



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101802150 A

(43) 申请公布日 2010.08.11

(21) 申请号 200880107189.7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008.07.14

C10M 145/14 (2006.01)

(30) 优先权数据

60/949,698 2007.07.13 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.03.15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/069966 2008.07.14

(87) PCT申请的公布数据

W02009/012216 EN 2009.01.22

(71) 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 科林·李皮尚 罗杰·库尔曼

加里·拉思 帕梅拉·肯尼

摩根·休斯 丛蓉娟

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 吴培善

权利要求书 2 页 说明书 36 页 附图 3 页

(54) 发明名称

润滑剂组合物的粘度指数改性剂

(57) 摘要

一种润滑剂组合物包含基油和粘度改性剂,所述粘度改性剂包括乙烯/a-烯烃互聚物。所述乙烯/a-烯烃互聚物具有至少一个硬链段和至少一个软链段。所述软链段含有的共聚单体含量高于硬链段。所述硬链段具有低的结晶度。所述共聚物具有本申请所披露的许多独特特性。这些共聚物在配制机油,齿轮润滑剂和润滑脂等方面提供改善的低温性能和灵活性的可能性。

1. 一种润滑剂组合物,其包含:
 - (i) 基油 ;和
 - (ii) 具有硬链段和软链段的乙烯 / α - 烯烃互聚物,其中所述乙烯 / α - 烯烃互聚物:
 - (a) 具有约 1.7 至约 3.5 的 M_w/M_n ;
 - (b) 所述硬链段中乙烯含量为 60wt% 至 95wt%, 基于硬链段的总单体含量 ;
 - (c) (i) 具有至少 40% 的硬链段组成, 至少一个熔点 T_m , 以摄氏度计, 以及以重量百分数计的乙烯含量 wt% C_2 , 其中 T_m 和 wt% C_2 的数值对应于以下关系:
 $90^\circ\text{C} \geq T_m \geq 4.1276(\text{wt}\% C_2) - 244.76$;或者
(ii) 具有小于 40% 的硬链段组成, 至少一个熔点 T_m , 以摄氏度计, 以及以重量百分数计的乙烯含量 wt% C_2 , 其中 T_m 和 wt% C_2 的数值对应于以下关系:
 $80^\circ\text{C} \geq T_m \leq 4.1276(\text{wt}\% C_2) - 264.95$;或者
(iii) 特征在于平均嵌段指数大于 0 且至多约 1.0, 分子量分布 M_w/M_n 大于约 1.3 ;或者
(iv) 具有当使用低温 TREF 分级时在 0°C 和 130°C 之间洗脱的分子级分, 其特征在于所述级分的共聚单体摩尔含量比与之相当的无规乙烯互聚物在相同温度之间洗脱的级分的共聚单体摩尔含量高至少 5%, 其中所述与之相当的无规乙烯互聚物具有相同的共聚单体, 并且其熔体指数、密度和共聚单体摩尔含量 (基于整个聚合物) 与所述乙烯 / α - 烯烃互聚物的各性质相差 $\pm 10\%$ 以内 ;或者
(v) 具有以 wt% 计的乙烯含量和分子量的对数值之间的关系, 使得通过 GPC-IR 测量的乙烯含量对分子量的对数值绘制的直线的斜率绝对值 m 小于或等于 4 ;以及
 - (d) 所述乙烯 / α - 烯烃互聚物在油中的 1.0wt% 溶液或在十二烷中的 1.5 wt% 溶液的浊度测量值小于或等于与之相当的共聚物的浊度测量值, 其中所述与之相当的共聚物具有在高于 55°C 在 $\pm 5\text{J/g}$ 内的相同 DSC 焓 (J/g), 以及在 $\pm 10\%$ 内的相同总乙烯含量。
2. 权利要求 1 的润滑剂组合物, 其中所述 α - 烯烃为苯乙烯, 丙烯, 1- 丁烯, 1- 己烯, 1- 辛烯, 4- 甲基 -1- 戊烯, 降冰片烯, 1- 癸烯, 1,5- 己二烯, 或者它们的组合。
3. 权利要求 1 或 2 的润滑剂组合物, 其中所述基油选自 API 的组 I、II、III、IV 和 V 以及它们的组合的基本油料。
4. 前述权利要求中任一项的润滑剂组合物, 其中所述基油为天然油、合成油或者它们的组合。
5. 前述权利要求中任一项的润滑剂组合物, 其中所述润滑剂组合物还包含至少一种添加剂。
6. 权利要求 5 的润滑剂组合物, 其中所述添加剂为洗涤剂, 分散剂, 摩擦改性剂, 倾点下降剂, 破乳剂, 消泡剂, 缓蚀剂, 抗磨剂, 抗氧化剂, 防锈剂, 增稠剂或者它们的组合。
7. 前述权利要求中任一项的润滑剂组合物, 其中所述润滑剂组合物为机油, 传动机构流体, 齿轮油, 动力转向流体, 减震器流体, 制动流体, 液压系统工作流体或者润滑脂。
8. 权利要求 7 的润滑剂组合物, 其中所述润滑剂组合物为机油。
9. 权利要求 8 的润滑剂组合物, 其中所述机油还包括倾点下降剂, 洗涤剂, 分散剂, 抗磨剂, 抗氧化剂, 摩擦改性剂, 防锈剂或者它们的组合。
10. 权利要求 7 的润滑剂组合物, 其中所述润滑剂组合物为传动机构流体。

11. 权利要求 10 的润滑剂组合物,其中所述传动机构流体还包括摩擦改性剂,洗涤剂,分散剂,抗氧化剂,抗磨剂,特压添加剂,倾点下降剂,消泡剂,缓蚀剂或者它们的组合。

12. 权利要求 7 的润滑剂组合物,其中所述润滑剂组合物为齿轮油。

13. 权利要求 12 的润滑剂组合物,其中所述所述齿轮油还包括抗磨剂,特压添加剂,防锈剂或者它们的组合。

14. 权利要求 7 的润滑剂组合物,其中所述润滑剂组合物为润滑脂。

15. 权利要求 14 的润滑剂组合物,其中所述润滑脂还包括增稠剂,络合剂,抗氧化剂,抗磨剂,特压添加剂,消泡剂,缓蚀剂或者它们的混合物。

润滑剂组合物的粘度指数改性剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求代理案号为 66257、于 2007 年 7 月 13 日提交的美国临时申请 60/949,648 的优先权,将该美国临时申请并入本申请作为参考。本申请涉及以下美国申请,这些美国申请均是临时提交的并与该申请同时提交,代理案号为 66258、66259 和 65862:序列号 60/949,690,序列号 60/949,702 和序列号 60/949,670,将这些美国申请均并入本申请作为参考。

发明领域

[0003] 本发明涉及润滑剂组合物,其包括基油和包含乙烯/ α -烯烃互聚物的粘度指数改进剂。

[0004] 发明背景

[0005] 在包括美国和欧洲国家在内的发达国家中,每年与摩擦和磨损有关的经济损失估计占 GDP 的约 2-7%。美国能源部于 1999 年的报告显示,通过采用各种措施来降低摩擦和磨损,美国的机动车和传输系统能够每年节约 1200 亿美元。这些措施之一包括在机动车和工业装置中应用润滑剂组合物。

[0006] 现代的润滑剂组合物广泛用于各种应用,例如机油,传动机构流体,齿轮油,动力转向流体,减震器流体,制动流体,液压系统工作流体和润滑脂。润滑剂组合物可以具有各种功能,例如 (1) 控制运动部件表面间的摩擦,(2) 降低运动部件的磨损,(3) 降低运动部件表面特别是金属表面的腐蚀,(4) 衰减齿轮中的机械冲击,以及 (5) 在发动机汽缸的壁上形成密封。各种润滑剂组合物可以含有基油,并且根据应用,含有添加剂或改性剂的组合,例如粘度指数改进剂、倾点下降剂、分散剂、洗涤剂、抗磨剂、抗氧化剂、摩擦改性剂、防锈剂、缓蚀剂、破乳剂和消泡剂。

[0007] 通常,与无定形无规共聚物 ($40-50\text{wt}\% \text{C}_2, 166-200\text{CH}_3/1000\text{C}'$ s) 相比,半结晶无规共聚物 (含有 $60-70\text{wt}\% \text{C}_2, 100-133\text{CH}_3/1000\text{C}$) 由于较低的短链支化水平而具有较高的增稠效率和较高的剪切稳定性。这表明,对于在油溶液中的聚烯烃,需要具有最小的侧链支化量的线型主链来获得高的增稠效率和剪切稳定性。

[0008] 但是,在低温时,存在于油中的蜡质组分 (如石蜡 (waxy paraffins)) 可能使得该油在比其冷使用温度 (cold use temperature) (例如 Exxon 100LP 基油为 -15°C) 高的温度停止流动。油在冷温度 (-30 至 -35°C) 的冻结会由于油盘缺油 (oil pan starvation) 和滤器堵塞而导致灾难性的发动机故障。为了防止这一点,可以添加倾点下降剂来改性含蜡油的结构,使得随着油冷却蜡不会形成会另外截留 (trap) 油的其余部分的结构并进而阻碍流动或封闭滤器。倾点下降剂的实例包括聚丙烯酸烷基酯、长链烷基酚和邻苯二甲酸二烷基芳基酯、乙烯-丁二烯共聚物、具有 6-24 个碳原子的 α -烯烃共聚物 (例如 1-己烷和 1-十八烷)。例如在以下文献中描述了油蜡改性的原理: Ashbaugh, H. S.、Radulescu, A.、Prud'homme, R.、Schwahn, D.、Richeter, D.、Fetters, L., *Macromolecules*, 35, 7044-7053 (2002), 以及 Klamann, D *Lubricants and Related Products*, Verlag Chemie 1984

第 185-203 页。

[0009] 为了成功,油粘度改性剂必须在宽范围的油基本油料 (oil base stock) (例如链烷族、环烷族 (naphthalenic)、芳族) 具有相容性,并在宽范围的条件 (剪切和温度) 提供平衡性能。

[0010] 半结晶无规共聚物难于配制获得强的低温性能 (石蜡改性能力不充分)。因此,无定形共聚物是优选的,因为它们能在低温完全溶解于油中,且倾点下降剂 (其早已存在于配制的油中) 的作用足以改性该石蜡并保持油的倾倒性 (pourability)。

