

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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

C08F 10/00

C08F 4/54 C10M107/02



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00100180.9

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1122675C

[22] 申请日 2000.1.14 [21] 申请号 00100180.9

[30] 优先权

[32] 1999.11.24 [33] US [31] 09/448707

[71] 专利权人 彭佐尔·奎克州立公司

地址 美国德克萨斯州

[72] 发明人 威廉姆·海尔曼 邱一清 宋 卫

钱庆文·詹姆斯

审查员 艾变开

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

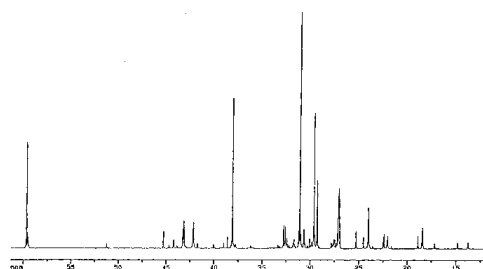
代理人 刘朝华

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 4 页

[54] 发明名称 含亚乙烯基的聚合物及其制备方法和用途

[57] 摘要

一种含亚乙烯基的聚合物及其制备方法和用途，含亚乙烯基的聚合物在单中心催化剂存在下获得，这些聚合物包括乙烯/异丁烯共聚物、乙烯/丙烯/异丁烯三元聚合物、乙烯/苯乙烯/异丁烯三元聚合物、乙烯/ $\alpha$ -甲基苯乙烯/异丁烯三元聚合物、丙烯/异丁烯共聚物、苯乙烯/异丁烯共聚物和  $\alpha$ -甲基苯乙烯/异丁烯共聚物。这些聚合物可用于配制润滑油。



ISSN 1008-4274

1. 一种聚合物，包括乙烯单体和亚乙烯基烯烃单体的聚合单元，其中该聚合物具有包括重复单元 $[-E-V-]$ 和至少一个单元 $[-V-V]$ 的聚合物链，其中 E 表示乙烯单体，V 表示亚乙烯基烯烃单体，并且所述聚合物的分子量分布  
5 低于 3.5。
- 2、如权利要求 1 所述的聚合物，其中聚合物链还包括 $[-E-]$ 的重复单元。
- 3、如权利要求 1 所述的聚合物，其中亚乙烯基单体选自脂族亚乙烯基烯烃、环亚乙烯基烯烃和芳族亚乙烯基烯烃。
- 4、如权利要求 1 所述的聚合物，其中亚乙烯基烯烃具有通式 $R_1-CH=CR_2R_3$ ，  
10 其中  $R_1$  为氢、烷基、芳基或芳烷基， $R_2$  和  $R_3$  独立地选自烷基、芳基和芳烷基。
- 5、如权利要求 1 所述的聚合物，其中亚乙烯基烯烃单体选自 2-甲基-1-丙烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-1-戊烯、2-甲基-1-己烯和  $\alpha$ -甲基苯乙烯。
- 6、如权利要求 1 所述的聚合物，其中该聚合物为乙烯与异丁烯的共聚物或乙烯与  $\alpha$ -甲基苯乙烯的共聚物。
- 15 7、如权利要求 1 所述的聚合物，其中该聚合物还包括第三种烯烃单体的三元聚合物，该第三种烯烃单体与乙烯单体和亚乙烯基烯烃单体不同。
- 8、如权利要求 7 所述的聚合物，其中第三种烯烃单体选自脂族烯烃、芳族烯烃和环烯烃。
- 9、如权利要求 7 所述的聚合物，其中第三种烯烃单体选自丙烯、1-丁烯、  
20 1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯和苯乙烯。
- 10、如权利要求 7 所述的聚合物，其中该聚合物为乙烯、丙烯和异丁烯的三元聚合物，乙烯、苯乙烯和异丁烯的三元聚合物，或乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯和异丁烯的三元聚合物。
- 11、一种通过裂解权利要求 1 的聚合物获得的裂解聚合物。
- 25 12、一种通过氢化权利要求 1 的聚合物获得的氢化聚合物。

- 
- 13、一种通过氢化权利要求 11 的裂解聚合物获得的氢化聚合物。
- 14、一种通过加氢异构化权利要求 1 的聚合物获得的加氢异构化聚合物。
- 15、一种包括权利要求 1 的聚合物的制成品。
- 16、如权利要求 15 所述的制成品，其中该制成品为润滑剂、热熔粘合剂、  
5 可打印涂料、密封剂、弹性体、塑料或粘度改进剂。
- 17、一种制备润滑油的方法，其中包括将权利要求 1 的聚合物与添加剂混合，制备润滑油。

## 含亚乙烯基的聚合物及其制备方法和用途

### 技术领域

本发明涉及含亚乙烯基的聚合物和制备这些聚合物的方法。本发明还涉及这些含亚乙烯基聚合物的用途，特别在配制润滑油中的用途。

### 背景技术

合成烃已用作汽车、航空和工业领域的润滑剂。在汽车工业中，润滑油包括机油、刹车油和润滑油脂。用于汽车的机油包括 2-冲程油、4-冲程油和齿轮油。在航空工业中，润滑油包括燃汽轮机滑油、活塞式发动机润滑油、液压油和润滑油酯。在工业领域，润滑油用作汽轮机油、齿轮油、轴承和循环油、压缩机油、液压油、金属加工油、传热和绝缘油和润滑油脂。

聚异丁烯和聚- $\alpha$ -烯烃是两种公知的用作润滑油的合成烃。聚- $\alpha$ -烯烃在低温下具有良好的流动性、相当高的热和氧化稳定性、高温下低的蒸发损失、高粘度指数、良好的摩擦性能、良好的水解稳定性和良好的耐腐蚀性。聚- $\alpha$ -烯烃无毒并与矿物油和酯混溶。此外，聚- $\alpha$ -烯烃适合用于机油、压缩机油、液压油、齿轮油和润滑油脂。然而，聚- $\alpha$ -烯烃存在有限的生物降解性和有限的与添加剂混溶性。因此，它不适合用作高性能齿轮油和很快生物降解的油。结构上聚- $\alpha$ -烯烃包括容易氧化的叔氢。因此，需要消除存在的叔氢以改进合成烃的耐氧化性。

聚异丁烯是另一类已用作润滑油的合成烃。聚异丁烯提供良好的润滑性和良好的耐腐蚀性。聚异丁烯无毒并与矿物油混溶。然而，聚异丁烯存在相当低的氧化稳定性和相当差的低温流动性。它们还

存在相当高的蒸发损失和相当低的粘度指数。因此，聚异丁烯适合用作 2-冲程机油、压缩机油、金属加工润滑剂、润滑油脂和钢丝绳润滑油；但它们不适合用作大多数循环体系的润滑剂。此外，已知聚异丁烯在高温下解聚，这种现象称为“解缀合”[unzipping]。通常，解聚在高于 250℃ 时出现。这种解缀合现象排除了聚异丁烯在高温下使用。因此需要克服聚异丁烯“解缀合”的缺陷，同时保持聚异丁烯具有的其他益处。

