.9 克 / 立方厘米, 如 0.78 至 0.85 克 / 立方厘米的比重。

[0077] 本文中制成的 PAOs, 特别是具有中至高粘度的那些 (如 Kv₁₀₀ 大于大约 8cSt 的那些) 尤其适用于配制高性能汽车发动机油、通用工业润滑剂、滑脂、各种类型的汽车或工业齿轮油、航空润滑剂、液压液体或润滑剂、传热流体等。它们可以就其自身使用或通过将 0.1 至 95 重量% 的 PAOs 与其它流体, 如第 I、II 类、第 II+ 类、第 III 类、第 III+ 类基本油料或由来自 CO/H₂ 合成气的费托烃合成的蜡级分的加氢异构化制成的润滑油基本油料 (GTL 润滑油基本油料), 或其它第 IV 类或第 V 类或第 VI 类基本油料共混来使用。这些基本油料的一般描述可见于书籍 "Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants, Chemistry and Technology" 第 18 和 19 章, 编辑 L. R. Rudnick, 2006 年由 CRC Press, Taylor & Francis Group of Boca Raton 出版, FL 22487-2742 (经此引用并入本文)。这些共混基本油料在与本领域中已知的添加剂合并时用于配制成全合成润滑剂、部分合成物, 或其它基本油料一起用作专用添加剂组分。这些添加剂包括, 但不限于, 无灰分散剂、金属或高碱性金属清净剂添加剂、抗磨添加剂、粘度指数改进剂、抗氧化剂、防锈剂、倾点下降剂、摩擦降低添加剂等。

[0078] 根据本说明书的实施方案获得的 PAOs 可以氢化以大约 0.1 重量% 至大约 90 重

量%的量配制润滑油。

[0079] 除非另行指明,对本文中的流体报道的所有运动粘度值都在 100℃测量。随后通过将测得的运动粘度乘以液体密度来获得动态粘度。运动粘度的单位为 m^2/s ,常换算成 cSt 或厘沱 ($1\text{cSt} = 10^{-6}\text{m}^2/\text{s}$ 或 $1\text{cSt} = 1\text{mo}^{\text{m}}/\text{sec}$)。

[0080] 本文所述的 PAOs 通常是一种或多种 C_3 至 C_5 α -烯烃单体的二聚物、三聚物、四聚物或更高级低聚物。通常,本文所述的 PAOs 通常是许多不同低聚物的混合物。在一个实施方案中,来自这些 α -烯烃的最小低聚物具有 C_{10} 至 C_{20} 的碳数。通常将这些小低聚物与常用作高性能流体的碳数大于 C_{20} ,例如 C_{24} 和更高的较高低聚物分离。这些分离的 C_{10} 至 C_{20} 低聚物烯烃或在氢化后的相应链烷烃可用于专门用途,如具有优异的可生物降解性、毒性、粘度等的钻井液、溶剂、漆料稀释剂等。有时,将最多 C_{40} 的较小低聚物与残余润滑油级分分离以产生具有最合意性质的产物。 C_{20} 或 C_{30} 的高性能流体级分和更高级级分在氢化除去不饱和后通常具有较低粘度,以使它们有益于一些用途,如更好的燃料经济性、更好的可生物降解性、更好的低温流动性质或更低的挥发性。从 C_{10} 至 C_{30} 或 C_{40} 级分的这些较小低聚物级分如果未氢化,则具有高的不饱和程度。它们可用作用芳族化合物、羟基芳族化合物、马来酸酐进一步官能化的原材料,或用作化学合成用的原材料。较高级的低聚级分(C_{20} 和更高级,或 C_{24} 和更高级,或 C_{28} 和更高级,或 C_{30} 和更高级的级分)在氢化后可就其自身用作润滑剂基本油料或用作共混组分。这些较高级的低聚级分如果未氢化,可用作用芳族化合物、羟基芳族化合物、马来酸酐进一步官能化的原材料,或用作化学合成用的原材料。

[0081] 本文所述的低聚或聚合法通常以产生 100℃ Kv 大于大约 8cSt 的最终产物的方式进行。用于制造这些流体的方法和催化剂的独特之处在于,它们产生基本无规立构并具有大约 1 至大约 5,如大约 1.1 至大约 2.5 的分子量分布 M_w/M_n 的聚合物。由于这一特征,该聚合法根据进料类型产生对润滑油级分产物的极高选择性,以及相对低量的 C_{20} 或 C_{24} 或 C_{28} 或 C_{30} 轻级分或更低级分。此外,由于这种分子量分布,最终润滑油级分不含过高分子量级分,这可能造成在剪切、热和氧化应力下的不稳定性。

[0082] 本文所述的 PAOs 可用作润滑剂。或者,该 PAOs 可以与其它基本油料(Gr I 至 VI)共混并用作润滑剂。为了用作润滑剂,单独或与其它基本油料共混的该 PAOs 优选与合适的添加剂,包括抗氧化剂、抗磨添加剂、摩擦改进剂、分散剂、清净剂、缓蚀剂、消泡剂、耐特压添加剂、密封溶胀添加剂和任选粘度改进剂等结合。典型添加剂、配方和用途的描述可见于书籍"Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants, Chemistry and Technology",编辑 L. R. Rudnick, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL. 和" Lubricant Additives" Chemistry and Applications,编辑 L. R. Rudnick, Marcel Dekker, Inc., New York, 2003,它们经此引用并入本文。

[0083] 在另一实施方案中,本文所述的 PAOs 具有 20 重量%或更低,如 15 重量%或更低,10 重量%或更低,5 重量%或更低,小于 2 重量%或更低,或小于 1 重量%或更低的通过 Noack 挥发性试验 (ASTM D5800) 测得的挥发性。通常,该 PAOs 具有小于 5 重量%的 Noack 挥发性。

[0084] 在另一实施方案中,直接由低聚或聚合法制成的 PAOs 是不饱和烯烃。可以通过根据 ASTM D 1159 的溴值测量或通过质子或碳-13NMR 定量测量不饱和量。质子 NMR 能谱分析也可以区分和量化烯属不饱和的类型:亚乙烯基、1,2-二取代的、三取代的,或乙烯基。

碳-13NMR 能谱法可证实由质子谱计算出的烯烃分布。

[0085] 质子和碳-13NMR 能谱法都可量化烯烃低聚物中的短链支化 (SCB) 程度, 尽管碳-13NMR 可提供关于支链长度的更高特异性。在质子谱中, SCB 支链甲基共振落在 1.05-0.7ppm 范围内。长度充分不同的 SCBs 会产生足够不同的甲基峰以便单独积分或去褶皱合以提供支链长度分布。其余亚甲基和次甲基信号在 3.0-1.05ppm 范围内共振。为了将积分与 CH、CH₂ 和 CH₃ 浓度相关联, 必须针对质子多重性校正各积分。将甲基积分除以 3 以推导甲基数; 其余脂族积分被认为各甲基包含一个 CH 信号, 其余积分为 CH₂ 信号。CH₃/(CH+CH₂+CH₃) 的比率产生甲基浓度。

[0086] 类似逻辑适用于碳-13NMR 分析, 不同的是不需要进行质子多重性校正。此外, 相对于 ¹H NMR, ¹³C NMR 的提提高的光谱/结构分辨率允许根据分支长度区分子。通常, 甲基共振可以单独积分以产生甲基 (20.5-15ppm)、丙基 (15-14.3ppm)、丁基和更长支链 (14.3-13.9ppm) 和乙基 (13.9-7ppm) 的支链浓度。

[0087] 容易通过质子 NMR 进行烯烃分析, 5.9 至 4.7ppm 之间的烯属信号根据该烯烃的烷基取代型式细分。乙烯基 CH 质子在 5.9-5.7ppm 之间共振, 且乙烯基 CH₂ 质子在 5.3 和 4.85ppm 之间共振。1,2-二取代的烯烃质子在 5.5-5.3ppm 范围内共振。三取代烯烃峰在 5.3-4.85ppm 区中与乙烯基 CH₂ 峰重叠; 基于乙烯基 CH 积分的两倍, 通过减法除去乙烯基对该区域的影响。1,1-二取代的-或亚乙烯基-烯烃在 4.85-4.6ppm 区中共振。一旦针对质子多重性校正, 该烯烃共振可归一化以产生摩尔百分比烯烃分布, 或与多重性校正的脂族区进行比较 (如上文对甲基分析所述) 以产生级分浓度 (例如, 每 100 个碳的烯烃)

[0088] 通常, 不饱和量极大取决于流体粘度或流体分子量。较低粘度的流体具有较高不饱和程度和较高溴值。较高粘度的流体具有较低不饱和程度和较低溴值。如果在聚合步骤中施加大量氢或高氢压, 则溴值可能低于不存在氢的情况。通常, 对于在本发明的方法中制成的大于 20 至 5000eSt 聚 α-烯烃, 刚合成的 (as synthesized) PAO 根据流体粘度具有 50 至小于 1 的溴值。

[0089] 如通过 ¹H 和 ¹³C-NMR 证实的那样, 通过本发明的方法制成的 PAO 流体中的烯属不饱和的类型是独特的。它们含有极高量的亚乙烯基烯烃、CH₂=CR¹R², 和少得多的其它类型的不饱和, 包括三取代或二取代的烯烃。亚乙烯基含量也优选比基于与 MAO 助催化剂一起使用的金属茂的现有技术情况中制成的聚 α-烯烃的亚乙烯基含量高得多。在本发明中, 亚乙烯基含量大于 65 摩尔%, 或大于 70% 或大于 80%。更高量的亚乙烯基不饱和通常更合意, 因为这些类型的烯烃在进一步氢化或进一步官能化中的反应性高得多。有许多使亚乙烯基烯烃的量最大化的方法, 如经此引用并入本文的美国专利 No. 5, 286, 823 中公开的那些。

[0090] 亚乙烯基烯烃通常在烯反应中更快地与马来酸酐反应。它们容易得多地被氢化以产生用于高性能基本油料的完全饱和烃。通常, 氢化程度影响该流体的氧化稳定性。具有较高氢化程度和随之较低溴值的流体通常具有较好的氧化稳定性。本公开的 PAO 或 PAOs 具有高亚乙烯基含量, 因此更易氢化, 从而形成低溴值流体。氢化后的溴值优选小于 5, 更优选小于 3, 更优选小于 2, 更优选小于 1, 更优选小于 0.5, 更优选小于 0.1。通常, 溴值越低, 氧化稳定性越好。

[0091] 在一个实施方案中, 本文所述的 PAOs 含有显著量的无规立构聚合物结构。换言之

之,该 PAOs 主要具有单体单元的无规立构排列。这种无规立构聚合物有益于润滑剂用途。该无规立构组分可以如出版物 " Syntheses of Multi-stereoblock Polybutene-1 Using Novel Monocyclopentadienyl Titanium and Modified Methylaluminoxane Catalysts " Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry 第 37 卷, 第 4497-4501 页 (1999) 中所述通过如 C13-NMR 法测得的 mr 三单元组的量确定。在本专利申请中,我们将基本无规立构的 PAO 定义为是通过 C13-NMR 分析含有至少大约 30%,如大于大约 30 摩尔% mr 三单元组的聚合物。在一个实施方案中,合意的无规立构 PAO 具有至少大约 50,如大约 50 摩尔% mr 三单元组。在实施方案中,该 PAOs 具有由通过下述碳-13NMR 测得的至少大约 30 摩尔% mr 三单元组,如至少大约 50 摩尔%,至少大约 60 摩尔%,至少大约 70 摩尔%,或至少大约 75 摩尔%的 mr 三单元组量确定的无规立构聚合物结构。

[0092] 在另一实施方案中,本公开进一步涉及包含根据下述程序通过碳-13 核磁共振 (NMR) 能谱法测得的 70 摩尔%或更少,60 摩尔%或更少,50 摩尔%或更少,40 摩尔%或更少,30 摩尔%或更少,20 摩尔%或更少的 mm 三单元组的 PAOs。

[0093] 在另一实施方案中,本文所述的 PAOs 包括根据下述程序通过碳-13 核磁共振 (NMR) 能谱法测得的大约 80 摩尔%或更少,如大约 70 摩尔%或更少,大约 60 摩尔%或更少,大约 50 摩尔%或更少,大约 40 摩尔%或更少,大约 30 摩尔%或更少,大约 20 摩尔%或更少,大约 10 摩尔%或更少,或大约 5 摩尔%或更少的量的 rr 三单元组。

[0094] 在另一实施方案中,本公开进一步涉及具有根据下述程序通过碳-13 核磁共振 (NMR) 能谱法测得的小于大约 5,如小于大约 4,小于大约 3,小于大约 2,小于大约 1 的 mm/mr 比率的 PAOs。

[0095] 如上所述,碳-13NMR 用于测定本公开中的聚 α 烯烃的立构规整度 -- 在一些情况下定量,在另一些情况下定性。碳-13NMR 可用于测定标作 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该样品的摩尔组成。这些三单元组的浓度规定该聚合物是全同立构、无规立构还是间规立构的。以下列方式采集 PAO 样品的能谱。将大约 100-1000 毫克 PAO 样品溶解在 2-3 毫升用于碳 13 分析的氯仿-d 中。向该样品中加入大约 10 毫克/毫升 (溶剂基) 乙酰丙酮化铬弛豫剂 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 以提高数据采集速率。根据 Kim, I.; Zhou, J.-M.; 和 Chung, H. 的论文 Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry 2000, 38, 1687-1697 (辅以端基共振的识别和积分,以及除去它们对该分析中所用的峰的影响) 进行能谱分析。用 Acorn NMR Inc.'s NutsPro NMR 数据分析软件,使用 85/15 Lorentzian/Gaussian 线形实施去褶合。根据 mm、mr 和 rr 三单元组赋值将组分峰一起汇总成簇,并与 Bernoullian 分布拟合。这些拟合的可调节参数为 Pr, 添加具有外消旋立体化学的单体级分。关于从一组三单元组测量 (如上文的 Kim 所述) 到统计模型 (如 Bernoullian) 的细节,参见 "Polymer Sequence Determination, James C. Randall, Academic Press, New York, 1977"。关于聚癸烯和聚十二烯的立构规整度的测量的实例,请参见 2006 年 6 月 2 日提交的 PCT 专利申请 PCT/US2006/021231 的实施例部分。

[0096] 在一个实施方案中,本文所述的产物以对 C_{20} 和更高级的烃而言 70%或更大,优选以对 C_{20} 和更高级的烃而言 80%或更大,优选 90%或更大,更优选 95%或更大,优选 98%或更大,优选 99%或更大的选择性产生。

[0097] 在一个实施方案中,该方法的生产率为至少 1.5 千克总产物/克过渡金属化合物,

如至少 2 千克总产物 / 克过渡金属化合物, 至少 3 千克总产物 / 克过渡金属化合物, 至少 5 千克总产物 / 克过渡金属化合物, 至少 7 千克总产物 / 克过渡金属化合物, 至少 10 千克总产物 / 克过渡金属化合物, 或至少 20 千克总产物 / 克过渡金属化合物。

[0098] 在另一实施方案中, 该方法的生产率为至少 1.5 千克总产物 / 克非配位阴离子活化剂化合物, 如至少 2 千克总产物 / 克非配位阴离子活化剂化合物, 至少 3 千克总产物 / 克非配位阴离子活化剂化合物, 至少 5 千克总产物 / 克非配位阴离子活化剂化合物, 至少 7 千克总产物 / 克非配位阴离子活化剂化合物, 优选至少 10 千克总产物 / 克非配位阴离子活化剂化合物, 或至少 20 千克总产物 / 克非配位阴离子活化剂化合物。

[0099] 就金属茂或非配位阴离子活化剂而言具有高生产率是重要的, 因为这些组分通常是比该催化剂体系中的其它组分贵的组分。为了经济地操作, 重要的是具有至少 1.5 千克 / 克过渡金属化合物或非配位阴离子活化剂的生产率。

[0100] 在一个实施方案中, 本文中制成的产物具有对 C_{24} 或更少碳的烃而言 60% 或更低, 如对 C_{24} 或更少碳的烃而言 50% 或更低, 40% 或更低, 20% 或更低, 优选 10% 或更低, 5% 或更低, 1% 或更低的选择性 (除非另行指明, 是重量%)。

[0101] 在一个实施方案中, 本文中制成的润滑油或高性能流体具有 10% 或更大, 优选 20% 或更大, 优选 40% 或更大, 更优选 50% 或更大, 优选 70% 或更大, 优选 80% 或更大, 优选 90% 或更大, 或优选 95% 或更大的选择性 (除非另行指明, 是重量%)。

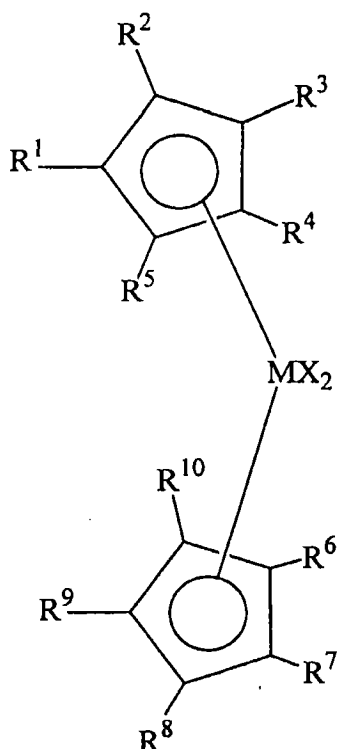
[0102] 方法

[0103] 本文所述的制造聚- α -烯烃的方法使用金属茂催化剂与一种或多种非配位阴离子活化剂和任选与一种或多种助活化剂或毒物清除剂。该金属茂催化剂是未桥连的取代双(环戊二烯基)过渡金属化合物。一类催化剂包含高度取代的金属茂, 其产生高催化剂生产率和产生具有在 100°C 下测得的大于 8cSt 的运动粘度的产物。另一类金属茂是未桥连的和取代的环戊二烯, 包括未桥连的和取代或未取代的茚和或茱。本文所述的方法的一个方面还包括进料烯烃和溶剂 (如果使用的话) 或吹扫氮气流的处理以除去催化剂毒物, 如过氧化物、含氧的、含硫的和含氮的有机化合物, 和 / 或炔属化合物。这种处理被认为提高催化剂生产率, 通常催化剂生产率提高大于 30%, 如催化剂生产率提高大于 50%, 催化剂生产率提高大于 100%, 催化剂生产率提高大于 200%, 催化剂生产率提高大于 500%, 催化剂生产率提高大于 1000%, 或催化剂生产率提高大于 2000%。在许多情况下, 在不提纯进料烯烃、溶剂 (如果使用的话) 或吹扫气流的情况下, 可能不获得转化率或获得极低转化率 (例如小于 5%)。

[0104] 制造具有大于大约 8cSt 至大约 10,000, 如大约 20 至大约 10,000cSt, 或大约 30 至大约 7,500cSt, 或大约 40 至大约 5,000cSt, 或大约 8 至大约 1,000cSt 的在 100°C 下的 KV 的本文所述的聚- α -烯烃或本文所述的任何其它 PAO 的一种方法 (优选连续或半连续或分批法) 包括:

[0105] 使一种或多种具有 3 至 5 个碳原子的 α -烯烃单体与具有下列结构的未桥连的取代双环戊二烯基过渡金属化合物和非配位阴离子活化剂和任选烷基-铝化合物接触:

[0106]



[0107] 其中 M 是第 4 族金属；

[0108] 各 X 独立地为氢、卤素、氢化物基、烃基、取代烃基、卤碳基、取代卤碳基、甲硅烷基碳基、取代甲硅烷基碳基、甲锆烷基碳基或取代甲锆烷基碳基；或这两个 X 连接和键合到金属原子上以形成含有大约 3 至大约 20 个碳原子的带金属的环；或两个 X 一起可以是烯烃、二烯烃或芳炔配体；

[0109] R^1 至 R^{10} 各自独立地为基团，其是氢、杂原子、烃基、取代烃基、卤碳基、取代卤碳基、甲硅烷基碳基或甲锆烷基碳基，条件是 R^1 至 R^5 中的至少一个不是氢且 R^6 至 R^{10} 中的至少一个不是氢，且其中任何两个相邻 R 基团任选连接形成取代或未取代的、饱和的、部分不饱和的、或芳环的或多环的取代基；

