

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 110/14 (2006.01)
C08F 4/642 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03818651.9

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1320003C

[22] 申请日 2003.5.15 [21] 申请号 03818651.9

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 4 [33] US [31] 10/163,132

[86] 国际申请 PCT/US2003/015247 2003. 5. 15

[87] 国际公布 WO2003/104292 英 2003. 12. 18

[85] 进入国家阶段日期 2005. 2. 3

[73] 专利权人 克鲁普顿公司

地址 美国康涅狄格

[72] 发明人 A-J·迪麦奥

[56] 参考文献

WO0214384A2 2002. 2. 21

EP1164146A2 2001. 12. 19

审查员 夏正东

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利

商标事务所

代理人 宁家成

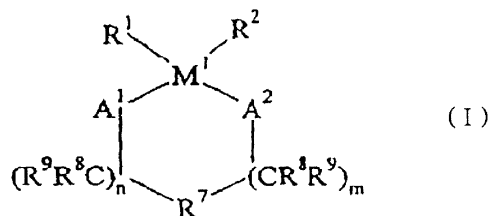
权利要求书 5 页 说明书 26 页

[54] 发明名称

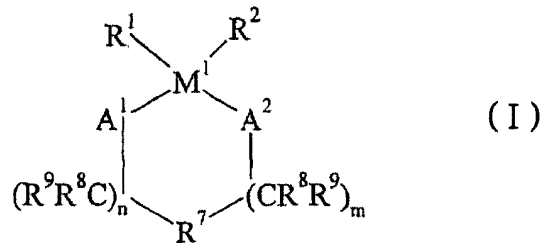
低不饱和 α -烯烃的低聚方法

[57] 摘要

本发明公开了一种用于制备聚(α -烯烃)聚合物的方法,其中该方法包括在氢和催化有效量的催化剂存在下聚合至少一种 α -烯烃,所述催化剂包含通过结合茂金属催化剂与助催化剂而得到的产物,所述茂金属催化剂是至少一种通式(I)的内消旋化合物。



1、一种制备聚(α -烯烃)聚合物的方法,其包括在氢和催化有效量的催化剂存在下聚合至少一种 α -烯烃,所述催化剂包含通过结合茂金属催化剂和助催化剂得到的产物,所述茂金属催化剂是至少一种下述通式的内消旋化合物:



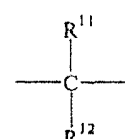
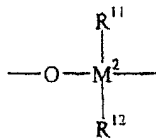
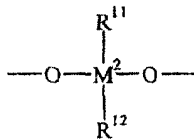
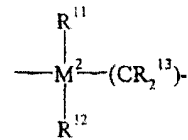
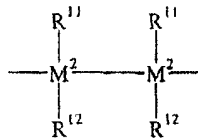
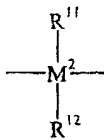
其中:

A^1 和 A^2 独立地选自单环烃和多环烃;

M^1 是选自元素周期表中IVb, Vb或VIb族的金属;

R^1 和 R^2 独立地选自氢, C_1 - C_{10} 烷基, C_1 - C_{10} 烷氧基, C_6 - C_{10} 芳基, C_6 - C_{10} 芳氧基, C_2 - C_{10} 烯基, C_7 - C_{40} 芳烷基, C_7 - C_{40} 烷芳基, C_8 - C_{40} 芳基烯基和卤素;

R^7 选自下组:



$=BR^{11}$, $=AlR^{11}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$, $=NR^{11}$, $=CO$, $=PR^{11}$ 和 $=P(O)$

R^{11} , 其中

R^{11} , R^{12} 和 R^{13} 独立地选自氢, 卤素, C_1 - C_{10} 烷基, C_1 - C_{10} 氟代烷基, C_6 - C_{10} 芳基, C_6 - C_{10} 氟代芳基, C_1 - C_{10} 烷氧基, C_2 - C_{10} 烯基, C_7 - C_{40} 芳烷基, C_8 - C_{40} 芳基烯基和 C_7 - C_{40} 烷芳基, 或者, R^{11} 和 R^{12} 或者 R^{11} 和 R^{13} 与连接它们的原子形成环; 和 M^2 选自硅, 锆和锡;

R^8 和 R^9 独立地选自氢, 卤素, C_1 - C_{10} 烷基, C_1 - C_{10} 氟代烷基, C_6 - C_{10} 芳基, C_6 - C_{10}

氟代芳基, C₁-C₁₀ 烷氧基, C₂-C₁₀ 烯基, C₇-C₄₀ 芳烷基, C₈-C₄₀ 芳基烯基和 C₇-C₄₀ 烷芳基;

m 和 n 是相同的或不同的, 为 0, 1 或 2, 且 m 加上 n 为 0, 1 或 2。

2、根据权利要求 1 的方法, 其中以过渡金属 M¹ 计, 茂金属催化剂以 0.0001 - 0.02 毫摩尔/升的量存在, 助催化剂是铝氧烷, 并且该铝氧烷助催化剂以 0.01 - 100 毫摩尔/升的量存在。

3、根据权利要求 1 的方法, 其中 α-烯烃含有 2 - 20 个碳原子。

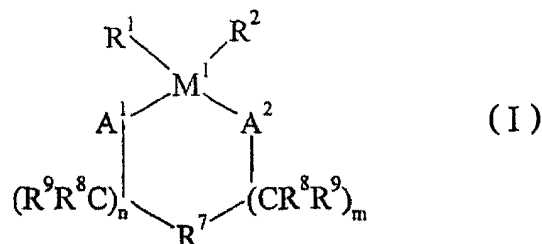
4、根据权利要求 1 的方法, 其中助催化剂是铝氧烷。

5、根据权利要求 1 的方法, 其中 α-烯烃是 1-癸烯。

6、根据权利要求 4 的方法, 其中茂金属催化剂以任意顺序并且在 α-烯烃存在或不存在下与铝氧烷助催化剂和氢结合。

7、根据权利要求 1 的方法, 其中催化剂选自内消旋-Me₂Si(2-Et-Ind)₂ZrCl₂, 内消旋-Et(Ind)₂ZrCl₂, 内消旋-Et(IndH₄)₂ZrCl₂, 内消旋-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂, 内消旋-Me₂Si(IndH₄)₂ZrCl₂, 内消旋-Me₂Si(2-Me-Ind)₂ZrCl₂ 和内消旋-Me₂Si(2-Me-4-Ph-Ind)₂ZrCl₂, 其中上述式中的 Me 表示甲基, Et 表示乙基, Ind 表示茚基, IndH₄ 表示四氢茚基, Ph 表示苯基。

8、一种由至少一种含 2 - 20 个碳原子的 α-烯烃聚合而得的聚(α-烯烃), 其通过一种包括在氢和催化有效量的催化剂存在下聚合单体的方法制备, 其中所述催化剂包含通过结合茂金属催化剂和助催化剂得到的产物, 所述茂金属催化剂是至少一种下述通式的内消旋化合物:



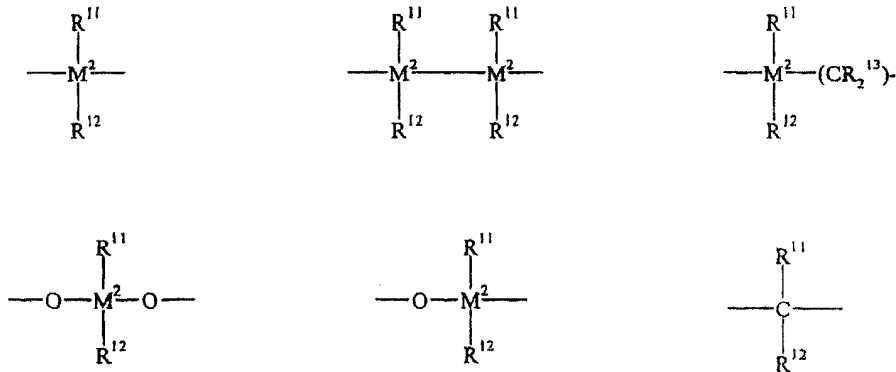
其中:

A¹ 和 A² 独立地选自单环烃和多环烃;

M¹ 是选自元素周期表中 IVb, Vb 或 VIb 族的金属;

R¹ 和 R² 独立地选自氢, C₁-C₁₀ 烷基, C₁-C₁₀ 烷氧基, C₆-C₁₀ 芳基, C₆-C₁₀ 芳氧基, C₂-C₁₀ 烯基, C₇-C₄₀ 芳烷基, C₇-C₄₀ 烷芳基, C₆-C₄₀ 芳基烯基和卤素;

R⁷选自下组:

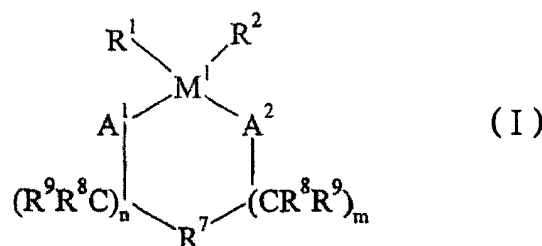


=BR¹¹, =AlR¹¹, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹¹, =CO, =PR¹¹和=P(O)
 R¹¹, 其中R¹¹, R¹²和R¹³独立地选自氢, 卤素, C₁-C₁₀烷基, C₁-C₁₀氟代烷基, C₆-C₁₀芳基, C₆-C₁₀氟代芳基, C₁-C₁₀烷氧基, C₂-C₁₀烯基, C₇-C₄₀芳烷基, C₈-C₄₀芳基烯基和C₇-C₄₀烷芳基, 或者, R¹¹和R¹²或者R¹¹和R¹³与连接它们的原子形成环; 和M²选自硅, 锗和锡;

R⁸和R⁹独立地选自氢, 卤素, C₁-C₁₀烷基, C₁-C₁₀氟代烷基, C₆-C₁₀芳基, C₆-C₁₀氟代芳基, C₁-C₁₀烷氧基, C₂-C₁₀烯基, C₇-C₄₀芳烷基, C₈-C₄₀芳基烯基和C₇-C₄₀烷芳基;

m和n是相同的或不同的, 为0, 1或2, 且m加上n为0, 1或2。

9、一种润滑剂组合物, 其包含润滑剂和粘度改进量的聚(α-烯烃), 此聚(α-烯烃)由至少一种含2-20个碳原子的α-烯烃聚合而得到, 并通过一种包括在氢和催化有效量的催化剂存在下聚合单体的方法制备, 其中所述催化剂包含通过结合茂金属催化剂和助催化剂得到的产物, 所述茂金属催化剂是至少一种下述通式的内消旋化合物:



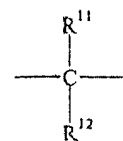
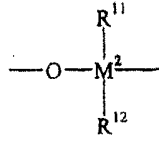
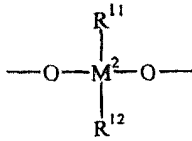
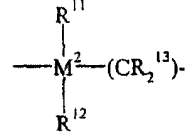
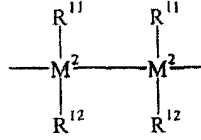
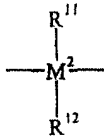
其中:

A¹和A²独立地选自单环烃和多环烃;

M¹是选自元素周期表中IVb, Vb或VIb族的金属;

R¹和R²独立地选自氢, C₁-C₁₀烷基, C₁-C₁₀烷氧基, C₆-C₁₀芳基, C₆-C₁₀芳氧基, C₂-C₁₀烯基, C₇-C₄₀芳烷基, C₇-C₄₀烷芳基, C₈-C₄₀芳基烯基和卤素;

R⁷选自下组:



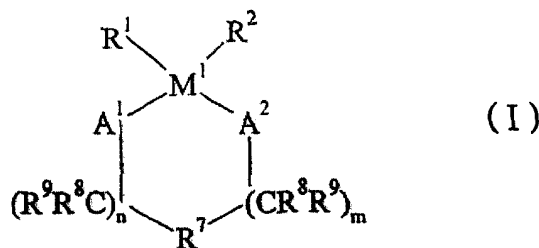
=BR¹¹, =AlR¹¹, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹¹, =CO, =PR¹¹和=P(O)R¹¹, 其中

R¹¹, R¹²和R¹³独立地选自氢, 卤素, C₁-C₁₀烷基, C₁-C₁₀氟代烷基, C₆-C₁₀芳基, C₆-C₁₀氟代芳基, C₁-C₁₀烷氧基, C₂-C₁₀烯基, C₇-C₄₀芳烷基, C₈-C₄₀芳基烯基和C₇-C₄₀烷芳基, 或者, R¹¹和R¹²或者R¹¹和R¹³与连接它们的原子形成环; 和M²选自硅, 锆和锡;

R⁸和R⁹独立地选自氢, 卤素, C₁-C₁₀烷基, C₁-C₁₀氟代烷基, C₆-C₁₀芳基, C₆-C₁₀氟代芳基, C₁-C₁₀烷氧基, C₂-C₁₀烯基, C₇-C₄₀芳烷基, C₈-C₄₀芳基烯基和C₇-C₄₀烷芳基;

m和n是相同的或不同的, 为0, 1或2, 且m加上n为0, 1或2。

10、一种改进润滑剂组合物的粘度指数的方法, 其包括向此组合物中添加粘度改进量的聚(α-烯烃), 此聚(α-烯烃)由至少一种含2-20个碳原子的α-烯烃聚合而得到, 并通过一种包括在氢和催化有效量的催化剂存在下聚合单体的方法制备, 其中所述催化剂包含通过结合茂金属催化剂和助催化剂得到的产物, 所述茂金属催化剂是至少一种下述通式的内消旋化合物:



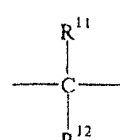
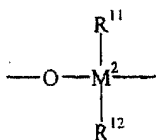
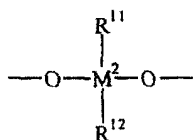
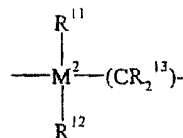
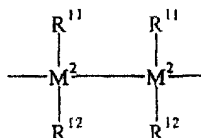
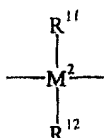
其中:

A^1 和 A^2 独立地选自单环烃和多环烃;

M^1 是选自元素周期表中 IVb, Vb 或 VIb 族的金属;

R^1 和 R^2 独立地选自氢, C_1-C_{10} 烷基, C_1-C_{10} 烷氧基, C_6-C_{10} 芳基, C_6-C_{10} 芳氧基, C_2-C_{10} 烯基, C_7-C_{40} 芳烷基, C_7-C_{40} 烷芳基, C_8-C_{40} 芳基烯基和卤素;

R^7 选自下组:



$=BR^{11}$, $=AlR^{11}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$, $=NR^{11}$, $=CO$, $=PR^{11}$ 和 $=P(O)$
 R^{11} , 其中

R^{11} , R^{12} 和 R^{13} 独立地选自氢, 卤素, C_1-C_{10} 烷基, C_1-C_{10} 氟代烷基, C_6-C_{10} 芳基, C_6-C_{10} 氟代芳基, C_1-C_{10} 烷氧基, C_2-C_{10} 烯基, C_7-C_{40} 芳烷基, C_8-C_{40} 芳基烯基和 C_7-C_{40} 烷芳基, 或者, R^{11} 和 R^{12} 或者 R^{11} 和 R^{13} 与连接它们的原子形成环; 和 M^2 选自硅, 锆和锡;

R^8 和 R^9 独立地选自氢, 卤素, C_1-C_{10} 烷基, C_1-C_{10} 氟代烷基, C_6-C_{10} 芳基, C_6-C_{10} 氟代芳基, C_1-C_{10} 烷氧基, C_2-C_{10} 烯基, C_7-C_{40} 芳烷基, C_8-C_{40} 芳基烯基和 C_7-C_{40} 烷芳基;

m 和 n 是相同的或不同的, 为 0, 1 或 2, 且 m 加上 n 为 0, 1 或 2。

低不饱和 α -烯烃的低聚方法

发明背景

1. 发明领域

本发明涉及一种在茂金属催化剂存在下生产 α -烯烃例如1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯等的聚合物的方法，以形成具有适合于合成润滑剂应用的粘度及其他物理性质的低分子量低聚物和聚合物。

2. 相关技术的描述

烯烃的催化低聚是一种用于生产可用作润滑剂的基本油料的已知技术。通过低聚烃类流体的合成而对天然矿物油基润滑剂的性能进行改进的努力已经成为几十年来石油工业中重要的研究和开发的主题，导致近来许多高级聚 α -烯烃合成润滑剂（下文称为“PAO”）的商业生产。这些材料主要是基于 α -烯烃如 C_6 - C_{20} 烯烃的低聚反应。关于合成润滑剂的工业研究工作通常集中于在宽温度范围内显示出有效粘度即改进的粘度指数（VI），并同时显示出润滑性、热和氧化稳定性及相当于或好于矿物油的倾点的流体。这些较新的合成润滑剂提供了低摩擦力，并因此在机械载荷的整个范围内提高了机械效率，并且具有比矿物油润滑剂更宽范围的操作条件。

作为一个成功的研究领域，在分子化学各学科中众所周知的聚合物的结构与物理性质的关系已经指出了 α -烯烃用于合成具有被认为能够赋予其改善的润滑性能所必需的结构的方向。主要由于在丙烯和乙烯基单体聚合方面的研究， α -烯烃的聚合机理和此机理对聚合物结构的影响已经被相当充分地了解，提供了获得潜在地有效的低聚方法和低聚物结构的很好基础。

合成润滑剂制造中的一个重要问题是高产率地生产在优选粘度范围内的润滑剂，并且没有过多的催化剂失活。经常地，由于非润滑剂类材料的产生，很难在不导致低产率的情况下直接生产低粘度范围的润滑剂。本领域中试图寻找在低聚步骤中控制润滑剂分子量的方法，以克服尤其是低粘度润滑剂的生产中的问题。

US 专利号 4,769,510 公开了在丙烯和高级1-烯烃的聚合中，在由立体刚性

和手性的锆化合物和线性或环状铝氧烷组成的催化剂体系存在下，能够得到高全同立构规整度和窄分子量分布的聚合物。据说此催化剂体系是非常高活性的。

US 专利号 5, 145, 819 公开了一些 2-取代的二茚基茂金属，据说其与作为助催化剂的铝氧烷一起形成一种对高分子量聚烯烃的制备特别有效的催化剂体系。

US 专利号 5, 455, 365 公开了一种使用含有特别取代的茚基配体的茂金属制备烯烃聚合物的方法。据说一种用于烯烃聚合的高效催化剂体系包括一种助催化剂，优选铝氧烷，和一种具有给定结构式的茂金属。

US 专利号 5, 504, 232 和 5, 763, 542 公开了一种用于烯烃聚合的催化剂体系，其包括一种助催化剂，优选铝氧烷，和一种含有特别取代的茚基配体的茂金属。

US 专利号 5, 672, 668 公开了一种在 -60°C - 200°C 的温度和 0.5 - 100 巴的压力下，在溶液、悬浮液或气相中，在由作为过渡金属化合物的内消旋体或内消旋体：外消旋体 >1: 99 的内：外消旋体混合物形式的给定结构式的茂金属和助催化剂形成的催化剂存在下，通过式 $\text{R}^a - \text{CH} = \text{CH} - \text{R}^b$ 的烯烃的聚合或共聚制备烯烃聚合物的方法，其中 R^a 和 R^b 相同或不同，是氢原子或具有 1-14 个碳原子的烷基，或者 R^a 和 R^b 与连接它们的原子一起可以形成一个环。

US 专利号 5, 688, 887 公开了制备源自含有一种或多种 1-烯烃和其他挥发性液态烃的原料的、基本上末端不饱和的、具有高末端亚乙烯基 (vinylidene) 含量的低分子量粘性聚 (1-烯烃) 或共聚 (1-烯烃) 的催化剂和方法，此方法使用由 IVb 族茂金属和铝氧烷助催化剂，特别是二环戊二烯基和二茚基钛 (IV)、锆 (IV) 或铪 (IV) 化合物和甲基铝氧烷制备的 Ziegler 催化剂。一种特别有效的原料据说是含有 1-烯烃和异丁烯的炼油厂物流，其用于制备聚异丁烯。活性的、基本上末端不饱和的粘性聚 (1-烯烃) 或共聚 (1-烯烃) 能够通过末端亚乙烯基键结构与一种芳族物质、环氧化剂、硅烷化剂、马来酸酐、一氧化碳和氢、氢、卤素、氢卤化物等进行反应而被官能化，以制备许多可用作密封剂、石油添加剂、粘合剂等的产品。

US 专利号 5, 929, 185 公开了粘度指数 VI 大于 160 的共聚物，其包含 A) 99.0-99.99 重量%的 C_2 - C_{20} -1-烯，和 B) 0.01-1.0 重量%的具有隔离双键的 C_5 - C_{20} - α ， ω -二烯。