[0011] 粘度指数通常用于度量流体的粘度随温度的变化率。这种温度相关性对于所有的流体 (包括基油) 是共有的。通常,粘度指数越高,粘度随温度的相对变化越小。粘度指数 (VI) 改进剂或粘度改性剂用于降低润滑剂组合物的粘度的温度相关性,使得润滑剂组合物可以在宽的温度范围使用。换言之,VI 改进剂防止润滑剂组合物在高温例如夏季的炎热温度变得太稀,在低温例如冬季的寒冷温度变得太粘。一些已知的 VI 改进剂包括聚甲基丙烯酸酯,烯烃共聚物如乙烯-丙烯共聚物和乙烯-丙烯-二烯改性的共聚物 (EPDMs),和氢化的苯乙烯类嵌段共聚物如苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯共聚物 (SEBS)。

[0012] 氢化的苯乙烯类嵌段共聚物通常提供良好的增稠效率和优异的低温性能。但是,这些氢化的苯乙烯类嵌段共聚物较为昂贵,且由于其剪切稳定性低而具有有限的使用寿命。

[0013] 烯烃共聚物如无定形乙烯-丙烯共聚物可以提供良好的低温性能,但是在高温的增稠效率差。烯烃共聚物的共聚单体单元可以以递变的方式 (tapered manner) 分布。通常,递变的烯烃共聚物 (tapered olefin copolymer) 如递变的乙烯-丙烯共聚物是优良的增稠剂,具有改善的低温性能,且能够避免与基油不期望的相互作用。

[0014] 虽然市场上有许多可得的 VI 改进剂用于配制润滑剂组合物,但是总是存在对于具有改善的性能和适应性的润滑剂组合物的新型 VI 改进剂的需求。特别是,期望 VI 改进剂赋予润滑剂组合物低的浊度和低的倾点。

[0015] 发明概述

[0016] 本发明提供一种包含硬链段和软链段的乙烯/ α -烯烃互聚物,其中所述乙烯/ α -烯烃互聚物:

[0017] (a) 具有约 1.7 至约 3.5 的 M_w/M_n ;

[0018] (b) 所述硬链段中乙烯含量为 60wt% 至 95wt%, 基于硬链段的总单体含量;

[0019] (c) (i) 具有至少 40% 的硬链段组成 (hard segment composition), 至少一个熔点 T_m , 以摄氏度计, 以及以重量百分数计的乙烯含量 wt% C_2 , 其中 T_m 和 wt% C_2 的数值对应于以下关系:

[0020] $90^\circ\text{C} \geq T_m \geq 4.1276(\text{wt}\% C_2) - 244.76$; 或者

[0021] (ii) 具有小于 40% 的硬链段组成, 至少一个熔点 T_m , 以摄氏度计, 以及以重量百分数计的乙烯含量 wt% C_2 , 其中 T_m 和 wt% C_2 的数值对应于以下关系:

[0022] $80^\circ\text{C} \geq T_m \leq 4.1276(\text{wt}\% C_2) - 264.95$; 或者

[0023] (iii) 特征在于平均嵌段指数 (average block index) 大于 0 且至多约 1.0, 分子量分布 M_w/M_n 大于约 1.3; 或者

[0024] (iv) 具有当使用低温 TREF 分级时在 0°C 和 130°C 之间洗脱的分子级分, 其特征在

于所述级分的共聚单体摩尔含量比与之相当的无规乙烯互聚物在相同温度之间洗脱的级分的共聚单体摩尔含量高至少 5%，其中所述与之相当的无规乙烯互聚物具有相同的共聚单体，并且其熔体指数、密度和共聚单体摩尔含量（基于整个聚合物）与所述乙烯/ α -烯烃互聚物的各性质相差 $\pm 10\%$ 以内；或者

[0025] (v) 具有以 wt% 计的乙烯含量和分子量的对数值之间的关系，使得通过 GPC-IR 测量的乙烯含量对分子量的对数值绘制的直线的斜率绝对值 m 小于或等于 4；以及

[0026] (d) 所述乙烯/ α -烯烃互聚物在油中的 1.0wt% 溶液或在十二烷中的 1.5wt% 溶液的浊度测量值小于或等于与之相当的共聚物的浊度测量值，其中所述与之相当的共聚物具有在高于 55°C 在 ± 5 J/g 内的相同 DSC 焓 (J/g)，以及在 $\pm 10\%$ 内的相同总乙烯含量。

[0027] 所述乙烯/ α -烯烃互聚物可以具有上述特征之一或任意组合。

[0028] 在一种实施方式中，所述乙烯/ α -烯烃互聚物具有 (a) 当使用 TREF 分级时在 0°C 和 130°C 之间洗脱的至少一种分子级分，其特征在于所述级分的嵌段指数为至少 0.5 且至多约 1，分子量分布 M_w/M_n 大于约 1.3，或者 (b) 平均嵌段指数大于 0 且至多约 1.0，分子量分布 M_w/M_n 大于约 1.3。

[0029] 在一种实施方式中，所述乙烯/ α -烯烃互聚物是无规嵌段共聚物，其包含至少一个硬嵌段（或链段）和至少一个软嵌段（或链段）。此外，所述无规嵌段共聚物可以包含多个硬嵌段和多个软嵌段，所述硬嵌段和软嵌段可以无规地分布在聚合物链中。

[0030] 在一种实施方式中，所述乙烯/ α -烯烃互聚物中使用的 α -烯烃为苯乙烯，丙烯，1-丁烯，1-己烯，1-辛烯，4-甲基-1-戊烯，降冰片烯，1-癸烯，1,5-己二烯，或者它们的组合。

[0031] 在另一实施方式中，所述乙烯/ α -烯烃互聚物的熔体指数为约 0.1 至约 2000g/10 分钟，约 2 至约 1500g/10 分钟，约 2 至约 1000g/10 分钟或者约 2 至约 500g/10 分钟，根据 ASTM D-1238 在条件 190°C /2.16kg 测量。

[0032] 参照以下说明本发明的其它方面以及本发明各种实施方式的特征和性能将变得明白。

附图说明

[0033] 图 1 示出本发明的硬链段占多数的共聚物 (hard segment majority copolymer) 以及对比例的 T_m 对 wt% C_2 的曲线。

[0034] 图 2 示出本发明的软链段占多数的共聚物以及对比例的 T_m 对 wt% C_2 的曲线。

[0035] 图 3 示出实施例 1 以及对比例 A 和 D 的 GPC-IR 数据线。

[0036] 发明详述

[0037] 一般定义

[0038] “聚合物”表示通过使相同类型的单体或不同类型的单体聚合而制备的聚合化合物。一般性术语“聚合物”包括术语“均聚物”、“共聚物”、“三元共聚物”以及“互聚物”。

[0039] “互聚物”表示通过将至少两种不同类型的单体聚合而制备的聚合物。一般性术语“互聚物”包括术语“共聚物”（其通常用于表示由两种不同单体制备的聚合物）以及术语“三元共聚物”（其通常用于表示由三种不同类型单体制备的聚合物）。它也包括将四种或更多种单体聚合而制备的聚合物。

[0040] 术语“乙烯/ α -烯烃互聚物”通常是指含乙烯和具有 3 个或更多个碳原子的 α -烯烃的聚合物。优选地, 乙烯占整体聚合物的多数摩尔分数, 即, 乙烯占整体聚合物的至少约 50 摩尔%。更优选地, 乙烯占整体聚合物的至少约 60 摩尔%, 至少约 70 摩尔%, 或至少约 80 摩尔%, 实质性其余部分 (substantial remainder) 包括至少一种其它共聚单体, 所述其它共聚单体优选为具有 3 个或更多个碳原子的 α -烯烃。对于许多乙烯/丙烯共聚物, 优选的组成包括乙烯含量为约 55wt% 至约 75wt%, 优选为约 60wt% 至约 73wt%, 基于聚合物的重量。在一些实施方式中, 所述乙烯/ α -烯烃互聚物不包括低收率的或少量的或作为化学过程副产物生成的那些。尽管可以将乙烯/ α -烯烃互聚物与一种或多种聚合物共混, 但是按照生产原样 (as produced) 的乙烯/ α -烯烃互聚物基本上是纯的以及经常包括聚合过程反应产物的主要组分。

[0041] 所述乙烯/ α -烯烃互聚物包括聚合形式的乙烯和一种或多种可共聚 α -烯烃共聚单体, 其特征在于化学性质或物理性质不同的两种或更多种聚合单体单元的多个嵌段或链段。即, 所述乙烯/ α -烯烃互聚物是嵌段互聚物, 优选为多-嵌段的互聚物或共聚物。术语“互聚物”和“共聚物”在本申请中可互换使用。在一些实施方式中, 多-嵌段共聚物可以用下式表示:

[0042] $(AB)_n$

[0043] 其中 n 至少为 1, 优选为大于 1 的整数, 例如 2、3、4、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、100 或更高, “A”表示硬嵌段或链段以及“B”表示软嵌段或链段。优选地, A 和 B 以基本线型的方式连接, 与基本支化的或基本星型的方式相对。在其它实施方式中, A 嵌段和 B 嵌段沿着聚合物链无规分布。换句话说, 所述嵌段共聚物通常不具有如下的结构。

[0044] AAA—AA—BBB—BB

[0045] 在另外其它实施方式中, 嵌段共聚物通常不具有含一种或多种不同共聚单体的第三种嵌段。在另外其它实施方式中, 嵌段 A 和嵌段 B 各自具有在所述嵌段中基本无规分布的单体或共聚单体。换句话说, 嵌段 A 和嵌段 B 均不包括两种或更多种具有不同组成的亚-链段 (或亚-嵌段), 例如末端链段 (tip segment), 所述末端链段具有与嵌段其余部分基本不同的组成。

[0046] 多-嵌段聚合物通常包括各种量的“硬”链段和“软”链段。“硬”链段是指这样的聚合单元嵌段, 即其中基于聚合物的重量, 乙烯的存在量为约 60wt% 至约 95wt%, 优选为约 70wt% 至约 85wt%。另一方面, “软”链段是指这样的聚合单元嵌段, 即其中聚合物的重量, 共聚单体含量 (不同于乙烯的单体的含量) 为约 30wt% 至约 80wt%, 优选为约 35wt% 至约 80wt%。