[0110] 其中过渡金属化合物与活化剂的摩尔比为 10 : 1 至 0.1 : 1，且在存在烷基铝化合物时，该烷基铝化合物与过渡金属化合物的摩尔比为 1 : 4 至 4000 : 1，该接触在聚合条件下进行，其中：

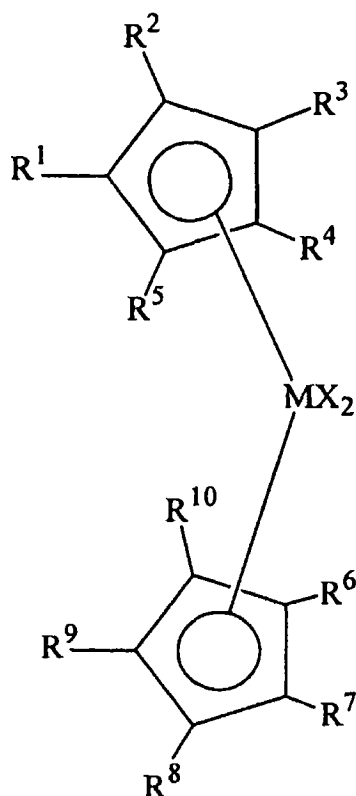
[0111] i) 基于反应器总压力以 0.1 至 100psi 的分压存在氢，或氢浓度为按重量计 1 至 30,000ppm 或更低；

[0112] ii) 其中具有 3 至 5 个碳原子的 α -烯烃单体以反应中存在的催化剂 / 活化剂 / 烷基铝化合物溶液、单体和任何稀释剂或溶剂总体积为基础以 10 体积%或更多存在。

[0113] 在一个实施方案中，制造具有大于大约 8cSt 或更大的 KV_{100} 的液体聚- α -烯烃的方法包括：

[0114] a) 在反应区中，在氢（优选按重量计 10 至 10,000ppm 的氢）存在下，使一种或多种 C_3 至 C_5 α -烯烃单体与非配位阴离子活化剂和下式所示的过渡金属化合物和任选助活化剂 $R^1R^2R^3M$ 接触：

[0115]



[0116] 所述式中 M 是第 4 族金属；

[0117] 各 X 独立地为氢、卤素、氢化物基、烃基、取代烃基、卤碳基、取代卤碳基、甲硅烷基碳基、取代甲硅烷基碳基、甲锆烷基碳基或取代甲锆烷基碳基，或这两个 X 连接和键合到金属原子上以形成含有大约 3 至大约 20 个碳原子的带金属的环；或两个 X 一起是烯烃、二烯烃或芳炔配体；且

[0118] R^1 至 R^{10} 各自独立地为基团，其是氢、杂原子、烃基、取代烃基、卤碳基、取代卤碳基、甲硅烷基碳基或甲锆烷基碳基，条件是 1) R^1 至 R^5 中的至少一个不是氢或异烷基且 R^6 至 R^{10} 中的至少一个不是氢或异烷基，或 2) R^1 至 R^5 中的至少两个不是氢，或 3) R^1 至 R^5 中的至少两个不是氢且 R^6 至 R^{10} 中的至少两个不是氢，且其中任何两个相邻 R^1 至 R^5 基团可形成 C_4 至 C_{20} 环状或多环部分，且其中任何两个相邻 R^6 至 R^{10} 基团可形成 C_4 至 C_{20} 环状或多环部分，

[0119] 在所述助活化剂 $R^1R^2R^3M$ 中，M 是铝或硼，且 R^1 、 R^2 和 R^3 可以是相同或不同的 C_1 至 C_{24} 烃基，包括三烷基铝、三烷基硼化合物或不同化合物的混合物。

[0120] 连续是指无中断或停止地运行（或打算无中断或停止地运行）的系统。例如，制造聚合物的连续法是将反应物（如单体和催化剂组分和 / 或毒物清除剂）连续引入一个或多个反应器并连续提取聚合物产物的方法。半连续是指在定期中断的情况下运行（或打算在定期中断的情况下运行）的系统。例如，制造聚合物的半连续法是将反应物（如单体和催化剂组分和 / 或清除剂）连续引入一个或多个反应器并间歇提取聚合物产物的方法。

[0121] 分批法不是连续或半连续法。

[0122] 在一个实施方案中，通过几种方式，如连续或半连续运行，通过除热、催化剂或进料添加或溶剂添加速率控制低聚反应温度。由于催化剂溶液、进料烯烃和 / 或溶剂和 / 或清除剂通常在室温或环境温度下添加或可以预冷却至所需温度，将它们添加到反应器中可减轻反应热并有助于使反应温度保持恒定。这种运行模式可将温度控制在所需反应温度的

20℃内,通常控制在所需温度的 10℃内,在所需温度的 5℃内,在所需温度的 3℃内,或在所需温度的 1℃内达 30 分钟,并通常持续整个反应。

[0123] 通常,在半连续运行中将含有少量起始液体的反应器预热至所需反应温度的 10℃内。这种起始液体可以是进料烯烃、催化剂组分、溶剂或来自之前运行的聚 α -烯烃余料 (heels) 或来自之前运行的聚 α -烯烃产物或任何其它适当液体。通常,一部分进料烯烃、溶剂或来自之前运行的 PAO 余料 (heels) 或来自之前运行的 PAO 产物是更优选的起始液体。当该反应器处于所需温度时,可以以所选速率连续添加进料烯烃、催化剂组分、所选量的氢、溶剂和其它组分。可以向该起始液体中加入助活化剂或清除剂 (预期量的一部分或全部)。任选地,可以向该进料烯烃或溶剂料流中加入一部分或全部助活化剂或清除剂以使反应效率最大化。当聚合反应在反应温度下开始时,释放热。为了使反应温度保持尽可能恒定,通过文中提到的几种方法中的一种或多种或如本领域公知的那样除去热。一种可能的除热法是使反应器内容物料流连续循环通过热交换器,其通过将这种侧料流泵送经过热交换器以略微冷却该侧料流,随后将其泵回反应区。这种侧料流的这种循环速率和冷却程度可用于有效控制反应区温度。或者,如果反应速率没有高到足以保持反应温度,则向反应器供应外部加热以保持所需温度。使反应温度保持恒定的另一方法是控制进料烯烃或溶剂的添加速率和进料烯烃或溶剂的温度。或者,可以如典型沸腾反应器中那样通过使反应器中的一部分溶剂或其它惰性物沸腾和用冷却冷凝器冷凝该蒸气来除去反应热以使反应温度保持恒定。当进料之一是含有其它非反应性 C_4 级分,如正丁烷、异丁烷、顺式和反式-2-丁烯和异丁烯的混合丁烯料流时,这种运行模式有时是优选的。在反应物的添加完成后,使反应继续进行获得最高进料烯烃转化率所需的时间量。

[0124] 在连续运行模式中,以与半连续运行类似的方式开始运行,不同的是当反应器填充至预定料位时,在继续添加所有组分的同时从反应器中提取预定量的反应产物混合物。进料添加速率和从反应器中提取的反应产物量决定反应时间或停留时间。这可以预定以便为经济运行而获得高进料烯烃转化率和高反应器处理量。

[0125] 在此方法中,为获得最佳结果,平衡几个因素。首先是选择催化剂组分。用非配位阴离子 (NCA) 以及作为助活化剂和毒物清除剂的少量三烷基铝活化的未桥连的取代金属茂是有效的催化剂。该金属茂组分可以是二卤化物或二烷基化物。但是,通常,金属茂的二烷基形式是活性化学组分以与 NCA 活化剂相互作用产生活性催化剂。如果使用金属茂二卤化物,则其通常要求添加三烷基铝或其它烷基化剂以将该二卤化物形式转化成二烷基形式。在这种情况下,三烷基铝与金属茂的摩尔比为 4 至 4000,优选 8 至 500。如果使用金属茂二烷基化物 (如双 (四氢化茚基) 锆二甲基、双 (1,2-二甲基环戊二烯基) 锆二甲基、双 (1,3-二甲基环戊二烯基) 锆二甲基、双 (1,2,4-三甲基环戊二烯基) 锆二甲基、双 (四甲基环戊二烯基) 锆二甲基或双 (甲基-3-正-丁基环戊二烯基) 锆二甲基,或许多其它二烷基金属茂等),则使用少量三烷基铝以产生最佳催化剂生产率。在这种情况下,三烷基铝与金属茂的摩尔比通常为 2 至 500,优选 3 至 200,更优选 3 至 100 或 3 至 10。所用 NCA 的量也是重要的。金属茂与 NCA 的摩尔比可以为 10 至 0.1,如 1 至 1 或 0.5 至 2。

[0126] 此外,金属茂浓度的量是重要的。为了实现最高催化剂生产率、对润滑油范围产物的最高选择性和最佳温度控制和可操作性,每克烯烃进料的有利的金属茂量为 1 微克 (或 0.001 毫克)/克至 1 毫克/克烯烃。如果所用催化剂组分的量太高,则温度控制变难,产物

选择性受损,且催化剂成本变得不经济。

[0127] 反应器中存在的氢的量也是重要的。通常可以使用较小量的氢。氢压头 (hydrogen head pressure) 通常保持在等于或低于 300psi,如低于 50psi,低于 30psi,低于 20psi,或低于 10psi。或者,进料组合物中的氢的量以 1ppm 至 30,000ppm,如 10 至 10,000ppm,或 10 至 1,000ppm 的浓度存在。通常,保持较低氢压以促进活性。令人惊讶地,已经发现,在低水平氢压或氢浓度下,反应介质中存在的氢不容易将起始 α -烯烃进料氢化成相应的烷烃。实际上,如果反应混合物中存在氢,则已经发现,催化剂生产率显著提高。其合意之处还在于,低量氢的存在产生具有高亚乙烯基含量的烯烃聚合物,其可随后通过已知方法,如美国专利 No. 6,043,401 中公开的方法官能化。因此,优选使反应器氢压保持低于 300psi,如低于 100psi,低于 50psi,低于 25psi,低于 10psi。低氢压不仅有利于产生不饱和聚合物,同样重要的是最小化原料氢化成低价值烷烃。同样需要最低量的氢,例如氢以至少 1psi 或至少 5psi 的量存在。通常,在反应器中加入 5 至 100psi 氢是实用的。

[0128] 反应时间或停留时间也影响进料烯烃的转化程度。通常,较长反应时间或停留时间有利于较高进料烯烃转化率。但是,为了平衡高转化率和高反应器处理量,反应时间或停留时间通常为 1 分钟至 30 小时,如 5 分钟至 16 小时,或 10 分钟至 10 小时。可以通过使用单反应器或一系列级联或并联反应器或通过控制反应物进料速率来实现这种总停留时间。

[0129] 通过选择性选择用 NCA 和 / 或助活化剂活化的金属茂和通过选择性选择反应运行条件,包括所用催化剂的量,以及使用恰当的作为助活化剂或清除剂的三烷基铝的量、停留时间或反应时间和氢的量,以大于 1.5 千克总产物 / 克所用金属茂的高催化剂生产率产生聚 α -烯烃。这种高生产率使该方法在经济和商业上具有吸引力。

[0130] 在半连续运行或分批运行中完成反应或从连续运行中提取产物后,可后处理该粗产物,其通过:添加少量氧、二氧化碳、空气、水、醇、酸或任何其它催化剂毒剂以使催化剂失活;用稀氢氧化钠水溶液或盐酸溶液和水洗涤产物;和分离有机层。该有机层通常含有未反应的烯烃、烯烃低聚物和溶剂。可以通过蒸馏或本领域中已知的其它方法将产物级分与溶剂和未反应的起始烯烃分离。产物级分可进一步分馏成轻级分和残留级分。如果不向反应器中添加氢,或添加极少量氢,如低于 10psi 的 H_2 或小于 10ppm 的 H_2 ,则这些级分通常具有每分子一个不饱和双键。该双键主要是亚乙烯基,其余烯烃中的一些是 1,2-二取代烯烃或三-取代烯烃。这些烯烃适用于根据公知的烯烃官能化反应(如用含芳族的化合物,用马来酸酐,用 CO/H_2 经加氢甲酰基化反应等烷基化)进一步官能化成其它功能液体或性能添加剂。通常几乎不含或完全不含少于 24 个碳的轻质烃的残留级分如果溴值低于 2,则可用作润滑油基本油料或高性能流体。如果溴值高于 2,则其容易通过传统润滑油加氢精制法氢化并转化成溴值小于 2,通常明显小于 2 的完全饱和的链烷烃流。通常,越低的溴值越优选,因为其代表更好的氧化稳定性。这些氢化的饱和链烷烃在配制后用作高性能润滑剂基本油料或用作高性能功能液体。典型润滑剂或功能液体配方的描述可见于书籍 "Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids", 第 2 版, L. R. Rudnick 和 R. L. Shubkin 编辑, Marcel Dekker, Inc., N. Y. 1999 和其中的参考文献。

[0131] 或者,来自聚合反应器的粗产物可通过使用固体吸着剂吸收催化剂组分和清除剂组分和任何其它含杂原子的组分来后处理。这是有利的方法并用在下列实施例中。在此方法中,将如上所述的催化剂去活化剂添加到粗反应中,然后添加固体吸着剂。或者,将固体

吸着剂,如氧化铝、酸性粘土、**Celite**[®]或任何已知的过滤助剂添加到粗产物中。将该淤浆搅拌预定时间量,通常大于 5 分钟。然后过滤固体,且滤液准备进一步蒸馏或分馏。在经此引用并入本文的 2007 年 4 月 26 日提交的专利申请 USSN 11/789,871 中更充分描述了这种方法。

[0132] 在另一实施方案中,该方法进一步包括使本文中制成的 PAO 与氢在具有氢化催化剂的典型氢化条件下接触以产生大多数饱和的链烷 PAO。金属茂催化剂化合物

[0133] 对本公开和权利要求书而言,术语“烃基团”、“烃基”和“烃基基团”在本文通篇中可互换使用。同样地,术语“基团”、“基”和“取代基”在本文通篇中也可互换使用。对本公开而言,“烃基”是指 C_1 - C_{100} 基团并可以是直链、支化或环状的。如果环状,则该烃基可以是芳族或非芳族的。“烃基”意在包括取代烃基、卤碳基、取代卤碳基、甲硅烷基碳基和甲锆烷基碳基,这些术语如下定义。取代烃基是其中至少一个氢原子已被至少一个官能团,如 NR^* ₂、 OR^* 、 SeR^* 、 TeR^* 、 PR^* ₂、 AsR^* ₂、 SbR^* ₂、 SR^* 、 BR^* ₂、 SiR^* ₃、 GeR^* ₃、 SnR^* ₃、 PbR^* ₃ 等取代或其中在烃基内已插入至少一个非烃原子或基团,如 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-Te-$ 、 $-N(R^*)-$ 、 $=N-$ 、 $-P(R^*)-$ 、 $=P-$ 、 $-As(R^*)-$ 、 $=As-$ 、 $-Sb(R^*)-$ 、 $=Sb-$ 、 $-B(R^*)-$ 、 $=B-$ 、 $-Si(R^*)$ ₂、 $-Ge(R^*)$ ₂、 $-Sn(R^*)$ ₂、 $-Pb(R^*)$ ₂ 等的基团,其中 R^* 独立地为烃基或卤碳基,且两个或更多个 R^* 可连接在一起以形成取代或未取代的饱和的、部分不饱和的或芳环的或多环的环结构。

[0134] 卤碳基是其中一个或多个烃基氢原子已被至少一个卤素(例如 F、Cl、Br、I)或含卤素的基团(例如 CF_3)取代的基团。

[0135] 取代卤碳基是其中至少一个卤碳基氢或卤素原子已被至少一个官能团,如 NR^* ₂、 OR^* 、 SeR^* 、 TeR^* 、 PR^* ₂、 AsR^* ₂、 SbR^* ₂、 SR^* 、 BR^* ₂、 SiR^* ₃、 GeR^* ₃、 SnR^* ₃、 PbR^* ₃ 等取代或其中在卤碳基内已插入至少一个非碳原子或基团,如 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-Se-$ 、 $-Te-$ 、 $-N(R^*)-$ 、 $=N-$ 、 $-P(R^*)-$ 、 $=P-$ 、 $-As(R^*)-$ 、 $=As-$ 、 $-Sb(R^*)-$ 、 $=Sb-$ 、 $-B(R^*)-$ 、 $=B-$ 、 $-Si(R^*)$ ₂、 $-Ge(R^*)$ ₂、 $-Sn(R^*)$ ₂、 $-Pb(R^*)$ ₂ 等的基团,其中 R^* 独立地为烃基或卤碳基,条件是至少一个卤素原子留在原始卤碳基上。另外,两个或更多个 R^* 可连接在一起以形成取代或未取代的饱和的、部分不饱和的或芳环的或多环的环结构。

[0136] 甲硅烷基碳基(也称作甲硅烷基碳基)是其中甲硅烷基官能团直接键合到所示原子上的基团。实例包括 SiH_3 、 SiH_2R^* 、 $SiHR^*$ ₂、 SiR^* ₃、 $SiH_2(OR^*)$ 、 $SiH(OR^*)$ ₂、 $Si(OR^*)$ ₃、 $SiH_2(NR^*)$ ₂、 $SiH(NR^*)$ ₂、 $Si(NR^*)$ ₃ 等,其中 R^* 独立地为烃基或卤碳基,且两个或更多个 R^* 可连接在一起以形成取代或未取代的饱和的、部分不饱和的或芳环的或多环的环结构。

[0137] 甲锆烷基碳基(也称作甲锆烷基碳基)是其中甲锆烷基官能团直接键合到所示原子上的基团。实例包括 GeH_3 、 GeH_2R^* 、 $GeHR^*$ ₂、 GeR^* ₃、 $GeH_2(OR^*)$ 、 $GeH(OR^*)$ ₂、 $Ge(OR^*)$ ₃、 $GeH_2(NR^*)$ ₂、 $GeH(NR^*)$ ₂、 $Ge(NR^*)$ ₃ 等,其中 R^* 独立地为烃基或卤碳基,且两个或更多个 R^* 可连接在一起以形成取代或未取代的饱和的、部分不饱和的或芳环的或多环的环结构。

[0138] 极性基或极性基团是其中杂原子官能团直接键合到所示原子上的基团。它们包括单独或通过共价键或其它相互作用,如离子键、范德华力或氢键合连接到其它元素上的周期表第 1-17 族的杂原子(除碳和氢外)。含杂原子的官能团的实例包括羧酸、酰基卤、羧酸酯、羧酸盐、羧酸酐、醛和它们的硫属元素(第 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、脒,以及酰胺、腈、胺和亚胺的其它氮类似物、偶氮、硝基、其它氮化合物,含硫酸、含硒酸、硫醇、硫化物、亚砷、砷、磷、磷酸盐、其它磷化合物、硅烷、硼

烷、硼酸盐、铝烷、铝酸盐。官能团也可广义地被认为包括有机聚合物载体或无机载体材料，如氧化铝和二氧化硅。极性基团的优选实例包括 NR^*_2 、 OR^* 、 SeR^* 、 TeR^* 、 PR^*_2 、 AsR^*_2 、 SbR^*_2 、 SR^* 、 BR^*_2 、 SnR^*_3 、 PbR^*_3 等，其中 R^* 独立地为如上定义的烃基、取代烃基、卤碳基或取代卤碳基，且两个 R^* 可连接在一起以形成取代或未取代的饱和的、部分不饱和的或芳环的或多环的环结构。

[0139] 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”、“取代或未取代的茱基配体”和“取代或未取代的四氢化茚基配体”时，上述配体的取代基可以是烃基、取代烃基、卤碳基、取代卤碳基、甲硅烷基碳基或甲锗烷基碳基。该取代也可以在环内，以产生杂环戊二烯基配体、杂茚基配体、杂茱基配体，或杂四氢化茚基配体，它们各自可另外是取代或未取代的。