$\alpha$ -烯烃/异丁烯共聚物可以替代聚异丁烯和聚- $\alpha$ -烯烃。因为，乙烯/异丁烯共聚物不含有叔氢、因此，这种共聚物可具有改进的耐氧化性。此外，引入乙烯单元可防止或减轻聚异丁烯具有的“解缀合”现象。然而，这些共聚物还未制得，因为很多亚乙烯基烯烃（如异丁烯）在 Ziegler-Natta 催化剂存在下不能共聚。因此，为了满足各种用途，还需要寻找制备含亚乙烯基的聚合物的可能性。

#### 发明内容

本发明描述的实施方案通过提供优选在单中心催化剂存在下，获得的各种含亚乙烯基的聚合物满足上述需要。本发明还提供制备和使用这些含亚乙烯基的聚合物的方法。本发明实施方案涉及的性能和优点通过下面的描述显而易见。

#### 附图说明

图 1 为根据实施例 1 中描述的方法获得的乙烯与异丁烯的共聚产品的  $^{13}\text{C}$  NMR 光谱图。51.2 ppm 处的化学位移说明在所得乙烯/异丁烯共聚物中存在异丁烯二单元组[isobutene diad]。

图 2 为通过实施例 3 中描述的方法获得的丙烯与异丁烯的共聚产品的  $^{13}\text{C}$  NMR 光谱图。

图 3 为通过实施例 10 中描述的方法获得的苯乙烯与异丁烯的共聚产品的  $^{13}\text{C}$  NMR 光谱图。

图 4 为通过实施例 11 中描述的方法获得的  $\alpha$ -甲基苯乙烯与异丁烯的共聚产品的  $^{13}\text{C}$  NMR 光谱图。

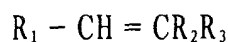
#### 具体实施方式

本发明实施方案提供各种  $\alpha$ -烯烃/亚乙烯基的聚合物和亚乙烯基/亚乙烯基的聚合物。这些聚合物包括共聚物、三元聚合物、四元聚合物等。本发明的  $\alpha$ -烯烃/亚乙烯基的聚合物分为两组：乙烯/亚乙烯基聚合物和高级  $\alpha$ -烯烃/亚乙烯基聚合物，其中“高级  $\alpha$ -烯烃”是指每个分子中具有 3 或多个碳原子的  $\alpha$ -烯烃。

乙烯/亚乙烯基聚合物的一个特征是，该聚合物在其链内包括至少一个亚乙烯基烯烃的二单元组。在某些实施方案中，乙烯/亚乙烯基聚合物可在该聚合物链内还包括乙烯的重复单元。该聚合物通常包括一种或多种单体的很多重复单元。一个聚合物单元是指在整个聚合物链中重复的聚合物链的一个链段或一部分。二单元组是指在聚合物链内存在两个相邻的同一种单体。因此，亚乙烯基烯烃 (“V”) 的二单元组是指在聚合物链内的一个  $[-V-V-]$  单元。乙烯/亚乙烯基聚合物的例子包括乙烯/异丁烯共聚物、乙烯/异丁烯/丙烯三元聚合物、乙烯/异丁烯/苯乙烯三元聚合物和乙烯/异丁烯/ $\alpha$ -甲基苯乙烯三元聚合物，但不限于此。

与乙烯/亚乙烯基聚合物相反，亚乙烯基二单元组可存在于或不存在于本发明实施方案的高级  $\alpha$ -烯烃/亚乙烯基聚合物和亚乙烯基/亚乙烯基聚合物中。高级  $\alpha$ -烯烃/亚乙烯基聚合物的例子包括丙烯/异丁烯共聚物、苯乙烯/异丁烯共聚物等，但不限于此。亚乙烯基/亚乙烯基聚合物的例子为异丁烯/ $\alpha$ -甲基苯乙烯共聚物。

合适的亚乙烯基烯烃由如下通式表示：



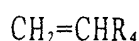
其中  $R_1$  为氢或烷基,  $R_2$  和  $R_3$  独立地选自烷基、芳基和芳烷基。 $R_1$  优选为具有 1 至 12 个碳原子的直链或支链饱和烷基。 $R_1$  最优选为氢。 $R_2$  和  $R_3$  可为具有 1 至 100 个碳原子的直链、支链或环状烷基。烷基可为取代或未取代的。 $R_2$  和  $R_3$  可非必要地连接形成环状结构。因此, 术语“亚乙烯基烯烃”可包括单体如异丁烯, 和符合上述代表性结构的大单体。尽管  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  基本上为烷基, 允许包括一个杂原子如 O、S、N、P、Si、卤素等, 其中这些杂原子应足以从双键中除去, 以便不干扰配位聚合反应。具体地, 合适的亚乙烯基烯烃包括但不限于异丁烯、3-三甲基甲硅烷基-2-甲基-1-丙烯、2-甲基-1-丁烯、2-甲基-1-戊烯、2-乙基-1-戊烯、2-甲基-1-己烯、2-甲基-1-庚烯、6-二甲氨基-2-甲基-1-己烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、2,4-二甲基戊烯等。

除了乙烯与亚乙烯基烯烃的共聚物外, 本发明的实施方案还提供含亚乙烯基的三元聚合物、四元聚合物等。这些聚合物通过乙烯单体、亚乙烯基烯烃单体和一种或多种不同于乙烯和亚乙烯基烯烃的另外的烯烃单体共聚获得。

对于合适的另外的烯烃单体, 可使用任何烯烃单体。它们包括但不限于脂族烯烃、环烯烃和芳烯。能够共聚的合适环烯烃包括但不限于环戊烯、降冰片烯、烷基取代降冰片烯、环己烯、环庚烯等。另一些合适的烯烃的例子还包括一种或多种  $C_3$  和高级  $\alpha$ -烯烃、苯乙烯、和其中取代基位于芳环上的烷基取代苯乙烯单体,  $C_4$  和高级内烯烃,  $C_4$  和高级二烯烃、 $C_5$  和高级环烯烃和二烯烃,  $C_6$  和高级取代  $\alpha$ -烯烃。合适的  $C_6$  和高级取代  $\alpha$ -烯烃包括含至少一个与取代  $\alpha$ -烯烃的碳原子键合的 IIIA 族至 VIIA 族原子的那些  $\alpha$ -烯烃。例子包括烯丙基三甲基硅烷、4,4,4-三氟-1-丁烯等。当含官能团的  $\alpha$ -烯烃按与其  $\alpha$ -烯烃类似物相同的方式引入时, 使用这些烯烃也在本发明范围