[0047] 基于嵌段互聚物的总重量, 所述软链段在嵌段互聚物中的存在量经常可以为约 1 重量% 至约 99 重量%, 优选为约 5 重量% 至约 95 重量%, 约 10 重量% 至约 90 重量%, 约 15 重量% 至约 85 重量%, 约 20 重量% 至约 80 重量%, 约 25 重量% 至约 75 重量%, 约 30 重量% 至约 70 重量%, 约 35 重量% 至约 65 重量%, 约 40 重量% 至约 60 重量%, 或约 45 重量% 至约 55 重量%。相反地, 硬链段可以以类似的范围存在。当硬链段的存在量大于 40% 时, 该聚合物称之为具有占多数的硬链段 (have a hard segment majority); 当软链段的存在量小于 60% 时, 该聚合物称之为具有占多数的软链段。软链段重量百分数和硬链段重量百分数可以基于得自 DSC 或 NMR 的数据进行计算。这些方法和计算披露美国专利申请

11/376, 835(美国专利申请公开号 2006-0199930), 标题为“Ethylene/ α -Olefins Block Interpolymers”, 以 Colin L. P. Shan、Lonnie Hazlitt 等人的名义在 2006 年 3 月 15 日提交, 并转让给 DowGlobal Technologies Inc., 将其披露的全部内容通过引用的方式并入本文。

[0048] 如果使用, 术语“结晶”是指具有如通过差示扫描量热法 (DSC) 或等同技术测量的一级转变或结晶熔点 (T_m) 的聚合物。可以将该术语与术语“半结晶”互换使用。术语“无定形”是指没有如通过差示扫描量热法 (DSC) 或等同技术测量的晶体熔点的聚合物。

[0049] 术语“多-嵌段共聚物”或“嵌段共聚物”是指含两种或更多种优选以线型方式接合的在化学上不同的区域或链段(称作“嵌段”)的聚合物, 即, 含在化学上不同的单元的聚合物, 所述在化学上不同的单元对于聚合乙烯官能团而言, 以首尾方式接合, 而不是以悬垂或接枝的方式接合。在优选的实施方式中, 所述嵌段在以下方面不同: 在嵌段中结合的共聚单体的量或类型、密度、结晶度、可归因于具有该组成的聚合物的微晶尺寸、立构规整度(全同立构或间同立构)的类型或程度、区域规整度或区域不规整度、支化量(包括长链支化或超-支化)、均一性或任何其它化学或物理性质。多-嵌段共聚物的特征在于独特的共聚物制备方法所导致的独特的两种多分散性指数 (PDI 或 M_w/M_n) 的分布、嵌段长度分布和/或嵌段数目分布。更具体地, 当用连续法制备时, 聚合物理理想地具有 1.7 至 2.9, 优选为 1.8 至 2.5, 更优选为 1.8 至 2.2, 并且最优选为 1.8 至 2.1 的 PDI。当用间歇法或半间歇法制备时, 聚合物具有 1.0 至 2.9, 优选为 1.3 至 2.5, 更优选为 1.4 至 2.0, 并且最优选为 1.4 至 1.8 的 PDI。

[0050] 在以下描述中, 本申请披露的所有数值均是近似值, 无论是否与词语“约”或“近似”结合使用。它们可以改变 1%、2%、5% 或有时 10% 至 20%。只要披露了具有下限 R^l 和上限 R^u 的数值范围, 就明确地披露了落在该范围内的任何数值。具体地, 明确地披露了以下范围内的数值: $R = R^l + k * (R^u - R^l)$, 其中 k 是从 1% 至 100% 以 1% 的增量变动的变量, 即, k 是 1%、2%、3%、4%、5%、...、50%、51%、52%、...、95%、96%、97%、98%、99% 或 100%。而且, 也明确地披露了由两个如上面所定义的 R 数值限定的任何数值范围。

[0051] 含有低结晶硬嵌段的乙烯/ α -烯烃互聚物是这样的聚合物, 其含有熔点低于 100°C 的硬嵌段。这些聚合物尤其是可用作油粘度改性剂。

[0052] 本申请披露了一种包含硬链段和软链段的乙烯/ α -烯烃互聚物, 其中所述乙烯/ α -烯烃互聚物:

[0053] (a) 具有约 1.7 至约 3.5 的 M_w/M_n ;

[0054] (b) 所述硬链段中乙烯含量为 60wt% 至 95wt%, 基于硬链段的总单体含量;

[0055] (c) (i) 具有至少 40% 的硬链段量, 至少一个熔点 T_m , 以摄氏度计, 以及以重量百分数计的乙烯含量 wt% C_2 , 其中 T_m 和 wt% C_2 的数值对应于以下关系:

[0056] $90^\circ\text{C} \geq T_m \geq 4.1276(\text{wt}\% C_2) - 244.76$; 或者

[0057] (ii) 具有小于 40% 的硬链段组成, 至少一个熔点 T_m , 以摄氏度计, 以及以重量百分数计的乙烯含量 wt% C_2 , 其中 T_m 和 wt% C_2 的数值对应于以下关系:

[0058] $80^\circ\text{C} \geq T_m \leq 4.1276(\text{wt}\% C_2) - 264.95$; 或者

[0059] (iii) 特征在于平均嵌段指数大于 0 且至多约 1.0, 分子量分布 M_w/M_n 大于约 1.3; 或者

[0060] (iv) 具有当使用低温 TREF 分级时在 0°C 和 130°C 之间洗脱的分子级分,其特征在于所述级分的共聚单体摩尔含量比与之相当的无规乙烯互聚物在相同温度之间洗脱的级分的共聚单体摩尔含量高至少 5%,其中所述与之相当的无规乙烯互聚物具有相同的共聚单体,并且其熔体指数、密度和共聚单体摩尔含量(基于整个聚合物)与所述乙烯/ α -烯烃互聚物的各性质相差 $\pm 10\%$ 以内;或者

[0061] (v) 具有以 wt% 计的乙烯含量和分子量的对数值之间的关系,使得通过 GPC-IR 测量的乙烯含量对分子量的对数值绘制的直线的斜率绝对值 m 小于或等于 4;以及

[0062] (d) 所述乙烯/ α -烯烃互聚物在油中的 1.0wt% 溶液或在十二烷中的 1.5wt% 溶液的浊度测量值小于或等于与之相当的共聚物的浊度测量值,其中所述与之相当的共聚物具有在高于 55°C 在 $\pm 5\text{J/g}$ (优选 $\pm 2.5\text{J/g}$) 内的相同 DSC 焓 (J/g),以及在 $\pm 20\%$ 内的相同总乙烯含量。

[0063] 所述乙烯/ α -烯烃互聚物可以具有上述特征之一或任意组合。

[0064] 乙烯/ α -烯烃互聚物

[0065] 用于本发明实施方式的乙烯/ α -烯烃互聚物(也称为“本发明互聚物”或者“本发明聚合物”)包括聚合形式的乙烯和一种或多种可共聚 α -烯烃共聚单体,其特征在于化学性质或物理性质不同的两种或更多种聚合单体单元的多个嵌段或链段(嵌段互聚物),优选多嵌段共聚物。

[0066] 在一些实施方式中,多嵌段共聚物具有符合 Schultz-Flory 分布而非泊松 (Poisson) 分布的 PDI。进一步将共聚物表征为具有多分散嵌段分布和多分散嵌段尺寸分布,并且具有最可能的嵌段长度分布。优选的多-嵌段共聚物是含 4 个或更多个嵌段或链段(包括末端嵌段)的嵌段共聚物。更优选地,所述共聚物包括至少 5 个、至少 10 个或至少 20 个嵌段或链段(包括末端嵌段)。

[0067] 在一个方面,所述乙烯/ α -烯烃互聚物具有当使用温升淋洗分级 (Temperature Rising Elution Fractionation, “TREF”) 进行分级时在 0°C 和 130°C 之间洗脱的分子级分,其特征在于所述级分的共聚单体摩尔含量比与之相当的无规乙烯互聚物在相同温度之间洗脱的级分的共聚单体摩尔含量高,优选为高至少 5%,更优选为高至少 10%,其中所述与之相当的无规乙烯互聚物含有相同的共聚单体,并且所具有的熔体指数、密度和共聚单体摩尔含量(基于整个聚合物)与所述嵌段互聚物的各性质相差 $\pm 10\%$ 以内。优选地,与之相当的互聚物的 M_w/M_n 与所述嵌段互聚物的 M_w/M_n 也相差 $\pm 10\%$ 以内,和/或与之相当的互聚物具有的总的共聚单体含量与所述嵌段互聚物的总的共聚单体含量相差 ± 10 重量%以内。

[0068] 共聚单体含量可以使用任何适合的技术进行测量,优选的是基于核磁共振 (“NMR”) 波谱法的技术。而且,对于具有相对宽的 TREF 曲线的聚合物或聚合物共混物,理想的是首先使用 TREF 将聚合物分级成洗脱温度范围均为 10°C 或更少的级分。即,每一洗脱级分具有 10°C 或更小的收集温度窗口 (collection temperature window)。使用这种技术,所述嵌段互聚物具有至少一种与相当的互聚物的相应级分相比具有较高共聚单体摩尔含量的级分。

[0069] 在另一方面,本发明聚合物是烯烃互聚物,优选地含聚合形式的乙烯和一种或多种可共聚的共聚单体,其特征在于化学或物理性质不同的两种或更多种聚合单体单元的多