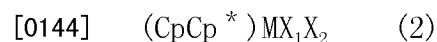
[0140] 在一些实施方案中，该烃基独立地选自甲基、乙基、乙烯基，以及丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、二十六烷基、二十七烷基、二十八烷基、二十九烷基、三十烷基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一烯基、十二烯基、十三烯基、十四烯基、十五烯基、十六烯基、十七烯基、十八烯基、十九烯基、二十烯基、二十一烯基、二十二烯基、二十三烯基、二十四烯基、二十五烯基、二十六烯基、二十七烯基、二十八烯基、二十九烯基、三十烯基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基、辛炔基、壬炔基、癸炔基、十一炔基、十二炔基、十三炔基、十四炔基、十五炔基、十六炔基、十七炔基、十八炔基、十九炔基、二十炔基、二十一炔基、二十二炔基、二十三炔基、二十四炔基、二十五炔基、二十六炔基、二十七炔基、二十八炔基、二十九炔基、三十炔基、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、部分不饱和的和芳环的和多环的结构的异构体，其中该基团另外经过上述类型的取代。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、萘基、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。对本公开而言，当列出基团时，其是指该基团类型和对该基团类型进行上文定义的取代时形成的所有其它基团。所列烷基、链烯基和炔基包括所有异构体，如果适当，包括环状异构体，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（和类似的取代环丁基和环丙基）；丁烯基包括 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-丙烯基的 E 和 Z 形式（和环丁烯基和环丙烯基）。具有取代的环状化合物包括所有异构体形式，例如甲基苯基将包括邻-甲基苯基、间-甲基苯基和对-甲基苯基；二甲基苯基将包括 2,3-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基、2,6-二苯基甲基、3,4-二甲基苯基和 3,5-二甲基苯基。

[0141] 下面例举环戊二烯基和茚基配体的实例作为配体的一部分。

[0142] “环碳原子”是作为环状环结构的一部分的碳原子。通过这一定义，茚基配体具有 9 个环碳原子；环戊二烯基配体具有 5 个环碳原子，且茱基配体具有 13 个碳原子。因此，茚等同于具有两个烷基取代基的 Cp 环，茱等同于具有四个烷基取代基的 Cp 环。此外，该环状

环也可以是氢化的,例如,二氢化-或四氢化-茚基配体、二氢化-、四氢化-或八氢化-茚基配体是合适的。

[0143] 本文中可用的金属茂化合物(前催化剂)优选是钛、锆和铪的环戊二烯基衍生物。一般而言,可用的茂钛、茂锆和茂铪可以由下式表示:



[0145] 其中:

[0146] M 是金属中心,并且是第 4 族金属,优选钛、锆或铪,例如锆或铪;

[0147] Cp 和 Cp* 是各自键合到 M 上的相同或不同的环戊二烯基环,且 1) Cp 和 Cp* 都被至少一个非异烷基取代基取代,或 2) Cp 被 2 至 5 个取代基“R”取代,优选 Cp 和 Cp* 都被 2 至 5 个取代基“R”取代,各取代基 R 独立地为基团,其是烃基、取代烃基、卤碳基、取代卤碳基、甲硅烷基碳基或甲锆烷基碳基,或 Cp 和 Cp* 是相同或不同的环戊二烯基环,其中任何两个相邻 R 基团任选连接形成取代或未取代的、饱和的、部分不饱和的、或芳环的或多环的取代基;

[0148] X₁ 和 X₂ 独立地为氢、卤素、氢化物基、烃基、取代烃基、卤碳基、取代卤碳基、甲硅烷基碳基、取代甲硅烷基碳基、甲锆烷基碳基 radicals 或取代甲锆烷基碳基;或这两个 X 连接和键合到金属原子上以形成含有大约 3 至大约 20 个碳原子的带金属的环;或两者一起是烯烃、二烯烃或芳炔配体。

[0149] 表 A 显示式 2 的金属茂组分的代表性组成部分。该列表仅用于举例说明且不应以任何方式被视为限制性。可通过排列所述组成部分的任何可能的相互组合来形成许多最终组分。当在本申请中公开包括烷基、链烯基、炔基、环烷基、环烯基、环炔基和芳基的烃基时,该术语包括所有异构体。例如,丁基包括正丁基、2-甲基丙基、叔丁基和环丁基;戊基包括正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1-乙基丙基、新戊基、环戊基和甲基环丁基;丁烯基包括 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-丙烯基的 E 和 Z 形式。这包括基团键合到另一基团如丙基环戊二烯基的情况,包括正丙基环戊二烯基、异丙基环戊二烯基和环丙基环戊二烯基。

[0150] 一般而言,表 A 中例举的配体或基团包括所有异构形式。例如,二甲基环戊二烯基包括 1,2-二甲基环戊二烯基和 1,3-二甲基环戊二烯基;甲基茚基包括 1-甲基茚基、2-甲基茚基、3-甲基茚基、4-甲基茚基、5-甲基茚基、6-甲基茚基和 7-甲基茚基;甲基乙基苯基包括邻-甲基乙基苯基、间-甲基乙基苯基和对-甲基乙基苯基。为了例举过渡金属组分的成员,选择表 A 中列举的物类的任何组合。

[0151] 表 A

[0152]

M	Cp, Cp*
钛	甲基环戊二烯基
锆	二甲基环戊二烯基
铪	三甲基环戊二烯基

	四甲基环戊二烯基
	乙基环戊二烯基
	二乙基环戊二烯基
	丙基环戊二烯基
	二丙基环戊二烯基
	丁基环戊二烯基
	二丁基环戊二烯基
	戊基环戊二烯基
	二戊基环戊二烯基
	己基环戊二烯基
	二己基环戊二烯基
	庚基环戊二烯基
	二庚基环戊二烯基
	辛基环戊二烯基
	二辛基环戊二烯基
	壬基环戊二烯基
	二壬基环戊二烯基
	癸基环戊二烯基
	二癸基环戊二烯基
	十一烷基环戊二烯基
	十二烷基环戊二烯基
	十三烷基环戊二烯基
	十四烷基环戊二烯基

	十五烷基环戊二烯基
	十六烷基环戊二烯基
	十七烷基环戊二烯基
	十八烷基环戊二烯基
	十九烷基环戊二烯基
	二十烷基环戊二烯基
	二十一烷基环戊二烯基
	二十二烷基环戊二烯基
	二十三烷基环戊二烯基
	二十四烷基环戊二烯基
	二十五烷基环戊二烯基
	二十六烷基环戊二烯基
	二十七烷基环戊二烯基
	二十八烷基环戊二烯基
	二十九烷基环戊二烯基
	三十烷基环戊二烯基
	环己基环戊二烯基
	苯基环戊二烯基
	二苯基环戊二烯基
	三苯基环戊二烯基
	四苯基环戊二烯基
	甲苯基环戊二烯基
	苄基环戊二烯基

	苯乙基环戊二烯基
	环己基甲基环戊二烯基
	萘基环戊二烯基
	甲基苯基环戊二烯基
	甲基甲苯基环戊二烯基
	甲基乙基环戊二烯基
	甲基丙基环戊二烯基
	甲基丁基环戊二烯基
	甲基戊基环戊二烯基
	甲基己基环戊二烯基
	甲基庚基环戊二烯基
	甲基辛基环戊二烯基
	甲基壬基环戊二烯基
	甲基癸基环戊二烯基
	乙烯基环戊二烯基
	丙烯基环戊二烯基
	丁烯基环戊二烯基
	茚基
	甲基茚基
	二甲基茚基
	三甲基茚基
	四甲基茚基
	五甲基茚基

	甲基丙基茛基
	二甲基丙基茛基
	甲基二丙基茛基
	甲基乙基茛基
	甲基丁基茛基
	乙基茛基
	丙基茛基
	丁基茛基
	戊基茛基
	己基茛基
	庚基茛基
	辛基茛基
	壬基茛基
	癸基茛基
	苯基茛基
	(氟苯基) 茛基
	(甲基苯基) 茛基
	二苯基茛基
	(双 (三氟甲基) 苯基) 茛基
	萘基茛基
	菲基茛基
	苝基茛基
	苯并茛基

	环己基茛基
	甲基苯基茛基
	乙基苯基茛基
	丙基苯基茛基
	甲基萘基茛基
	乙基萘基茛基
	丙基萘基茛基
	(甲基苯基)茛基
	(二甲基苯基)茛基
	(乙基苯基)茛基
	(二乙基苯基)茛基
	(丙基苯基)茛基
	(二丙基苯基)茛基
	甲基四氢化茛基
	乙基四氢化茛基
	丙基四氢化茛基
	丁基四氢化茛基
	苯基四氢化茛基
	(二苯基甲基)环戊二烯基
	三甲基甲硅烷基环戊二烯基
	三乙基甲硅烷基环戊二烯基
	三甲基甲锗烷基环戊二烯基
	三氟甲基环戊二烯基

	环戊 [b] 噻吩基
	环戊 [b] 呋喃基
	环戊 [b] 硒吩基 (selenophenyl)
	环戊 [b] 碲吩基 (tellurophenyl)
	环戊 [b] 吡咯基
	环戊 [b] 磷酰基 (phospholyl)
	环戊 [b] 砷酰基 (arsolyl)
	环戊 [b] 锑酰基 (stibolyl)
	甲基环戊 [b] 噻吩基
	甲基环戊 [b] 呋喃基
	甲基环戊 [b] 硒吩基
	甲基环戊 [b] 碲吩基
	甲基环戊 [b] 吡咯基
	甲基环戊 [b] 磷酰基
	甲基环戊 [b] 砷酰基
	甲基环戊 [b] 锑酰基
	二甲基环戊 [b] 噻吩基
	二甲基环戊 [b] 呋喃基
	二甲基环戊 [b] 吡咯基
	二甲基环戊 [b] 磷酰基
	三甲基环戊 [b] 噻吩基
	三甲基环戊 [b] 呋喃基
	三甲基环戊 [b] 吡咯基

	三甲基环戊 [b] 磷酰基
	乙基环戊 [b] 噻吩基
	乙基环戊 [b] 呋喃基
	乙基环戊 [b] 吡咯基
	乙基环戊 [b] 磷酰基
	二乙基环戊 [b] 噻吩基
	二乙基环戊 [b] 呋喃基
	二乙基环戊 [b] 吡咯基
	二乙基环戊 [b] 磷酰基
	三乙基环戊 [b] 噻吩基
	三乙基环戊 [b] 呋喃基
	三乙基环戊 [b] 吡咯基
	三乙基环戊 [b] 磷酰基
	丙基环戊 [b] 噻吩基
	丙基环戊 [b] 呋喃基
	丙基环戊 [b] 吡咯基
	丙基环戊 [b] 磷酰基
	二丙基环戊 [b] 噻吩基
	二丙基环戊 [b] 呋喃基
	二丙基环戊 [b] 吡咯基
	二丙基环戊 [b] 磷酰基
	三丙基环戊 [b] 噻吩基
	三丙基环戊 [b] 呋喃基

	三丙基环戊 [b] 吡咯基
	三丙基环戊 [b] 磷酰基
	丁基环戊 [b] 噻吩基
	丁基环戊 [b] 呋喃基
	丁基环戊 [b] 吡咯基
	丁基环戊 [b] 磷酰基
	二丁基环戊 [b] 噻吩基
	二丁基环戊 [b] 呋喃基
	二丁基环戊 [b] 吡咯基
	二丁基环戊 [b] 磷酰基
	三丁基环戊 [b] 噻吩基
	三丁基环戊 [b] 呋喃基
	三丁基环戊 [b] 吡咯基
	三丁基环戊 [b] 磷酰基
	乙基甲基环戊 [b] 噻吩基
	乙基甲基环戊 [b] 呋喃基
	乙基甲基环戊 [b] 吡咯基
	乙基甲基环戊 [b] 磷酰基
	甲基丙基环戊 [b] 噻吩基
	甲基丙基环戊 [b] 呋喃基
	甲基丙基环戊 [b] 吡咯基
	甲基丙基环戊 [b] 磷酰基
	丁基甲基环戊 [b] 噻吩基

	丁基甲基环戊 [b] 呋喃基
	丁基甲基环戊 [b] 吡咯基
	丁基甲基环戊 [b] 磷酰基
	环戊 [c] 噻吩基
	环戊 [c] 呋喃基
	环戊 [c] 硒吩基
	环戊 [c] 碲吩基
	环戊 [c] 吡咯基
	环戊 [c] 磷酰基
	环戊 [c] 砷酰基
	环戊 [c] 锑酰基
	甲基环戊 [c] 噻吩基
	甲基环戊 [c] 呋喃基
	甲基环戊 [c] 硒吩基
	甲基环戊 [c] 碲吩基
	甲基环戊 [c] 吡咯基
	甲基环戊 [c] 磷酰基
	甲基环戊 [c] 砷酰基
	甲基环戊 [c] 锑酰基
	二甲基环戊 [c] 噻吩基
	二甲基环戊 [c] 呋喃基
	二甲基环戊 [c] 吡咯基
	二甲基环戊 [c] 磷酰基

	三甲基环戊 [c] 噻吩基
	三甲基环戊 [c] 呋喃基
	三甲基环戊 [c] 吡咯基
	三甲基环戊 [c] 磷酰基
	乙基环戊 [c] 噻吩基
	乙基环戊 [c] 呋喃基
	乙基环戊 [c] 吡咯基
	乙基环戊 [c] 磷酰基
	二乙基环戊 [c] 噻吩基
	二乙基环戊 [c] 呋喃基
	二乙基环戊 [c] 吡咯基
	二乙基环戊 [c] 磷酰基
	三乙基环戊 [c] 噻吩基
	三乙基环戊 [c] 呋喃基
	三乙基环戊 [c] 吡咯基
	三乙基环戊 [c] 磷酰基
	丙基环戊 [c] 噻吩基
	丙基环戊 [c] 呋喃基
	丙基环戊 [c] 吡咯基
	丙基环戊 [c] 磷酰基
	二丙基环戊 [c] 噻吩基
	二丙基环戊 [c] 呋喃基
	二丙基环戊 [c] 吡咯基

	二丙基环戊 [c] 磷酰基
	三丙基环戊 [c] 噻吩基
	三丙基环戊 [c] 呋喃基
	三丙基环戊 [c] 吡咯基
	三丙基环戊 [c] 磷酰基
	丁基环戊 [c] 噻吩基
	丁基环戊 [c] 呋喃基
	丁基环戊 [c] 吡咯基
	丁基环戊 [c] 磷酰基
	二丁基环戊 [c] 噻吩基
	二丁基环戊 [c] 呋喃基
	二丁基环戊 [c] 吡咯基
	二丁基环戊 [c] 磷酰基
	三丁基环戊 [c] 噻吩基
	三丁基环戊 [c] 呋喃基
	三丁基环戊 [c] 吡咯基
	三丁基环戊 [c] 磷酰基
	乙基甲基环戊 [c] 噻吩基
	乙基甲基环戊 [c] 呋喃基
	乙基甲基环戊 [c] 吡咯基
	乙基甲基环戊 [c] 磷酰基
	甲基丙基环戊 [c] 噻吩基
	甲基丙基环戊 [c] 呋喃基

	甲基丙基环戊 [c] 吡咯基
	甲基丙基环戊 [c] 磷酰基
	丁基甲基环戊 [c] 噻吩基
	丁基甲基环戊 [c] 呋喃基
	丁基甲基环戊 [c] 吡咯基
	丁基甲基环戊 [c] 磷酰基
	五甲基环戊二烯基
	四氢化茚基
	甲基四氢化茚基
	二甲基四氢化茚基

[0153]

[0154]

[0155]

[0156]

[0157]

[0158]

[0159]

[0160]

[0161]

[0162]

[0163] 在本公开的一个实施方案中, 当与 NCA 一起使用时, Cp 与 Cp* 相同并且是取代环戊二烯基、茚基或四氢化茚基配体。

[0164] 根据本发明提供专用于制造大于 8cSt 的 PAO 的催化剂体系的优选金属茂化合物 (前催化剂) 包括:

[0165] 双 (环戊二烯基) 二氯化锆

[0166] 双 (甲基环戊二烯基) 二氯化锆

[0167] 双 (乙基环戊二烯基) 二氯化锆

[0168] 双 (正丙基环戊二烯基) 二氯化锆

[0169] 双 (异丙基环戊二烯基) 二氯化锆

[0170] 双 (正丁基环戊二烯基) 二氯化锆

[0171] 双 (异丁基环戊二烯基) 二氯化锆

[0172] 双 (叔丁基环戊二烯基) 二氯化锆

- [0173] 双(正戊基环戊二烯基)二氯化锆
- [0174] 双(正辛基环戊二烯基)二氯化锆
- [0175] 双(正十二烷基环戊二烯基)二氯化锆
- [0176] 双(1,2-二甲基环戊二烯基)二氯化锆
- [0177] 双(1,3-二甲基环戊二烯基)二氯化锆
- [0178] 双(1,2,3-三甲基环戊二烯基)二氯化锆
- [0179] 双(1,2,4-三甲基环戊二烯基)二氯化锆
- [0180] 双(1,2,3,4-四甲基环戊二烯基)二氯化锆
- [0181] 双(1,2,3,4,5-五甲基环戊二烯基)二氯化锆
- [0182] 双(1-甲基-2-乙基环戊二烯基)二氯化锆
- [0183] 双(1-甲基-2-正丙基环戊二烯基)二氯化锆
- [0184] 双(1-甲基-2-正丁基环戊二烯基)二氯化锆
- [0185] 双(1-甲基-3-乙基环戊二烯基)二氯化锆
- [0186] 双(1-甲基-3-正丙基环戊二烯基)二氯化锆
- [0187] 双(1-甲基-3-正丁基环戊二烯基)二氯化锆
- [0188] 双(1-甲基-3-正戊基环戊二烯基)二氯化锆
- [0189] 双(1,2-二甲基-4-乙基环戊二烯基)二氯化锆
- [0190] 双(1,2-二甲基-4-正丙基环戊二烯基)二氯化锆
- [0191] 双(1,2-二甲基-4-正丁基环戊二烯基)二氯化锆
- [0192] 双(1,2-二乙基环戊二烯基)二氯化锆
- [0193] 双(1,3-二乙基环戊二烯基)二氯化锆
- [0194] 双(1,2-二正丙基环戊二烯基)二氯化锆
- [0195] 双(1,2-二正丁基环戊二烯基)二氯化锆
- [0196] 双(1-甲基-2,4-二乙基环戊二烯基)二氯化锆
- [0197] 双(1,2-二乙基-4-正丙基环戊二烯基)二氯化锆
- [0198] 双(1,2-二乙基-4-正丁基环戊二烯基)二氯化锆
- [0199] 双(1-甲基-3-异丙基环戊二烯基)二氯化锆
- [0200] 双(1-乙基-3-异丙基环戊二烯基)二氯化锆
- [0201] (1,2-二甲基环戊二烯基)(环戊二烯基)二氯化锆
- [0202] (1,3-二甲基环戊二烯基)(环戊二烯基)二氯化锆
- [0203] (1,2-二甲基环戊二烯基)(甲基环戊二烯基)二氯化锆
- [0204] (1,2-二甲基环戊二烯基)(乙基环戊二烯基)二氯化锆
- [0205] (1,2-二甲基环戊二烯基)(1,2-二正丁基环戊二烯基)二氯化锆
- [0206] (1,3-二甲基环戊二烯基)(环戊二烯基)二氯化锆
- [0207] (1,3-二甲基环戊二烯基)(1,2-二甲基环戊二烯基)二氯化锆
- [0208] (1,3-二甲基环戊二烯基)(1,3-二乙基环戊二烯基)二氯化锆
- [0209] 双(茚基)二氯化锆
- [0210] 双(1-甲基茚基)二氯化锆
- [0211] 双(2-甲基茚基)二氯化锆

[0212] 双(4-甲基茛基)二氯化锆

[0213] 双(4,7-二甲基茛基)二氯化锆

[0214] 双(4,5,6,7-四氢化茛基)二氯化锆

[0215] 双(4,5,6,7-四氢-2-甲基茛基)二氯化锆

[0216] 双(4,5,6,7-四氢-4,7-二甲基茛基)二氯化锆

[0217] (环戊二烯基)(4,5,6,7-四氢化茛基)二氯化锆

[0218] 该催化剂还包括二卤化锆、二甲基锆、二异丁基锆、二正辛基锆或上述化合物的其它二烷基类似物,和二氯化锆、二卤化锆、或二甲基锆或二上述化合物的二烷基类似物。