内。此外，还可使用 US 5,153,282 中公开的掩蔽 $\alpha$ -烯烃单体，该专利公开的内容这里作为参考引入。

优选的高级 $\alpha$ -烯烃包括具有 3 至 30 个碳原子，优选 3 至 20 个碳原子的 $\alpha$ -烯烃，但也可类似地使用具有 30 个以上碳原子的 1-烯烃大单体。通常，合适的 $\alpha$ -烯烃由如下通式表示：



其中  $R_4$  可为任何烃基，如烷基、芳基或烷芳基。优选的 $\alpha$ -烯烃的某些具体例子包括但不限于丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十二碳烯、4-甲基-1-戊烯、5-甲基-1-壬烯、3-甲基-1-戊烯、3,5,5-三甲基-1-己烯和乙烯基环己烯。苯乙烯和对-甲基苯乙烯是优选的苯乙烯系烯烃。

除了单烯烃外，二烯烃或多烯还可与一种或多种亚乙烯基烯烃共聚。合适的二烯烃的例子包括直链无环二烯烃、支链无环二烯烃、单环脂环二烯烃、多环脂环稠合和桥连环二烯烃，及环链烯基取代的烯烃。优选的例子为 1,4-己二烯、二环戊二烯、5-亚乙烯基-2-降冰片烯、乙烯基环己烯 5-乙烯基-2-降冰片烯、4-亚乙基-降冰片烯和 1,4-降冰片二烯。

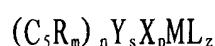
在本发明实施方案中获得的含亚乙烯基聚合物通常具有如下一种或多种特性。首先，这些聚合物具有相当窄的分子量分布

(“MWD”)，由  $M_w/M_n$  表示。MWD 通常低于约 3.5，优选低于约 2.5，更优选低于约 2。第二，共聚物或三元聚合物具有基本上无规共聚单体分布。换言之，加入聚合物中的共聚单体基本上符合 Bernoullian 统计模式。因此，这些聚合物具有基本上均匀共聚单体组成。第三，

这些聚合物不包括明显量的低分子量分布。其它性能和特征是本领域熟练技术人员显而易见的。

本发明实施方案的聚合物可在单中心催化剂存在下获得。已知某些金属茂化合物为单中心催化剂。这些金属茂化合物可包括来自元素周期表 IVB 和 VIIIB 族的金属。单中心催化剂可非必要地包括助催化剂，如铝氧烷化合物。例如，US 5,001,244、5,272,236 和 5,278,272 公开了各种单中心催化剂，上述专利中公开的所有内容这里作为参考全部引入。US 5,866,655 公开了可用于本发明实施方案各种单中心催化剂。US 5,866,665 第 6 栏，22 行至 50 行描述的合适催化剂这里作为参考引入。其它合适的单中心催化剂公开于 US 专利申请 08/880,151 中，其相关部分这里作为参考引入。

在优选的实施方案中，单中心催化剂包括 IVB 族过渡金属络合物、生成阳离子的助催化剂和烷基铝化合物。IVB 族过渡金属络合物优选由如下通式表示：



其中 R 独立地为 1 至 20 个碳原子的直链或环状烷基；m = 1, 2, 3, 4 或 5；n = 1, 2, 或 3；Y 或 X 独立地为含至少一个选自 -Si(R'R'')-、-N(R')-、-P(R')-、-O-、-S- 或 -C(R'R'')- 的基团的杂原子部分，其中 R' 或 R'' 独立地为 1 至 20 个碳原子的烷基；s 或 p 独立地为 0 或 1；M 为 IVB 族金属原子；和 L 为 1 至 20 个碳原子的烷基；z = 4 - n - p。C<sub>5</sub>R<sub>m</sub>（为取代的或未取代的环戊二烯基）和 X（不是环戊二烯基）直接与过渡金属 M 键合，而 Y 桥连两个 C<sub>5</sub>R<sub>m</sub> 基团或一个 C<sub>5</sub>R<sub>m</sub> 基团和一个 X 基团。

助催化剂优选为具有通式  $B(C_6F_5)_3$  或  $(C_6H_5)_3C^+B^-(C_6F_5)_4$  的强路易斯氏[Lewis]酸。这些方法描述于 US 申请 08/880,151 中,公开的涉及这些方法的相关部分这里作为参考引入。本发明的聚合物经由裂解、氢化或加氢异构化获得的聚合物产品可用作润滑油的组分。

下面的实施例说明本发明的实施方案,但本发明不受这里的描述限制。应强调的是,这里公开的任何数值都是大约数值,不应被绝对化。

### 一般性实验步骤

所有气态单体通过将其通过 Matheson 气体纯化器 (Model 6406-A) 纯化。将带有磁搅拌棒的 250 ml 压力反应容器用氩气彻底清洗,并加入 50 ml 干燥甲苯(在钾上蒸馏的)、将烯烃单体在 7 立升的圆筒中按所需比例预混并加热至约 70°C 过夜。将该单体混合物在某一温度下及压力约 10 或约 20 psig 下加入反应瓶中,然后将三异丁基铝(TIBA)甲苯溶液用注射器注入反应瓶中,接着加入金属茂甲苯溶液。然后加入四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓盐 ( $Ph_3CB(C_6F_5)_4$ ) 的甲苯溶液作为助催化剂。TIBA 消除聚合中的湿气并使金属茂前体烷基化。使用的金属茂与助催化剂的摩尔比为约 1:1。注入催化剂溶液后引发乙烯与异丁烯的聚合。在反应期间,温度通过带有循环器恒温浴保持。 $H_2$  用于控制共聚物的分子量。将过量单体和氢气以速率约 10-20 ml/min 连续排空以使反应瓶中的气体浓度保持恒定。1 小时后,通过将 10 ml 2% 酸式甲醇注入反应瓶中使聚合作用停止。将所得溶液再搅拌 1 小时,然后将其用 200 ml 去离子水在 500 ml 分液漏斗中洗涤三次。将有机层经硅藻土过滤得到透明溶液,然后在旋转蒸发器上除去甲苯。将该液态共聚物产品

在真空中在约 75℃ 下进一步干燥过夜，然后称重，并通过核磁共振（“NMR”）和凝胶渗透色谱（“GPC”）分析。当异丁烯与液体单体共聚时，优选在注入催化剂之前将这些单体预混。

重均分子量 ( $M_w$ ) 和数均分子量 ( $M_n$ ) 通过使用装有微分折射率检测器的 Waters 150CV GPC 光谱仪并用聚苯乙烯标准物校准的凝胶渗透色谱测量。将三个 Shodex KF-806M 和一个 Shodex KF-801 柱串联连接，测定  $M_w$  在 3,000,000 至 1,000 之间。