个嵌段（即，至少两个嵌段）或链段（嵌段互聚物），最优选为多-嵌段共聚物，所述嵌段互聚物具有在 0°C 和 130°C 之间洗脱（但未收集和 / 或分离各个级分）的峰（但不仅是一个分子级分），其特征在于当使用全宽度 / 半最大值 (FWHM) 面积计算展开时具有通过红外光谱法估计的所述峰的共聚单体含量，其平均共聚单体摩尔含量高于在相同洗脱温度并使用全宽度 / 半最大值 (FWHM) 面积计算展开的与之相当的无规乙烯互聚物峰的平均共聚单体摩尔含量，优选为高至少 5%，更优选为高至少 10%，其中所述与之相当的无规乙烯互聚物具有相同的共聚单体，并且所具有的熔体指数、密度和共聚单体摩尔含量（基于整个聚合物）与嵌段互聚物的熔体指数、密度和共聚单体摩尔含量（基于整个聚合物）相差 $\pm 10\%$ 以内。优选地，与之相当的互聚物的 M_w/M_n 与嵌段互聚物的 M_w/M_n 也相差 $\pm 10\%$ 以内和 / 或相当的互聚物的总共聚单体含量与所述嵌段互聚物的总共聚单体含量相差 ± 10 重量% 以内。全宽度 / 半最大值 (FWHM) 计算是基于得自 ATREF 红外检测器的甲基响应面积与亚甲基响应面积的比率 $[CH_3/CH_2]$ ，其中从基线确定最高 (tallest) (最高 (highest)) 峰，然后测定 FWHM 面积。对于使用 ATREF 峰测量的分布，将 FWHM 面积定义为在 T_1 和 T_2 之间的曲线下面的面积，其中 T_1 和 T_2 是通过将峰高度除以 2，然后画一条与基线水平的线与 ATREF 曲线的左部分和右部分相交而确定的在 ATREF 峰左侧和右侧的点。共聚单体含量的校正曲线通过以下方法绘制：使用无规乙烯 / α -烯烃共聚物，绘出得自 NMR 的共聚单体含量与 TREF 峰的 FWHM 面积比率的关系图。对于这种红外法，对所感兴趣的相同共聚单体类型生成校正曲线。本发明聚合物 TREF 峰的共聚单体含量可以通过参照该校准曲线，使用它的 TREF 峰的 FWHM 甲基：亚甲基面积比率 $[CH_3/CH_2]$ 确定。

[0070] 除了本申请所述的上面的方面和性质之外，可以通过一种或多种其它特征来表征本发明聚合物。在一方面，本发明聚合物是烯烃互聚物，优选地含聚合形式的乙烯和一种或多种可共聚的共聚单体，其特征在于化学或物理性质不同的两种或更多种聚合单体单元的多个嵌段或链段（嵌段互聚物），最优选为多-嵌段共聚物，所述嵌段互聚物当使用 TREF 增量 (TREF increments) 分级时具有在 0°C 和 130°C 之间洗脱的分子级分，其特征在于所述级分的共聚单体摩尔含量高于在相同洗脱温度之间洗脱的相当的无规乙烯互聚物级分的共聚单体摩尔含量，优选为高至少 5%，更优选为高至少 10%、至少 15%、至少 20% 或至少 25%，其中所述相当的无规乙烯互聚物包括相同的共聚单体，优选为相同的共聚单体，并且所具有的熔体指数、密度和共聚单体摩尔含量（基于整个聚合物）与嵌段互聚物的熔体指数、密度和共聚单体摩尔含量（基于整个聚合物）相差 $\pm 10\%$ 以内。优选地，相当的互聚物的 M_w/M_n 与嵌段互聚物的 M_w/M_n 也相差 $\pm 10\%$ 以内，和 / 或相当的互聚物的总共聚单体含量与嵌段互聚物的总共聚单体含量相差 $\pm 10\%$ 以内。

[0071] 在一些实施方式中，所述乙烯 / α -烯烃互聚物还具有在 -25°C 至 100°C、优选 30°C 至 80°C、更优选 35°C 至 75°C 范围的 T_m 。在一些实施方式中，它们也具有在 15°C 至 50°C、30°C 至 45°C 或 35°C 至 40°C 范围的 T_m 。在一些实施方式中，所述互聚物的 T_m 低于与之相当的无规共聚物的 T_m ，所述与之相当的无规共聚物具有在 $\pm 10\%$ 内的相同共聚单体重百分数。此外，在一些实施方式中，在低于 100°C、更优选在 85°C 至 95°C 的范围内熔融结束。

[0072] 在本发明的一个方面，所述乙烯 / α -烯烃互聚物具有占多数的硬链段，且熔融温度高于相应无规共聚物的熔融温度。在另一方面，所述乙烯 / α -烯烃互聚物具有占多数的软链段，且熔融温度低于相应无规共聚物的熔融温度。

[0073] 在本发明的另一方面,与具有在高于约 55°C 的在 $\pm 5\text{J/g}$ 内的相同积分 DSC 焓 (J/g) 的无规聚合物或聚合物共混物的浊度相比,所述乙烯/ α -烯烃互聚物的浊度小于或等于比较聚合物,在 $\pm 10\%$ 之内。在一些方面,本发明互聚物的浊度小于 1.5NTU,高于 55°C 的 DSC 焓小于 2J/g 。

[0074] 所述乙烯/ α -烯烃互聚物的乙烯与分子量对数值之间的关系,使得通过 GPC-IR 测量的乙烯含量对分子量的对数值绘制的直线的斜率绝对值 m 小于或等于 4。本发明的互聚物的斜率绝对值 m 也小于具有相同总重量百分数乙烯(在 $\pm 20\%$ 内,优选在 $\pm 10\%$ 内,更优选在 $\pm 5\%$ 内)的聚合物共混物的斜率绝对值。

[0075] 在本发明的一种实施方式中,所述乙烯/ α -烯烃互聚物的高于 30°C 的积分 DSC 焓 (J/g) 大于 7.5J/g , $\text{MWD} > 1.7$, 当使用 TREF 增量分级时具有在 10°C 和 130°C 之间洗脱的分子级分,其特征在于所述级分的共聚单体摩尔含量高于在相同洗脱温度之间洗脱的相当的无规乙烯互聚物级分的共聚单体摩尔含量,优选为高至少 5%,更优选为高至少 10%、至少 15%、至少 20% 或至少 25%,其中所述相当的无规乙烯互聚物包括相同的共聚单体,优选为相同的共聚单体,并且所具有的熔体指数、密度和共聚单体摩尔含量(基于整个聚合物)与嵌段互聚物的熔体指数、密度和共聚单体摩尔含量(基于整个聚合物)相差 $\pm 10\%$ 以内;本发明聚合物在油 (Exxon FN1365 100LP 基油) 中的 1wt% 溶液的室温浊度小于 10NTU,优选小于 5NTU,最优选小于 3NTU。

[0076] 通过红外检测器测量 ATREF 峰共聚单体组成

[0077] TREF 峰的共聚单体组成可以使用可得自西班牙巴伦西亚 Polymer Char (<http://www.polymerchar.com/>) 的 IR4 红外检测器进行测量。

[0078] 检测器的“组成模式”配有测量感应器 (CH_2) 和组成感应器 (CH_3),所述测量感应器 (CH_2) 和组成感应器 (CH_3) 是 $2800\text{--}3000\text{cm}^{-1}$ 区域的固定式窄带红外过滤器。测量感应器检测聚合物上的亚甲基 (CH_2) 碳(其直接涉及溶液中的聚合物浓度),而组成感应器检测聚合物的甲基 (CH_3)。组成信号 (CH_3) 除以测量信号 (CH_2) 的数学比率对溶液中的测量聚合物的共聚单体含量敏感,并且用已知的乙烯 α -烯烃共聚物标准物对它的响应进行校正。

[0079] 当与 ATREF 仪器一起使用时,检测器提供 TREF 过程中洗脱聚合物的浓度 (CH_2) 和组成 (CH_3) 的信号响应。聚合物特定校正 (specific calibration) 可以通过对具有已知共聚单体含量(优选使用 NMR 测量)的聚合物测量 CH_3 与 CH_2 的面积比率来建立。聚合物 ATREF 峰的共聚单体含量可以通过应用各个 CH_3 和 CH_2 响应面积比率的参照校正(即,面积比率 CH_3/CH_2 对共聚单体含量)进行估计。

[0080] 可以在施用适当的基线之后,使用全宽度/半最大值 (FWHM) 计算对峰面积进行计算,以将来自 TREF 色谱图的各个信号响应积分。全宽度/半最大值计算基于得自 ATREF 红外检测器的甲基响应面积与亚甲基响应面积的比率 [CH_3/CH_2],其中根据基线确定最高峰,然后测定 FWHM 面积。对于使用 ATREF 峰测量的分布,将 FWHM 面积定义为在 T_1 和 T_2 之间的曲线下方的面积,其中 T_1 和 T_2 是通过将峰高度除以 2,然后画一条与基线水平的线与 ATREF 曲线的左部分和右部分相交而确定的在 ATREF 峰左侧和右侧的点。

[0081] 在该 ATREF-红外法中将红外光谱法用于测量聚合物的共聚单体含量与如以下参考中所述的 GPC/FTIR 系统的大体上类似:Markovich, Ronald P.; Hazlitt, Lonnie G.; Smith, Linley; "Development of gel-permeation chromatography-Fou

rier transform infrared spectroscopy for characterization of ethylene-based polyolefin copolymers". *Polymeric Materials Science and Engineering* (1991), 65, 98-100. ;和 Deslauriers, P.J. ; Rohlfing, D. C. ; Shieh, E. T. ; " Quantifying short chain branching microstructures in ethylene-1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC-FTIR) ", *Polymer* (2002), 43, 59-170. , 将二者的全部内容通过引用的方式并入本文。

[0082] 在其它实施方式中, 本发明乙烯 / α - 烯烃互聚物的特征在于大于 0 且至多约 1.0 的平均嵌段指数 ABI, 和大于约 1.3 的分子量分布 M_w/M_n 。平均嵌段指数 ABI 是在制备 TREF 中从 20°C 至 110°C 以 5°C 的增量得到的每种聚合物级分的嵌段指数 ("BI") 的重量平均:

$$[0083] \quad ABI = \sum (w_i BI_i)$$

[0084] 其中 BI_i 是在制备 TREF 中得到的本发明乙烯 / α - 烯烃互聚物的第 i 级分的嵌段指数, 以及 w_i 是第 i 级分的重量百分数。

[0085] 对于每一聚合物级分, BI 以下列两个方程式 (二者均得到相同 BI 值) 之一定义:

$$[0086] \quad BI = \frac{1/T_x - 1/T_{XO}}{1/T_A - 1/T_{AB}} \text{ 或 } BI = -\frac{\ln P_x - \ln P_{XO}}{\ln P_A - \ln P_{AB}}$$