[0219] 有利的催化剂化合物还包括双(环戊二烯基)二氯化锆、双(甲基环戊二烯基)二氯化锆、双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆、双(1,2-二甲基环戊二烯基)二氯化锆、双(1,3-二甲基环戊二烯基)二氯化锆、双(1,2,3-三甲基环戊二烯基)二氯化锆、双(1,2,4-三甲基环戊二烯基)二氯化锆和双(四甲基环戊二烯基)二氯化锆、双(1-甲基-2-乙基环戊二烯基)二氯化锆、双(1-甲基-3-乙基环戊二烯基)二氯化锆、双(1-甲基-3-正丙基环戊二烯基)二氯化锆、双(1-甲基-3-正丁基环戊二烯基)二氯化锆、双(4,5,6,7-四氢化茛基)二氯化锆、双(茛基)二氯化锆、双(1,2-二甲基环戊二烯基)锆二甲基、双(1,3-二甲基环戊二烯基)锆二甲基、双(1,2,3-三甲基环戊二烯基)锆二甲基、双(1,2,4-三甲基环戊二烯基)锆二甲基和双(四甲基环戊二烯基)锆二甲基、双(1-甲基-2-乙基环戊二烯基)锆二甲基、双(1-甲基-3-乙基环戊二烯基)锆二甲基、双(1-甲基-3-正丙基环戊二烯基)锆二甲基、双(1-甲基-3-正丁基环戊二烯基)锆二甲基、双(4,5,6,7-四氢化茛基)二氯化锆、双(茛基)锆二甲基或它们的二异丁基类似物。这些金属茂二烷基组分可通过使用预形成的金属茂作为原材料而存在于催化剂体系中。有时,它们作为金属茂二卤化物与三烷基铝化合物(助活化剂/清除剂)的反应产物存在。

[0220] 在另一实施方案中,该金属茂化合物不是外消旋的。在另一实施方案中,也可产生本发明的无规立构聚 α -烯烃的广泛多种含茛基的物类包括如书籍 *Stereoselective Polymerization with Single-Site Catalysts* 的第 38 页,第 2.1.2 节, L. S. Baugh & J. A. M. Canich 编辑, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 2008 中所述的下列组:未桥连的茛基/环戊二烯基物类,如 (Cp, 茛基)ZrCl₂, 未桥连的茛基/茛基物类,如 (In, 茛基)ZrCl₂、未桥连的茛基/茛基物类,如 (茛基)₂ZrCl₂ 或桥连茛基/茛基 C_{2v}-对称物类,如 Me₂Si(茛基)ZrCl₂, 或含有一个茛基配体和另外大配体 (bulky ligand) 的桥连 C₁-对称物类等。

[0221] 活化剂和催化剂活化

[0222] 催化剂前体在被活化剂,如非配位阴离子活化剂活化时形成用于烯烃的聚合或低聚的活性催化剂。可用的活化剂包括路易斯酸活化剂,如三苯基硼、三-全氟苯基硼、三-全氟苯基铝等,和或离子活化剂,如四全氟苯基硼酸二甲基苯胺盐、四全氟苯基硼酸三苯基碳鎓、四全氟苯基铝酸二甲基苯胺盐等。

[0223] 助活化剂是能将过渡金属配合物烷基化的化合物,使得在与活化剂联合使用时,形成活性催化剂。助活化剂包括铝氧烷,如甲基铝氧烷、改性铝氧烷,如改性甲基铝氧烷,和烷基铝,如三甲基铝、三异丁基铝、三乙基铝和三异丙基铝、三正己基铝、三正辛基铝、三正癸基铝或三正十二烷基铝。如果前催化剂不是二烷基或二氢化物配合物,则助活化剂通常

与路易斯酸活化剂和离子型活化剂联用。有时,也使用助活化剂作为清除剂并添加到进料流中或添加到催化剂料流中或在单个或多个料流中添加到反应器中以钝化进料或反应器中的杂质。在许多情况下,即使使用金属茂组分的二烷基形式,也将少量助活化剂添加到催化剂体系中或添加到反应器系统中以进一步增进效果或清除反应器系统的杂质。

[0224] 特别可用的助活化剂包括式 R_3Al 所示的烷基铝化合物,其中各 R 独立地为 C_1 至 C_{18} 烷基,优选各 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,和它们的异构类似物。

[0225] 在本发明的实践中可使用离子型活化剂(有时与助活化剂联用)。优选可以使用分立的离子型活化剂,如 $[Me_2PhNH][B(C_6F_5)_4]$ 、 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 、 $[Me_2PhNH][B((C_6H_3-3,5-(CF_3)_2))_4]$ 、 $[Ph_3C][B((C_6H_3-3,5-(CF_3)_2))_4]$ 、 $[NH_4][B(C_6H_5)_4]$ 或路易斯酸性活化剂,如 $B(C_6F_5)_3$ 或 $B(C_6H_5)_3$,其中 Ph 是苯基且 Me 是甲基。如果使用,优选的助活化剂是铝氧烷,如甲基铝氧烷、改性铝氧烷,如改性甲基铝氧烷,和烷基铝,如三异丁基铝和三甲基铝、三乙基铝和三异丙基铝、三正己基铝、三正辛基铝、三正癸基铝或三正十二烷基铝。

[0226] 使用离子化的或化学计量活化剂,中性或离子型,如四(五氟苯基)硼酸三(正丁基)铵、三全氟苯基硼准金属前体或三全氟萘基硼准金属前体、聚卤化杂硼烷阴离子(WO 98/43983)、硼酸(美国专利 No. 5, 942, 459)或其组合在本公开的范围之内。WO 98/43983 和美国专利 No. 5, 942, 459 经此引用并入本文。

[0227] 中性化学计量活化剂的实例包括三-取代的硼、碲、铝、镓和铟或其混合物。三个取代基各自独立地选自烷基、链烯基、卤素、取代烷基、芳基、芳基卤、烷氧基和卤化物。优选地,这三个基团独立地选自卤素、单环或多环(包括卤代)芳基、烷基和链烯基化合物及其混合物,优选的是具有 1 至 20 个碳原子的链烯基、具有 1 至 20 个碳原子的烷基、具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基和具有 3 至 20 个碳原子的芳基(包括取代芳基)。这三个基团更优选是具有 1 至 4 个碳的烷基、苯基、萘基或其混合物。这三个基团再更优选是卤化的,优选氟化的芳基。该中性化学计量活化剂最优选是三全氟苯基硼或三全氟萘基硼。

[0228] 离子型化学计量活化剂化合物可含有活性质子,或与该离子化合物的其余离子缔合,但不配位或仅松散配位的一些其它阳离子。在欧洲公开 EP-A-0 570 982、EP-A-0 520 732、EP-A-0 495 375、EP-B1-0 500 944、EP-A-0 277 003 和 EP-A-0 277 004 和美国专利 Nos. 5, 153, 157、5, 198, 401、5, 066, 741、5, 206, 197、5, 241, 025、5, 384, 299 和 5, 502, 124 和美国专利申请系列 No. 08/285, 380(1994 年 8 月 3 日提交)(所有这些都全文经此引用并入本文)中描述了此类化合物和类似物。

[0229] 可通过使过渡金属化合物与活化剂,如 $B(C_6F_5)_3$ (其在该过渡金属化合物的可水解配体(X')反应时形成阴离子,如 $[B(C_6F_5)_3(X')]^-$,其使通过该反应生成的阳离子过渡金属物类稳定化)反应来制备离子型催化剂。该催化剂可以并优选用活化剂组分(其是离子型化合物或组合物)制备。但是,本发明也考虑使用中性化合物制备活化剂。

[0230] 可用作本发明的方法中所用的离子型催化剂体系的制备中的活化剂组分的化合物包含阳离子(其优选是能够给质子的布朗斯台德酸)和相容的非配位阴离子,该阴离子相对大(大体积),能够稳定在合并这两种化合物时形成的活性催化剂物类,且所述阴离子

足够不稳定以被烯属、二烯属和炔属不饱和底物或其它中性路易斯碱,如醚、腈等置换。在1988年公开的EPA 277,003和EPA 277,004中公开了两类相容非配位阴离子:1)包含共价配位到中心带电荷金属或准金属核上并保护该核的多个亲脂基团的阴离子型配位配合物,和2)包含多个硼原子的阴离子,如碳硼烷、金属碳硼烷和硼烷。在本文所述的方法中可以使用任何这些非配位阴离子。EPA277,003和EPA 277,004的公开经此引用并入本文。在一个优选实施方案中,该化学计量活化剂包括阳离子和阴离子组分,并可以用下式表示:

[0231] $(L^{**}-H)^{d+}(A^{d-})$

[0232] 其中 L^{**} 是中性路易斯碱;H是氢; $(L^{**}-H)^{d+}$ 是布朗斯台德酸, A^{d-} 是具有电荷 $d-$ 的非配位阴离子, d 是1至3的整数。

[0233] 阳离子组分 $(L^{**}-H)^{d+}$ 可包括布朗斯台德酸,如质子或质子化路易斯碱或可还原的路易斯酸,其能在烷基化后给质子或从前催化剂中夺取结构部分,如烷基或芳基。

[0234] 该活化阳离子 $(L^{**}-H)^{d+}$ 可以是能将质子给予烷基化的过渡金属催化前体的布朗斯台德酸,从而产生过渡金属阳离子,包括铵、氧鎓、磷、甲硅烷基鎓及其混合物,优选甲胺、苯胺、二甲胺、二乙胺、N-甲基苯胺、二苯胺、三甲胺、三乙胺、N,N-二甲基苯胺、甲基二苯基胺、吡啶、p-溴-N,N-二甲基苯胺、p-硝基-N,N-二甲基苯胺的铵;来自三乙基膦、三苯基膦和二苯基膦的磷;来自醚,如二甲基醚、二乙基醚、四氢呋喃和二氧杂环己烷的氧鎓;来自硫醚,如二乙基硫醚和四氢噻吩的硫,及其混合物。该活化阳离子 $(L^{**}-H)^{d+}$ 还可以是结构部分如银、~~草~~鎓、碳鎓、二茂铁鎓和混合物,优选碳鎓和二茂铁鎓;最优选三苯基碳鎓。

[0235] 阴离子部分 A^{d-} 包括具有式 $[M^{k+}Q_n]^{d-}$ 的那些,其中 k 是1至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,且 Q 独立地为氢化物基、桥连或未桥连的二烷基酰氨基、卤根、烷氧基、芳氧基、烃基、取代烃基、卤碳基、取代卤碳基和卤素取代的烃基,所述 Q 具有至多20个碳原子,条件是至多一处的 Q 是卤根。各 Q 优选是具有1至20个碳原子的氟化烃基,各 Q 更优选是氟化芳基,各 Q 最优选是五氟芳基。合适的 A^{d-} 的实例还包括如全文经此引用并入本文的美国专利No. 5,447,895中所公开的二硼化合物。

[0236] 在本文所用的催化剂的制备中,可以与助活化剂联合用作活化助催化剂的硼化合物的示例性但非限制性实例是三-取代铵盐,如:四苯基硼酸三甲基铵、四苯基硼酸三乙基铵、四苯基硼酸三丙基铵、四苯基硼酸三(正丁基)铵、四苯基硼酸三(叔丁基)铵、四苯基硼酸N,N-二甲基苯胺盐、四苯基硼酸N,N-二乙基苯胺盐、四苯基硼酸N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺盐)、四(五氟苯基)硼酸三甲基铵、四(五氟苯基)硼酸三乙基铵、四(五氟苯基)硼酸三丙基铵、四(五氟苯基)硼酸三(正丁基)铵、四(五氟苯基)硼酸三(仲丁基)铵、四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯胺盐、四(五氟苯基)硼酸N,N-二乙基苯胺盐、四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺盐)、四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三甲基铵、四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三乙基铵、四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三丙基铵、四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸三(正丁基)铵、四(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸二甲基(叔丁基)铵、四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯胺盐、四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸N,N-二乙基苯胺盐、四-(2,3,4,6-四氟苯基)硼酸N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺盐)、四(全氟萘基)硼酸三甲基铵、四(全氟萘基)硼酸三乙基铵、四(全氟萘基)硼酸三丙基铵、四(全氟萘基)硼酸三(正丁基)铵、四(全氟萘基)硼酸三(叔

丁基) 铵、四(全氟萘基) 硼酸 N,N-二甲基苯胺盐、四(全氟萘基) 硼酸 N,N-二乙基苯胺盐、四(全氟萘基) 硼酸 N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺盐)、四(全氟二苯基) 硼酸三甲基铵、四(全氟二苯基) 硼酸三乙基铵、四(全氟二苯基) 硼酸三丙基铵、四(全氟二苯基) 硼酸三(正丁基) 铵、四(全氟二苯基) 硼酸三(叔丁基) 铵、四(全氟二苯基) 硼酸 N,N-二甲基苯胺盐、四(全氟二苯基) 硼酸 N,N-二乙基苯胺盐、四(全氟二苯基) 硼酸 N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺盐)、四(3,5-双(三氟甲基) 苯基) 硼酸三甲基铵、四(3,5-双(三氟甲基) 苯基) 硼酸三乙基铵、四(3,5-双(三氟甲基) 苯基) 硼酸三丙基铵、四(3,5-双(三氟甲基) 苯基) 硼酸三(正丁基) 铵、四(3,5-双(三氟甲基) 苯基) 硼酸三(叔丁基) 铵、四(3,5-双(三氟甲基) 苯基) 硼酸 N,N-二甲基苯胺盐、四(3,5-双(三氟甲基) 苯基) 硼酸 N,N-二乙基苯胺盐、四(3,5-双(三氟甲基) 苯基) 硼酸 N,N-二甲基-(2,4,6-三甲基苯胺盐), 和二烷基铵盐, 如四(五氟苯基) 硼酸二-(异丙基) 铵和四(五氟苯基) 硼酸二环己基铵; 和其它盐, 如四(五氟苯基) 硼酸三(邻甲苯基) 鎂、四(五氟苯基) 硼酸三(2,6-二甲基苯基) 鎂、四苯基硼酸~~革~~鎂、四苯基硼酸三苯基碳鎂、四苯基硼酸三苯基鎂、四苯基硼酸三乙基甲硅烷基鎂、四苯基硼酸苯(重氮盐)、四(五氟苯基) 硼酸~~革~~鎂、四(五氟苯基) 硼酸三苯基碳鎂、四(五氟苯基) 硼酸三苯基鎂、四(五氟苯基) 硼酸三乙基甲硅烷基鎂、四(五氟苯基) 硼酸苯(重氮盐)、四-(2,3,4,6-四氟苯基) 硼酸~~革~~鎂、四-(2,3,4,6-四氟苯基) 硼酸三苯基碳鎂、四-(2,3,4,6-四氟苯基) 硼酸三苯基鎂、四-(2,3,4,6-四氟苯基) 硼酸三乙基甲硅烷基鎂、四-(2,3,4,6-四氟苯基) 硼酸苯(重氮盐)、四(全氟萘基) 硼酸卓鎂、四(全氟萘基) 硼酸三苯基碳鎂、四(全氟萘基) 硼酸三苯基鎂、四(全氟萘基) 硼酸三乙基甲硅烷基鎂、四(全氟萘基) 硼酸苯(重氮盐)、四(全氟二苯基) 硼酸~~革~~鎂、四(全氟二苯基) 硼酸三苯基碳鎂、四(全氟二苯基) 硼酸三苯基鎂、四(全氟二苯基) 硼酸三乙基甲硅烷基鎂、四(全氟二苯基) 硼酸苯(重氮盐)、四(3,5-双(三氟甲基) 苯基) 硼酸~~革~~鎂、四(3,5-双(三氟甲基) 苯基) 硼酸三苯基碳鎂、四(3,5-双(三氟甲基) 苯基) 硼酸三苯基鎂、四(3,5-双(三氟甲基) 苯基) 硼酸三乙基甲硅烷基鎂和四(3,5-双(三氟甲基) 苯基) 硼酸苯(重氮盐)。

[0237] 合适的离子型化学计量活化剂 ($L^{**}H)^+(A^d)$ 包括四(全氟苯基) 硼酸 N,N-二甲基苯胺盐、四(全氟萘基) 硼酸 N,N-二甲基苯胺盐、四(全氟二苯基) 硼酸 N,N-二甲基苯胺盐、四(3,5-双(三氟甲基) 苯基) 硼酸 N,N-二甲基苯胺盐、四(全氟萘基) 硼酸三苯基碳鎂、四(全氟二苯基) 硼酸三苯基碳鎂、四(3,5-双(三氟甲基) 苯基) 硼酸三苯基碳鎂或四(全氟苯基) 硼酸三苯基碳鎂。

[0238] 该催化剂前体也可以用包含非配位阴离子(其含有无准金属的环戊二烯离子)的助催化剂或活化剂活化。这些描述在 2002 年 5 月 16 日公开的美国专利公开 2002/0058765A1(经此引用并入本文)中, 其中描述的方法要求将助活化剂添加到催化剂前体中。“相容的”非配位阴离子是在最初形成的配合物分解时不降解成中性的那些。此外, 该阴离子不会将阴离子型取代基或片段转移至阳离子以致由该阴离子形成中性过渡金属化合物和中性副产物。根据本公开, 可用的优选非配位阴离子是相容的、在以 +1 平衡其离子型电荷的意义上稳定该过渡金属配合物、但仍足够不稳定以在聚合过程中被烯属或炔属不饱和单体置换的那些。这些类型的助催化剂有时与清除剂, 例如但不限于三-异丁基

铝、三正辛基铝、三-正己基铝、三乙基铝或三甲基铝一起使用。

[0239] 本文所述的方法也可使用最初是中性路易斯酸但在与烷基化的过渡金属化合物反应时形成阳离子型金属配合物和非配位阴离子或两性离子型配合物的助催化剂化合物或活化剂化合物。该烷基化金属茂化合物由催化剂前体和助活化剂的反应形成。例如,三(五氟苯基)硼或铝用于夺取烃基配体以产生阳离子型过渡金属配合物和稳定非配位阴离子,关于类似的第4族金属茂化合物的阐述,参见EP-A-0 427 697和EP-A-0 520 732。也参见EP-A-0 495 375的方法和化合物。关于使用类似的第4族化合物形成两性离子型配合物,参见美国专利5,624,878;5,486,632;和5,527,929,它们与EP-A-0 427 697、EP-A-0 495 375一起经此引用并入本文。

[0240] 另一些中性路易斯酸是本领域中已知的并适用于夺取形式(formal)阴离子型配体。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)。

[0241] 如果非配位阴离子前体的阳离子是布朗斯台德酸,如质子或质子化了的路易斯碱(不包括水)或可还原的路易斯酸,如二茂铁鎓或银阳离子或碱金属或碱土金属阳离子,如钠、镁或锂的阳离子,则催化剂前体/活化剂摩尔比可以为任何比率。所述活化剂化合物的组合也可用于活化。

[0242] 如果使用离子型或中性化学计量活化剂(如NCA),则催化剂前体/活化剂摩尔比为1:10至1:1;1:10至10:1;1:10至2:1;1:10至3:1;1:10至5:1;1:2至1.2:1;1:2至10:1;1:2至2:1;1:2至3:1;1:2至5:1;1:3至1.2:1;1:3至10:1;1:3至2:1;1:3至3:1;1:3至5:1;1:5至1:1;1:5至10:1;1:5至2:1;1:5至3:1;1:5至5:1;1:1至1:1.2。催化剂前体/助活化剂摩尔比为1:500至1:1;1:100至100:1;1:75至75:1;1:50至50:1;1:25至25:1;1:15至15:1;1:10至10:1;1:5至5:1;1:2至2:1;1:100至1:1;1:75至1:1;1:50至1:1;1:25至1:1;1:15至1:1;1:10至1:1;1:5至1:1;1:2至1:1;1:10至2:1。