US 专利号 6, 043, 401 公开了制备源自含有一种或多种 1-烯烃和其他挥发性液态烃的原料的、基本上末端不饱和的、具有高末端亚乙烯基含量的低分子量粘性聚(1-烯烃)或共聚(1-烯烃)的催化剂和方法, 此方法使用由 IVb 族茂金属和铝氧烷助催化剂, 特别是二环戊二烯基和二茈基钛(IV)、锆(IV)或铪(IV)化合物和甲基铝氧烷制备的 Ziegler 催化剂。一种特别有效的原料据说是含有 1-烯烃和异丁烯的炼油厂物流, 其用于制备聚异丁烯。活性的、基本上末端不饱和的粘性聚(1-烯烃)或共聚(1-烯烃)能够通过末端亚乙烯基键结构与一种芳族物质、环氧化剂、硅烷化剂、马来酸酐、一氧化碳和氢、氫、卤素、氢卤化物等进行反应而被官能化, 以制备许多据说可用作密封剂、石油添加剂、粘合剂等的产品。

US 已公开的申请号 20020010290 披露了一种生产 α -烯烃聚合物的方法, 其包括在用于制备烯烃聚合物的催化剂存在下聚合一种具有至少 4 个碳原子的 α -烯烃, 该催化剂包括 (A) 一种特殊的金属化合物和 (B) 至少一种选自下述物质的化合物: (b-1) 有机铝氧化合物和 (b-2) 离子化合物。此 α -烯烃聚合物据说可用作润滑剂的组分。

于 2000. 08. 11 提交的 US 专利申请号 09/637, 791 描述了一种聚合 1-烯烃形成不需要进一步氢化而适合润滑剂应用的充分饱和的 PAO 的方法, 其中同时使用氢和桥联的环戊二烯基-茈基茂金属。

于 2001. 12. 14 提交的 US 专利申请 10/014911 描述了一种共聚 1-烯烃和 2-降冰片烯形成不需要进一步氢化而适合润滑剂应用的充分饱和的 PAO 的方法, 其中同时使用氢和桥联的环戊二烯基-茈基茂金属。

EP 0 613 873 A2 公开了一种适合作为润滑剂基础料的液体有机化合物的制备方法, 其包括在低聚条件下使一种或多种每分子含有 8-20 个碳原子的 α -烯烃与一种催化剂组合物接触, 此催化剂组合物基于:

(a) 一种通式为 $(Cp)_2MeX_2$ 的 IV 族金属化合物, 其中 Cp 代表环戊二烯基基团, Me 代表一种 IV A 族金属, 和每个 X 独立地代表选自烷基、羟氧基 (hydrocarboxy)、羟氧氨基 (hydrocarbamido)、氢原子和卤素原子中的部分, 其中烷基、羟氧基、羟氧氨基可以任选地被取代, 和

(b) 一种基本上非配位的阴离子源;

以及任选地使所形成的低聚物经过加成反应以降低它们的烯不饱和性。

WO 96/23751 公开了一种通过在茂金属催化剂体系存在下的烯烃低聚制备分子量分布 M_w/M_n 在 1.0-2.4 的范围内的烯烃低聚物的方法。含有催化剂的反应混合物的混浊指数在 1-10 的范围内。据说此烯烃低聚物可用作制备润滑剂、燃料和油品添加剂的起始材料和用作大分子单体。

WO 98/52888 公开了一种从烯烃给料生产低聚物的方法。此方法包括通过茂金属催化的低聚反应使给料中的烯烃低聚。使用的给料是一种费-托衍生的烯烃给料，其含有至多 65% 质量，通常为 20-65% 质量的 α -烯烃。尤其是，所述给料可以包含 30-50% 质量的 α -烯烃，至多 30% 质量的烷属烃，至多 5% 质量的含氧烃和至多 5% 质量的芳烃。

WO 00/08066 公开了一种据说适合于制备基本上末端不饱和的、数均分子量在 300-500,000 范围内的 α -烯烃无规聚合物或共聚物的催化剂体系，其包含 (A) 茂金属络合物，和 (B) 一种包括 (i) 一种 III 族金属的烷基化合物和 (ii) 一种三芳基硼化合物的助催化剂。优选的茂金属是金属原子上具有烷基配体的那些。优选的 III 族金属的烷基化合物是三异丁基铝，和优选的三芳基硼化合物是三(五氟苯基)硼。

WO 00/08070 公开了一种据说适合于制备基本上末端不饱和的、数均分子量在 300-500,000 范围内的 α -烯烃无规聚合物或共聚物的催化剂体系，其包含 (A) 茂金属络合物，和 (B) 一种包括 (i) 一种铝氧烷和 (ii) 一种含至少 2 个碳原子的 III 族金属烷基化合物的助催化剂。III 族金属化合物的使用使得助催化剂中铝氧烷含量有所减少。优选的茂金属是在环戊二烯基环上具有烷基取代的那些，和优选的 III 族金属的烷基化合物是三异丁基铝。

Ewen, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 106: 6355-6364 (1984) 提出了桥联的二茛基茂金属用于烯烃聚合的第一份报告，其中使用了 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 。使用外消旋/内消旋催化剂混合物的丙烯聚合制备出按外消旋/内消旋的比例具有等规和无规聚合物的聚丙烯。其证明了催化剂的内消旋形式能产生无规聚合物。

Herrmann, W., *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28: 1511-1512 (1989) 提出了关于甲硅烷桥联的二茛基茂锆的第一份公开文献报告。该作者报道了内消旋异构体的分离和去除是必要的，否则其能产生不希望的无规聚合物。所报道的茂金属是未取代的，即 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 。

Spaleck, W., *et al.*, *New J. Chem.*, 14: 499-503 (1990) 报道了对丙

烯聚合反应中 14 种不同的桥联的茂金属的研究,其主要是基于甲硅烷桥联的二茚基茂锆体系的变化。此论文因为可能的结构变化的数目而值得注意,但是其所有的研究都是关于外消旋异构体的。脚注 10 称内消旋异构体被分离出去。

Collins, S., *et al.*, *Organometallics*, 10: 2061-2068 (1991) 报道了对外消旋和内消旋 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 及内消旋 $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ 在获得聚丙烯立构规整度方面的研究。此论文称,在内消旋异构体的情况下,聚合活性比较低,并且产生无规聚丙烯。

Peña, A., *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.*, 12: 353-358 (1991) 报道了对使用传统的 MgCl_2 负载的 Ziegler-Natta 催化剂体系的 1-癸烯聚合反应的研究,关注的是 Lewis 碱改变对全同立构规整度的影响。此论文可用于证实 ^{13}C -NMR 归属, DSC 熔融行为,并且显示了包括非茂金属在内的许多体系都能用于 1-癸烯聚合反应。

Spaleck, W., *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31: 1347-1350, (1992) 报道了几种取代的、甲硅烷基桥联的二茚基茂锆(包括在 2-茚基中及 2 和 4 位上桥联的那些)的合成以及使用它们的丙烯聚合。取代的四氢茚基化合物也被报道。外消旋异构体被用于所有报道的聚合反应例中。

Spaleck, W., *et al.*, *Macromol. Symp.*, 89: 237-247 (1995) 讨论了使用几种改性的硅桥联的二茚基茂锆时在丙烯聚合行为中的结构与性能的关系。其中提供了使用未取代的和 3-取代的硅桥联的二茚基茂锆的内消旋异构体的丙烯聚合反应的实例。所有实例都制得了无定形聚合物,但是分子量随着增大的取代“体积”而增大。

Uozumi, T., *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.*, 18: 883-889 (1997) 研究了使用内消旋- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ 催化剂体系的乙烯和 1-辛烯的共聚反应。1-辛烯的均聚反应作为研究的一部分被提出,其生产出一种被确定为无定形物的低分子量聚合物。与使用外消旋- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ 的相同结果比较,内消旋异构体在 1-辛烯均聚反应中的活性低了许多。

Naga, N., *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.*, 200: 1587-1594 (1999) 分别描述了 1-丙烯, 1-丁烯和 1-己烯在 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ 的外消旋异构体和内消旋异构体下生产等规和无规均聚物的聚合行为。比较了两种异构体之间的相对聚合速率。结论是,对于内消旋异构体来说, 1-己烯配位到催化剂部位

上要比丙烯或丁烯困难得多，从而导致更高的 R_p （外消旋）/ R_p （内消旋）。

Resconi, L., 在 *Metallocene-catalyzed polymer. Preparation Properties, and Technology*; Kaminsky, W.; Scheirs, J., Eds.; Wiley, Vol. 1, pp. 467-484 (1999) 提供了使用内消旋异构体和结构上非特异的茂金属制备的无规聚丙烯的合成和性能的综述。文章指出，通常氢的影响是提高活性；然而在对无规聚丙烯进行的研究工作中，氢对活性要么没有影响要么有不利的影 响。氢对链终止/链转移也没有影响。

Schaverien, C., *et al.*, *Organometallics*, 20: 3436-3452 (2001) 报道了外消旋和内消旋两种形式的亚乙基桥联的二(2-茚基)茂钼的合成和聚合活性。此论文证明，所述桥并不是必须在1-位上。制备并使用了取代的茚基化合物，即，通过亚乙基桥联的1-甲基-2-茚基和1-甲基-4-苯基-2-茚基环。聚合物是从乙烯、丙烯、己烷和三者的共聚物制备的。对氢的影响也进行了讨论。

Brüll, R., *et al.*, *Macromol. Symp.*, 165: 11-18 (2001) 报道了1-戊烯在多种桥联的和非桥联的茂金属下的聚合，形成从戊烯二聚物到分子量为149,000的低聚物和聚合物。此论文证明了聚合度高度依赖于茂金属催化剂。还有，从1-戊烯到1-十八烯的一系列1-烯烃被研究，以证明聚烯烃的摩尔质量随着温度的升高而降低。摩尔质量不依赖于链长。

Grumel, V., *et al.*, *Macromol. Mater. Eng.*, 286: 480-487 (2001), 在 Cp_2HfCl_2 , $Me_3C(Cp-9-Flu)ZrCl_2$ 和外消旋- $Et(Ind)_2ZrCl_2$ 下聚合了从戊烯到十八烯的1-烯烃。该论文得出结论：聚合物的分子量很大程度取决于催化剂，但是与单体链长无关。还有，对于使用的立体有择的茂金属，随着单体链长的增加，聚(1-烯烃)的立构规整性降低。

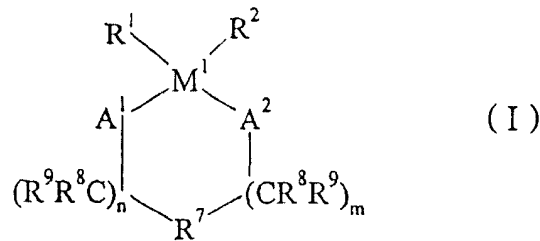
前述公开内容通过引用整体结合到本文中。

发明概述

本发明涉及一种聚合 α -烯烃，例如（但不限于）1-己烯、1-辛烯、1-癸烯和1-十二碳烯以形成具有适合于合成润滑剂应用的粘度及其他物理性质的低分子量低聚物和聚合物的方法，其中该方法不需要使用二次氢化步骤来得到饱和聚合物。