[0087] 其中 T_x 是第 i 级分的制备 ATREF 洗脱温度 (优选用 K (Kelvin) 表示), P_x 是第 i 级分的乙烯摩尔分数, 其可以通过如上所述的 NMR 或 IR 测量。 P_{AB} 是整体乙烯 / α - 烯烃互聚物 (在分级之前) 的乙烯摩尔分数, 其也可以通过 NMR 或 IR 测量。 T_A 和 P_A 是纯 "硬链段" (其是指互聚物的结晶链段) 的 ATREF 洗脱温度和乙烯摩尔分数。如果 "硬链段" 的实际值不可获得, 则作为一级近似, 将 T_A 和 P_A 值设定为高密度聚乙烯均聚物的值。对于本申请中进行的计算, T_A 是 372° K, P_A 是 1。

[0088] T_{AB} 是具有相同组成并具有 P_{AB} 的乙烯摩尔分数的无规共聚物的 ATREF 温度。 T_{AB} 可以从以下方程计算:

$$[0089] \quad \ln P_{AB} = \alpha / T_{AB} + \beta$$

[0090] 其中 α 和 β 是两个常数, 其可以通过使用一定数量的已知无规乙烯共聚物进行校正而确定。应注意的是, α 和 β 可随仪器改变而改变。而且, 人们可能需要用感兴趣的聚合物组成且在与此级分相似的分子量范围中创建他们自己的校正曲线。存在轻微分子量效应。如果校正曲线得自相似的分子量范围, 该效应基本上可忽略。在一些实施方式中, 无规乙烯共聚物满足以下关系:

$$[0091] \quad \ln P = -237.83 / T_{ATREF} + 0.639$$

[0092] T_{XO} 是具有相同组成且具有 P_x 的乙烯摩尔分数的无规共聚物的 ATREF 温度。 T_{XO} 可以从 $\ln P_x = \alpha / T_{XO} + \beta$ 计算。相反地, P_{XO} 是具有相同组成并具有 T_x 的 ATREF 温度的无规共聚物的乙烯摩尔分数, 其可以从 $\ln P_{XO} = \alpha / T_x + \beta$ 计算。

[0093] 一旦得到每一制备 TREF 级分的嵌段指数 (BI), 可以计算整体聚合物的重量平均嵌段指数 ABI。在一些实施方式中, ABI 为大于 0 但小于约 0.3, 或从约 0.1 至约 0.3。在其它实施方式中, ABI 为大于约 0.3 并至多约 1.0。优选地, ABI 应在约 0.4 至约 0.7, 约 0.5 至约 0.7, 或约 0.6 至约 0.9 的范围内。在一些实施方式中, ABI 是在约 0.3 至约 0.9, 约 0.3 至约 0.8, 或约 0.3 至约 0.7, 约 0.3 至约 0.6, 约 0.3 至约 0.5, 或约 0.3 至约 0.4 的范围内。在其它实施方式中, ABI 是在约 0.4 至约 1.0, 约 0.5 至约 1.0, 或约 0.6 至约 1.0, 约

0.7 至约 1.0, 约 0.8 至约 1.0, 或约 0.9 至约 1.0 的范围内。

[0094] 本发明乙烯/ α -烯烃互聚物的另一特征是本发明乙烯/ α -烯烃互聚物包括至少一种可通过制备 TREF 得到的聚合物级分, 其中所述级分具有大于约 0.1 且最高约 1.0 的嵌段指数, 及大于约 1.3 的分子量分布 (M_w/M_n)。在一些实施方式中, 所述聚合物级分具有的嵌段指数大于约 0.6 且最高约 1.0, 大于约 0.7 且最高约 1.0, 大于约 0.8 且最高约 1.0, 或大于约 0.9 且最高约 1.0。在其它实施方式中, 所述聚合物级分具有的嵌段指数大于约 0.1 且最高约 1.0, 大于约 0.2 且最高约 1.0, 大于约 0.3 且最高约 1.0, 大于约 0.4 且最高约 1.0, 或大于约 0.4 且最高约 1.0。在另外其它实施方式中, 所述聚合物级分具有的嵌段指数大于约 0.1 且最高约 0.5, 大于约 0.2 且最高约 0.5, 大于约 0.3 且最高约 0.5, 或大于约 0.4 且最高约 0.5。在另外其它实施方式中, 所述聚合物级分具有的嵌段指数大于约 0.2 且最高约 0.9, 大于约 0.3 且最高约 0.8, 大于约 0.4 且最高约 0.7, 或大于约 0.5 且最高约 0.6。

[0095] 对于乙烯和 α -烯烃的共聚物, 本发明聚合物优选地具有 (1) 至少 1.3, 更优选为至少 1.5, 至少 1.7, 或至少 2.0, 并且最优选为至少 2.6, 最高 5.0 的最大值, 更优选为最高 3.5 的最大值, 并且尤其是最高 2.7 的最大值的 PDI; (2) 80J/g 或更小的熔解热; (3) 至少 50 重量%的乙烯含量; (4) 低于 -25°C , 更优选为低于 -30°C 的玻璃化转变温度 T_g ; 和 / 或 (5) 一个且仅一个 T_m 。

[0096] 另外, 所述乙烯/ α -烯烃互聚物的熔体指数 I_2 可以为 0.01 至 2000g/10 分钟, 优选为 0.01 至 1000g/10 分钟, 更优选为 0.01 至 500g/10 分钟, 并且尤其为 0.01 至 100g/10 分钟。在某些实施方式中, 乙烯/ α -烯烃互聚物的熔体指数 I_2 为 0.01 至 10g/10 分钟, 0.5 至 50g/10 分钟, 1 至 30g/10 分钟, 1 至 6g/10 分钟或 0.3 至 10g/10 分钟。在某些实施方式中, 乙烯/ α -烯烃聚合物的熔体指数为 1g/10 分钟、3g/10 分钟或 5g/10 分钟。

[0097] 所述聚合物的分子量 M_w 可以为 1,000g/mole 至 5,000,000g/mole, 优选为 1000g/mole 至 1,000,000g/mole, 更优选为 10,000g/mole 至 500,000g/mole, 并且尤其为 10,000g/mole 至 300,000g/mole。本发明聚合物的密度可以为 0.80 至 $0.99\text{g}/\text{cm}^3$, 并且对于含乙烯的聚合物优选为 $0.85\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.97\text{g}/\text{cm}^3$ 。在某些实施方式中, 乙烯/ α -烯烃聚合物的密度为 0.860 至 $0.925\text{g}/\text{cm}^3$ 或 0.867 至 $0.910\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0098] 这些聚合物的制备方法已披露于以下专利申请: 2004 年 3 月 17 日提交的美国临时申请 60/553,906; 2005 年 3 月 17 日提交的美国临时申请 60/662,937; 2005 年 3 月 17 日提交的美国临时申请 60/662,939; 2005 年 3 月 17 日提交的美国临时申请 60/662,938; 2005 年 3 月 17 日提交的 PCT 申请 PCT/US2005/008916; 2005 年 3 月 17 日提交的 PCT 申请 PCT/US2005/008915; 和 2005 年 3 月 17 日提交的 PCT 申请 PCT/US2005/008917, 将所有这些专利申请的全部内容通过引用的方式并入本文。例如, 一种这样的方法包括使乙烯和任选的一种或多种非乙烯的可加成聚合单体在加成聚合条件下与催化剂组合物接触, 所述催化剂组合物包括:

[0099] 将以下物质混合而得到的混合物或反应产物:

[0100] (A) 具有高共聚单体结合指数的第一烯烃聚合催化剂,

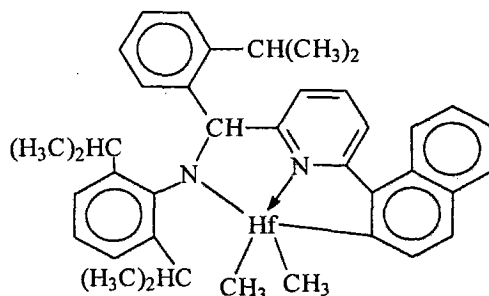
[0101] (B) 第二烯烃聚合催化剂, 其共聚单体结合指数小于催化剂 (A) 共聚单体结合指数的 90%, 优选为小于 50%, 最优选为小于 5%, 和

[0102] (C) 链穿梭剂。

[0103] 代表性的催化剂和链穿梭剂如下。

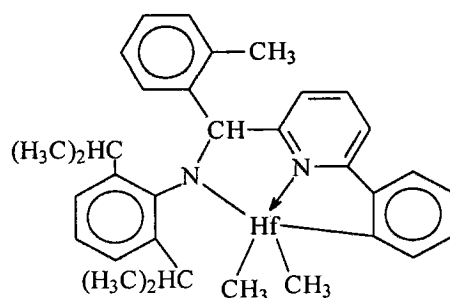
[0104] 催化剂 (A1) 是 [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)胺基)(2-异丙基苯基)(α -萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]·二甲基铪, 根据 WO 03/40195、2003US0204017、USSN 10/429,024(2003年5月2日提交)和 WO 04/24740 的教导制备。

[0105]



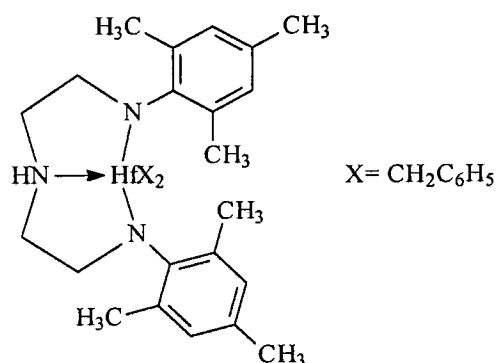
[0106] 催化剂 (A2) 是 [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)胺基)(2-甲基苯基)(1,2-亚苯基-(6-吡啶-2-二基)甲烷)]·二甲基铪, 根据 WO 03/40195、2003US0204017、USSN 10/429,024(2003年5月2日提交)和 WO 04/24740 的教导制备。

[0107]