[0243] 有利的活化剂和活化剂/助活化剂组合包括三烷基铝,包括三甲基、三乙基、三正丙基、三正己基、三正丁基、三正辛基、三正十二烷基、三异丙基、三异丁基或三异戊基等以及四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺盐或三(五氟苯基)硼,和三甲基铝与四(五氟苯基)硼酸二甲基苯胺盐或三(五氟苯基)硼的混合物。

[0244] 在一些实施方案中,甲基铝氧烷、改性甲基铝氧烷、或烷基铝氧烷混合物也可就其本身使用或作为许多助活化剂组分之一使用。但是,通常不必且较不合意使用铝氧烷,因为铝氧烷化合物通常比三烷基铝或三烷基硼化合物贵。

[0245] 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铝或硼烷基组分由通式 R^xJZ_2 表示,其中J是铝或硼, R^x 选自 C_1 至 C_{20} 烷基并可以相同或不同;各Z独立地为 R^x 或不同的一价阴离子型配体,如卤素(Cl、Br、I)、烷氧基(OR^x)等。合意的烷基铝包括三乙基铝、二乙基氯化铝、三-异丁基铝、三-正辛基铝、三正己基铝、三甲基铝等。合意的烷基硼包括三乙基硼。清除化合物也可以是铝氧烷和改性铝氧烷,包括甲基铝氧烷和改性甲基铝氧烷。

[0246] 在另一实施方案中,烷基铝氧烷化合物(如甲基铝氧烷和改性甲基铝氧烷)在反应区中以小于 3 毫克(mg) 铝氧烷 / 克烯烃进料,优选小于 1 毫克铝氧烷 / 克烯烃进料,优选小于 0.5 毫克铝氧烷 / 克烯烃进料存在。

[0247] 负载型催化剂

[0248] 负载型催化剂和 / 或负载型催化剂体系可用于制备 PAOs。为了制备均匀的负载型催化剂,该催化剂前体优选溶解在所选溶剂中。术语“均匀的负载型催化剂”是指催化剂前体、活化剂和 / 或活化的催化剂在载体的可达表面积,包括多孔载体的内孔隙表面上接近均匀分布。负载型催化剂的一些实施方案包括均匀的负载型催化剂;另一些实施方案可以使用负载型或非负载型催化剂。

[0249] 可以通过有效负载其它配位催化剂体系的任何方法制备可用的负载型催化剂体系,“有效”是指由此制成的催化剂可用于在多相法中低聚或聚合烯烃。该催化剂前体、活化剂、助活化剂(如果存在的话)、合适的溶剂和载体可以以任何次序添加或同时添加。

[0250] 通过一种方法,溶解在适当溶剂如甲苯中的活化剂可以与载体材料一起搅拌 1 分钟至 10 小时以制备负载型催化剂。总溶液体积(催化剂溶液、活化剂溶液或两者)可大于该载体的孔体积,但一些实施方案将总溶液体积限制在形成凝胶或淤浆所需的量(孔体积的大约 90%至 400%,优选大约 100-200%)以下。该混合物任选在此期间从 30 加热至 200℃。可以将催化剂前体以固体形式,或如果在前一步骤中使用合适的溶剂,以溶液形式添加到该混合物中。或者,可以过滤该混合物,将所得固体与催化剂前体溶液混合。类似地,可以将该混合物真空干燥并与催化剂前体溶液混合。随后将所得催化剂混合物搅拌 1 分钟至 10 小时,将该负载型催化剂从溶液中过滤并真空干燥,或进行蒸发以除去溶剂。

[0251] 或者,该催化剂前体和活化剂可以在溶剂中合并以形成溶液。然后将载体添加到该溶液中,搅拌所得混合物,通常搅拌 1 分钟至 10 小时。总活化剂 / 催化剂前体溶液体积可大于载体的孔体积,但一些实施方案将总溶液体积限制在形成凝胶或淤浆所需的量(孔体积的大约 90%至 400%,优选大约 100-200%)以下。在搅拌后,在真空下,通常在环境温度下,通常经 10-16 个小时,除去残留溶剂;但是,可以使用更多和更少的时间和温度。

[0252] 该催化剂前体也可以在不存在活化剂的情况下负载;在这种情况下,将该活化剂(和任选助活化剂)添加到淤浆法的液相中。例如,可以将催化剂前体的溶液与载体材料混合大约 1 分钟至 10 小时。可以将所得前催化剂混合物从溶液中过滤并真空干燥,或蒸发处理以除去溶剂。总催化剂前体 - 溶液体积可大于载体孔体积,但一些实施方案将总溶液体积限制在形成凝胶或淤浆所需的量(孔体积的大约 90%至 400%,优选大约 100-200%)以下。

[0253] 另外,可以使用上文公开的任何负载法将两种或更多种不同催化剂前体置于相同载体上。同样地,可以将两种或更多种活化剂或活化剂和助活化剂置于相同载体上。

[0254] 合适的固体粒子载体通常由各自优选多孔的聚合物或耐火氧化物材料构成。在本发明中可以使用平均粒度大于 10 微米的任何载体材料。各种实施方案选择多孔载体材料,例如滑石、无机氧化剂、无机氯化物,例如氯化镁,和树脂载体材料,如聚苯乙烯聚烯烃或聚合化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,包括第 2、3、4、5、13 或 14 族金属或准金属氧化物。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。另一些无机氧化物可以单独使用

或与二氧化硅、氧化铝或二氧化硅-氧化铝一起使用。这些是氧化镁、二氧化钛、氧化锆等。路易斯酸性材料,如蒙脱石和类似粘土也可充当载体。在这种情况下,该载体可任选兼任活化剂组分。但也可以使用另外的活化剂。在一些情况下,也可以使用常称作 MCM-41 的一族特殊的固体载体。MCM-41 是新的一类独特的结晶载体并可以在用第二组分改性时制备成有可调节的孔径和可调节的酸度。这类材料及其改性的详述可见于 US 5,264,203。

[0255] 载体材料可通过许多方法预处理。例如,无机氧化物可以煅烧,用脱羟剂,如烷基铝或铝氧烷(如甲基铝氧烷等)或两者化学处理。

[0256] 如上所述,根据本公开,聚合物载体也合适,参见例如 WO 95/15815 和美国专利 5,427,991 中的描述。所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将它们吸附或吸收在聚合物载体上,特别是如果由多孔粒子构成,或可以通过键合到聚合物链上或聚合物链中的官能团化学键合。

[0257] 可用的催化剂载体可具有 10-700 平方米/克的表面积,和/或 0.1-4.0 立方厘米/克的孔体积和/或 10-500 微米的平均粒度。一些实施方案选择 50-500 平方米/克的表面积,和或 0.5-3.5 立方厘米/克的孔体积和或 20-200 微米的平均粒度。另一些实施方案选择 100-400 平方米/克的表面积和或 0.8-3.0 立方厘米/克的孔体积,和或 30-100 微米的平均粒度。可用的载体通常具有 10-1000 埃,或 50-500 埃,或 75-350 埃的孔径。金属茂和或金属茂/活化剂组合通常以 10-100 微摩尔催化剂前体/克固体载体的载量;或 20-80 微摩尔催化剂前体/克固体载体的载量;或 40-60 微摩尔催化剂前体/克固体载体的载量沉积在载体上。但可以使用更大或更小的值,只要固体催化剂前体的总量不超过载体的孔体积。

[0258] 金属茂和或金属茂/活化剂组合可以按需要负载以用于本体聚合或淤浆聚合或其它。对烯烃聚合领域中的催化剂,特别是铝氧烷活化的催化剂而言,许多负载法是已知的;所有这些都适用于本文。参见例如美国专利 5,057,475 和 5,227,440。负载的离子型催化剂的实例可见于 WO 94/03056。美国专利 5,643,847 和 WO 96/04319A 描述特别有效的方法。聚合物和无机氧化物都可充当载体,参见美国专利 5,422,325、5,427,991、5,498,582 和 5,466,649 和国际公开 WO 93/11172 和 WO 94/07928。所有这些专利文献经此引用并入本文。

[0259] 在另一实施方案中,金属茂和/或活化剂(含或不含载体)在进入反应器之前与烷基铝化合物,优选三烷基铝化合物结合。优选烷基铝化合物以式 R_3Al 表示,其中各 R 独立地为 C_1 至 C_{20} 烷基;R 基团优选独立地选自甲基、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。优选该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。

[0260] 单体

[0261] 在一个实施方案中,本文所述的催化剂化合物用于使丙烯、1-丁烯或 1-戊烯或它们的任何组合聚合或低聚。

[0262] 在一个实施方案中,该聚合物和包含该聚合物的组合物可包括均低聚物或共低聚物(对本公开和权利要求书而言,共低聚物可包含两种或三种不同的单体单元)、均聚物或

共聚物。本文中制成的优选低聚物包括任何 C_3 至 C_5 α -烯烃单体的均低聚物或共低聚物。在一个实施方案中,该低聚物是丙烯、1-丁烯或 1-戊烯的均低聚物。在另一实施方案中,该低聚物是包含两种或三种选自 C_3 至 C_5 α -烯烃的单体的共低聚物。关于使用混合进料制备 PAOs 的更多信息,请参见 PCT US2006/027591,特别是第 8 页,第 [0029] 段至第 16 页,第 [044] 段,其经此引用并入本文。

[0263] 用于制造 PAOs 的 α -烯烃包括 C_3 至 C_5 α -烯烃。

[0264] 可用的 PAOs 是由 C_3 至 C_5 α -烯烃制成的碳数为 C_{20} 和更高的低聚物或聚合物。适用于此类可用的 PAOs 的烯烃包括丙烯、1-丁烯和 / 或 1-戊烯。在一个实施方案中,该烯烃是丙烯,且该聚合物产物是丙烯的五聚物和更高级低聚物或聚合物的混合物。在另一实施方案中,该烯烃是 1-丁烯,且该 PAO 是 1-丁烯的五聚物和更高级低聚物的混合物。在再一实施方案中,该烯烃是 1-戊烯,且该 PAO 是 1-戊烯的四聚物和五聚物和更高级聚合物的混合物。

[0265] 在另一实施方案中,该单体包括丙烯和 / 或 1-丁烯,或丙烯和 / 或 1-丁烯与 1-戊烯的组合。该共聚物通常本身具有优异的粘度范围、低温流度,包括低倾点、高 VI、优异的挥发性、优异的热和氧化稳定性,和其它良好的润滑性能,如通过声剪切试验或通过 TRB 试验的高度剪切稳定性。这些流体也是优异的共混原料。当它们用作与其它低粘基本油料(如 Gr I 至 VI 基本油料或 GTL 基本油料)的共混原料时,本公开的 PAOs 具有好得多的增稠效率以提高其它低粘流体的粘度,这种增稠效率比已知原料好得多。例如,根据本公开制成的聚-1-丁烯(POB)在提高共混物的粘度和提高共混物的 VI 方面具有比相当粘度的 PIB 好得多的增稠效率。该 POB 共混物与类似的 PIB 共混物相比也具有好得多的低温粘性,尤其是在 -40°C 或 -55°C 下测得的布鲁克菲尔德粘度,和更好的通过 Noack 挥发性测得的挥发性。在许多情况下,该 POB 共混物也具有更好的通过声剪切试验或通过 TRB 试验测得的剪切稳定性。在实施例中例证这些改进。

[0266] 在一个实施方案中,该 PAO 包含,即由两种或三种单体制成,例如丙烯和 1-丁烯,丙烯和 1-戊烯,1-丁烯和 1-戊烯,或丙烯、1-丁烯和 1-戊烯,或它们的任何混合物。

[0267] 本文中所用的 C_3 至 C_5 α -烯烃可获自任何合适的来源。聚合物级或化学级丙烯或 1-丁烯或 1-戊烯当然合适。含有 5 摩尔%或更多这些烯烃的其它不纯进料流也合适。来自精炼料流的进料流的实例是 C_4 残液(Raffinate)1 或残液 2 流,它们含有混合的正丁烷、异丁烷、1-丁烯、顺式-和反式-2-丁烯、和异丁烯。另一些精炼料流已知含有丙烯和 1-戊烯,例如,含有丙烯和丙烷的典型精炼 PP 料流,或含有 C_4 和 C_5 组分(含有 1-丁烯和 1-戊烯)的混合物的裂解汽油料流。或者,作为本公开的聚合物的生产原材料的烯烃可以由使用 CO/H_2 合成气的费托烃合成法,或由内烯烃与乙烯的复分解,或由石油或费托合成蜡在高温下的裂化,或任何其它 α -烯烃合成途径制造。在一个实施方案中,用于本公开的进料包括至少 10 重量% α -烯烃,如至少 20 重量% α -烯烃,至少 50 重量% α -烯烃,至少 70 重量% α -烯烃,至少 80 重量% α -烯烃(如直链 α -烯烃),至少 90 重量% α -烯烃(例如直链 α -烯烃),或 100% α -烯烃(如直链 α -烯烃)。

[0268] 用作进料的烯烃可以是非常稀的。例如,来自蜡裂化反应的合适的进料含有 10 至 90 重量% α -烯烃以制造本文所述的 PAOs。另外,来自费托合成法的进料流提供可以为 2 至 50 重量%的 α -烯烃含量。这些都适合作为进料烯烃。但是,也可以使用含 α -烯烃的

混合物作为本发明中的进料,即使其它组分是内烯烃、支化烯烃、链烷烃、环烷烃、芳烃(如甲苯和或二甲苯)。这些组分具有稀释剂作用并被认为不会对 α -烯烃的聚合产生显著有害的作用。换言之,本文所述的方法可基本选择性地转化混合物中的 C_3 - C_5 α -烯烃并使其其它组分保持未反应。如果使用混合烯烃料流或稀烯烃料流作为进料,则需要调节反应条件。主要变化通常在聚合阶段中发生。例如,与纯 α -烯烃进料相比需要再调节反应温度、停留时间和催化剂浓度以获得合意的产物粘度。通常,使用略低的反应温度或长停留时间或略高的催化剂浓度以产生与纯进料类似的产物或转化率。有时,同时改变一个或两个或几个变量,从而在最经济的运行下产生所需产物。实现本文论述的所需结果的适当调节是本领域技术人员显而易见的。这种技术可用于通过选择性地使 α -烯烃与聚合或低聚催化剂体系反应来从混合物中分离出 α -烯烃,由此完全不需要将 α -烯烃与混合进料流中的其余组分分离。例如在采用残液料流或含 α -烯烃、内烯烃、支化烯烃和相应链烷的费托合成烯烃产物料流的方法中,这在经济上是有利的。这种混合物可根据本文所述的低聚技术使用并可以选择性地与 α -烯烃反应。不需要单独的步骤分离 α -烯烃。

[0269] 这种方法的应用的另一实例涉及通过内烯烃与乙烯的复分解产生的 α -烯烃,其可能含有一些内烯烃。这种混合烯烃进料可以如在本公开的聚合/低聚法中那样反应,这将 α -烯烃选择性转化成润滑油产物。因此,不必将 α -烯烃与内烯烃或其它类型的烃分离就可以将该 α -烯烃用于基本油料合成。这可以实现工艺经济性的显著改进。该进料烯烃可以是如书籍 Alpha Olefins Applications Handbook 的第 3 章 "Routes to Alpha-Olefins", G. R. Lappin 和 J. D. Sauer 编辑, Marcel Dekker, Inc. 出版 N. Y. 1989 中所述的含有 C_4 至 C_{20} α -烯烃的由其它直链 α -烯烃法制成的烯烃混合物。

[0270] 在一个实施方案中,当 1-丁烯用作进料或与其它 α -烯烃一起用作进料烯烃之一时,1-丁烯可以由任何商业方法制成的纯 1-丁烯。或者,该 1-丁烯可以作为易获自石油化工总厂或炼油操作的混合 C_4 料流中的组分之一存在。美国专利 5,859,159A(经此引用并入本文)含有此类 C_4 料流,如 BB 料流(丁烷-丁烯料流)或残液 1 或残液 2 料流的更详细论述。这些混合 C_4 料流可获自乙烯/丙烯生产法中轻质石脑油的蒸汽裂化,获自 MTBE 法(其中除去大多数异丁烯),获自 FCC-操作以产生 C_4 料流,和/或获自其它石油精炼法。如果使用这些混合 C_4 料流作为进料,仅使 1-丁烯与催化剂体系反应。其它 C_4 组分、顺式-、反式-2-丁烯、异丁烯、正丁烷和异丁烷仅充当稀释剂,但不与聚合催化剂反应或不干扰聚合催化剂。这些混合 C_4 料流有用并且是经济的 1-丁烯来源以制造聚-1-丁烯,或 1-丁烯与丙烯或 1-戊烯的共聚物。

[0271] 在另一实施方案中,如果丙烯用作进料或与其它 α -烯烃一起用作进料烯烃之一,则可以使用来自化学工厂的纯丙烯。或者,可以以相同方式使用混合丙烯和丙烷料流(PP 料流)。丙烯选择性聚合,丙烷充当稀释剂且不参与反应。这种 PP 料流可以以 10 重量%至 95 重量%的任何量含有丙烯。在另一实施方案中,PP 和 C_4 料流的混合物可用作原始烯烃或原始烯烃进料之一。

[0272] 聚合/低聚法

[0273] 在本公开中可以使用许多聚合/低聚法和用于金属茂催化的聚合或低聚,如溶液、淤浆和本体聚合或低聚法的反应器类型。在一些实施方案中,如果使用固体或负载型催化剂,则淤浆或连续固定床或柱塞流法是合适的。在一个实施方案中,在溶液相、本体相

或淤浆相中,优选在连续搅拌釜反应器或连续管式反应器中,使单体与金属茂化合物和活化剂和 / 或助活化剂 / 清除剂接触。在一个实施方案中,本文所用的任何反应器中的温度为 -10°C 至 250°C , 如 10°C 至 220°C , 10°C 至 180°C , 或 10°C 至 170°C 。在一个实施方案中,本文所用的任何反应器中的压力为 0.1 至 100 大气压,如 0.5 至 75 大气压或 1 至 50 大气压。在另一实施方案中,使单体、金属茂和活化剂接触 1 分钟至 30 小时,如 5 分钟至 16 小时,或 10 分钟至 10 小时的停留时间。

[0274] 在另一实施方案中,在该反应器中存在溶剂或稀释剂,并选自丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、十五烷、十六烷、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、混合二甲苯、乙基苯、异丙基苯和正丁基苯;甲苯和 / 或二甲苯和 / 或乙基苯、正链烷烃(如可获自 ExxonMobil Chemical Company in Houston, Texas 的 NorparTM 溶剂)、或异链烷烃溶剂(如可获自 ExxonMobil Chemical Company in Houston, Texas 的 IsoparTM 溶剂)。这些溶剂或稀释剂通常以与进料烯烃相同的方式预处理(例如以除去极性杂质)。这些溶剂通常不积极参与聚合反应。但是,它们为聚合反应提供稀释剂作用。高浓度溶剂通常具有降低产物粘度的作用。溶剂浓度通常为 0 重量%至 80 重量%,或者 10 重量%至 60 重量%,又或者,20 重量%至 40 重量%。对于商业生产,优选使用尽可能少的溶剂。但是,如果稀释剂来自原料,则在原料中的稀释剂无任何在先分离的情况下制造聚合物是更经济的。

[0275] 通常,在本发明的方法中,使本文论述的一种含过渡金属化合物的催化剂、一种或多种活化剂、助活化剂或清除剂、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因此特别可用在已知的在单一、串联或并联反应器中进行的淤浆、溶液或本体操作模式中。如果该催化剂、活化剂或助活化剂是可溶化合物,则该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后期组分之一不完全可溶于反应介质或进料溶液,溶液或淤浆型操作仍然适用。在任何情况下,将溶解或悬浮在溶剂如甲苯或其它方便可得的芳族溶剂或脂族溶剂或进料 α -烯烃料流中的催化剂组分在惰性气氛(通常氮气或氩气覆盖的气氛)下送入反应器以发生聚合或低聚。

[0276] 该聚合或低聚可以以分批模式运行,其中将所有组分添加到反应器中并使其反应至预设计的转化程度(部分转化或完全转化)。随后,通过任何可能的方式,如暴露在空气或水中,或通过添加含去活化剂的醇或溶剂,或通过添加固体吸着剂,使该催化剂失活。随后如使用固体吸着剂时的情况那样通过传统水洗或通过过滤分离该催化剂组分。