更具体而言，本发明涉及一种制备聚(α -烯烃)聚合物的方法，其包括在氢和催化有效量的催化剂存在下聚合至少一种 α -烯烃，所述催化剂包含通过结

合茂金属催化剂和助催化剂得到的产物, 所述茂金属催化剂是至少一种下述通式的内消旋化合物:



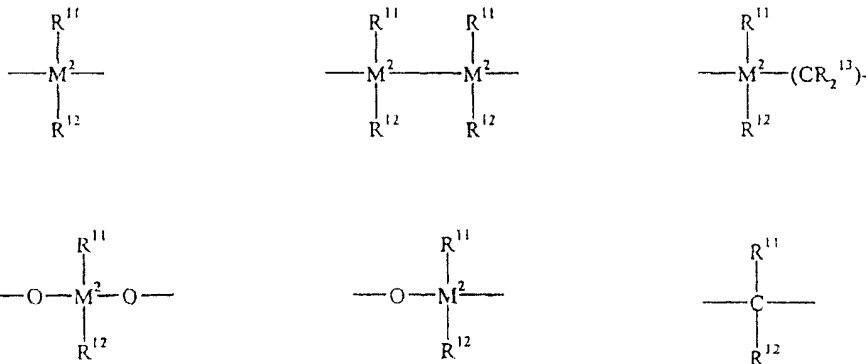
其中:

A^1 和 A^2 独立地选自单环烃和多环烃;

M^1 是选自元素周期表中 IVb, Vb 或 VIb 族的金属;

R^1 和 R^2 独立地选自氢, C_1 - C_{10} 烷基, C_1 - C_{10} 烷氧基, C_6 - C_{10} 芳基, C_6 - C_{10} 芳氧基, C_2 - C_{10} 烯基, C_7 - C_{40} 芳烷基, C_7 - C_{40} 烷芳基, C_8 - C_{40} 芳基烯基和卤素;

R^7 选自下组:



$=BR^{11}$, $=AlR^{11}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$, $=NR^{11}$, $=CO$, $=PR^{11}$ 和 $=P(O)$

R^{11} , 其中 R^{11} , R^{12} 和 R^{13} 独立地选自氢, 卤素, C_1 - C_{10} 烷基, C_1 - C_{10} 氟代烷基, C_6 - C_{10} 芳基, C_6 - C_{10} 氟代芳基, C_1 - C_{10} 烷氧基, C_2 - C_{10} 烯基, C_7 - C_{40} 芳烷基, C_8 - C_{40} 芳基烯基和 C_7 - C_{40} 烷芳基, 或者, R^{11} 和 R^{12} 或者 R^{11} 和 R^{13} 各自与连接它们的原子形成环;

M^2 选自硅, 锗和锡;

R^8 和 R^9 独立地选自氢, 卤素, C_1 - C_{10} 烷基, C_1 - C_{10} 氟代烷基, C_6 - C_{10} 芳基, C_6 - C_{10} 氟代芳基, C_1 - C_{10} 烷氧基, C_2 - C_{10} 烯基, C_7 - C_{40} 芳烷基, C_8 - C_{40} 芳基烯基和 C_7 - C_{40} 烷芳基;

m 和 n 是相同的或不同的, 为0, 1或2, 且 m 加上 n 为0, 1或2。

另一方面, 本发明涉及由至少一种含2-约20个碳原子的 α -烯烃聚合而

得的聚(α -烯烃),其通过一种包括在氢和催化有效量的催化剂存在下聚合单体的方法制备,所述催化剂包含通过结合茂金属催化剂与助催化剂而得到的产物,所述茂金属催化剂是至少一种通式 I 的内消旋化合物。

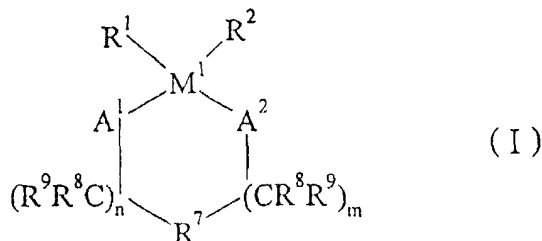
在又一方面,本发明涉及一种润滑剂组合物,其包含润滑剂和粘度改进量的聚(α -烯烃),此聚(α -烯烃)由至少一种含 2-约 20 个碳原子的 α -烯烃聚合而得到,并通过一种包括在氢和催化有效量的催化剂存在下聚合单体的方法制备,所述催化剂包含通过结合茂金属催化剂与助催化剂而得到的产物,所述茂金属催化剂是至少一种通式 I 的内消旋化合物。

在又一方面,本发明涉及一种改进润滑剂组合物的粘度指数的方法,其包括向此组合物中添加粘度改进量的聚(α -烯烃)聚合物,此聚(α -烯烃)聚合物由至少一种含 2-约 20 个碳原子的 α -烯烃聚合而得到,并通过一种包括在氢和催化有效量的催化剂存在下聚合单体的方法制备,所述催化剂包含通过结合茂金属催化剂与助催化剂而得到的产物,所述茂金属催化剂是至少一种通式 I 的内消旋化合物。

这样的茂金属催化剂和助催化剂,以及制备它们的方法,已经公开在例如 US 专利号 4,769,510 和 5,145,819 中,其公开内容通过引用整体结合到本文中。但是在这两篇参考资料中,虽然 US 专利 5,145,819 提到了如果在合成之后没有分离内消旋和外消旋形式,则无规聚合物与等规聚合物一起形成,以及对于某些应用例如软成型,这种无规聚合物与等规聚合物一起形成可能是完全需要的,然而其重点主要涉及外消旋的茂金属。

优选实施方案的描述

如上所述,本发明实践中使用的内消旋茂金属如下面通式所示:



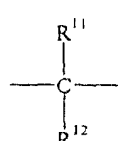
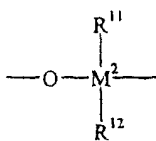
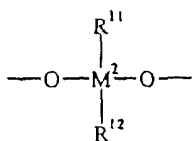
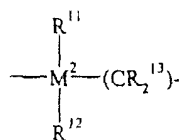
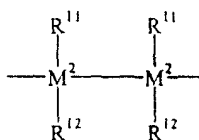
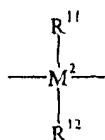
其中:

A^1 和 A^2 独立地选自单环烃和多环烃;

M^1 是选自元素周期表中 IVb, Vb 或 VIb 族的金属;

R^1 和 R^2 独立地选自氢, C_1-C_{10} 烷基, C_1-C_{10} 烷氧基, C_6-C_{10} 芳基, C_6-C_{10} 芳氧基, C_2-C_{10} 烯基, C_7-C_{40} 芳烷基, C_7-C_{40} 烷芳基, C_8-C_{40} 芳基烯基和卤素;

R^7 选自下组:



$=BR^{11}$, $=AlR^{11}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$, $=NR^{11}$, $=CO$, $=PR^{11}$ 和 $=P(O)$
 R^{11} , 其中 R^{11} , R^{12} 和 R^{13} 独立地选自氢, 卤素, C_1-C_{10} 烷基, C_1-C_{10} 氟代烷基, C_6-C_{10} 芳基, C_6-C_{10} 氟代芳基, C_1-C_{10} 烷氧基, C_2-C_{10} 烯基, C_7-C_{40} 芳烷基, C_8-C_{40} 芳基烯基和 C_7-C_{40} 烷芳基, 或者, R^{11} 和 R^{12} 或者 R^{11} 和 R^{13} 各自与连接它们的原子形成环;

M^2 选自硅, 锗和锡;

R^8 和 R^9 独立地选自氢, 卤素, C_1-C_{10} 烷基, C_1-C_{10} 氟代烷基, C_6-C_{10} 芳基, C_6-C_{10} 氟代芳基, C_1-C_{10} 烷氧基, C_2-C_{10} 烯基, C_7-C_{40} 芳烷基, C_8-C_{40} 芳基烯基和 C_7-C_{40} 烷芳基; 和

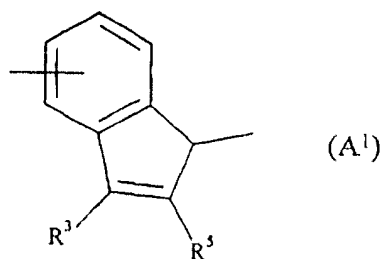
m 和 n 是相同或不同的, 为0, 1或2, 且 m 加上 n 为0, 1或2。

“烷基”是直链或支链烷基。“卤素”(卤代)是氟, 氯, 溴或碘, 优选氟或氯。

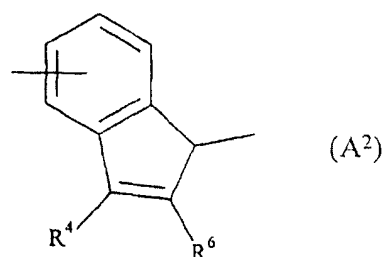
在式I中, M^1 是选自元素周期表中IVb, Vb或VIb族的金属, 例如钛, 锆, 铪, 钒, 铌, 钽, 铬, 钼或钨, 优选锆, 铪或钛。

R^1 和 R^2 相同或不同, 为氢; C_1-C_{10} , 优选 C_1-C_3 烷基; C_1-C_{10} , 优选 C_1-C_3 烷氧基; C_6-C_{10} , 优选 C_6-C_8 芳基; C_6-C_{10} , 优选 C_6-C_8 芳氧基; C_2-C_{10} , 优选 C_2-C_4 烯基; C_7-C_{40} , 优选 C_7-C_{10} 芳烷基; C_7-C_{40} , 优选 C_7-C_{12} 烷芳基; C_8-C_{40} , 优选 C_8-C_{12} 芳基烯基; 或卤素, 优选氟。

优选 A^1 和 A^2 选自茛基和环戊二烯基。更优选 A^1 和 A^2 是取代的, 并且结构为:



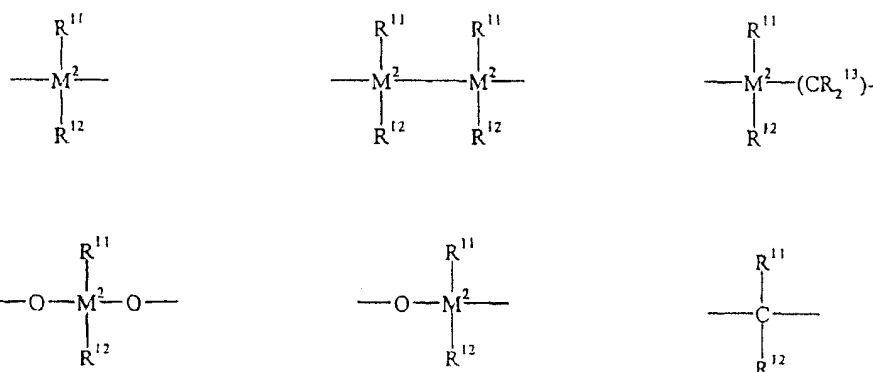
和



其中:

R^3 和 R^4 相同或不同, 优选为氢; 卤素, 优选氟, 氯或溴; C_1-C_{10} , 优选 C_1-C_4 烷基, 其可以被卤代; C_6-C_{10} , 优选 C_6-C_8 芳基; $-N(R^{10})_2$; $-SR^{10}$; $-OSi(R^{10})_3$; $-Si(R^{10})_3$; 或 $P(R^{10})_2$; 其中 R^{10} 为卤素, 优选氟; C_1-C_{10} , 优选 C_1-C_3 烷基; 或 C_6-C_{10} , 优选 C_6-C_8 芳基。尤其优选的是 R^3 和 R^4 为氢。

R^5 和 R^6 相同或不同, 优选相同, 并且如 R^3 和 R^4 定义。 R^5 和 R^6 优选为可以被卤代的 C_1-C_4 烷基, 如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基或三氟甲基, 特别是甲基。

 R^7 为:

$=BR^{11}$, $=AlR^{11}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$, $=NR^{11}$, $=CO$, $=PR^{11}$ 和 $=P(O)$

R^{11} , 其中:

R^{11} , R^{12} 和 R^{13} 相同或不同, 为氢; 卤素; C_1-C_{10} , 优选 C_1-C_4 烷基, 优选甲基

基团; C₁-C₁₀ 氟代烷基, 优选 CF₃ 基团; C₆-C₁₀, 优选 C₆-C₈ 芳基; C₆-C₁₀ 氟代芳基, 优选五氟代苯基; C₁-C₁₀, 优选 C₁-C₄ 烷氧基, 优选甲氧基基团; C₂-C₁₀, 优选 C₂-C₄ 烯基; C₇-C₄₀, 优选 C₇-C₁₀ 芳烷基; C₈-C₄₀, 优选 C₈-C₁₂ 芳基烯基; 或 C₇-C₄₀, 优选 C₇-C₁₂ 烷芳基; 或者, R¹¹ 和 R¹² 或者 R¹¹ 和 R¹³ 各自与连接它们的原子形成环。

M² 为硅、锆或锡, 优选硅或锆, 更优选硅。

R⁷ 优选为 =CR¹¹ R¹², =SiR¹¹ R¹², =GeR¹¹ R¹², -O-, -S-, =SO, =PR¹¹ 或 =P(O)R¹¹。

R⁸ 和 R⁹ 相同或不同, 并且如 R¹¹ 定义。

m 和 n 是相同或不同的, 为 0, 1 或 2, 优选 0 或 1, 并且 m 加 n 为 0, 1 或 2, 优选 0 或 1。

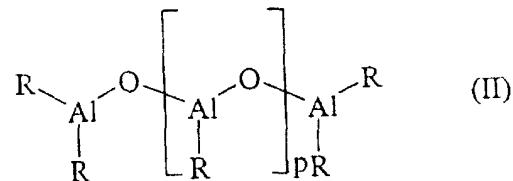
因而特别优选的茂金属是那些茂金属, 其中在式 I 中, M¹ 是 Zr 或 Hf, R¹ 和 R² 相同或不同, 为甲基或氟, R³ 和 R⁴ 为氢, R⁵ 和 R⁶ 相同或不同, 且为氢、甲基、乙基或三氟甲基, R⁷ 是



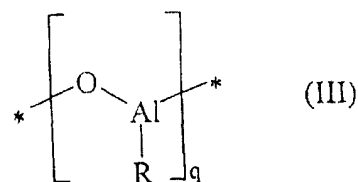
基团, 并且 n 加 m 为 0 或 1。

在本发明实践中优选与茂金属催化剂一起使用的助催化剂或活化剂可以是任意一种已知可以活化茂金属催化剂的铝氧烷。关于铝氧烷助催化剂, 包括烷基铝氧烷如 MAO 的更多的细节, 可以参见例如 US 专利号 5, 229, 478。

根据本发明在烯烃聚合中使用的优选助催化剂是式:



的线型铝氧烷和/或式:



的环型铝氧烷, 其中, 在式 (II) 和 (III) 中, 基团 R 可以是相同或不同的, 并且为 C_1-C_6 烷基, C_6-C_{18} 芳基, 或氢, p 是 2-50 的整数, 优选 10-35, 并且 q 为 p+2。

基团 R 优选是相同的, 并且为甲基、异丁基、苯基或苄基, 优选甲基。如果基团 R 是不相同的, 它们优选是甲基和氢, 或者为甲基和异丁基, 且 (基团 R 的数目的) 0.01-40% 是氢或异丁基。

铝氧烷可以由已知方法从不同的途径制备。例如, 其中一种方法是铝-烃化合物和/或氢化铝-烃化合物与水 (气态的, 固态的, 液态的或结合的, 例如以结晶水的形式) 在惰性溶剂 (如甲苯) 中的反应。为了制备含不同烷基基团 R 的铝氧烷, 按照希望的组成使两种不同的三烷基铝化合物 ($AlR_3 + AlR'_3$) 与水反应 (参见 S. Pasynkiewicz, *Polyhedron* 9: 429 (1990) 和 EP-A 302 424)。

铝氧烷 II 和 III 的精确结构并不知道。

不论制备方法如何, 所有铝氧烷溶液都含有不同量的呈游离形式或作为化合物的未反应的铝起始化合物。

在用于聚合反应之前用式 (II) 和/或 (III) 的铝氧烷预活化式 I 的茂金属是可行的。这显著地提高了聚合活性和改善了颗粒形态。

过渡金属化合物的预活化在溶液中进行。茂金属优选溶解在铝氧烷在惰性烃中的溶液中。合适的惰性烃为脂肪烃或芳烃。优选甲苯。

铝氧烷在溶液中的浓度在约 1 重量% 到饱和极限的范围内, 优选为 5-30 重量%, 在各种情况下均基于整个溶液。茂金属可以以同样的浓度使用, 但优选以 $10^{-4} - 1 \text{ mol/mol}$ 铝氧烷的量使用。预活化时间为 5 分钟-60 小时, 优选为 5-60 分钟。预活化温度为 $-78^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$, 优选 $0^\circ\text{C} - 70^\circ\text{C}$ 。

茂金属也可以被预聚合或施加至载体上。预聚合优选使用在聚合反应中使用的烯烃或烯炔之一进行。

合适的载体的例子有硅胶, 氧化铝, 固体铝氧烷或其他无机载体材料。另一种合适的载体材料是呈细粉形式的聚烯烃粉末。

所述方法的另一种可能的变化形式包括使用式 $R_xNH_{4-x}BR'$ 或式 R_xPHBR' 的类盐 (salt-like) 化合物作为助催化剂, 代替铝氧烷或作为铝氧烷的补充。这里 x 为 1、2 或 3, R 基团是相同或不同的, 为烷基或芳基, 并且 R' 是芳基, 其还可以被氟代或部分氟代。在该例中, 催化剂包含茂金属与上述化合物之一

的反应产物。

本发明的聚(α -烯烃)聚合物基本上是饱和的,即是具有低碘值的聚合物(这将在下文进行讨论),并且可以通过在催化剂组合物存在下聚合至少一种 α -烯烃单体如1-癸烯获得,所述催化剂组合物通过用合适的助催化剂活化茂金属催化剂而形成。优选地,聚合中还存在氢。

适合用于制备此处所描述的饱和聚(α -烯烃)聚合物的 α -烯烃优选含有2-约20个碳原子,更优选约6-约16个碳原子。合适的 α -烯烃包括但不限于乙烯、丙烯、2-甲基丙烯、1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、1-十三碳烯、1-十四碳烯、1-十五碳烯、1-十六碳烯、1-十七碳烯、1-十八碳烯、1-十九碳烯、1-二十碳烯等。用于这里的优选的 α -烯烃是1-己烯、1-辛烯、1-癸烯和1-十二碳烯,并且最优选1-癸烯。

根据本发明,单体在上述Kaminsky型“茂金属”催化剂的内消旋体形式存在下聚合,所述内消旋体形式提供了聚合中的分子量控制和化学控制,但是没有在所得低聚物中提供高结晶度,它们也没有在聚合物中提供过多的不饱和度。

某些这样的化合物可以从例如Boulder CO.的Boulder Chemical这样的来源商购。通常,它们作为同种化合物的商业外消旋异构体的副产品形成。外消旋异构体用于等规聚丙烯的合成,并且由于已知在聚丙烯生产中无规聚合物的形成,文献资料实际上推荐分离出内消旋异构体。

合适的催化剂的实例包括但不限于内消旋- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Et-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 、内消旋- $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 、内消旋- $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ 、内消旋- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 、内消旋- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ 、内消旋- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 和内消旋- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 。在 α -烯烃的聚合中,这些催化剂通常与烷基铝活化剂例如甲基铝氧烷(MAO),和可能地有机硼活化剂结合使用。

内消旋茂金属催化剂在氢存在下的 α -烯烃聚合反应中的应用提供了完全无定形的聚(α -烯烃)(PAO),其具有优异的透明度,和显著改善的粘度指数和低温性能。特别有用的是,通过在聚合反应中包含氢,大大降低或消除了对随后的氢化PAO以消除不饱和性的需要。另外,可以包括少量的特定茂金属的外消旋异构体,而不会给上述聚合物特性带来实质损害。

对于目前商业上感兴趣的“高”粘度等级的、粘度为20-500 cSt的材料(例

如 100°C 下 40cSt), 通过此方法形成的 PAO 提供了 6 或更低, 优选 4 或更低的碘值。这意味着比现有的、通常使用 Lewis 酸体系的商业 PAO 生产节约了时间和降低了生产成本。

通常, 茂金属催化剂可以以约 0.0001 - 约 0.02 毫摩尔/升, 优选约 0.0002 - 约 0.015 毫摩尔/升, 更优选约 0.00025 - 约 0.01 毫摩尔/升的量存在于反应器中, 按照其过渡金属的含量表示。相应于这些过渡金属的量, 铝氧烷助催化剂可以以约 0.01 - 约 100 毫摩尔/升, 优选约 0.02 - 约 75 毫摩尔/升, 更优选约 0.025 - 约 50 毫摩尔/升的量使用。当然, 应该认识到, 最适宜的茂金属催化剂和铝氧烷助催化剂水平在某种程度上取决于所选的具体催化剂和助催化剂, 以及其他聚合工艺变量。