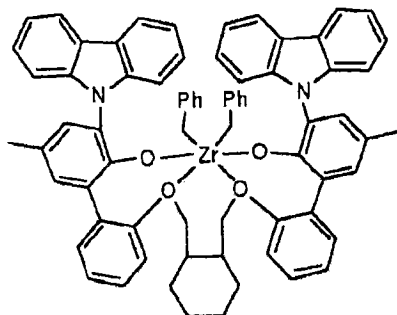
[0108] 催化剂 (A3) 是双 [N,N''-(2,4,6-三(甲基苯基)胺基)乙二胺]·二苄基铪 (bis[N,N''-(2,4,6-tri(methylphenyl)amido)ethylenediamine]hafnium dibenzyl)。

[0109]



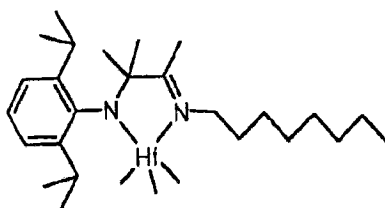
[0110] 催化剂 (A4) 是双((2-氧基(oxoyl)-3-(二苯并-1H-吡咯-1-基)-5-(甲基)苯基)-2-苯氧基甲基)环己烷-1,2-二基·二苄基铪(IV), 基本上根据 US-A-2004/0010103 的教导制备。

[0111]



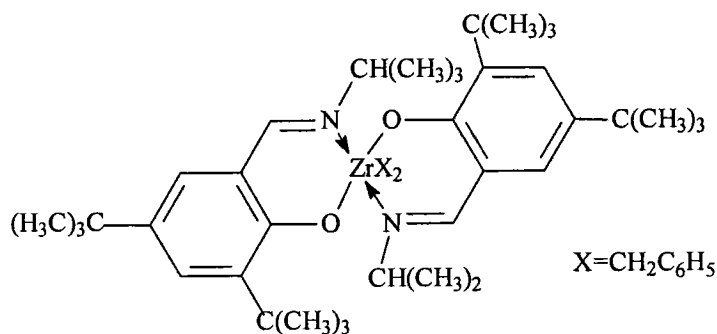
[0112] 催化剂 (A5) 为 [η^2 -2,6-二异丙基-N-(2-甲基-3-(辛基亚氨基)丁烷-2-基) 苯胺化物] · 三甲基铪 ([η^2 -2,6-diisopropyl-N-(2-methyl-3-(octylimino)butan-2-yl) benzenamide] trimethylhafnium), 基本上根据 W02003/051935 的教导制备, 将其并入本申请作为参考。

[0113]



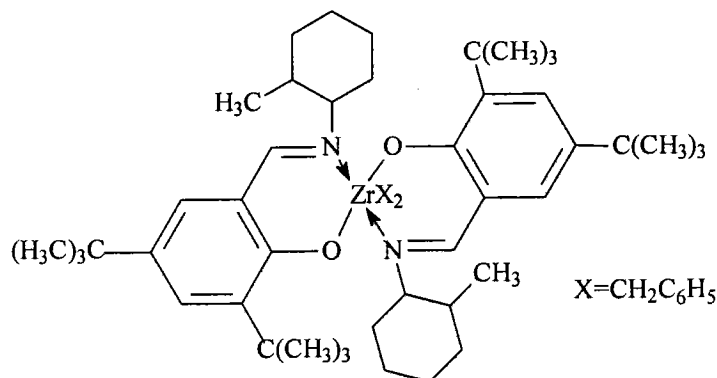
[0114] 催化剂 (B1) 是 1,2-双-(3,5-二-叔丁基亚苯基)(1-(N-(1-甲基乙基)亚胺基)甲基)(2-氧基) · 二苄基锆

[0115]



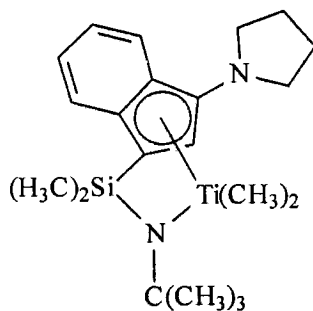
[0116] 催化剂 (B2) 是 1,2-双-(3,5-二-叔丁基亚苯基)(1-(N-(2-甲基环己基)-亚胺基)甲基)(2-氧基) · 二苄基锆

[0117]



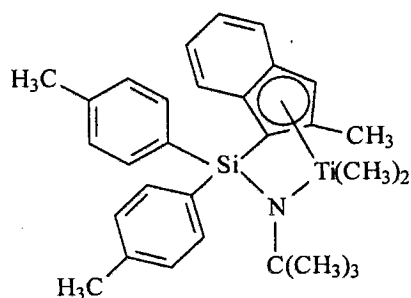
[0118] 催化剂 (C1) 是 (叔丁基胺基) 二甲基 (3-N-吡咯基-1,2,3,3a,7a- η -茛-1-基) 硅烷 · 二甲基钛, 基本上根据 USP 6, 268, 444 的教导制备:

[0119]



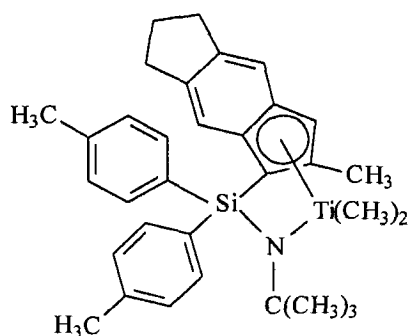
[0120] 催化剂 (C2) 是 (叔丁基胺基) 二 (4-甲基苯基) (2-甲基-1,2,3,3a,7a-η-茛-1-基) 硅烷·二甲基钛,基本上根据 US-A-2003/004286 的教导制备:

[0121]



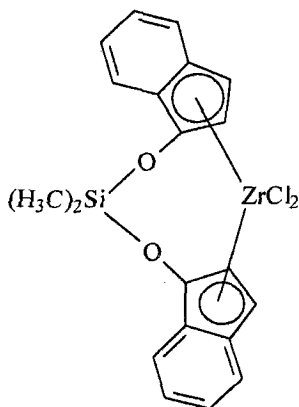
[0122] 催化剂 (C3) 是 (叔丁基胺基) 二 (4-甲基苯基) (2-甲基-1,2,3,3a,8a-η-对称-引达省 (s-indacen)-1-基) 硅烷·二甲基钛,基本上根据 US-A-2003/004286 的教导制备:

[0123]



[0124] 催化剂 (D1) 是双 (二甲基二硅氧烷) (茛-1-基) 二氯化锆, 可得自 Sigma-Aldrich:

[0125]



[0126] 穿梭剂所使用的穿梭剂包括二乙基锌、二(异丁基)锌、二(正己基)锌、三乙基铝、三辛基铝、三乙基镓、异丁基铝双(二甲基(叔丁基)硅氧烷)、异丁基铝双(二(三甲基甲硅烷基)胺化物)(*i*-butylaluminumbis(di(trimethylsilyl)amide))、正辛基铝二(吡啶-2-甲氧化物)(*n*-octylaluminumdi(pyridine-2-methoxide))、双(正十八烷基)异丁基铝、异丁基铝双(二(正戊基)胺化物)(*i*-butylaluminum bis(di(*n*-pentyl)amide))、正辛基铝双(2,6-二-叔丁基苯氧化物)(*n*-octylaluminum bis(2,6-di-*t*-butylphenoxide))、正辛基铝二(乙基(1-萘基)胺化物)(*n*-octylaluminum di(ethyl(1-naphthyl)amide))、乙基铝双(叔丁基二甲基硅氧化物)(ethylaluminum bis(*t*-butyldimethylsiloxide))、乙基铝二(双(三甲基甲硅烷基)胺化物)(ethylaluminum di(bis(trimethylsilyl)amide))、乙基铝双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷胺化物)(ethylaluminumbis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacycloheptaneamide))、正辛基铝双(2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷胺化物)(*n*-octylaluminumbis(2,3,6,7-dibenzo-1-azacycloheptaneamide))、正辛基铝双(二甲基(叔丁基)硅氧化物)(*n*-octylaluminum bis(dimethyl(*t*-butyl)siloxide))、乙基锌(2,6-二苯基苯氧化物)(ethylzinc(2,6-diphenylphenoxide))和乙基锌(叔丁氧化物)(ethylzinc(*t*-butoxide))。

[0127] 优选地,前述方法使用不能相互转化的多种催化剂,采取连续溶液法,用于形成两种或更多种单体(更尤其是乙烯和 C_{3-20} 烯烃或环烯烃,且最尤其是乙烯及 C_{4-20} α -烯烃)的嵌段共聚物,尤其是多嵌段共聚物,优选线型多嵌段共聚物。即,所述催化剂是化学上不同的。在连续溶液聚合条件下,所述方法理想地适用于以高单体转化率将单体混合物聚合。在这些聚合条件下,与链生长相比,从链穿梭剂至催化剂的穿梭变得有利,且多嵌段共聚物(特别是线型多嵌段共聚物)以高效率形成。如果需要,可以使用链终止剂(Chain terminating agent)如氢气来控制反应器粘度或聚合物分子量。

[0128] 本发明互聚物可以包括交替的具有不同共聚单体含量的嵌段(包括均聚物嵌段)。本发明互聚物还可以包括具有不同密度或共聚单体含量的聚合物嵌段的数量和/或嵌段尺寸的分布,其是Schultz-Flory型分布。

[0129] 而且,本发明多嵌段互聚物可以使用影响嵌段的程度或水平的技术进行制备。即,每一聚合物嵌段或链段的共聚单体量 and 长度可通过控制催化剂和穿梭剂的比率和类型以及聚合温度和其它聚合变量而改变。此现象的意料不到的益处是发现,当嵌段程度(degree of blockness)增加时,所得聚合物的光学性质、聚合物在溶剂或油中的溶解度以及不同聚合物之间的相容性得到改善。具体地,当聚合物的平均嵌段数增加时,雾度降低,而透明度

提高。通过选择具有所需链转移能力（在低链终止水平的情况下高穿梭速率）的穿梭剂和催化剂的组合，有效地抑制了其它形式的聚合物终止。因此，在根据本发明实施方式的乙烯/ α -烯烃共聚单体混合物的聚合中极少（如果有的话）观察到 β -氢化物消除，且所得的结晶嵌段是高度（或基本上完全）的线型的，具有极少或无长链支化。