聚合物样品的  $^{13}\text{C}$  NMR 光谱在  $\text{CDCl}_3$  中在环境温度下用场强度 50 MHz 或在三氯苯/苯- $\text{d}_6$  的混合物中在约 80℃ 下用场强度约 500 MHz 测定。乙烯/异丁烯共聚物的异丁烯含量即 IB 百分比由如下通式计算：

$$\text{IB}\% = 100 \times 2A / (2B + A)$$

其中 A 为甲基共振峰的积分，B 为亚甲基共振峰的积分。为有助于确定 NMR 峰，使用软件模拟乙烯-异丁烯共聚物的  $^{13}\text{C}$  NMR 化学位移。使用的软件为 ACD/ChemSketch 软件，Version 3.50/09 Apr 1998（由 Advanced Development Inc. 开发）。按照该软件的模拟，化学位移 [chemical shift] 约 51.2 PPM，说明聚合物链中存在 -E-IB-IB-E- 结构。（E 表示乙烯，IB 表示异丁烯）。

### 实施例 1

将带有磁搅拌棒的 250 ml 压力反应容器用氩气彻底清洗，并加入 50 ml 干燥甲苯（在钾上蒸馏的）。将乙烯、异丁烯和氩气分别按比例约 8%、82% 和 10% 在 7 立升圆筒中预混，并加热至约 70℃

过夜。将该气体混合物加入温度约 25℃及压力约 10 psig 的反应瓶中，然后将约 1.5 ml 的 0.05 M 三异丁基铝 (TIBA) 甲苯溶液用注射器注入反应瓶中，接着加入 1ml 的  $3.75 \times 10^{-3}$  M Dow Insite® 催化剂 [二甲基甲硅烷基(四甲基环戊二烯基)(叔丁基酰胺基)]二氯化钛 (即  $[(C_5Me_4)SiMe_2N(t-Bu)]TiCl_2$ ) 的甲苯溶液，最后加入约 1 ml  $3.75 \times 10^{-3}$  M 四(五氟苯基)硼酸三苯基碳鎓盐 ( $Ph_3CB(C_6F_5)_4$ ) 的甲苯溶液作为助催化剂。注入催化剂溶液后引发乙烯与异丁烯的聚合。在反应期间，温度通过带有循环器的恒温浴保持。将过量单体和氢气以速率约 10 ml/min 连续排空以使反应瓶中的气体浓度保持恒定。

1 小时后，通过将 10 ml 的 2% 酸性甲醇注入反应瓶中使聚合反应停止。将所得溶液再搅拌 1 小时。将产品与甲苯一起用 200 ml 去离子水在 500 ml 分液漏斗中洗涤三次。将有机层经硅藻土过滤得到透明溶液。然后在旋转蒸发器上除去甲苯，得到无色粘性液体。聚合活性为约  $1.97 \times 10^5$  g 聚合物/(molTi-Hr)。 $^{13}C$ -NMR 分析生成的产品为约 22.8% 聚异丁烯均聚物和约 77.2% 乙烯-异丁烯共聚物的混合物。图 1 为乙烯异丁烯共聚物产品的  $^{13}C$ -NMR 谱图。该乙烯/异丁烯共聚物含约 58.5% 乙烯和约 41.5% 异丁烯。该聚合产品的  $^{13}C$ -NMR 中  $\delta$  51.2 ppm 处的峰值 [isolated signal]，显示共聚物中存在 [-E-IB-IB-E-] 序列。

## 实施例 2

步骤基本上与实施例 1 相同，不同的是使用 1 立升的压力反应器和不同的聚合条件。反应条件概列于表 1 中。获得粘性油产品。 $^{13}C$ -NMR 分析显示生成的产品为约 23.0% 聚异丁烯均聚物和约 77.0%

乙烯-异丁烯共聚物的混合物。该共聚物含有约 75.2% 的乙烯和约 24.8% 异丁烯。聚异丁烯的重均分子量  $M_w$  约 780 和  $M_w/M_n$  约 1.42。该乙烯-异丁烯共聚物的重均分子量  $M_w$  约 8,147, 和  $M_w/M_n$  约 1.51。同样, 该聚合产品的  $^{13}\text{C}$  -NMR 中  $\delta$  51.2 ppm 处的峰值显示共聚物中存在 -E-IB-IB-E-序列。

表 1

| 聚合条件                                           |                                  |                    |
|------------------------------------------------|----------------------------------|--------------------|
| 实施例                                            | 1                                | 2                  |
| 反应器尺寸                                          | 250 ml                           | 1L                 |
| 原料中的乙烯 %                                       | 8                                | 10                 |
| 原料中的异丁烯 %                                      | 82                               | 80                 |
| 原料中的氢气                                         | 10                               | 10                 |
| 聚合温度 $^{\circ}\text{C}$                        | 25                               | 40                 |
| 聚合压力, psig                                     | 10                               | 20                 |
| 聚合时间, hr                                       | 1                                | 0.5                |
| 甲苯, ml                                         | 50                               | 300                |
| TIBA                                           | 1 ml, 浓度为 0.05 M                 | 2 ml, 浓度为 1 M      |
| Insite® 催化剂                                    | 1ml, 浓度为 $3.75 \times 10^{-3}$ M | 8ml, 浓度为 0.03.75 M |
| $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ | 1ml, 浓度为 $3.75 \times 10^{-3}$ M | 8ml, 浓度为 0.03.75 M |
| 活性, 聚合物 g/(molTi-Hr)                           | $1.97 \times 10^5$               | $3.7 \times 10^5$  |

### 实施例 3

步骤基本上与实施例 1 相同。将原料比例分别为约 9%、82% 和 9% 的丙烯、异丁烯与氢气的混合物装入装有约 50 ml 甲苯约  $60^{\circ}\text{C}$  下

的反应瓶中。用约 2 ml 的 0.05 M TiBA, 4 ml 的  $15 \times 10^{-3}$  M insite® 催化剂和 4 ml 的  $15 \times 10^{-3}$  M  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  溶液引发聚合。将反应体系的气相以约 20 ml/min 的速率连续排空。反应约 1 小时后, 获得透明液体, 其活性为  $0.73 \times 10^5$  g 聚合物/(molTi-Hr)。制成液体的重均分子量  $M_w$  约 3,316, 和  $M_w/M_n$  约 3.00。该液体的  $^{13}\text{C}$ -NMR 分析显示形成丙烯-异丁烯共聚物。图 2 为丙烯与异丁烯的共聚产品的  $^{13}\text{C}$ -NMR 光谱图。

#### 实施例 4

步骤基本上与实施例 3 相同。不同的是将原料比例分别为约 26 %、65 % 和 9 % 的丙烯、异丁烯与氢气的混合物加入反应瓶中, 并用约 3 ml 0.05 M TiBA 引发聚合。反应约 1 小时后, 获得透明液体, 其活性为  $0.53 \times 10^5$  g 聚合物/(molTi-Hr)。该液体具有  $M_w$  约 4,900, 和  $M_w/M_n$  约 5.77。该液体的  $^{13}\text{C}$ -NMR 分析显示形成丙烯-异丁烯共聚物。