当使用铝氧烷助催化剂时, 包括一种三烷基铝如三甲基铝、三乙基铝、三正丙基铝、三异丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝等, 以减少适当活化茂金属催化剂所需的铝氧烷的量可能是有利的。通常, 所述任选的三烷基铝可以以与茂金属催化剂的摩尔比为约 1 - 约 1000, 优选为约 2 - 约 500 的量使用。

还可以想到, 中性或阴离子的含金属和/或非金属的组分可以任选地与铝氧烷助催化剂一起使用来活化茂金属催化剂。

用于这里的有用的中性含金属和/或非金属的组分包括硼烷, 如全氟芳基硼烷化合物, 例如三(五氟苯基)硼烷、三(甲氧基苯基)硼烷、三(三氟甲基苯基)硼烷、三(3, 5-二[三氟甲基]苯基)硼烷、三(四氟二甲苯基)硼烷、三(四氟-邻甲苯基)硼烷等。在前述硼烷中, 三(五氟苯基)硼烷和三(3, 5-二[三氟甲基]苯基)硼烷是优选的。其它有用的第二组分包括前述化合物的铝同系物。

用于这里的合适的阴离子型含金属和/或非金属的组分包括硼酸盐, 如全氟芳基硼酸盐, 例如四(五氟苯基)硼酸锂、四(三氟甲基苯基)硼酸锂、四(3, 5-二[三氟甲基]苯基)硼酸锂、四(五氟苯基)硼酸钠、四(五氟苯基)硼酸钾、四(五氟苯基)硼酸镁、四(五氟苯基)硼酸钛、四(五氟苯基)硼酸锡、二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐等。在前述硼酸盐中, 二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐和碱金属的硼酸盐如四(五氟苯基)硼酸锂和四(3, 5-二[三氟甲基]苯基)硼酸锂是优选的。其它的有用组分包括前述化合物的铝同系物。

通常, 所述任选的中性或阴离子的含金属和/或非金属的组分可以以与茂金

属催化剂的摩尔比为约 0.1 - 约 10, 优选为约 0.5 - 约 3 的量使用。

茂金属的活化可以通过结合前述茂金属催化剂与助催化剂例如铝氧烷助催化剂实现, 其可以是同时或以任意次序进行, 并且可以有任意时间间隔, 和在烯烃单体和氢的存在或不存在下。

特别有利的是预先制备活化的茂金属催化剂组合物, 然后在氢的存在下将它与烯烃单体一起引入聚合反应器。茂金属催化剂和铝氧烷助催化剂的反应有利地在约 0 - 约 120°C 范围内的温度下进行约 1 分钟 - 约 72 小时。优选地, 茂金属催化剂和铝氧烷助催化剂的反应在约 10 - 约 100°C 范围内的温度下进行约 15 分钟 - 约 3 小时, 更优选地, 在约 20 - 约 90°C 范围内的温度进行约 30 分钟时间。

使用氢和催化剂的前述单体的聚合反应能够以任何已知的方式进行, 例如在液相中, 即在溶液或淤浆工艺中, 或在悬浮工艺中, 连续地或间歇地进行。这些方法通常在约 0°C - 约 200°C, 优选约 50°C - 约 150°C 的温度下, 和在约 10 - 约 3000 psig 的压力进行。如本领域技术人员可以轻易想到的, 对聚合温度的控制与聚合的质量, 例如活性, 及最终产物的性能, 例如碘值有直接的关系。然而, 当这些温度接近 150°C 或更高时, 放热温度, 即聚合反应中达到的最高温度, 应该基本上接近初始的聚合温度, 例如, 在温度大于约 150°C 时, 放热温度应该高于初始聚合温度不超过约 20°C。

聚合可以在无溶剂存在下在液态单体中进行, 或根据需要也可以在溶剂存在下进行。可以使用的稀释溶剂包括直链和支链烃如丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷等, 环状和脂环烃如环戊烷、环己烷、环庚烷、甲基环戊烷、甲基环己烷、甲基环庚烷等, 和烷基取代的芳族化合物如甲苯、二甲苯等, 以及前述物质的混合物。

一种典型的间歇溶液聚合方法可以按以下方式实施: 首先将 α -烯烃如 1-癸烯单独地或与一种任选的烃溶剂如己烷、二甲苯等共同引入搅拌釜反应器。此时也可以加入少量的惰性杂质清除剂, 如前述的三烷基铝化合物。然后将反应器加热到需要的温度, 如约 0 - 约 200°C, 优选 20 - 约 175°C, 然后将定量的氢加入到搅拌釜反应器中。如果聚合反应需要使用气态单体, 那么包含如乙烯或 1-丙烯的单体进料可以被喷射进入液相, 其可以与氢组合进料, 或分开进料。在这里, 通过在氢的存在下以及使用催化剂进行聚合反应, 氢化步骤可

以被省略，并且本发明的液态聚(α -烯烃)基本上饱和的，并且因此具有低的碘值，例如约0.0-约10，优选约0.1-约6，最优选约0.2-约4的碘值。

一旦达到了预期条件，然后将所需量的催化剂烃溶液加入到反应器液相中。聚合速度通过催化剂的浓度和存在的或在聚合中加入的单体来控制。反应器温度通过冷却盘管等方法来控制，并且反应器中的初始总压力通过氢、惰性气体、气态单体及它们组合的恒流来维持。聚合反应完成之后，通过常规方法使反应器卸压以及使催化剂失活。

根据单体转化量和反应器内容物的粘度，可以加入烃溶剂帮助去除聚烯烃产物。用过的催化剂组分可以通过与例如乙醇、水或它们的混合物进行混合，然后通过烃基组分从水性组分中的相分离，而从反应产物中分离出来。然后液态聚烯烃可以通过例如蒸发、蒸馏等常规方法从烃基组分中回收，然后根据需要进行进一步加工。

可以通过本文的聚合方法得到的聚(α -烯烃)聚合物基本上是无定形的，也就是说，如差示扫描量热法(DSC)实验中的放热峰观测所定义，在得到的聚烯烃中基本上不存在结晶相。除了基本上是无定形的以外，可以通过本文的聚合方法得到的聚(α -烯烃)聚合物具有低的重均分子量(M_w)，低的多分散性指数(M_w/M_n ，其中 M_n 是数均分子量)，可控的运动粘度(K_{V100})，高的粘度指数(VI)，低的碘值(I_2)即基本上饱和的聚烯烃，和低玻璃化转变温度(T_g)的独特组合。该聚(α -烯烃)聚合物具有的 M_w 为约500-约50,000，优选约1,000-约30,000，更优选约1,500-约20,000， M_w/M_n 为约1.0-约10，优选为约1.5-约5，更优选为约1.75-约3， K_{V100} 为约10-约10,000，优选为约15-约1,000，更优选约20-约500，碘值为约0.0-约10，优选为约0.001-约6，更优选为约0.002-约4，以及 T_g 低于约50°C，优选低于约65°C，更优选低于约-70°C。

这些有利的性能能够在多种产品中利用，例如，需要具有流体性质的粘性油或惰性材料的产品如分散剂、传热流体、燃料、化妆品或其它这样的消费品等。另外，本发明的产品可以用于接枝应用以生产官能化的低分子量聚合物。本发明的聚(α -烯烃)聚合物作为润滑剂，尤其是润滑油的粘度改进剂特别有效，其中聚合物以粘度改进量使用。可以使用基于润滑剂组合物总重量的约1-约99重量%的浓度。优选地，浓度为约5-约85重量%。

通常，矿物油，包括石蜡类的、环烃类的及它们的混合物，包括如 American

Petroleum Institute Groups I, II 和 III 所定义的那些油, 可以用作为润滑剂载体, 并且可以是任何合适的润滑粘度范围, 例如, 100°C时的约 2cSt - 约 1,000 cSt, 优选 100°C时的约 2cSt - 约 100 cSt。这些油可以具有优选为约 180 的粘度指数。这些油的平均分子量为约 250 - 约 800。

当使用合成油时, 它们可以包括但不限于聚异丁烯、聚丁烯、氢化聚癸烯、聚丙二醇、聚乙二醇、三甲基丙烷酯、新戊基酯和季戊四醇酯、二(2-乙基己基)癸二酸酯、二(2-乙基己基)己二酸酯、邻苯二甲酸二丁酯、碳氟化合物、硅酸酯、硅烷、含磷酸的酯、液态脲、二茂铁衍生物、氢化合成油、链型聚苯、硅氧烷和硅树脂(聚硅氧烷), 以丁基取代的二(对苯氧基苯基)醚为代表的烷基取代的二苯基醚, 和苯氧基苯基醚。

按照众所周知的实践, 润滑剂组合物可以还含有一种或多种正常水平的其它材料, 如清净剂、缓蚀剂、抗氧剂、分散剂、倾点下降剂、消泡剂、抗磨剂、其它粘度改进剂、摩擦改进剂等。还可以按照众所周知的实践, 按正常水平使用其它材料, 包括耐特压添加剂、低温性能改进剂等, 例子分别为金属的酚盐或磺酸盐、聚琥珀酰亚胺、金属或非金属的二硫代磷酸酯盐等。这些材料不会减损本发明组合物的价值, 而是能将它们通常的性能赋予引入了它们的特定组合物。

本发明的优点和重要特征可以由以下实施例中表现得更加清楚。

实施例

在以下实施例中, 使用的所有催化剂都是从商业来源获得的, 并以所得到的形式使用而未经进一步的纯化。内消旋-二甲基甲硅烷基二(2-甲基-1-茚基)二氧化锆即内消旋- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$, 内消旋-二甲基甲硅烷基二(1-茚基)二氧化锆即内消旋- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, 内消旋-亚乙基二(1-茚基)二氧化锆即内消旋- $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, 内消旋-亚乙基二(四氢茚基)二氧化锆即内消旋- $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$, 是以 80% 或更高纯度的固体材料从 Boulder Scientific Company of Mead, CO 或 Crompton Corp. of Bergkamen, Germany 获得的, 其中主要的杂质为外消旋异构体。内消旋-二甲基甲硅烷基二(2-甲基-4-苯基-1-茚基)二氧化锆, 即内消旋- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-Ind})_2\text{ZrCl}_2$, 是从 Süd-Chemie Catalytica of Mountain View, CA 得到的。外消旋-二甲基甲硅烷基二(2-甲基-1-茚基)二氧化锆, 即外消旋- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$, 是以 98% 或更高纯

度的固体材料从 Boulder Scientific Company of Mead, CO 或 Crompton Corp. of Bergkamen, Germany 获得, 其中主要的杂质为内消旋异构体。在甲苯中 Al 含量为 10 重量%的甲基铝氧烷 (MAO) 和在己烷中 Al 含量为 25 重量%的三异丁基铝 (TIBA1), 以从 Crompton Corp. of Bergkamen, Germany 所获得的状态使用。己烷溶剂和 α -烯烃单体 (1-己烯, 1-辛烯, 1-癸烯, 1-十二碳烯, 1-十六碳烯) 通过 3Å 分子筛和活性氧化硅/氧化铝纯化。无水级甲苯溶剂以从 Aldrich Chemical Co. of Milwaukee, Wisconsin 所获得的形式使用, 并在干燥、脱氧的氮气或氩气中贮藏。