[0277] 该聚合或低聚也可以以半连续操作进行,其中将进料和催化剂体系组分连续和同时添加到反应器中以保持催化剂体系组分与进料烯烃的恒定比率。当加入所有进料和催化剂组分时,使该反应进行至预定阶段。随后以与对分批操作所述的相同方式通过催化剂失活中止该反应。

[0278] 该聚合或低聚也可以以连续操作进行,其中将进料和催化剂体系组分连续和同时添加到反应器中以保持催化剂体系与进料烯烃的恒定比率。如典型的连续搅拌釜反应器(CSTR)操作中那样,从该反应器中连续提取反应产物。通过预定转化程度和催化剂浓度控制反应物的停留时间。然后将提取的产物通常例如在独立反应器中骤冷,并以与其它操作,即本文例如段落 [0099] [00100] 和 [00101] 中所述的分批或半连续操作中类似的方式除去催化剂。

[0279] 在一个实施方案中,制备本文所述的 PAOs 的任何方法是连续法。优选地,该连续法包括下列步骤:a) 将包含至少 10 摩尔%的一种或多种 C_3 至 C_5 α -烯烃的进料流连续引入反应器,b) 将金属茂化合物和活化剂连续引入反应器,和 c) 从反应器中连续提取聚 α -烯烃。

[0280] 在另一实施方案中,该连续法包括在反应器中将氢分压保持为 0.1 至 300psi (2068kPa) (基于反应器的总压力),如 0.5 至 200psi (1379kPa),1.0 至 150psi (1034kPa),2.0 至 100psi (690kPa),3 至 50psi (345kPa) 或更低,5 至 25psi (173kPa),或 1 至 10psi (69kPa) 的步骤。或者,如果存在氢,则其在反应器中的存在量按重量计为 1 至 30,000ppm,如 3,000ppm 或更低,150ppm 或更低,750ppm 或更低,500ppm 或更低,250ppm 或更低,100ppm 或更低,50ppm 或更低,25ppm 或更低,10ppm 或更低,或 5ppm 或更低。在低聚或聚合反应过程中,几乎或完全不消耗氢。因此,过量氢气可以在反应完成后循环。

[0281] 在另一实施方案中,如果反应器中存在丙烯、PP 料流、 C_4 料流、1-丁烯或 1-戊烯,这些组分的总分压通常保持 1000psi 以下,如 500psi 以下,200psi 以下,50psi 以下,30psi 以下,或优选 10psi 以下。如上论述,由于存在其它惰性气体,如氮气或氩气,总反应器压力可能高于气态进料的总分压。

[0282] 反应器的尺寸为 2 毫升和更大。通常,优选使用体积大于一升的反应器进行商业生产。该生产设施可具有单个反应器或串联或并联或两者兼具的数个反应器以使生产率、产物性质和总体工艺效率最大化。通常预处理该反应器和相关设备以确保良好的反应速率和催化剂性能。该反应通常在惰性气氛下进行,其中该催化剂体系和进料组分不接触任何催化剂去活化剂或毒物(这通常是极性氧、氮、硫或炔属化合物)。

[0283] 在本发明中可以使用一个反应器或串联或并联的多个反应器。该过渡金属化合物、活化剂和如果需要,助活化剂,可以在溶剂或在 α -烯烃进料流中的溶液或淤浆形式输送,它们单独输送至反应器,恰好在反应器之前在线活化,或预活化并以活化的溶液或淤浆形式泵送至反应器。聚合/低聚在单反应器操作(其中向单反应器中连续加入单体或数种单体、催化剂/活化剂/助活化剂、任选清除剂和任选改性剂)或在串联反应器操作(其中将上述组分添加到串联的两个或更多个反应器的各个中)中进行。可以将催化剂组分添加到串联的第一反应器中。也可以将该催化剂组分添加到两个或所有反应器中,其中一种组分添加到第一反应器或反应中,另外组分添加到其它反应器中。

[0284] 在一个实施方案中,该前催化剂在反应器中在烯烃存在下活化。在另一实施方案中,该前催化剂,如金属茂的二氯化物形式,用烷基铝试剂,尤其是三异丁基铝、三正己基铝和/或三正辛基铝等预处理,接着装入含其它催化剂组分和进料烯烃的反应器,或接着用其它催化剂组分预活化以产生完全活化的催化剂,随后将其送入含进料烯烃的反应器。

[0285] 在另一备选方案中,将前催化剂金属茂与活化剂和/或助活化剂混合,随后将这种活化的催化剂与含有一些清除剂或助活化剂的进料烯烃料流一起装入反应器。在另一备选方案中,将全部或部分助活化剂与进料烯烃预混并与含金属茂和活化剂和/或助活化剂的其它催化剂溶液同时装入反应器。

[0286] 在一些实施方案中,将少量毒物清除剂,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)或甲基铝氧烷添加到进料烯烃料流中以进

一步改进催化剂活性。在一个实施方案中,使单体在引入反应器中之前与烷基铝化合物,优选三烷基铝化合物接触。在另一优选实施方案中,金属茂和 / 或活化剂在进入反应器之前与烷基铝化合物,优选三烷基铝化合物合并。在一个实施方案中,该烷基铝化合物以式 R_3Al 表示,其中各 R 独立地为 C_1 至 C_{20} 烷基, R 基团优选独立地选自甲基、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。在另一实施方案中,该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。

[0287] 在本文所述的任何方法的一个实施方案中,处理进料烯烃和 / 或溶剂以除去催化剂毒物,如过氧化物、含氧的或含氮的有机化合物或炔属化合物。该进料烯烃、溶剂(如果使用的话)和吹扫气(通常氮气)通过典型的进料提纯技术提纯。在液体进料的情况下,该液体通常在真空下脱气 1 至 60 分钟以除去任何溶解的气体。或者,该进料烯烃、溶剂或吹扫气通过经过活性分子筛(3A、4A、5A 或 13X 分子筛)或由活性氧化铝、二氧化硅或其它提纯固体制成的商业吸收床来提纯。这些提纯固体可除去痕量水、醇、氮化合物或任何其它极性杂质。或者,该进料烯烃、溶剂或吹扫气通过经过通常含有还原氧化态的铜、铬和 / 或其它金属氧化物的活性除含氧化物(oxygenate)固体催化剂(de-ox 催化剂)来提纯。美国专利 6,987,152 描述进料提纯的实例。根据进料品质和所需进料纯度,一种或两种或所有上述方法可以联合使用以获得最佳结果。

[0288] 通常,在本公开的实施方案中,此类处理与不存在此类处理的系统相比将催化剂生产率提高至少 20% 至 1000% 或更大。该改进的方法还包括进料烯烃的特殊处理以除去催化剂毒物,如过氧化物、含氧的、含硫的或含氮的有机化合物或其它痕量杂质。这种处理可以显著(通常大于 10 倍)提高催化剂生产率。在一个实施方案中,使该进料烯烃与分子筛、活性氧化铝、硅胶、除氧催化剂和 / 或提纯粘土接触以减少进料中的含杂原子的化合物,50ppm 以下,如 10ppm 以下。

[0289] 该催化剂组合物可独立使用,或可以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独立催化剂的那些类似的条件下制备聚合物或低聚物共混物。可以用混合催化剂体系制造具有提高的 MWD 的聚合物。有时,有利的是制造具有提高的 MWD 的流体,这可改进流体共混性质。混合催化剂可包含两种或更多种催化剂前体和两种或更多种活化剂。当需要窄 MWD 时,有利的是使用单催化剂组分,尤其是单一类型的金属茂。

[0290] 通常,如果使用金属茂催化剂,则在进料烯烃、溶剂、稀释剂的预处理后和在采取预防措施以使催化剂组分料流和反应器保持不含杂质后,该反应会继续良好进行。在一些实施方案中,如果使用金属茂催化剂,特别是如果将它们固定在载体上,则这整个催化体系另外包含一种或多种清除化合物。在此,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。通常在将反应组分引入反应器之前使用提纯步骤。但此类步骤在不使用一些清除化合物的情况下很少实现聚合或低聚。通常,该聚合法仍使用至少少量的清除化合物(如上述那些)。

[0291] 通常,该清除化合物是有机金属化合物,如美国专利 5,153,157、5,241,025 和 WO-A-91/09882、WO-A-94/03506、WO-A-93/14132 和 WO95/07941(所有这些都经此引用并入

本文)的第13族有机金属化合物。示例性化合物包括三乙基铝、三乙基硼烷、三-异丁基铝、二异丁基铝氢化物、甲基铝氧烷、异丁基铝氧烷和三正辛基铝。具有连接到金属或准金属中心上的大体积或C₆-C₂₀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,但更优选为大体积(bulky)化合物,如三-异丁基铝、三-异-异戊烯基(tri-iso-prenyl)铝和长链直链烷基-取代铝化合物,如三正己基铝、三正辛基铝或三正十二烷基铝。铝氧烷也可以以清除用量与其它活化剂,例如甲基铝氧烷、[Me₂HNPh]⁺[B(pfp)₄]⁻或B(pfp)₃一起添加,其中pfp是全氟苯基(C₆F₅),Me是甲基且Ph是苯基。

[0292] 本文所述的PAOs也可以在均匀溶液法中制造。通常,这包括在连续反应器中聚合或低聚,其中将形成的聚合物和供应的起始单体和催化剂材料搅拌以降低或避免浓度或温度梯度。通常通过平衡聚合热和通过用反应器夹套或冷却盘管或冷却的反应物侧料流冷却反应器以冷却反应器内容物、自动制冷、预冷进料、液体介质(稀释剂、单体或溶剂)的蒸发或上述这些的组合获得反应器中的温度控制。也可以使用含预冷进料的绝热反应器。反应器温度取决于所用催化剂和所需产物。较高的温度倾向于产生较低分子量,较低温度倾向于产生较高分子量。通常,反应器温度可以在-10℃至250℃,如10℃至220℃,10℃至180℃,或10℃至170℃之间。

[0293] 通常,有意义的事在预定范围内尽可能严格地控制反应温度。为了产生具有窄分子量分布的流体,如为了促成尽可能最高的剪切稳定性,可以控制反应温度以获得整个反应器中的最小温度波动以及在反应时间过程中的最小变化。如果串联或并联使用多个反应器,可以使温度在预定值范围内保持恒定以使分子量分布的任何增宽最小化。为了制造具有宽分子量分布的流体,可以调节反应温度、摆幅状况或波动;或如在串联操作中,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,两个反应器的温度独立。或者,也可以使用多种类型的金属茂催化剂有目的地增宽MWD。

[0294] 本文所用的任何反应器中的压力可以为大约0.1大气压至100大气压(1.5psi至1500psi),如0.5巴atm至75atm(8psi-1125psi)或1.0至50atm(15psi至750psi)。该反应可以在氮气气氛下或用一些氢或有时在来自其它挥发性组分,如丙烯、PP料流、1-丁烯、C₄-料流、1-戊烯等的分压下进行。有时,向反应器中加入少量氢以改进催化剂生产率。氢量优选保持在足以改进催化剂生产率的水平,但不会高到足以引发烯烃,尤其是进料α-烯烃的任何氢化,因为α-烯烃转化成饱和链烷烃非常损害该方法的效率。氢分压的量有利地保持低,如小于300psi,小于100psi,小于50psi,小于25psi,或小于10psi。在一个实施方案中,在本文所述的任何方法中,反应器中的氢浓度小于30,000ppm,如小于5,000ppm,小于1,000ppm,小于500ppm,小于100ppm,小于50ppm,或小于10ppm。

[0295] 反应时间或反应器停留时间通常取决于所用催化剂的类型、所用催化剂的量和所需转化率。不同的金属茂具有不同活性。通常,环戊二烯基环上的较高烷基取代程度改进催化剂生产率。下列示例性催化剂或其二烷基类似物与未取代金属茂相比具有合意的高生产率和稳定性:双(1,2-二甲基环戊二烯基)二氯化锆、双(1,3-二甲基环戊二烯基)二氯化锆、双(1-甲基-3-正丁基环戊二烯基)二氯化锆、双(1-甲基-3-正丙基环戊二烯基)二氯化锆、双(1-乙基-3-正丁基环戊二烯基)二氯化锆、双(1-甲基-3-正己基环戊二烯基)二氯化锆、双(1,2-二乙基环戊二烯基)二氯化锆、双(1,3-二乙基环戊二烯基)二氯

化锆、双(1,2,3,4-四甲基环戊二烯基)二氯化锆或双(1,2,4-三甲基环戊二烯基)二氯化锆、或双(1,2,3-三甲基环戊二烯基)二氯化锆、(1,2,3,4-四甲基环戊二烯基)(1,3-二甲基环戊二烯基)二氯化锆或(1,2,4-三甲基环戊二烯基)(1,3-二甲基环戊二烯基)二氯化锆、或双(茚基)二氯化锆、或双(1-甲基茚基)二氯化锆、或双(2-甲基茚基)二氯化锆、或双(1,2-二甲基茚基)二氯化锆、或双(4-甲基茚基)二氯化锆、或双(4,7-二甲基茚基)二氯化锆或双(四氢化茚基)二氯化锆、双(2-甲基-四氢化茚基)二氯化锆、或双(1,2-二甲基-四氢化茚基)二氯化锆、或双(1-甲基-四氢化茚基)二氯化锆、或双(4-甲基-四氢化茚基)二氯化锆、双(4,7-二甲基-四氢化茚基)二氯化锆。

[0296] 通常,所用催化剂组分的量是决定性的。高催化剂载量趋向于在短反应时间下产生高转化率。但是,使用高量催化剂使该制造法不经济和难以管理反应热和控制反应温度。因此,有用的是选择具有最大催化剂生产率的催化剂以使所需的金属茂的量和活化剂的量最小化。当催化剂体系是金属茂+路易斯酸或含 NCA 组分的离子型促进剂时,所用金属茂通常为 0.01 微克至 500 微克(或 0.5 毫克)金属茂组分/克 α -烯烃进料。通常,优选范围为 0.1 微克至 100 微克金属茂组分/克 α -烯烃进料。此外, NCA 活化剂与金属茂的摩尔比为 0.1 至 10,如 0.5 至 5,或 0.5 至 3。如果使用烷基铝化合物的助活化剂,则 Al 与金属茂的摩尔比为 1 至 1000,如 2 至 500,或 4 至 400。

[0297] 通常,优选在尽可能最短反应时间内实现进料 α -烯烃的尽可能最高转化(接近 100%)。但是,在 CSTR 操作中,在小于 100%转化率的最佳转化率下进行反应有时是有益的。有时部分转化更合意或有时需要产物的尽可能最窄的 MWD,因为部分转化可避免 MWD 的增宽。如果该反应进行至小于 100%的 α -烯烃转化率,未反应的原材料在与其它产物和溶剂/稀释剂分离后可以再循环以提高总工艺效率。

[0298] 对本文所述的任何方法而言,合意的停留时间为 1 分钟至 30 小时,如 5 分钟至 16 小时,或 10 分钟至 10 小时。

[0299] 每种的这些方法也可以用在单一反应器、并联或串联的反应器构造中。液体法包括在合适的稀释剂或溶剂中使烯烃单体与上述催化剂体系接触并使所述单体反应足以产生所需聚合物或低聚物的时间。脂族和芳族烃溶剂都合适。芳族化合物,如甲苯、二甲苯、乙基苯、丙基苯、枯烯和叔丁基苯是合适的。链烷,如己烷、庚烷、戊烷、异戊烷和辛烷、Norpar 或 Isopar 溶剂(来自 ExxonMobil Chemical Company in Houston, Texas)也合适。通常,甲苯最适于溶解催化剂组分。Norpar、Isopar 或己烷优选作为反应稀释剂。通常,使用甲苯和 Norpar 或甲苯和 Isopar 的混合物作为稀释剂或溶剂。为了工艺简化和高反应器效率,优选向反应器中加入尽可能少的溶剂或稀释剂。有时,为了在低温下的高粘流体生产,加入溶剂或稀释剂以促进反应热传递、搅拌、产物处理、过滤等。通常,在反应器中加入少于 50 重量%额外溶剂或稀释剂,如少于 30 重量%,少于 20 重量%或少于 10 重量%。在一个实施方案中,不向该反应器系统中加入溶剂。该反应系统通常具有从催化剂、活化剂或助活化剂/清除剂溶液中带来的少量溶剂或稀释剂。

[0300] 该方法可以在连续搅拌釜反应器或柱塞流反应器或串联或并联操作的多于一个反应器中进行。这些反应器可具有或可没有内部冷却,并且可以冷却或不可冷却单体进料。关于一般工艺条件,参见美国专利 5,705,577 的一般公开内容。

[0301] 当固体负载型催化剂用于该转化时,淤浆聚合/低聚法通常在与上述类似的温

度、压力和停留时间范围内操作。在淤浆聚合或低聚中,加入固体催化剂、助催化剂、单体和共聚单体的悬浮液。从该反应器中间歇或连续取出包括稀释剂的悬浮液。随后通过过滤、离心或沉降将催化剂与产物分离。随后蒸馏该流体以除去溶剂、未反应组分和轻质产物。一部分或所有的溶剂和未反应组分或轻质组分可以循环再利用。

[0302] 如果使用未负载的溶液催化剂,则在反应完成时或在从反应器中提取产物时(如在CSTR中),该产物仍会含有可溶的、悬浮的或混合的催化剂组分。优选将这些组分去活化或除去这些组分。可以使用任何普通催化剂钝化法或水洗法除去催化剂组分。通常,通过添加化学计量或过量的空气、水分、醇、异丙醇等来钝化该反应。随后用稀氢氧化钠或用水洗涤该混合物以除去催化剂组分。随后对残留有机层施以蒸馏以除去溶剂,其可循环再利用。该蒸馏可以进一步从C₁₈和更低材料中除去任何轻质反应产物。这些轻质组分可用于作用于进一步反应的稀释剂。或者,它们可用于作用于其它化学合成的烯属原材料,因为这些轻质烯烃产物具有最适合进一步官能化和转化成高性能流体的亚乙烯基不饱和。或者,这些轻质烯烃产物可以氢化以用作高品质链烷烃溶剂。

[0303] 在非常少量氢存在下的聚合或低聚也有利于提供具有大量不饱和双键的聚合物或低聚物。这些双键容易转化成具有多种性能特征的官能化流体。转化MW大于300的这些聚合物的实例包括制备无灰分散剂,其中使这些聚合物与马来酸酐反应产生PAO-琥珀酸酐,其可随后与胺、醇、聚醚醇反应并转化成分散剂。此类转化的实例可见于书籍" Lubricant Additives :Chemistry and Application, " Leslie R. Rudnick 编辑, Marcel Dekker, Inc. 2003,第143-170页,其经此引用并入本文。

[0304] 在另一实施方案中,可以将本文中制成的任何聚 α -烯烃氢化。特别地,优选如上所述处理该聚 α -烯烃以将含杂原子的化合物减至少于600ppm,随后与氢和氢化催化剂接触以产生溴值小于2的聚 α -烯烃。在一个实施方案中,该处理过的聚 α -烯烃包含100ppm或更少的含杂原子的化合物,如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非碳和氢的原子的化合物)。该氢化催化剂优选选自负载的第7、8、9和10族金属,如选自负载在二氧化硅、氧化铝、粘土、二氧化钛、氧化锆或混合金属氧化物载体或中孔材料(通常称作MCM-41材料)或相关材料(如美国专利5,264,203中所述)上的Ni、Pd、Pt、Co、Rh、Fe、Ru、Os、Cr、Mo和W中的一种或多种的氢化催化剂。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或MCM-41上的铂或钯,或负载在氧化铝上的钴-钼。通常,使用高镍含量催化剂,如在硅藻土上的60%Ni催化剂,或具有高的Co-Mo载量的负载型催化剂。或者,该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。或者,该催化剂是负载在MCM-41或相关材料上的Pd或Pt。