#### 实施例 5

步骤基本上与实施例 1 相同。将原料比例分别为约 9 %、4 %、78 % 和 9 % 的乙烯、丙烯、异丁烯与氢气的混合物下加入装有约 50 ml 甲苯约 40°C 的反应瓶中。用约 2 ml 的 0.05 M TiBA, 2ml 的  $3.75 \times 10^{-3}$  M insite® 催化剂和 2 ml 的  $3.755 \times 10^{-3}$  M  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  溶液引发聚合。将反应体系的气相以约 20 ml/min 的速率连续排空。反应约 1 小时后, 获得透明液体, 其活性为  $4.89 \times 10^5$  g 聚合物/(molTi-Hr)。该液体的  $^{13}\text{C}$ -NMR 分析显示形成丙乙烯-丙烯-异丁烯的三元聚合物。

### 实施例 6

步骤基本上与实施例 5 相同，但单体混合物中乙烯、丙烯、异丁烯和氢气的比例分别为约 13.4 %、18 %、55.2 % 和 13.4 %。反应约 1 小时后，获得透明液体，其活性为  $3.47 \times 10^5$  g 聚合物 / (molTi-Hr)。生成的液体的  $^{13}\text{C}$ -NMR 分析，显示形成丙乙烯-丙烯-异丁烯的三元聚合物。

### 实施例 7

步骤基本上与实施例 1 相同。将约 50 ml 干燥甲苯和约 10 ml 苯乙烯投入反应瓶中。将乙烯和异丁烯比例分别为约 10 % 和 90 %，压力约 10 psig 气体混合物加入约 50°C 的反应器中。用约 3 ml 0.05 M TiBA，4 ml 0.015 M insite® 催化剂和 4 ml 0.015 M  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  溶液引发聚合。将反应体系的气相以约 10 ml/min 的速率连续排空。反应约 1 小时后，获得半固体的产品，其活性为  $2.42 \times 10^5$  g 聚合物 / (molTi-Hr)。该产品具有  $M_w$  约 3,127，和  $M_w/M_n$  约 3.06。聚合物的差式扫描量热（“DSC”）研究显示形成了乙烯-苯乙烯-异丁烯三元聚合物。

### 实施例 8

步骤基本上与实施例 7 相同。将乙烯和异丁基比例分别为约 10 % 和 90 % 的约 10 psig 气体混合物加入装有约  $1.04 \times 10^{-4}$  mol  $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{TiCl}_3$  和约 10 ml  $\alpha$ -甲基苯乙烯约 25°C 的反应器中。用约 3 ml 0.05 M TiBA 和 5 ml 0.02 M  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  溶液引发聚合。将反应体系的气相以约 10 ml/min 的速率连续排空。反应约 1 小时后，获得

固体产品，其活性为  $0.24 \times 10^5$  g 聚合物/(molTi-Hr)。聚合物的 DSC 研究显示形成了乙烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯-异丁烯三元聚合物。

#### 实施例 9

步骤基本上与实施例 8 相同。但用于  $1.04 \times 10^{-4}$  mol Insite® 催化剂代替  $(C_5Me_5)TiCl_3$  作为聚合催化剂。反应约 1 小时后，获得固体，其活性为  $0.41 \times 10^5$  g 聚合物/(molTi-Hr)。该产品的 DSC 研究显示形成了乙烯- $\alpha$ -甲基苯乙烯-异丁烯三元聚合物。

#### 实施例 10

步骤基本上与实施例 1 相似。将装有磁搅拌器的 250 ml 压力反应瓶用氩气彻底清洗，并投入约 50 ml 干燥甲苯和 10 ml 苯乙烯。然后将约 10 psig 异丁烯加入约 50°C 下反应瓶中。用约 3 ml 0.05 M TiBA、4 ml 0.0152 M  $(C_5Me_5)TiCl_3$  甲苯溶液和 4 ml 0.0152 M  $Ph_3CB(C_6F_5)_4$  引发聚合。反应约 1 小时后，获得透明液体，其活性为约  $1.21 \times 10^5$  g 聚合物/(mol Ti-hr)。该液体的  $^{13}C$  -NMR 分析显示形成基本上无规苯乙烯-异丁基共聚物，它含有约 67% 异丁烯和约 33% 苯乙烯。图 3 为苯乙烯和异丁烯共聚产品的  $^{13}C$  -NMR 光谱图。该液体产品的重均分子量  $M_w$  约 2,755，和  $M_w/M_n$  约 3.62。

#### 实施例 11

步骤基本上与实施例 10 相似。将装有磁搅拌器的 250 ml 压力反应瓶用氩气彻底清洗，并投入约  $1.04 \times 10^{-4}$  mol  $(C_5Me_5)TiCl_3$  和约 10 ml  $\alpha$ -甲基苯乙烯。将约 10 psig 异丁烯加入约 25°C 下反应瓶中。用约 3 ml 0.05 M TiBA 和 5 ml 0.02 M  $Ph_3CB(C_6F_5)_4$  溶液引发聚合。

反应约 1 小时后, 获得透明液体, 其活性为约  $0.51 \times 10^5$  g 聚合物/(mol Ti-hr)。该液体的  $^{13}\text{C}$  -NMR 分析显示形成基本上无规 $\alpha$ -甲基苯乙烯-异丁烯共聚物, 它含有约 59% 异丁烯和约 41%  $\alpha$ -甲基苯乙烯。图 4 为该 $\alpha$ -甲基苯乙烯和异丁烯共聚产品的  $^{13}\text{C}$  -NMR 光谱图。该液体产品具有  $M_w$  约 1,211, 和  $M_w/M_n$  约 3.85。

### 实施例 12

本实施例是比较市购的聚- $\alpha$ -烯烃基料与用实施例 2 中获得的氢化乙烯-异丁烯共聚物配制的基础油。市购聚- $\alpha$ -烯烃以商品名 Mobil11001 并称为 PAO 100。两个由市购聚- $\alpha$ -烯烃制备的样品: 第一种样品包括 PAO 100 作为主组分和约 0.25 wt % 抗氧剂; 第二种样品包括 PAO 100 和约 0.50 wt % 抗氧剂。使用的抗氧剂为 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚。

两种另外的样品由实施例 2 获得的氢化乙烯/异丁烯共聚物制备。将该氢化乙烯/异丁烯共聚物分别与约 0.25 wt % 和约 0.50 wt % 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚作为抗氧剂混合, 由此制备编号为第三和第四种样品。