[0130] 具有高度结晶链端的聚合物可根据本发明实施方式选择性地制备。在弹性体应用中，降低用无定形嵌段封端的聚合物相对量会将结晶区域的分子间稀释作用降低。该结果可通过选择对氢或其它链终止剂具有适当响应的链穿梭剂和催化剂而获得。具体地，如果产生高度结晶的聚合物的催化剂比产生较低结晶的聚合物链段（例如通过较高的共聚单体结合，区域-错误，或者形成无规立构聚合物）的催化剂对链终止（例如通过使用氢）更敏感，那么高度结晶的聚合物链段将优先占据聚合物的末端部分。不仅所得的封端基团是晶体，而且终止后，形成高度结晶聚合物的催化剂位点可再次用于重新引发聚合物形成。因此，最初形成的聚合物是另一高度结晶聚合物链段。因此，所得的多嵌段共聚物的两端是优先高度结晶的。

[0131] 用于本发明实施方式中的乙烯/ α -烯烃互聚物优选为乙烯与至少一种 C_3 - C_{20} α -烯烃的互聚物。乙烯和 C_3 - C_{20} α -烯烃的共聚物是特别优选的。所述互聚物可以进一步包括 C_4 - C_{18} 二烯烃和/或烯基苯。用于与乙烯进行聚合的适合的不饱和共聚单体包括，例如，烯键式不饱和单体、共轭或非共轭的二烯、多烯、烯基苯等。该共聚单体的例子包括 C_3 - C_{20} α -烯烃，例如丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-己烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯和1-癸烯等。丙烯和非共轭二烯是优选的。其它适合的单体包括苯乙烯、卤代苯乙烯或烷基-取代的苯乙烯、乙烯基苯并环丁烷、1,4-己二烯、1,7-辛二烯和环烯烃（例如，环戊烯、环己烯和环辛烯）。

[0132] 尽管乙烯/ α -烯烃互聚物是优选的聚合物，但是也可以使用其它乙烯/烯烃聚合物。本申请所使用的烯烃是指具有至少一个碳-碳双键的基于不饱和烃的一族化合物。取决于催化剂的选择，可以将任何烯烃用于本发明实施方式。优选地，适合的烯烃是含乙烯基不饱和度（vinylic unsaturation）的 C_3 - C_{20} 脂族和芳族化合物，以及环状化合物，例如，环丁烯、环戊烯、二环戊二烯和降冰片烯，包括但不限于在5位和6位取代有 C_1 - C_{20} 烷基或环烷基的降冰片烯。还包括此类烯烃的混合物以及此类烯烃与 C_4 - C_{40} 二烯烃化合物的混合物。

[0133] 烯烃单体的例子包括但不限于丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯，以及1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯、1-十八烯、1-二十烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、4,6-二甲基-1-庚烯、4-乙烯基环己烯、乙烯基环己烷、降冰片二烯、亚乙基降冰片烯、环戊烯、环己烯、二环戊二烯、环辛烯、 C_4 - C_{40} 二烯，包括但不限于1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯，其它 C_4 - C_{40} α -烯烃等。在某些实施方式中， α -烯烃是丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯或它们的组合。尽管任何含乙烯基的烃都潜在地可用于本发明的实施方式中，但实际上的问题（例如，单体可获得性、成本和从所得的聚合物中方便地除去未反应单体的能力）在单体的分子量变太高时会变得更加严重。

[0134] 本申请所述的聚合方法非常适用于生产包括单亚乙烯基芳族单体的烯烃聚合物，所述单亚乙烯基芳族单体包括苯乙烯、邻-甲基苯乙烯、对-甲基苯乙烯和叔丁基苯乙烯

等。具体地,含乙烯和苯乙烯的互聚物可通过遵循本申请的教导来制备。任选地,可制备具有改进的性质的互聚物,其包括乙烯、苯乙烯和 C_3 - C_{20} α -烯烃,任选地包括 C_4 - C_{20} 二烯。

[0135] 适合的非共轭二烯单体可为具有 6 至 15 个碳原子的直链、支链或环状的烃二烯。适合的非共轭二烯的例子包括但不局限于直链非环状二烯,例如,1,4-己二烯、1,6-辛二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯;支链非环状二烯,例如,5-甲基-1,4-己二烯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯、3,7-二甲基-1,7-辛二烯以及二氢月桂烯(dihydromyricene)和二氢罗勒烯(dihydroocinene)的混合异构体;单环脂环族二烯,例如,1,3-环戊二烯、1,4-环己二烯、1,5-环辛二烯和 1,5-环十二碳二烯;以及多环脂环族稠合和桥连的环二烯,例如,四氢茛、甲基四氢茛、二环戊二烯、二环-(2,2,1)-庚-2,5-二烯;烯基、亚烷基、环烯基和亚环烷基的降冰片烯,例如,5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)、5-丙烯基-2-降冰片烯、5-亚异丙基-2-降冰片烯、5-(4-环戊烯基)-2-降冰片烯、5-亚环己基-2-降冰片烯、5-乙烯基-2-降冰片烯和降冰片二烯。通常用于制备 EPDM 的二烯中,特别优选的二烯是 1,4-己二烯(HD)、5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)、5-亚乙烯基-2-降冰片烯(VNB)、5-亚甲基-2-降冰片烯(MNB)和二环戊二烯(DCPD)。特别优选的二烯是 5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)和 1,4-己二烯(HD)。

[0136] 可根据本发明实施方式制备的一类理想的聚合物是乙烯、 C_3 - C_{20} α -烯烃(尤其是丙烯)和任选的一种或多种二烯单体的弹性共聚物。用式 $CH_2 = CHR^*$ 表示用于本发明实施方式的优选的 α -烯烃,其中 R^* 是具有 1 至 12 个碳原子的线型或支化的烷基。适合的 α -烯烃的例子包括但不限于丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯。特别优选的 α -烯烃是丙烯。基于丙烯的聚合物在本领域中一般称为 EP 或 EPDM 聚合物。用于制备这些聚合物(特别是多嵌段 EPDM 型聚合物)的合适的二烯包括含 4 至 20 个碳原子的共轭或非共轭的,直链或支链的,环状或多环状的二烯。优选的二烯包括 1,4-戊二烯、1,4-己二烯、5-亚乙基-2-降冰片烯、二环戊二烯、环己二烯和 5-亚丁基-2-降冰片烯。特别优选的二烯是 5-亚乙基-2-降冰片烯。

[0137] 因为含二烯的聚合物包含交替的含较大量或较小量的二烯(包括不含)和 α -烯烃(包括不含)的链段或嵌段,所以可在不损失随后聚合物性质的情况下将二烯和 α -烯烃的总量降低。即,因为二烯和 α -烯烃单体优先结合在一种类型的聚合物嵌段中,而非均匀或随机地遍及整个聚合物,因此,可被更有效率地利用,且其后可更好地控制聚合物的交联密度。该可交联弹性体和固化产物具有有利的性质,包括较高的拉伸强度和较好的弹性回复。

[0138] 在一些实施方式中,用两种结合不同量的共聚单体的催化剂制备的本发明互聚物具有 95 : 5 至 5 : 95 的由此形成的嵌段重量比率。理想的是,基于聚合物的总重量,弹性体聚合物具有 20 至 90% 的乙烯含量、0.1 至 10% 的二烯含量和 10 至 80% 的 α -烯烃含量。更优选地,基于聚合物的总重量,多-嵌段弹性体聚合物具有 60 至 90% 的乙烯含量、0.1 至 10% 的二烯含量和 10 至 40% 的 α -烯烃含量。优选的聚合物是高分子量聚合物,其具有 10,000 至约 2,500,000,优选为 20,000 至 500,000,更优选为 20,000 至 350,000 的重均分子量(M_w),和少于 3.5,更优选为少于 3.0 的多分散性,和 1 至 250 的门尼粘度(ML(1+4)125°C)。更优选地,该聚合物具有 65 至 75% 的乙烯含量、0 至 6% 的二烯含量和 20 至 35% 的 α -烯烃含量。

[0139] 乙烯/ α -烯烃互聚物可通过在其聚合物结构中结合至少一种官能团而官能化。示例性官能团可以包括例如烯键式不饱和单-和双-官能羧酸、烯键式不饱和单-和双-官能羧酸酐,它们的盐和它们的酯。此类官能团可接枝至乙烯/ α -烯烃互聚物上,或者它可与乙烯和任选的其它共聚单体共聚以形成乙烯、官能共聚单体和任选的其它共聚单体的互聚物。将官能团接枝至聚乙烯的方法描述于例如美国专利 4,762,890、4,927,888 和 4,950,541,将这些专利披露的全部内容通过引用的方式并入本文。一种特别有用的官能团是苹果酸酐。

[0140] 存在于官能性互聚物中的官能团的量可以变化。官能团在共聚物型官能化互聚物中的存在量通常可以为至少约 1.0 重量%,优选为至少约 5 重量%,并且更优选为至少约 7 重量%。官能团在共聚物型官能化互聚物中的存在量通常将少于约 40 重量%,优选为少于约 30 重量%,并且更优选为少于约 25 重量%。

[0141] 本申请披露的润滑剂组合物中乙烯/ α -烯烃互聚物的量可以为约 0.01 至约 30wt%,约 0.05 至约 20wt%,约 0.1 至约 15wt%,约 0.5 至约 10wt%,或者约 1 至约 5wt%,基于润滑剂组合物的总量。

[0142] 基油

[0143] 本领域技术人员已知的任何基油可以用于制备润滑剂组合物。在 Mortier 等, " Chemistry and Technology of Lubricants, " 第二版, London, Springer, 第 1 和 2 章 (1996) 中已经描述了适合制备润滑剂组合物的基油, 将其并入本申请作为参考。通常, 润滑剂组合物可以包含约 70 ~ 99wt% 的基油, 基于润滑剂组合物的总重量。在一些实施方式中, 润滑剂组合物包含约 80 ~ 98wt% 的基油, 基于润滑剂组合物的总重量。