[0305] 在一个实施方案中,使该聚 α -烯烃与氢和氢化催化剂在25℃至350℃,优选100℃至300℃的温度下接触。在另一实施方案中,使该聚 α -烯烃与氢和氢化催化剂接触5分钟至100小时,优选5分钟至24小时。在再一实施方案中,使聚 α -烯烃与氢和氢化催化剂在25psi至2500psi,优选100至2000psi的氢压下接触。在另一实施方案中,该氢化过程将聚 α -烯烃中的mm三单元组数量减少1至80%。关于PAOs的氢化的进一步信息,参见经此引用并入本文的美国专利5,573,657和" Lubricant Base Oil Hydrogen Refining Processes" (Lubricant Base Oil and Wax Processing的第119至152页, Avilino Sequeira, Jr., Marcel Dekker, Inc., NY, 1994),它们公开了关于PAOs的氢化的

更多信息。

[0306] 这种氢化过程可以在淤浆反应器中在分批操作中实现,或在连续搅拌釜反应器(CSTR)中实现,其中该氢化催化剂的含量为 PAO 进料的 0.001 重量%至 20 重量%,或优选 PAO 进料的 0.01 重量%至 10 重量%。将氢和聚 α -烯烃连续添加到反应器中以留出选定的停留时间,通常 5 分钟至 10 小时,从而实现不饱和烯烃的完全氢化。催化剂的添加量通常极小,但高到足以补偿催化剂失活。从反应器中连续提取催化剂和氢化 PAO。随后将产物混合物过滤,离心或沉降以除去固体氢化催化剂。该催化剂可以再生和再利用。氢化 PAO 可以原样使用,或如果必要,进一步蒸馏或分馏成特定的组分组合物。在一些情况下,如果氢化催化剂在长期运行过程中没有表现出催化剂失活,则可以进行搅拌釜氢化法以使固定量的催化剂保持在该反应器中,通常为总反应物的 0.1 重量%至 10%,且只需要以合适的进料速率连续加入氢和 PAO 进料,并仅从反应器中提取氢化 PAO。

[0307] 也可以通过固定床法实现氢化,其中将该固体催化剂装在管式反应器内并加热至反应器温度。氢和 PAO 进料可以同时从顶部或底部或对流送过该反应器,以使氢、PAO 和催化剂之间的接触最大化和实现最佳热管理。调节 PAO 和氢的进料速率以产生适当的停留,从而在该方法中实现进料中不饱和烯烃的完全氢化和/或实现 mm 三单元组的合意转化。该氢化 PAO 流体可原样使用,或如果必要,进一步蒸馏或分馏以产生恰当组分。通常,最终烃 PAO 流体具有小于 2 的溴值。

[0308] 本公开的新型聚 α -烯烃在单独使用或与其它流体共混时具有独特的润滑性质。

[0309] 在另一实施方案中,本公开的新型润滑剂包含润滑剂共混组合物,其包含如本文所述制成的 PAOs 以及一种或多种其它基本油料(其也可以被称作“第二基本油料”),包括第 I 类至第 VI 类基本油料、由气-至-液转化法制成的润滑油基本油料(GTL 润滑油)或它们的任何组合。此类其它基本油料的合适的组合包括,但不限于,第 III 类和第 IV 类基本油料,第 IV 类和第 V 类基本油料,第 II 类和第 III 类基本油料,第 III 类和第 V 类基本油料,第 I 类和第 II 类基本油料,第 I 类和第 III 类基本油料,和至少一种第 I-VI 类基本油料和 GTL 润滑油。该润滑剂共混组合物包含大约 0.1 至大约 90 重量%的本公开的聚 α -烯烃(其可以是基本无规立构的 POAs)和大约 10 至大约 99.9 重量%的第二基本油料。该润滑剂共混组合物具有独特的润滑性质,包括大约 3cSt 至大约 1000cSt 的 K_{v100} ,大约 6cSt 至大约 30,000cSt 的 K_{v40} ,大约 100 至大约 400,如大约 100 或大于大约 100 的 VI。该润滑剂共混组合物具有小于大约 0°C,如小于大约 -10°C,小于大约 -20°C,小于大约 -30°C 或小于大约 -40°C 的倾点。该润滑剂共混组合物的 Noack 挥发性小于大约 30 重量%,如小于大约 20%,小于大约 15%,小于大约 10%,小于大约 5%或小于大约 1%。在一个实施方案中,该第二基本油料具有大约 15cSt 或更小的 K_{v100} 。或者,如 Gr I、II、III、IV(PAO)基本油料或 GTL 润滑剂中可提供的那样,该第二基本油料具有大约 4cS 或更小的 K_{v40} 。有时,合意地与最低粘度基本油料共混以实现最终共混产物的 VI 的最大提高和/或倾点的最大降低。在需要极高粘度的特殊应用中,如在重型齿轮润滑剂或汽缸油中,有益地将本发明中制成的高粘 PAO 与 15 至 100cS(在 100°C 下测得)的另外油,如传统重型中性基本油料或光亮油或 PAO(如 SpectraSyn 20, SpectraSyn 40 或 Spectra Syn 100)共混以产生最优化的最终润滑剂。此外,可以添加一种或多种下列添加剂:增稠剂、VI 改进剂、抗氧化剂、抗磨添加剂、

清净剂 / 分散剂 / 抑制剂 (DDI) 套装、和 / 或防锈添加剂。在一个实施方案中,将本文中制成的 PAOs 与分散剂、清净剂、摩擦改进剂、牵引改进添加剂、破乳剂、消泡剂、生色团 (染料) 和 / 或浊度抑制剂中的一种或多种结合。这些全配方润滑剂可用在汽车曲轴箱油 (发动机油)、工业油、滑脂、液压液体、齿轮油、传热流体或燃气轮机油中。这些是最终润滑剂配方中所用的添加剂的非限制性实例。关于在全合成、半合成或部分合成润滑剂或功能液体的配方中使用本公开的 PAOs 和 Gr. I 至 VI 和 GTL 基本油料的附加信息可见于“Synthetic Lubricants, Mineral Oils and Bio-Based Lubricants”, L. R. Rudnick. 编辑, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2006, 其经此引用并入本文。关于 GTL 润滑油的更多信息可见于美国专利 6, 420, 618 和美国专利 7, 132, 042, 两者均经此引用并入本文。关于产品配方中所用的添加剂的附加信息可见于“Lubricants and Lubrications, T. Mang 和 W. Dresel 编辑, Wiley-VCH GmbH, Weinheim 2001, 其经此引用并入本文。

实施例

[0310] 试验方法:

[0311] 除非另行描述,通过下列标准方法和它们的公认等效方法测量流体性质:通过 ASTM D 445 方法测量以 cSt 为单位的在 40 和 100°C 下的运动粘度;通过 ASTM D 97 方法测倾点;和根据 ASTM D 2270 测粘度指数 (VI)。

[0312] 根据下面概述的下列程序测量 TGA Noack 挥发性:

[0313] 使用热解重量分析 (TGA) 设备开发 HTE 挥发性试验。该试验程序包括几个分级加热和在等于或接近 250°C 下的最终等温期以模拟 Noack 挥发性试验 (ASTM D5800)。每样品的实际 TGA 试验时间保持在 15 分钟或更短。在快速冷却和平衡下,每样品的总试验运行时间少于 33 分钟。自动采样器 (圆盘传送带以操作多个样品,例如 16 至 64 个样品) 的使用是高度合意的。TGA 已知如 ASTM 方法 D6375 中所述与 Noack 挥发性测量相关联。使用这种方法,通过测定在指定时间 (其使用基准油确定) TGA 中的蒸发重量损失,计算 Noack 值。在本公开中,使用不同方法产生一组 TGA 数据以如下列程序中所述与 Noack 挥发性相关联:

[0314] 试验设备是可获自 TA Instruments, U. S. A. 的型号 Q-5000, 尽管如果连接自动采样器,可以使用其它 TGA 装置 (例如, TA' s 型号 Q-500 和 2950, Netzsch 209C 和 209F1 等)。在设备内调节气体流速以分别确保用于保护该炉和微量天平免受污染的足量载气 (空气、氧气、氮气、氩气或其它惰性气体), 以及保持恒定流速以适当控制蒸发速率。

[0315] 校准:

[0316] 采用制造商推荐的标准校准程序。除温度校准以确保适当炉温控制外,可以建立内标以检验批次间可重复性和可再现性。每 15 个样品中的至少一个样品用作内标。定期监测和记录该内标的可重复性。

[0317] 程序:

[0318] 为避免温度过调,根据下列实施例中所述与等温期联合使用多级升温:

[0319] a. 阶段 1:升温 @100°C / 分钟从环境温度到 220°C

[0320] b. 阶段 2:升温 @10°C / 分钟从 220°C 到 249°C

[0321] c. 阶段 3:保持等温模式 10 分钟

[0322] d. 阶段 4:冷却至温度 < 40°C

[0323] 也可以使用其它升温模式。

[0324] 自动采样器：

[0325] 使用自动采样器以高处理量实验模式产生数据。一般程序需要 (a) 相继称量 25 个空盘的皮重, (b) 将 25 个样品注射和称量到各样品盘中, 和 (c) 相继运行 25 个样品。

[0326] 如果使用 100 微升样品盘, 则样品量可以为 10 毫克至 50 毫克。为了比较, 重要的是保持尽可能接近恒定的样品量以及使空气流速保持恒定。可以通过吸移管将样品注入样品盘。也可以使用自动分配系统加速分配速率。但是, 样品盘的特殊几何 (在顶部带有 V 形钩) 使自动系统的设计困难。可获得许多样品盘。由于它们的惰性和易清洁性, 可以使用铂或铝盘。

[0327] 数据分析：

[0328] 可以通过随温度或时间测量样品的重量 (损失或保留) 来绘制数据。由于涉及多级加热和等温, 可以对照时间绘制 % 重量损失 (以每 5 重量 % 为增幅) 或 5 % 重量保留 (以每 5 重量 % 为降幅) 的曲线图。换言之, 基于 5 个或更多数据点 (X, Y) 生成一组数据是足够的, 其中 X 是与原始重量相比的 % 重量保留 (即 95 %、90 %、85 %、80 %、75 % ...), Y 是以分钟为单位的时间。一旦获得 % 重量 vs. 时间曲线图, 可以通过对照实际 Noack 测量结果分析样品数据组来建立可能的关联 (ASTM D5800-B 方法)。可以基于具有类似配方化学的一组油推导简单线性公式。可以根据下列公式由 TGA 数据计算重量 % Noack 挥发性：

[0329] 重量 % Noack 挥发性 = $(6.815 - \text{在 } 15\% \text{ 重量损失下以分钟计的 TGA 时间}) / 0.1621$

[0330] 清洁：

[0331] 需要频繁清洁以使该系统保持干净和避免冷凝 / 从样品带到样品的污染。下垂线和周围区域的目测是确定是否需要清洁的有效方式。一般清洁程序包括快速升温至 700 或 750 °C 并在此温度保持 30-45 分钟以烧除所有残留物。

[0332] 包括下列非限制性实施例以例证本公开的各种实施方案。

[0333] 通过使液化气体以 1 毫升至 10 毫升液体 / 克除氧催化剂和分子筛 / 小时的速率通过活性除氧催化剂和 5A 分子筛 (两者均可获自 SupelcoChromatograph Co.), 提纯用于实施例中概括的所有实验的 1-丁烯或 C₄ 混合物。

[0334] 由 1-丁烯制备 > 20cSt 聚- α -烯烃：

[0335] 将 100 克纯 1-丁烯或在混合丁烯中的 1-丁烯在室温下装入 600 毫升高压釜, 随后是氢 (如果存在氢)。然后将该反应器加热至反应温度。在反应温度下, 将含有所有催化剂组分 (金属茂、活化剂和三异丁基铝清除剂) 的催化剂溶液在 2 至 3 个阶段中添加到反应器中, 以使反应温度保持尽可能恒定。在 16 小时后猝灭该反应。然后用痕量水处理粗产物以使催化剂失活。通过添加少量固体吸收性氧化铝和过滤除去该固体氧化铝, 除去催化剂残留物。

[0336] 然后通过配有 30 米 DB1 柱的气相色谱仪 HP5890 型号 (该柱根据烃的沸点分离烃) 分析含已知量的正十六烷作为内标的粗产物。柱条件: 初始温度 70 °C / 0 分钟, 以 10 °C / 分钟编程至 300 °C 并保持 30 分钟。随后使用内标法由气相色谱数据计算 1-丁烯转化重量 % 以及向轻级分 (< C₂₈ 级分) 和 C₂₈ 和更高级烃的润滑油级分的重量 % 选择性。

[0337] 然后在真空下分馏该粗产物以取出轻溶剂, 如甲苯或己烷, 和轻级分, 并在 150 °C 下在 0.1 毫托或更低的高真空下进一步分馏以取出任何轻级分。报道向润滑油级分的转化

率和选择性。根据如上所述的标准方法测量润滑油级分的 40℃和 100℃运动粘度、VI、倾点和 GPC。基于总产物或润滑油产物的重量 / 每克所用金属茂和催化剂, 计算催化剂生产率。

[0338] 聚-1-丁烯 (POB) 合成的结果概括在表 1 中。数据证实催化剂活性远大于 1, 200 克产物 / 克催化剂。

[0339] 分析方法:

[0340] 表 1. POB 的典型合成条件和产物性质

[0341]

实施 例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
催化 剂	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B
反应 温度, ℃	100	80	50	80	50	35	25	55	40	30	25	20
H ₂ 压 力, PSI	0	0	0	30	30	30	30	0	30	30	30	30
微克 金属 茂/克 1-C4	18.24	18.24	18.24	18.24	18.24	18.24	18.24	18.24	18.24	18.24	9.12	4.56
重量 %转 化率	45	43	60	88	75	27	40	74	100	99	99	86
重量%Pdt 选择性												
轻级	0	31.1	2.0	54.1	7.2	2.3	1.4	23.9	7.8	4.3	3.4	1.6

[0342]

分														
润滑油级分	100	68.9	98.0		45.9	92.8	97.7	98.6		76.1	92.2	95.7	96.6	98.4
润滑油性质														
V100 ℃, cS	4865	9.64	177.9		9.68	56.9	429	1002		24.84	65.89	141.2	177.0	460.5
V40 ℃, cS		93.66	8111		94.39	1528	26140	78235		445.93	1773	6076	8199	32760
VI		62	92		62	74	111	138		58	81	86	91	106
倾点, ℃		-45	-6		-32	-21				-30	-21			
千克 润滑油/克 Zr	24.4	13.2	31.8		10.8	36.5	14.6	21.0		26.1	48.2	49.7	103.6	184.1
千克 pdt/克 Zr	51.0	50.6	52.6		53.8	51.1	49.1	52.0		52.4	53.2	53.1	107.4	181.2
催化剂 A =(1-Me,3-n-PrCp)2ZrMe2, 催化剂 B =(Me4Cp)2ZrCl2, 活化剂 = 四(全氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯胺盐														
Zr/活化剂/三异丁基铝的摩尔比 = 1/1/160, 100 克 1-丁烯进料														

[0343] 催化剂 A 是 (1-甲基, 3-正丙基环戊二烯基)₂Zr(甲基)₂ 且催化剂 B 是 ((甲基)₄环戊二烯基)₂Zr(Cl)₂。

[0344] 以类似方式, 使用模拟混合 C₄ 残液料流, 如 C₄ 残液 1 或残液 2 料流的组成并含有 1-丁烯、顺式-和反式-2-丁烯、异丁烯的混合丁烯料流作为进料。合成和产物性质概括在表 2 中。

[0345] 表 2. 由混合丁烯料流合成 POB

[0346]

混合 C4 进料(55% 1-C4=, 35% 2-C4=, 10% i-C4=)								
	13	14	15	16	17	18	19	
催化剂	A	A	A	B	B	B	B	
反应温度, ℃	20	40	30	15	15	20	20	
H ₂ 压力, PSI	30	30	30	30	30	30	30	
微克金属茂 /克 1-C4	6.91	6.91	6.91	6.91	3.08	6.91	13.82	
重量% 润滑油 选择性	99	95.9	96.7	96.1	98.5	95.0	89.8	
润滑油性质								
V100℃,cS	852.38	107.45	146.54	203.5	364.49	136.88	112.96	
V40℃,cS	68,043.0	3,965.0	6,027.6	10,277.1	22,515.8	5,661.0	4,263.2	
VI	136	89	95	96	109	92	89	
GPC Mw	7349	2620	3264	3645	4633	2,992		
Mn	3390	1588	1805	1880	2283	1,632		
Mw/Mn	2.168	1.650	1.808	1.939	2.029	1.833		
千克润滑油 /克催化剂	25.4	11.9	19.4	40.9	46.3	42.1	17.1	
千克总 pdt/ 克催化剂	28.1	14.6	22.1	43.6	48.8	44.9	19.9	
催化剂 A = (1-Me, 3-n-PrCp) ₂ ZrMe ₂ ,								
催化剂 B = (Me ₄ Cp) ₂ ZrCl ₂ ,								
活化剂 = 四(全氟苯基)硼酸 N,N-二甲基苯胺盐								
Zr/活化剂/三异丁基铝的摩尔比 = 1/1/160								

[0347] 催化剂 A 是 (1-甲基, 3-正丙基环戊二烯基)₂Zr(甲基)₂ 且催化剂 B 是 ((甲基)4 环戊二烯基)₂Zr(Cl)₂。

[0348] 来自实施例 13-19 的样品用于与 4 至 6cS 低粘 GTL 流体或与其它低粘第 I 类至 Gr V 基本油料共混。下面概括和论述共混物性质和与竞争性的流体、光亮油、聚异丁烯 (PIB) 或其它基本油料的比较。该 PIB 样品可购自 Ineos Company。

[0349] 表 3 概括与由 PIB 制成的共混物 (共混物实施例 25-29) 相比, 由聚-1-丁烯 (POB)

与低粘 PAO 和酯流体（共混物实施例 20-24）制成的共混物组成和性质。关键点是：

[0350] 1. 共混物实施例 20 和 21 由粘度 $> 1000\text{cS}$ 的 POB 制成并具有接近或高于 200 的 VI。这些类型的流体确实是高性能流体，并且这些高 VI 性质对这种共混物组合物而言是出乎意料的。

[0351] 2. 共混物实施例 22 和共混物实施例 29 分别由具有相当的 100°C 粘度 (623.5cS vs. 634.3cS) 的 POB 和 PIB 制成。由这两种共混物的比较，我们得出下列结论：

[0352] a. 由 POB 制成的共混物具有比由 PIB 制成的共混物好的 VI。共混物实施例 22 具有 187 的 VI，这明显高于对比共混物实施例 29 的 165VI。较高 VI 对润滑油应用而言是合意性质。较高 VI 意味着更好的磨损保护和更好的能量效率。

[0353] b. 由 POB 制成的共混物具有比由相当的 PIB 制成的共混物好的低温布鲁克菲尔德粘度 (BV)。共混物实施例 22 在 -40 和 -55°C 的低温布鲁克菲尔德粘度 (BV) 比共混物实施例 29 低得多。较低的低温 BV 意味着更好的可泵送性、更好的低温保护和更低的克服粘性阻力所需的能量，和因此潜在的更好能量效率。

[0354] c. POB 具有比 PIB 高的增粘效率。增加低粘基本油料的粘度所需的 POB 的量低于 PIB。在共混物实施例 22 中，需要将 36.8 重量% 的 POB 共混到 8.7cS 共混物中，而实施例 29 中需要 41.1 重量% 具有相当粘度的 PIB 将粘度增至 8.5cS 。这些数据（比较实施例 22 与 29）表明，POB 在提高流体粘度方面比 PIB 有效 11.7%。因此，POB 是用于提高流体粘度的更经济的基本油料选择。

[0355] 3. 通过比较由 POB 制成的共混物实施例 23 与由 PIB 制成的共混物实施例 26、27 或 28，可以得出类似结论。共混物实施例 23 在相当的 100°C 共混物粘度下具有更高的 VI ($169\text{vs. } 137\text{--}148$)、更低的在 -40 和 -55°C 下的 BV 和更好的增粘效果（需要 43% POB 将粘度增至 8.24cS vs. 需要 49.6 重量% PIB 实现相同粘度）。