通过 DSC 研究这四种样品的抗氧化性。本方法中, 将该样品放入填充氧气至约 500 psi 的样品室中。将该样品加热至温度约 175  $^{\circ}\text{C}$ 。用 DSC 仪器检测并记录样品在这些条件下氧化所需的诱导时间。该诱导时间为样品氧化稳定性的一般指标。通常, 诱导时间越长, 样品的耐氧化性越好。表 2 给出测量的四种样品的平均诱导时间。

表 2

| 样品编号 | 组成                      | 平均诱导时间<br>(min) |
|------|-------------------------|-----------------|
| 1    | PAO 100 和 0.25 wt % 抗氧剂 | 27.8            |
| 2    | PAO100 和 0.50 wt % 抗氧剂  | 30.1            |
| 3    | 乙烯/异丁烯与 0.25 wt % 抗氧剂   | 31.7            |
| 4    | 乙烯/异丁烯与 0.50 wt % 抗氧剂   | 42.7            |

令人吃惊的是,对于相同量的抗氧剂,乙烯/异丁烯共聚物基本上具有比 PAO 100 更好的耐氧化性。因此,本发明实施方案中获得的乙烯/异丁烯共聚物可用作润滑油的组分。

按照本发明实施方案获得的含亚乙烯基的聚合物约 0.1 wt % 至约 99 wt % 用作润滑油。这些润滑油还可含有提供各种功能所需量的多种常规添加剂。这些添加剂包括但不限于无灰分散剂、金属或高碱性金属洗涤剂、二硫代磷酸二烷基锌、抗磨蚀添加剂、抗氧剂、倾点抑制剂、防锈剂、节油剂或摩擦降低剂等。

合适的无灰分散剂包括但不限于聚链烯基或硼酸化的聚链烯基丁二酰亚胺,其中链烯基衍生至  $C_3$ - $C_4$  烯烃,特别是具有数均分子量约 7,090 至 5,000 的聚异丁烯。其它公知的分散剂包括烃取代丁二酸酐的油溶性多醇酯,例如聚异丁烯基丁二酸酐,及衍生自烃取代丁二酸酐和二取代氨基醇的油溶性噁唑啉和内酯噁唑啉分散剂。润滑油通常含有约 0.5 至约 5 wt % 的无灰分散剂。

合适的金属洗涤剂添加剂是本领域已知的,可包括一种或多种高碱性油溶性钙、镁和钡的酚盐,硫化酚盐,及磺酸盐(特别是具有总碱值约 80 至 300 的  $C_{16}$ - $C_{50}$  烷基取代苯或甲苯磺酸的磺酸盐)。

这些高碱性物质可单独使用金属洗涤剂添加剂或与中性的同类添加剂并用；但总的金属洗涤剂添加剂应具有上述总碱值表示的碱度。对于高碱性硫化酚盐与中性钙硫化酚盐（由  $C_9$  或  $C_{10}$  烷基苯酚获得）的混合物，它们的使用量为约 3 至 6 wt %。

合适的抗磨蚀添加剂为具有总计至少 5 个碳原子的油溶性二烷基二硫代磷酸锌，其用量总计为约 1-6 wt %。

合适的常规粘度指数改进剂或粘度改性剂为烯烃聚合物，如聚丁烯、氢化的苯乙烯与异戊二烯和/或丁二烯的聚合物及共聚物和三元聚合物，丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯的聚合物，甲基丙烯酸烷基酯与 N-乙烯基吡咯烷酮或甲基丙烯酸酯二甲氨基烷基的共聚物，乙烯、丙烯与具有可与醇或亚烷基多胺进一步反应的活性单体如马来酸酐的接枝聚合物，与醇和胺等反应的苯乙烯-马来酸酐聚合物。这些改进剂可根据提供成品油中所需的粘度范围的要求，按照已知配料技术使用。

合适的氧化抑制剂的例子为受阻酚类，如 2,6-二叔丁基对甲酚、胺、硫化苯酚和烷基吩噻酮。润滑油根据其效力通常可含约 0.01 至 3 wt % 氧化抑制剂。

防锈剂可以非常小的比例如约 0.1 至 1 wt % 使用，其中合适的防锈剂可列举  $C_9$ - $C_{30}$  脂族丁二酸或酸酐如十二碳烯丁二酸酐。消泡剂通常为聚硅氧烷硅酮聚合物，其用量为约 0.01 至 1 wt %。

对于很多润滑粘度的矿物油基料，倾点抑制剂的用量通常为约 0.01 至约 10.0 wt %，优选约 0.1 至约 1 wt %。通常用于润滑油组合物的倾点制剂的例子为甲基丙烯酸正烷基和丙烯酸烷基酯的聚合物和共聚物，富马酸二正烷基酯和乙酸乙烯酯的共聚物， $\alpha$ -烯烃共聚物，烷基萘， $\alpha$ -烯烃和苯乙烯和/或烷基苯乙烯的共聚物或三元聚

合物，苯乙烯二烷基马来酸共聚物等。

按照本发明实施方案获得的聚合物可用于很多领域，取决于聚合物的类型和其组成。这些聚合物可为液体、半固体或固体形式。这些聚合物可为弹性体、塑料或塑性体。聚合物的分子量可为约 200 至 2,000,000 以上。该聚合物可被裂解、氢化或加氢异构化。通过裂解、氢化或加氢异构化获得的聚合物产品可用作润滑油和其它合适产品的组分。

根据本发明的实施方案，含脂族 $\alpha$ -烯烃的亚乙烯基共聚物和三元聚合物可用作压敏胶和热熔胶。本发明含苯乙烯的产品具有可打印或可排版涂料所需的性能。含亚乙烯基的具有非共轭二烯烃共聚单体的聚合物可用作密封剂、弹性体和粘度改进剂。注意到，亚乙烯基/乙烯共聚物基本上无叔氢，因此耐氧化和耐过渡金属催化降解。由于不存在活性叔氢，由这些聚合物配制的润滑油具有改进的高温氧化稳定性。

如上所述，本发明的实施方案提供各种含亚乙烯基的聚合物。其中有亚乙烯基/ $\alpha$ -烯烃聚合物和亚乙烯基/亚乙烯基聚合物。这些聚合物可非必要地包括与亚乙烯基烯烃和 $\alpha$ -烯烃不同的另一种烯烃单体。对于乙烯/亚乙烯基聚合物，它包括至少一种亚乙烯基二单元组。对于其它类型的聚合物，可存在或无亚乙烯基烯烃二单元组。当用作润滑油组分时，这些聚合物可提供一种或多种如下优点：改进的耐氧化稳定性、改进的热稳定性、所需的粘度、低倾点、低冷龟裂粘度、较高的燃点和低成本效益。

重要的是，含亚乙烯基聚合物的用途不只限于润滑油。该含亚乙烯基的聚合物还具有多种用途：可用于制造空气清洁产品 (air care product)、护肤产品、护发产品、化妆品、家用产品、清洁剂、抛