除非另有说明, 所有的聚合反应都是在夹套式 3 升 Büchi 高压釜反应器中进行, 该反应器上装有磁耦合搅拌器、热电偶和各种进口。在使用之前用氮气或氩气和无水己烷冲洗高压釜, 然后装入单体以及任选的惰性稀释剂。任选使用 TIBA1 作为杂质清除剂。使反应器达到需要的压力和温度, 然后加入催化剂组分, 于是开始聚合。反应器压力通过加入氩气、氮气和/或氢气而获得及维持。通过自动化控制将操作温度维持在预定的设定值。

当聚合实验完成后, 使反应器卸压并将反应器温度控制器设定为 20°C。定期地使用己烷, 以便使高粘度产物更容易从反应器转移至洗涤容器中。然后通过压力将反应器内容物转移至带搅拌器的容器中, 并搅拌 2 分钟, 所述容器中含有 50mL 酸化异丙醇及 400mL 水。使混合物沉降, 然后将有机层与含有铝残渣的水层分离。然后过滤剩余的有机溶液以除去颗粒物质, 并通过在旋转蒸发器中减压蒸发除去残留单体和挥发物。

运动粘度 (Kv) 和粘度指数 (VI)

液态聚烯烃的运动粘度 (Kv) 是根据 ASTM 标准 D445 使用改进的 Ostwald 粘度计测定的, 并在 100°C (100°C 的 Kv) 或 40°C (40°C 的 Kv) 的温度下记录。

粘度指数 (VI) 是根据 ASTM 标准 D2270 使用已测得的每种聚烯烃的运动粘度来测定的。

重均分子量 (M_w) 和数均分子量 (M_n)

液态聚烯烃的分子量 M_w 和 M_n 是在 35°C, 在四氢呋喃中, 在 Waters GPC II 凝胶渗透色谱上测定的, 此凝胶渗透色谱装有一个 Waters RA401 折射率检测器和 5 个 Water Styragel HT 柱 (HT6, HT5, HT4, HT3 和 HT2)。流率是 1mL/min, 并且浓度为 0.25%。分子量由以 American Polymer Standards Corp. 的聚苯乙烯

烯标准物(范围从分子量 162 到分子量 600,000)进行校准的洗脱时间使用二次方程拟合计算得出。

差示扫描量热法

使用差示扫描量热法记录玻璃化转变温度 (T_g) 以及通过液态聚烯烃样品显现的熔融或结晶转变。在 Perkin-Elmer DSC 7 差示扫描量热计上进行实验, 先快速冷却 20-25mg 未成型的聚合物, 然后以 $20^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的加热速度将样品从 -100°C 加热到 180°C 。在样品加热曲线上的玻璃化转变中点报告为 T_g 。根据加热中任何放热活动(若有的话)的峰记录结晶转变 T_c , 并且根据加热中任何吸热活动(若有的话)的峰记录熔融转变 T_m 。以铟和辛烷的标准物进行校准。

通过碘值的不饱和测定

通过测定碘值来测定液态聚烯烃中的不饱和量, 其中碘值定义为 100g 样品中加入的碘的克数。只有通过加成到双键上结合至样品的卤素才是不饱和性的真实度量。取代反应和较小程度的分解反应会对测定带来一定的误差。在此方法中, 乙酸汞使碘加成至双键的低速率受到催化, 可使反应在约一小时内完成, 由此更慢的取代和分解反应的影响减到最少。此方法由 Gallo et al. "Unsaturation in Isoprene-Isobutylene Copolymers", *Industrial and Engineering Chemistry*, 40: 1277-1280 (1948) 改变而来。

聚合物的 NMR 光谱分析

NMR 光谱分析在 Varian Mercury-300 上进行。 ^1H 和 ^{13}C NMR 光谱在室温下获得。对于 ^1H 光谱, 弛豫时间是 1.00s, 采集时间是 2.67s。扫描总次数为 96。对于 ^{13}C 光谱, 弛豫时间是 1.63s, 采集时间是 0.87s。扫描总次数为 2048。室温下将样品(对于 ^1H 为 15mg, 对于 ^{13}C 为 200mg)在小玻璃瓶中溶解于 0.6mL CDCl_3 , 并充分搅拌以确保均匀。将溶液转移至 5-mm NMR 试管中用于光谱采集。由这些数据进行的测定包括所有发现的主峰的质子和碳化学位移分配以及聚合物中相对不饱和性的探测。

实施例 1

在氩气气氛下, 在一个干燥的 3 升 Büchi 反应器中装入 1,250mL 的干燥 1-癸烯。在搅拌下使反应器温度升至 90°C , 然后加入足够的氢使反应器压力达到 200psig。将溶于 15mL 甲苯中的 0.012g 内消旋-二甲基甲硅烷基二(2-甲基-1-茚基)二氯化锆, 即内消旋- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ 和 4.4mL 10wt% MAO 的

甲苯溶液组成的溶液在轻微的氩气过压下注入搅拌的反应器中,所述溶液在使用之前30分钟制备。通过在需要时加入氢气使反应器压力维持在200psig,并使90°C的温度维持30分钟。反应完成和处理后,得到740.4g清澈、无色的液态聚烯烃材料,催化剂效率为61.70Kg/g。100°C和40°C下的运动粘度测量分别显示了39.4和312cSt的值。粘度指数计算为179。由碘值测得的不饱和度为2.2。GPC分析显示, M_w 为3,160, M_n 为1,699,并且多分散性(M_w/M_n)为1.90。聚合物的DSC分析证实了此聚合物的无定形性质,指出了无结晶活动, T_g 为-75.7°C。对此材料的¹H和¹³C NMR分析显示,聚合物中只有很少或没有可检测的不饱和度。在¹H NMR中不饱和区域的积分与饱和区域的积分的比较显示,样品中存在的少于0.06%的氢是不饱和的。

实施例2

在氩气气氛下,在一个干燥的3升Büchi反应器中装入1,500mL的干燥1-癸烯。在搅拌下使反应器温度升至100°C,然后加入足够的氢使反应器压力达到100psig。将溶于21mL甲苯中的0.012g内消旋-二甲基甲硅烷基二(2-甲基-1-茛基)二氯化锆即内消旋-Me₂Si(2-MeInd)₂ZrCl₂和8.8mL 10wt% MAO的甲苯溶液组成的溶液在轻微的氩气过压下注入搅拌的反应器中,所述溶液在使用之前30分钟制备。通过在需要时加入氢气使反应器压力维持在100psig,并使100°C的温度维持30分钟。

反应完成和处理后,得到934.2g清澈、无色的液态聚烯烃材料,催化剂效率为77.85Kg/g。100°C和40°C下的运动粘度测量分别显示了93.9和780cSt的值。粘度指数计算为213。由碘值测得的不饱和度为4.5。GPC分析显示了 M_w 为5,615, M_n 为2,692,并且多分散性(M_w/M_n)为2.1。聚合物的DSC分析证实了此聚合物的无定形性质,指出了无熔融或结晶活动及 T_g 为-73.4°C。

比较实施例A, B和C

获得两种可以从Crompton Corporation of Middlebury, CT获得的、称为Synton[®] PAO-40和PAO-100的高粘度的氢化聚(1-癸烯)商业样品,和一种可以从ExxonMobil Corp. of Paulsboro, NJ获得的商业样品,并将它们与实施例1和2中合成的材料进行比较。

对于PAO-40(比较实施例A),100°C和40°C下的运动粘度测量分别显示40.1和399cSt的值,粘度指数为150.5。由碘值测得的不饱和度为6.6。

对于 PAO-100 (比较实施例 B), 100°C 和 40°C 下的运动粘度测量分别显示 99.6 和 1254.7cSt 的值, 粘度指数为 168。由碘值测得的不饱和度为 2.2。

得自 ExxonMobil Corp. 的高粘度的聚(1-癸烯)商业样品(比较实施例 C) 在 100°C 和 40°C 下的运动粘度测量分别显示 38.9 和 394.6cSt 的值, 粘度指数为 150.5。由碘值测得的不饱和度为 2.2。

因此, 在相当的粘度下, 实施例 1 和 2 的材料显示了粘度指数上的提高, 并在没有二次氢化步骤辅助的情况下显示了相当的或更低的不饱和度, 而此步骤通常用于如比较实施例 A, B 和 C 所示的商业材料的生产中, 在本领域是公知的。

比较实施例 D

在氩气气氛下, 在一个干燥的 3 升 Büchi 反应器装入 1,250mL 的干燥 1-癸烯。在搅拌下使反应器温度升至 100°C, 然后加入足够的氢使反应器压力达到 200psig。将溶于 35mL 甲苯中的 0.020g 外消旋-二甲基甲硅烷基二(2-甲基-1-茚基) 二氯化锆, 即外消旋-Me₂Si(2-MeInd)₂ZrCl₂ 和 14.4mL 10wt% MAO 的甲苯溶液组成的溶液在轻微的氩气过压下注入搅拌的反应器中, 所述溶液在使用之前 30 分钟制备。通过在需要时加入氢气使反应器压力维持在 200psig, 并使 100°C 的温度维持 30 分钟。

反应完成和处理后, 得到 522.2g 清澈、无色的液态聚烯烃材料, 催化剂效率为 26.11Kg/g。100°C 和 40°C 下的运动粘度测量分别显示 116 和 1,039cSt 的值。粘度指数计算为 214。由碘值测得的不饱和度为 2.8。GPC 分析显示了 M_w 为 7,084, M_n 为 2,906, 并且多分散性 (M_w/M_n) 为 2.4。聚合物的 DSC 分析显示了 T_g 为 -72.4°C, 另外还显示了 -38.9°C 的结晶转变峰和在 6.0 和 19.7°C 的两个熔融转变峰。此聚合物样品中熔融和结晶转变的存在是这种材料在其玻璃化转变温度以上不是完全无定形的并因此不适合润滑剂应用的根据。

实施例 3-6

温度研究

在这一系列中重复实施例 1 的程序, 除了改变聚合温度以观察操作温度的代表性范围外, 其它所有的条件相同。此范围决不意味着对本发明范围和实践的限定。反应器内容物聚合和后处理后, 分析样品的产量、粘度和碘值。结果如表 1 所示。