[0356] 4. 通过比较用 POB 制成的实施例 20 的共混物与由 PIB 制成的实施例 27 的共混物的粘度性质，观察到类似结果。这两种共混物具有基本相同的在 100°C 的运动粘度（分别为 10.67 和 10.29）。但是，实施例 20 的共混物的布鲁克菲尔德粘度明显低于对比比例 27，即在 -40°C ，实施例 20 的共混物的布鲁克菲尔德粘度为 11,977cP，与此相比，实施例 27 的共混物的布鲁克菲尔德粘度为 51,789cP，在 -55°C ，实施例 20 的布鲁克菲尔德粘度为 102,178cP，而实施例 27 的为 545,884cP。如本领域技术人员已知的那样，润滑剂在这样的极低温度下具有较低粘度是重要的以使其能够在低温下提供有效润滑。同样显著的是，实施例 20 的共混物的 VI 为 207，与此相比，实施例 27 的为 137VI。

[0357] 表 3. POB 与低粘 PAO 和酯的共混物 vs. 由 PIB 制成的类似共混物

[0358]

	发明实施例					对比例				
共混物实施例	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
	POB	POB	POB	POB	POB	PIB H100	PIB H100	PIB H100	PIB H100	PIB H300
金属茂类型	B	B	B	B	B					
反应温度℃	55	15	15	15	20					

[0359]

H ₂ 压 力 PSI	20	30	30	30	30					
微 克 金 属 茂 / 克 1-C10	7.388	4.56	4.56	4.56	13.82					
纯基本油料性质										
V100 ℃,cS	1600	1006.84	623.47	269.14	113	209.46	209.46	209.46	209.46	634.31
V40 ℃,cS		88.2	47,013.0	15,271.0	4,263.0	7274.09	7274.09	7274.09	7274.09	23807.91
VI		136	121	102		112	112	112	112	164
共混物组合物中的 POB 或 PIB										
									预计	
重 量 % mPOB 或 PIB	32	34	36.8	43	51.6	32.3	45	55	49.6	41.1
重 量 % 2 cS 酯	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
重 量 % 2 cS PAO	48	46	43.2	37	28.4	47.7	35	25	46.7	38.9
共 混 物 性 质									预计	

[0360]

V100 ℃,cS	10.67	9.19	8.70	8.24	8.24	4.20	6.70	10.29	8.24	8.49
V40 ℃,cS	50.71	44.11	42.86	43.20	47.51	17.76	35.47	68.08	48.65	45.74
VI	207	197	187	169	148	146	148	137	144	165
倾 点 ℃	-60.9 E	-60.8 E	-60.9 E	-60.8 E	-60.9 E	-60.7 E	-60.7 E	-60.7 E	Na	-60.7 E
以 cP 计的布鲁克菲尔德粘 度										
在 -40 ℃	11,977	11,218	12,537	16,896	29,144	2,799	12,677	51,789	25,036	15,177
在 55 ℃	102,178	96,679	113,176	175,163	347,126	20,946	120,574	545,884	247,519	137,971

[0361] 表 4 概括不同量 630cS POB 在 4cS GTL 润滑油中的共混物组成和性质以及 PIB H300 与 4cS GTL 润滑油的对比共混物组成。该基本油料 GTL4 具有相对较低的粘度和 138 的 VI。如该表中所示,该 POB 和 PIB 具有相当的 100℃粘度。该表中的数据证实 POB vs. PIB 的下列意想不到的优点:

[0362] 1. 如果相同量的 POB 或 PIB 与 GTL4 共混,则 POB 共混物(共混物实施例 30 和 33)一直具有比 PIB 共混物(共混物实施例 34 至 37)高的在 100℃和 40℃下的运动粘度。

[0363] 2. 图 1 和 2 分别比较 POB 和 PIB 共混物的 VI vs. 100℃粘度和 40℃粘度。这些图表明,POB 共混物在高达 35cS 的 100℃粘度或 300cS 的 40℃粘度的 VI 值高于 PIB 共混物的 VI 值。例如,用 100℃ Kv 为 10cSt 的 POB 制成的共混物具有大约 165 的 VI,与此相比,用具有相同 100℃ Kv 的 PIB 制成的共混物的 VI 小于 160。这是非常出乎意料的,因为纯 PIB 的 VI,171 明显高于具有相当的 100℃粘度的纯 POB 的 VI,117。

[0364] 3. 图 3 和 4 比较 POB 和 PIB 共混物的由 TGA 挥发性测量预测的共混物 Noack 挥发性 vs 100℃运动粘度。这两个图表明,在整个粘度范围内,对于相同粘度的共混物,POB 共混物的挥发性低于 PIB 共混物。为了更好性能,较低挥发性较合意。

[0365] 表 4. GTL4 与具有相当的 100℃粘度的 POB vs. PIB 的共混物

[0366]

共混物实施例	纯 GTL4	30	31	32	33	
POB 在 GTL4 中的重量%	0	5	20	40	75	纯 POB
共混物性质						
Kv 100℃, cS	3.67	4.54	8.15	19.19	110.12	623.47
Kv 40℃, cS	14.79	19.35	43.38	150.77	2473.14	47013
VI	138	156	165	145	120	117
Wt% Noack 挥发性	16.57	15.33	15.15	12.99	3.30	0
共混物实施例	纯 GTL4	34	35	36	37	
PIB 在 GTL4 中的重量%	0	5	20	40	75	纯 PIB
共混物性质						
Kv 100℃, cS	3.67	4.31	7.24	15.89	100.61	634.31
Kv 40℃, cS	14.79	18.39	37.91	119.98	1888.34	23807.91
VI	138	147	158	141	130	171
Wt% Noack 挥发性	16.57	15.89	15.33	14.47	9.35	0

[0367] 表 5 概括高品质 4cS 第 III 类基本油料与在 100℃下的粘度相当的 POB 和 PIB 的共混物的性质。与之前的实施例一致,含 POB 的共混物具有比含 PIB 的共混物高的共混物粘度,表明更高的增粘效率或增稠效率,略高的 IV 和更好的倾点。如果根据 ASTM D2603 方法中那样以不同试验长度对这两种共混物施以声剪切稳定性试验,则对于 100℃和 40℃粘度和在 30 或 120 分钟试验持续时间,含 POB 的共混物都具有比含 PIB 的共混物低的粘度损失。这种试验数据证实,对于这两种由 C₄ 烯烃制成的流体,含有粘度与 PIB 相当的 POB 的共混物具有更好的剪切稳定性。

[0368] 表 5

[0369]

共混物实施例	38	共混物实施例	39
Gr III 基本油料 + POB - 25206-43(100℃下 636 cS)		Gr III 基本油料 + PIB H300(100℃下 634.32 cS)	
POB 的重量%	40	PIB 的重量%	40
4 cS Gr III 基本油料的重量%	60	4 cS Gr III 基本油料的重量 %	60
共混物性质		共混物性质	
Kv 100℃, cS	19.64	Kv 100℃, cS	16.77
Kv 40℃, cS	161.30	Kv 40℃, cS	132.80
VI	140	VI	137
倾点, ℃	-33	倾点, ℃	-30
声剪切稳定性 30 分钟		声剪切稳定性 30 分钟	
%粘度损失 @100℃	0.153	%粘度损失@100℃	4.23
%粘度损失@40℃	1.82	%粘度损失@40℃	6.39
声剪切稳定性 120 分钟		声剪切稳定性 120 分钟	
%粘度损失@100℃	0.71	%粘度损失@100℃	4.53
%粘度损失@40℃	3.45	%粘度损失@40℃	6.36

[0370] 实施例 1 至 19 中制成的样品都在聚合物结构中具有显著量的单体无规立构的立构序列。这通过与全同立构聚-1-丁烯相比样品的 C13NMR 证实。实施例 No. 11 的典型 C13NMR 显示在图 5a 中。该谱明显不同于下面报道的在对比例 A 中制成的全同立构聚-1-丁烯在图 5b 中的 C13NMR 谱。全同立构聚-1-丁烯的这种 C13 NMR 也类似于文献中报道的能谱 [论文 " Syntheses of Multi-stereoblock Polybuntene-1 Using Novel Monocyclopentadienyl Titanium and Modified Methylaluminoxane Catalysts " 的第 4500 页, 图 2c, Journal of Polymer Science :Part A :Polymer Chemistry 第 37 卷, 第 4497-4501 页 (1999)]。图 5b 中的锐峰归因于高度全同立构规整度。图 5a 的宽峰, 尤其是碳 3 峰清楚表明, 它们的 mr 立构序列 % 高 (> 30%) 且 mm 和 rr 序列低。

[0371] 特别地, 图 5a 中碳 -3 的宽峰明显表明该聚合物中的高度无规立构组成。对于全同立构聚-1-丁烯或具有任何高度立构规整度的聚-1-丁烯, 这种碳 -3 峰如图 5b 中所示是非常锐和窄的峰。

[0372] 对比例 A.

[0373] 在此实验中,通过用含有 5.274 克甲基铝氧烷(MAO)溶液(10 重量% MAO 在甲苯中)、20 克甲苯和 0.00834 克金属茂外消旋-二甲基甲硅烷基(四氢化茚基)二氯化锆的催化剂溶液聚合 270 克纯 1-丁烯,制备具有显著量的全同立构的立构序列的聚-1-丁烯。该催化剂体系类似于现有技术中所用的催化剂体系。该反应在 35℃下进行 16 小时。通过汽提溶剂,分离产物。在冷却至室温时,获得固体聚-1-丁烯。这种聚-1-丁烯在分子结构中含有显著量的 mm 二单元组。其不适用于润滑油基本油料应用。此实施例清楚证实,具有基本全同立构的立构序列的聚-1-丁烯不适合作为润滑剂基本油料。

[0374] 申请人已试图公开可合理预见的所公开的主题的所有实施方案和用途。但是,可能有仍然等效的不可预见的非实质性修改。尽管已经联系其具体示例性实施方案描述了本发明,但显而易见的是,在不背离本公开的精神或范围的情况下,许多更换、修改和变动是本领域技术人员根据上文的描述显而易见的。相应地,本公开旨在涵盖上文详述的说明的所有这样的更换、修改和变动。

[0375] 本文中列举的所有专利、试验程序和其它文献,包括优先权文献,在此类公开内容不与本发明矛盾的程度和在允许此类并入的所有权限内全文经此引用并入本文。

[0376] 当在本文中列举数值下限和数值上限时,包括从任何下限到任何上限的范围。

对于在 100°C 的不同共混物粘度的 POB 共混物的 VI vs. PIB 共混物的 VI

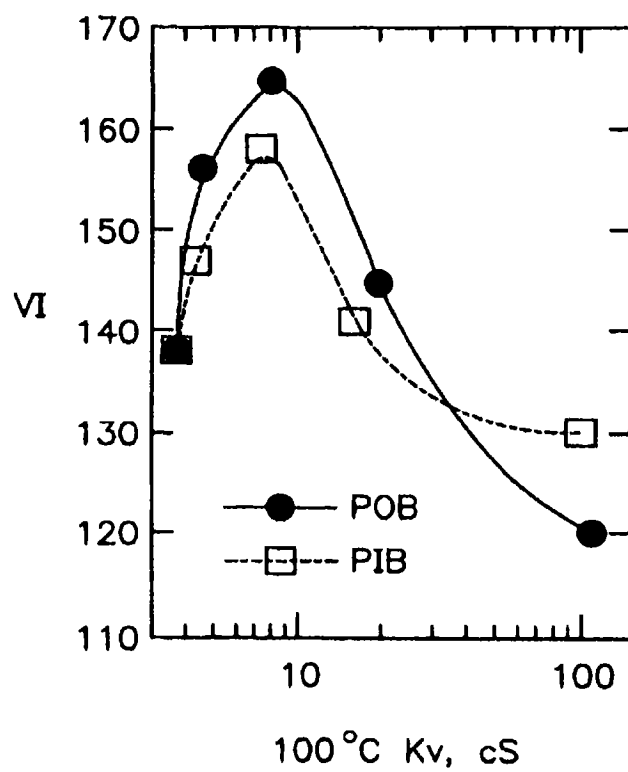


图 1

对于在 40 °C 的不同共混物粘度的 POB 共混物的 VI vs. PIB 共混物的 VI

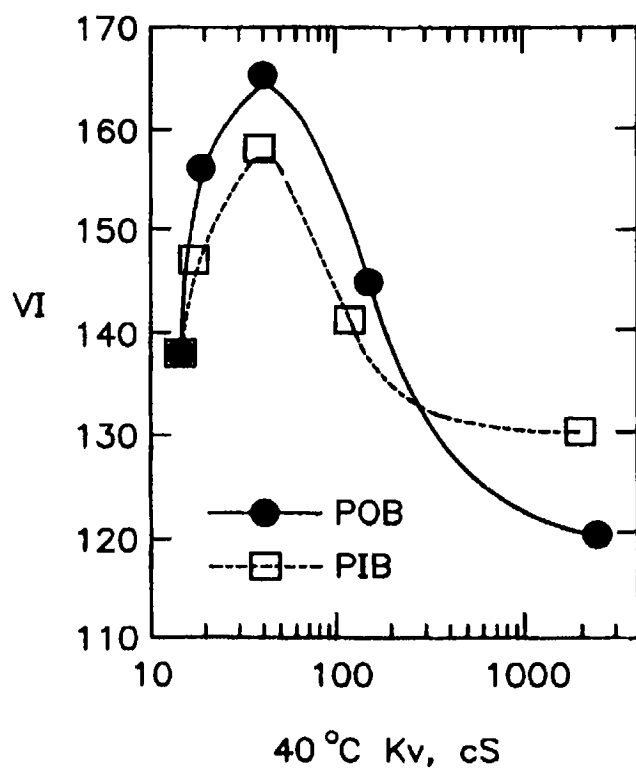


图 2

POB在GTL4中的共混物和PIB在GTL4中的共混物的TGA Noack挥发性 vs. 100°C粘度

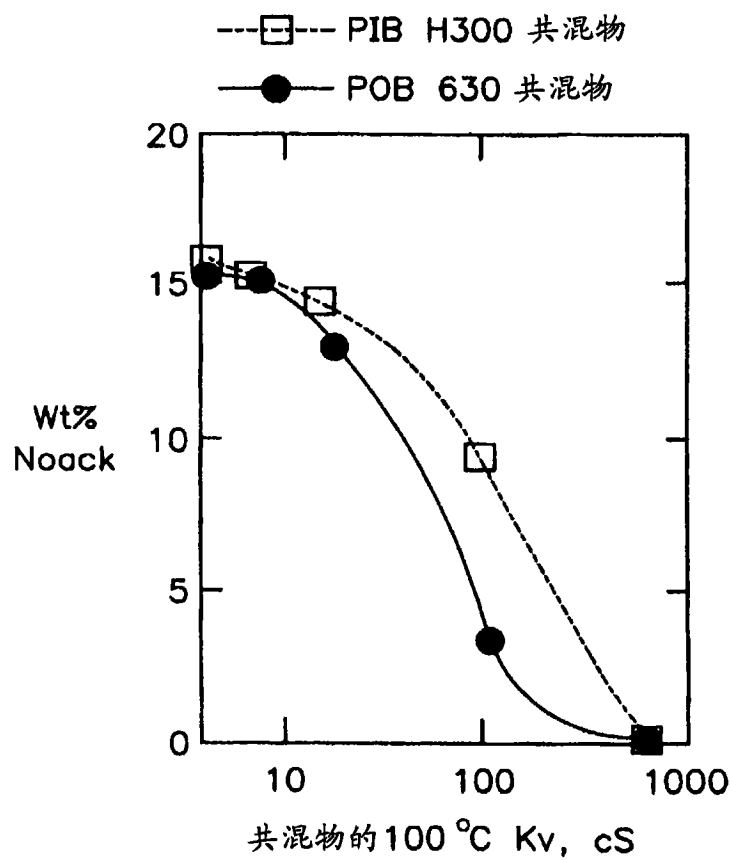


图 3

POB在GTL4中的共混物和PIB在GTL4中的共混物的 Noack 挥发性 vs. 100 °C 粘度

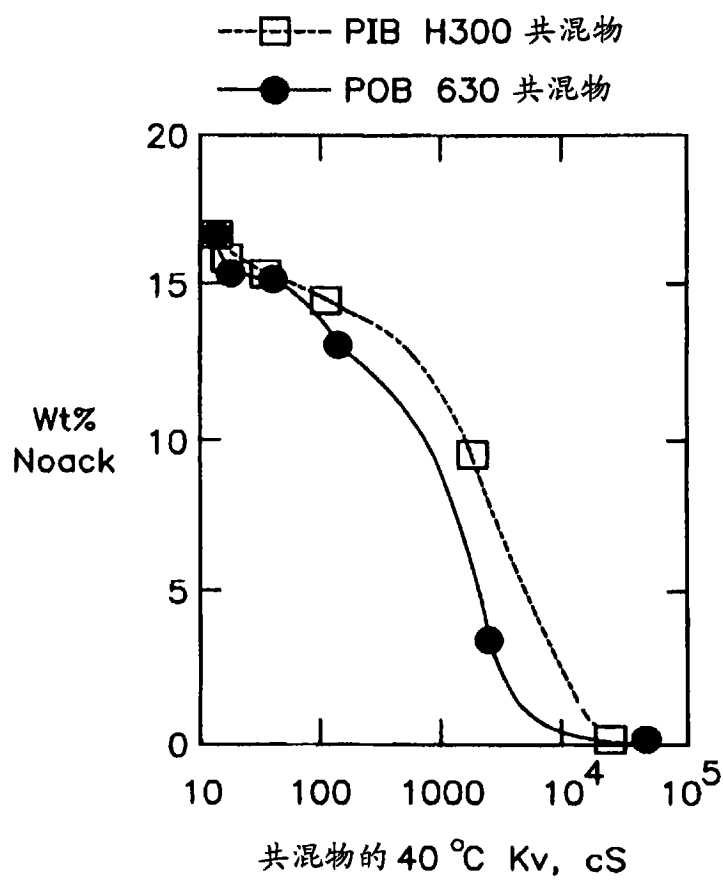


图 4

基本无规立构的聚-1-丁烯的 C_{13} NMR谱(图5a)和具有显著量的
全同立构规整度的聚-1-丁烯的 C_{13} NMR谱(图5b)

实施例No. 11的 C_{13} NMR谱

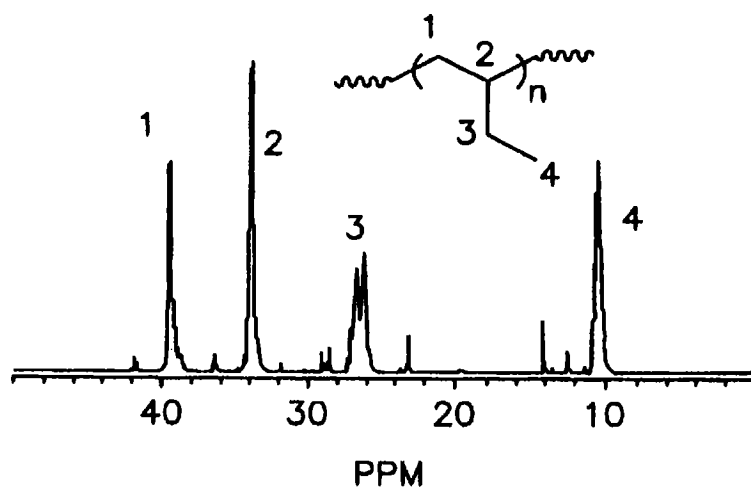


图 5a

对比例 A 的 C_{13} NMR谱

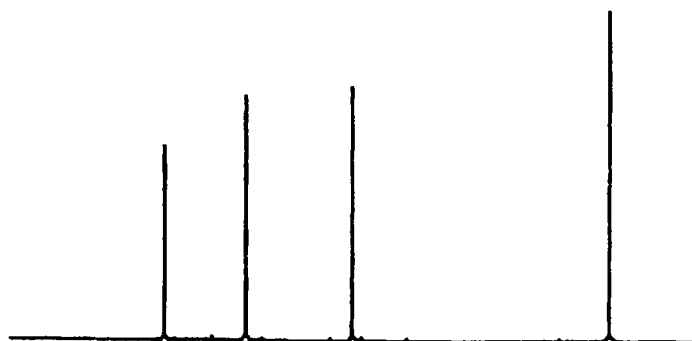


图 5b