光剂、织物防护产品、纺织涂敷剂、纺织润滑剂、汽车产品、汽车清洗和抛光剂、燃料添加剂、油添加剂、蜡烛、药物、悬浮剂、防晒产品、杀虫剂、凝胶、液压油、传导流体、聚合物的改性剂、生物降解产品、机油等。另一些用途可包括热熔粘合剂、打印涂料、密封剂、弹性体和粘度改进剂。

尽管本发明已结合有限数量的实施方案进行了详细描述，但存在对这些实施方案的各种替换和变化。例如，不含有  $\alpha$ -烯烃的包括两种或多种亚乙烯基的聚合物可用这里描述的方法生产。此外，可按相同方式合成仅包括亚乙烯基烯烃的共聚物、三元聚合物和四元聚合物。虽然可在单中心催化剂存在下制备本发明实施方案的聚合物，但也可使用其它催化剂体系，只要可生产具有这里描述的类似特性的聚合物即可。所附的权利要求拟覆盖落入本发明范围内的所有这些变化和替换。

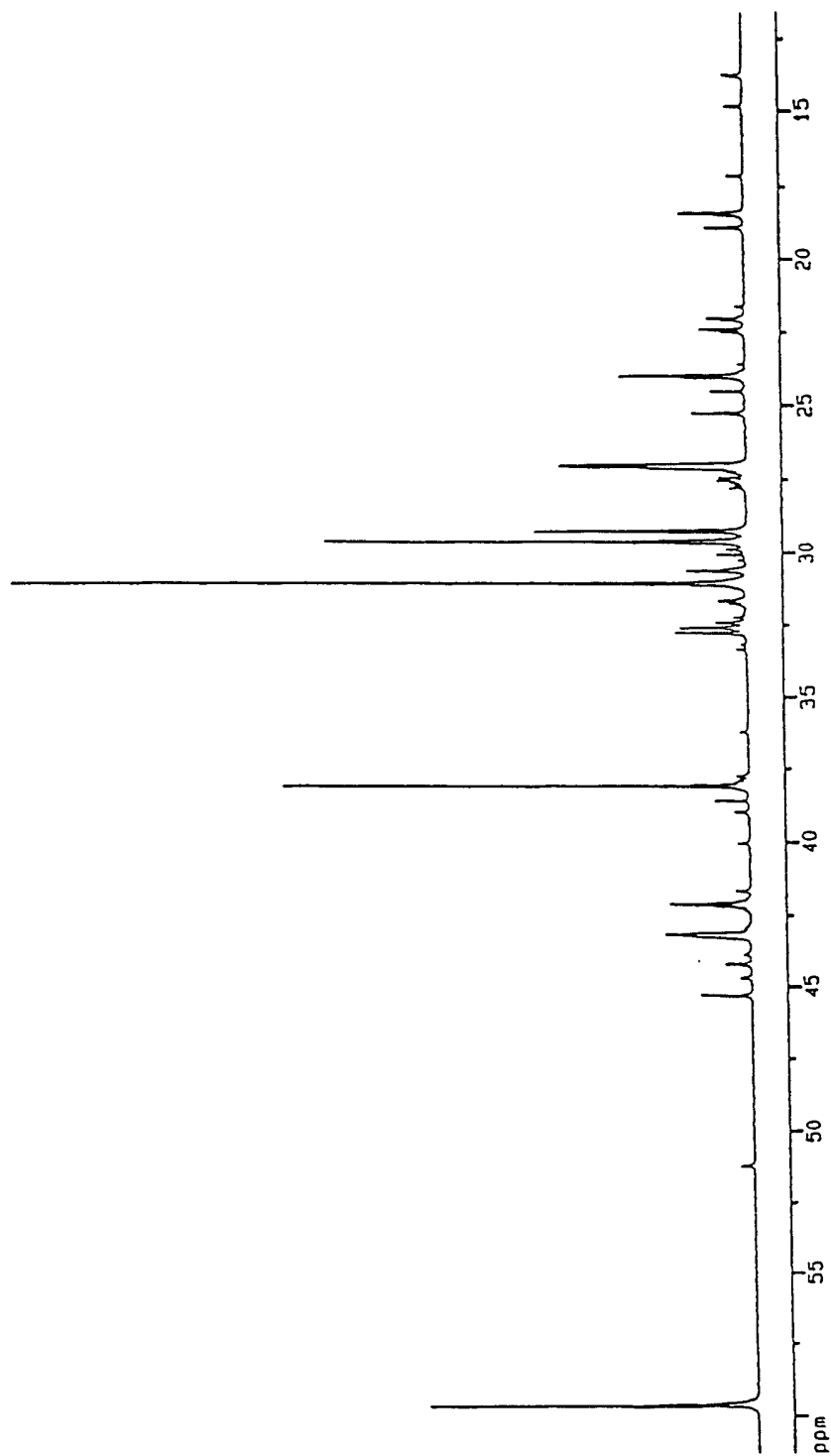


图 1

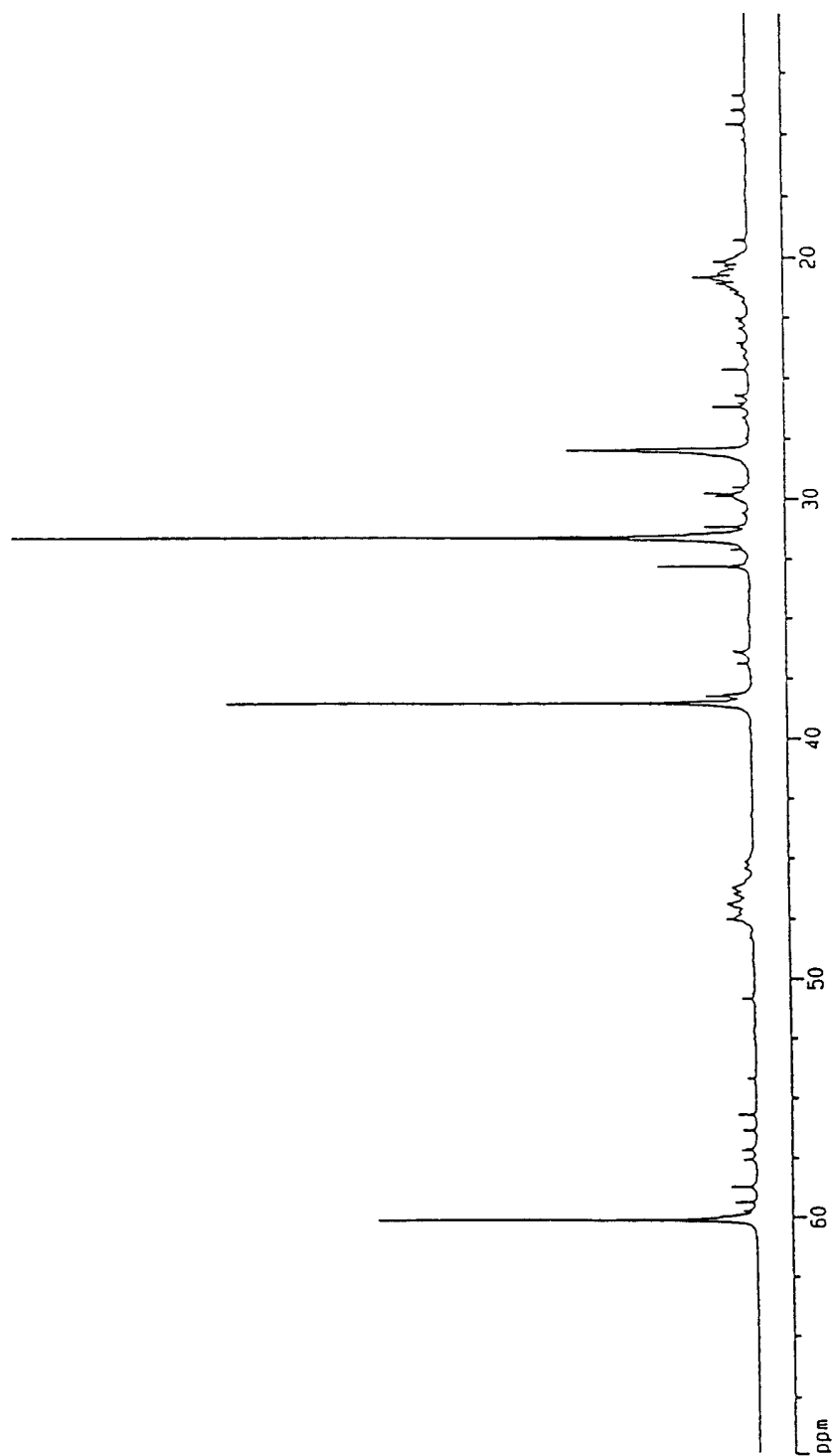


图 2

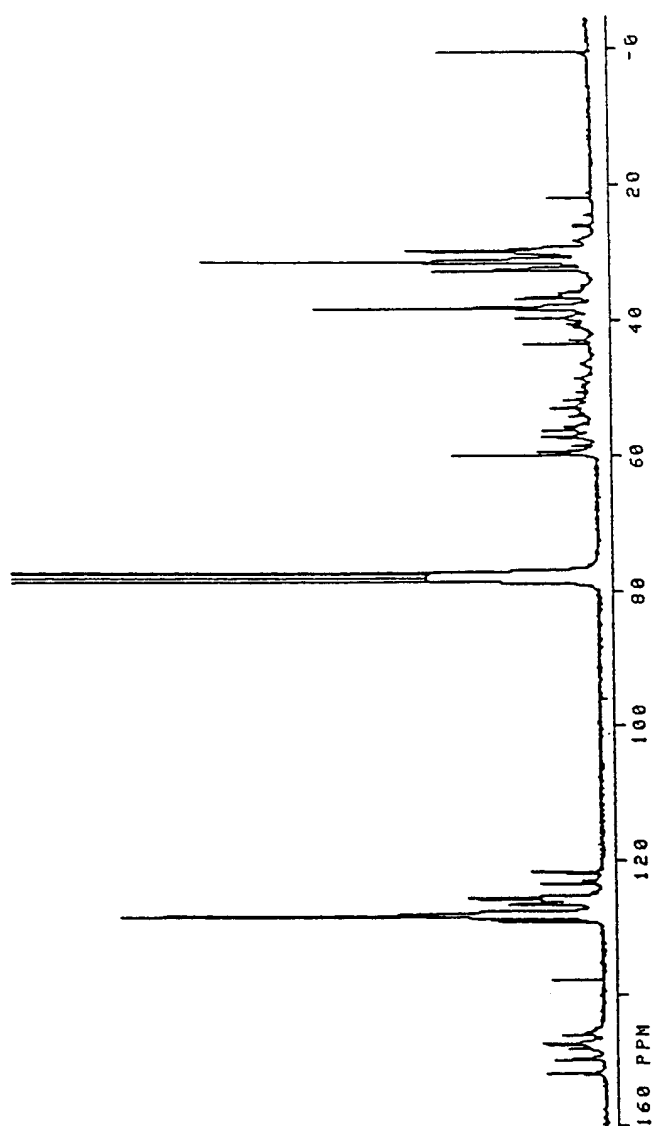


图 3

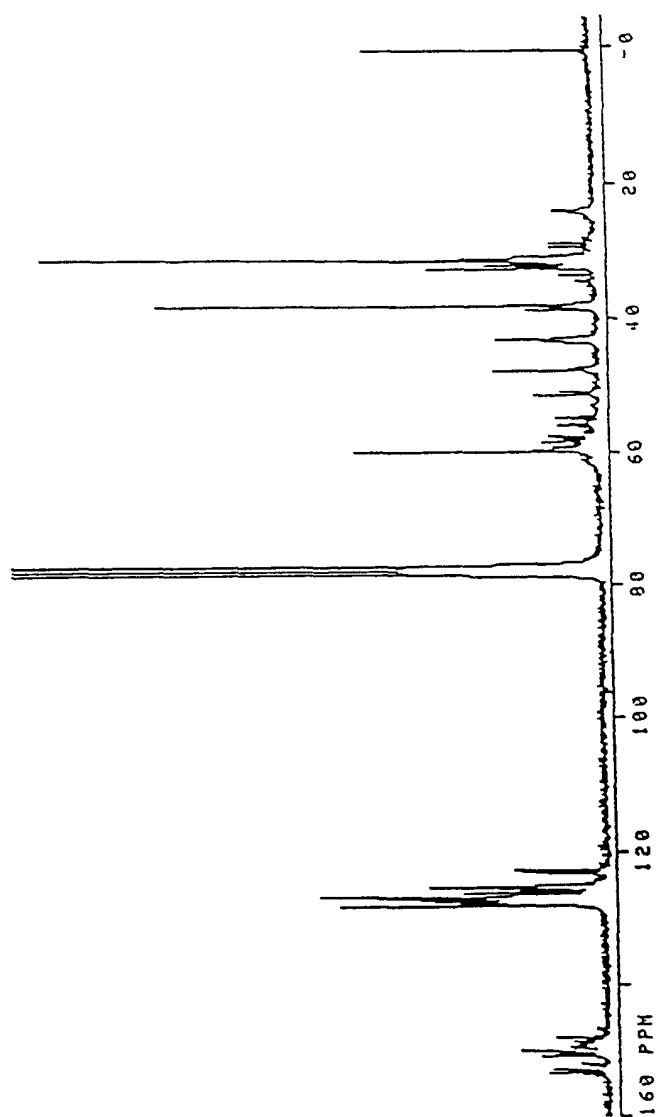


图 4