实施例	聚合温度 (°C)	效率 Kg/g	Kv ₁₀₀	碘值	M _n	M _w /M _n	T _g (°C)
3	45	20.31	80.8	0.9	5,782	2.70	-75.2
4	60	37.60	64.4	1.4	4,456	2.20	-73.6
5	75	47.62	50.8	2.2	3,581	1.90	-74.6
1	90	61.70	39.4	2.2	3,160	1.90	-75.8
6	110	56.24	32.0	3.5	2,761	1.9	-76.8

实施例 7-12

H₂ 研究

在这一系列中重复实施例 1 的程序，除了改变反应器中氢气总压力以研究代表性范围的氢气浓度和反应器操作压力的效果外，其它所有的条件相同。这些条件决不限定本发明的范围或实践。反应器内容物聚合和后处理后，分析样品的产量、粘度和碘值。结果如表 2 所示。

实施例	H ₂ 压力 psig	效率 Kg/g	Kv ₁₀₀	碘值	M _n	M _w /M _n	T _g (°C)
7	0	16.4	1,227	4.9	29,929	1.9	-66.8
8	25	30.30	453	3.2	16,182	2.0	-67.7
9	50	76.91	333	3.6	12,376	2.2	-68.5
10	75	75.97	167	3.4	7,777	2.0	-70.3
11	90	75.03	130	2.8	7,844	2.0	-73.0
12	100	77.85	93.9	4.5	5,615	2.1	-73.5
1	125	71.28	80.1	3.0	4,988	1.9	-73.3
2	200	61.70	39.4	2.2	3,160	1.90	-75.8

实施例 13-15

外消旋/内消旋研究

在氩气气氛下，在一个干燥的 3 升 Büchi 反应器中装入 1,250mL 的干燥 1-癸烯。在搅拌下使反应器温度升至 90°C，然后加入足够的氢使反应器压力达

到 200psig。制备催化剂总量为 0.010g 的催化剂混合物，其含有比较实施例 D 的催化剂，即外消旋- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ 和实施例 1 的催化剂，即内消旋- $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ ，它们的重量比例如下表 3 所述。将此混合物溶于 15mL 甲苯，并在聚合之前 30 分钟与 3.6mL 10wt% MAO 的甲苯溶液结合，然后在轻微的氩气过压下被注入搅拌的反应器中。通过在需要时加入氢气使反应器压力维持在 200psig，并使 90°C 的温度维持 30 分钟。

反应完成和后处理后，得到清澈、无色的液态聚烯烃材料。聚合效率与聚合物性能在下表 3 中总结，并将其与实施例 1 和比较实施例 C（它们代表 100% 的内消旋异构体催化剂和 100% 的外消旋异构体催化剂）的性能进行比较。

实施例	外消旋/内消旋	效率,	K_{v100}	碘值	M_n	M_w/M_n	T_g (E C)	T_c	T_m
	4	2.2	3,160	1.90	-75.8	N. D. *	N. D.		
	0	3.3	4,576	2.1	-75.9	-52.3	2.0, 18.7		
	1	3.0	5,388	2.1	-74.1	-27.9	4.0, 19.7		
	7	2.4	6,337	2.2	-73.1	-27.9	4.4, 20.4		
	6	2.8	7,084	2.4	-72.4	-38.9	6.1, 19.7		

* N. D. 表示未检测到。

实施例 16

在氩气气氛下，在一个干燥的 3 升 Büchi 反应器装入 1,250mL 的干燥 1-癸烯。在搅拌下使反应器温度升至 80°C，然后加入足够的氢使反应器压力达到 100psig。将溶于 66mL 甲苯中的 0.036g 内消旋-乙基二(1-茛基)二氯化锆，即内消旋- $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 和 30mL 10wt% MAO 的甲苯溶液组成的溶液在轻微的氩气过压下注入搅拌的反应器中，所述溶液在使用之前 30 分钟制备。通过需要时加入氢气使反应器压力维持在 100psig，并使 80°C 的温度维持 30 分钟。

反应完成和后处理后，得到 533.8g 清澈、无色的液态聚烯烃材料，催化剂效率为 14.83Kg/g。100°C 和 40°C 下的运动粘度测量分别显示 58.4 和 670cSt 的

值。粘度指数计算为 152。由碘值测得的不饱和度为 2.1。

实施例 17

在氩气气氛下，在一个干燥的 3 升 Büchi 反应器中装入 1,250mL 的干燥 1-癸烯。在搅拌下使反应器温度升至 80℃，然后加入足够的氢使反应器压力达到 100psig。将溶于 88mL 甲苯中的 0.048g 内消旋-亚乙基二(四氢茛基)二氯化锆，即内消旋-Et(IndH₄)₂ZrCl₂和 49mL 10wt%MAO 的甲苯溶液组成的溶液在轻微的氩气过压下注入搅拌的反应器中，所述溶液在使用之前 30 分钟制备。通过需要时加入氢气使反应器压力维持在 100psig，并使 80℃的温度维持 30 分钟。

反应完成和后处理后，得到 9.85g 清澈、无色的液态聚烯烃材料，催化剂效率为 0.205Kg/g。100℃和 40℃下的运动粘度测量分别显示 10.8 和 51cSt 的值。粘度指数计算为 211。由碘值测得的不饱和度为 2.9。

实施例 18

在氩气气氛下，在一个干燥的 3 升 Büchi 反应器中装入 1,250mL 的干燥 1-癸烯。在搅拌下使反应器温度升至 80℃，然后加入足够的氢使反应器压力达到 100psig。将溶于 24mL 甲苯 0.024g 内消旋-二甲基甲硅烷基二(1-茛基)二氯化锆，即内消旋-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂和 18.4mL 10wt%MAO 的甲苯溶液组成的溶液在轻微的氩气过压下注入搅拌的反应器中，所述溶液在使用之前 30 分钟制备。通过需要时加入氢气使反应器压力维持在 200psig，并使 90℃的温度维持 30 分钟。

反应完成和后处理后，得到 627g 清澈、无色的液态聚烯烃材料，催化剂效率为 26.125Kg/g。100℃和 40℃下的运动粘度测量分别显示 112.2 和 1,036cSt 的值。粘度指数计算为 208。由碘值测得的不饱和度为 3.2。

实施例 19

在氩气气氛下，在一个干燥的 3 升 Büchi 反应器中装入 1,500mL 的干燥 1-癸烯。在搅拌下使反应器温度升至 80℃，然后加入足够的氢使反应器压力达到 100psig。将溶于 18mL 甲苯中的 0.012g 内消旋-二甲基甲硅烷基二(2-甲基-4-苯基-1-茛基)二氯化锆，即内消旋-Me₂Si(2-Me-4-Ph-Ind)₂ZrCl₂和 3.3mL 10wt%MAO 的甲苯溶液组成的溶液在轻微的氩气过压下注入搅拌的反应器中，所述溶液在使用之前 30 分钟制备。通过需要时加入氢气使反应器压力维持在

200psig, 并使 90°C 的温度维持 30 分钟。

反应完成和后处理后, 得到 370.9g 清澈、无色的液态聚烯烃材料, 催化剂效率为 30.9Kg/g。100°C 和 40°C 下的运动粘度测量分别显示 24.8 和 166cSt 的值。粘度指数计算为 183。由碘值测得的不饱和度为 0.4。

比较实施例 E

在氩气气氛下, 在一个干燥的 3 升 Büchi 反应器中装入 1,250mL 的干燥 1-癸烯。在搅拌下使反应器温度升至 80°C, 然后加入足够的氢使反应器压力达到 100psig。将溶于 45mL 甲苯中的 0.024g 的未桥联的茂金属二茛基二氯化锆, 即 (Ind)₂ZrCl₂ 和 21mL 10wt % MAO 的甲苯溶液组成的溶液在轻微的氩气过压下注入搅拌的反应器中, 所述溶液在使用之前 30 分钟制备。通过需要时加入氢气使反应器压力维持在 200psig, 并使 45°C 的温度维持 30 分钟。

反应完成和后处理后, 得到 133.9g 清澈、无色的液态聚烯烃材料, 催化剂效率为 5.58Kg/g。100°C 和 40°C 下的运动粘度测量分别显示 4.2 和 15.5cSt 的值。粘度指数计算为 195。由碘值测得的不饱和度为 3.1。因而, 虽然此催化剂在氢存在下聚合制得了具有适宜低的不饱和值的聚(1-癸烯), 但是所使用的条件没有生产出显著数量的聚合物, 并且聚合物的粘度也没有达到在 100°C 下 >20cSt 的高粘度范围。

比较实施例 F-I

在氩气气氛下, 在一个干燥的 3 升 Büchi 反应器中装入 750mL 的干燥 1-癸烯。向其中加入 1.15mL 25wt % 的三异丁基铝 TiBAI 的己烷溶液以清除水份和杂质, 并且提高反应器温度至需要的温度。一达到需要的温度, 通过已知体积容器的压力下降向反应器中加入氢气至预定摩尔数量, 如下表 4 所列。然后将各种桥联的和非桥联的茂金属催化剂溶液以 1000:1 的 MAO:Zr 摩尔比溶于 10wt % MAO 的甲苯溶液中, 所述溶液在其使用之前 30 分钟制备, 并在 200psig 的氩气压力下将其注入搅拌的反应器中。使反应器在需要的温度及 200psig 的压力下维持 30 分钟。

当完成后, 使反应器卸压, 并向每种已聚合的癸烯溶液中加入 400mL 己烷以帮助转移。然后每个反应器的内容物分别被通过压力转移至带搅拌器并含有 100mL 酸化异丙醇的容器中, 搅拌 2 分钟。白色的絮状材料析出并沉降在水相中, 推测其为烷醇铝。然后向每种洗过的混合物中加入 1 升去离子水, 搅拌, 使其

沉降，将有机层与含有铝残渣的水层分离。

通过在旋转蒸发器中的减压蒸发，从剩余的有机溶液得到聚合物。结果总结在下表4中。

实施例	催化剂M	克数 M	H ₂ (mol)	温度 (°C)	活性 Kg/gcat	Kv (100°C 下)	Kv (40°C 下)	VI	碘值
F	Cp ₂ ZrCl ₂ *	0.030	0.0	40	5.39	41.4	295	196	26
G	Cp ₂ ZrCl ₂	0.013	1.0	86	15.12	2.56	7.81	181	157
H	(nBuCp) ₂ ZrCl ₂	0.009	1.0	89	21.97	2.34	7.12	163	133
I	Me ₂ Si(Cp) ₂ ZrCl ₂	0.018	1.0	40	4.28	12	69	175	49.1

* Cp是环戊二烯基。

如这些数据所示，使用本发明范围之外的催化剂提供了一种具有相当高碘值的聚烯烃，并且当使用氢气时，聚合产量和所获得的粘度使其不适合作为粘度改进剂的应用。

考虑到在不脱离本发明的基本原理即可得到的许多变化和改进，应当参考所附的权利要求书来理解本发明的保护范围。