[0144] 在一些实施方式中, 基油包含如在美国石油学会 (API) 出版物 (American Petroleum Institute Publication) 1509, 第 14 版, 1996 年 12 月 (也即, API Basis Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oils and Diesel Engine Oils) 所列举的组 I-V 的任何基本油料, 将该出版物并入本申请作为参考。该 API 指南定义了可以使用各种不同方法制备的作为润滑剂组分的基本油料, 组 I、II 和 III 基本油料是矿物油, 各自具有特定范围的不饱和物 (saturates) 量、硫含量和粘度指数。组 IV 基本油料是聚 α -烯烃 (PAO)。组 V 基本油料包括不包含在组 I、II、III 或 IV 的所有其它基本油料。在具体的实施方式中, 基油包括组 I-V 中各种基本油料的组合。

[0145] 在其它实施方式中, 基油包括天然油、合成油或者它们的组合。合适的天然油的非限制性实例包括动物油 (例如, 猪油)、植物油 (例如, 玉米油、蓖麻油和花生油) 以及源于煤或页岩的油, 矿物油 (例如, 液态石油以及链烷族、环烷族或者混合的链烷族-环烷族类型的溶剂处理或酸处理的矿物油) 以及它们的组合。合适的合成润滑油的非限制性实例包括聚 α -烯烃、烷基化的芳族化合物, 聚丁烯、脂族二酯、多元醇酯、聚亚烷基二醇、磷酸酯以及它们的组合。

[0146] 在其它实施方式中, 基油包括烃油 (hydrocarbon oil) 例如聚烯烃 (例如, 聚丁烯、聚丙烯、丙烯-异丁烯共聚物、聚己烯、聚辛烯、聚癸烯等); 烷基苯 (例如, 十二烷基苯、十四烷基苯、二壬基苯、二 (2-乙基己基) 苯等); 多苯基化物 (polyphenyl) (例如, 联苯、三联苯、烷基化的多苯基化物等), 烷基化的二苯基醚; 烷基化二苯基硫醚; 以及它们的衍生物、异构体、类似物、同系物及其组合。

[0147] 在其它实施方式中,基油包括聚 α - 烯烃 (PAO)。通常,聚 α - 烯烃可以源自具有约 2 至约 30 个或约 4 至约 20 个或约 6 至约 16 个碳原子的 α - 烯烃。合适聚 α - 烯烃的非限制性实例包括源自辛烯、癸烯以及它们的混合物等的那些聚烯烃。这些聚 α - 烯烃在 100°C 的粘度可以为约 2 至约 15 厘沱,或者约 3 至约 12 厘沱,或者约 4 至约 8 厘沱。在一些情形中,聚 α - 烯烃可以与其它基油如矿物油一起使用。

[0148] 在其它实施方式中,基油包括聚亚烷基二醇或聚亚烷基二醇衍生物,其中聚亚烷基二醇的端羟基可以通过酯化、醚化、乙酰化等修饰。合适的聚亚烷基二醇的非限制性实例包括聚乙二醇、聚丙二醇、聚异丙二醇 (polyisopropylene glycol) 以及它们的组合。合适的聚亚烷基二醇衍生物的非限制性实例包括聚亚烷基二醇的醚 (例如,聚异丙二醇的甲基醚,聚乙二醇的二苯基醚,聚丙二醇的二乙基醚等),聚亚烷基二醇的单羧酸酯和多羧酸酯,以及它们的组合。在一些情形中,聚亚烷基二醇或聚亚烷基二醇衍生物可以与其它基油如聚 α - 烯烃和矿物油一起使用。

[0149] 在其它实施方式中,基油包括二羧酸与各种醇的任何酯,其中二羧酸例如有邻苯二甲酸、琥珀酸、烷基琥珀酸、烯基琥珀酸、马来酸、壬二酸、辛二酸、癸二酸、富马酸、己二酸、亚油酸二聚物 (linoleic acid dimer)、丙二酸、烷基丙二酸、烯基丙二酸等,各种醇例如有丁醇、己醇、十二烷醇、2- 乙基己醇、乙二醇、二甘醇单醚、丙二醇等。这些酯的非限制性实例包括己二酸二丁基酯,癸二酸二 (2- 乙基己酯),富马酸二正己酯,癸二酸二辛基酯,壬二酸二异辛基酯,壬二酸二异癸基酯,邻苯二甲酸二辛基酯,邻苯二甲酸二癸基酯,癸二酸二 (二十烷基) 酯,亚油酸二聚物的 2- 乙基己基二酯等。

[0150] 在其它实施方式中,基油包括通过 Fischer-Tropsch 工艺制备的烃。Fischer-Tropsch 工艺使用 Fischer-Tropsch 催化剂由含有氢气和一氧化碳的气体制备烃。这些烃可以需要进一步的加工,以便可用作基油。例如,可以使用本领域技术人员已知的方法对所述烃进行脱蜡,加氢异构化 (hydroisomenzed) 和 / 或加氢裂化。

[0151] 在其它实施方式中,基油包括精炼的、未精炼的或再精炼的油。未精炼的油是直接来自天然来源或合成来源获得的而未进行进一步纯化处理的那些。未精炼油的非限制性实例包括直接从干馏操作获得的页岩油,直接从初级蒸馏获得的石油油料,以及直接从酯化工艺获得的且未进一步处理而得到使用的酯油。精炼油与未精炼油类似,不同之处在于精炼油已经通过一种或多种纯化方法进一步处理,从而改善一种或多种性能。本领域技术人员已知许多这些纯化方法,例如溶剂萃取、二次蒸馏、酸或碱萃取、过滤、渗滤等。再精炼油通过对精炼油施用类似于获得精炼油的方法而获得。这些再精炼油也称为再生油或再加工油 (reprocessed oil),常常通过用于去除余下 (spent) 添加剂和油分解产物 (oil breakdown product) 的方法进行另外处理。

[0152] 添加剂

[0153] 任选地,润滑剂组合物还可以至少含有可以赋予或改善润滑剂组合物的任何期望性能的添加剂或改性剂 (以下称为 " 添加剂 ")。本领域技术人员已知的任何添加剂可以用于本申请披露的润滑剂组合物。一些合适的添加剂披露于 Mortier 等, " Chemistry and Technology of Lubricants, " 第二版, London, Springer, (1996); 以及 Leslie R. Rudnick, " Lubricant Additives: Chemistry and Applications, " New York. Marcel Dekker (2003) 中,将两者并入本申请作为参考。在一些实施方式中,添加剂可以选自洗涤

剂、分散剂、摩擦改性剂 (frictionmodifier)、倾点下降剂、破乳剂、消泡剂、缓蚀剂、抗磨剂、抗氧化剂、防锈剂以及它们的组合。一般地,如果使用,润滑剂组合物中各添加剂的浓度可以为约 0.001wt% 至约 20wt%, 约 0.01wt% 至约 10wt%, 或者约 0.1wt% 至约 5wt%, 基于润滑剂组合物的总重量。

[0154] 本申请披露的润滑剂组合物可以包括洗涤剂,所述洗涤剂能够通过保持胶悬体中的不溶颗粒以及在一些情形中通过中和酸来控制清漆 (varnish)、环形区沉淀物 (ring zone deposit) 和锈。本领域技术人员已知的任何洗涤剂可以用于润滑剂组合物。合适洗涤剂的非限制性实例包括金属磺酸盐、金属酚盐、金属水杨酸盐、金属膦酸盐、金属硫代膦酸盐以及它们的组合。金属可以是适合制备磺酸盐、酚盐、水杨酸盐或膦酸盐洗涤剂的任何金属。合适金属的非限制性实例包括碱金属、碱土金属 (alkaline metal) 和过渡金属。在一些实施方式中,金属为 Ca, Mg, Ba, K, Na, Li 等。洗涤剂的含量可以为约 0.01wt% 至约 10wt%, 约 0.05wt% 至约 5wt%, 或者约 0.1wt% 至约 3wt%, 基于润滑剂组合物的总重量。一些合适的洗涤剂已经描述于 Mortier 等, " Chemistry and Technology of Lubricants " 第二版, London, Springer, 第 3 章, 第 75-85 页 (1996); 和 Leslie R Rudnick, " Lubricant Additives :Chemistry and Applications, " New York. Marcel Dekker, 第 4 章, 第 113-136 页 (2003), 将两者并入本申请作为参考。

[0155] 本申请披露的润滑剂组合物可以包括分散剂,所述分散剂能够通过保持以胶态悬浮的颗粒来防止淤渣 (sludge)、清漆和其它沉淀物。本领域技术人员已知的任何分散剂可以用于润滑剂组合物。合适分散剂的非限制性实例包括琥珀酰亚胺、琥珀酰胺、苄胺、琥珀酸酯、琥珀酸酯 - 酰胺、Mannich 类分散剂、含磷分散剂、含硼分散剂以及它们的组合。分散剂的含量可以为约 0.01wt% 至约 10wt%, 约 0.05wt% 至约 7wt%, 或者约 0.1wt% 至约 4wt%, 基于润滑剂组合物的总重量。一些合适的分散剂已经描述于 Mortier 等., " Chemistry and Technology of Lubricants " 第二版, London, Springer, 第 3 章. 第 86-90 页 (1996); 和 Leslie R. Rudnick, " Lubricant Additives :Chemistry and Applications " New York, Marcel Dekker, 第 5 章, 第 137-170 页 (2003), 将两者并入本申请作为参考。

[0156] 本申请披露的润滑剂组合物可以包含能够降低运动部件之间的摩擦的摩擦改性剂。本领域技术人员已知的任何摩擦改性剂可以用于润滑剂组合物。合适摩擦改性剂的非限制性实例包括脂肪酸, 脂肪酸的衍生物 (例如, 酯、酰胺、金属盐等), 单 -、二 - 或三 - 烷基取代的磷酸或膦酸, 单 -、二 - 或三 - 烷基取代的磷酸或膦酸的衍生物 (例如, 酯、酰胺、金属盐等), 单 -、二 - 或三 - 烷基取代的胺, 单 - 或二 - 烷基取代的酰胺以及它们的组合。在一些实施方式中, 摩擦改性剂选自脂族胺, 乙氧基化的脂族胺, 脂族羧酸酰胺, 乙氧基化的脂族醚胺, 脂族羧酸, 甘油酯, 脂族羧酸酯 - 酰胺, 脂族咪唑啉, 脂族叔胺, 其中脂族基或脂族基团含有大于约 8 个碳原子, 以使得该化合物可合适地溶于油。在其它实施方式中, 摩擦改性剂包括通过使脂族琥珀酸或酸酐与氨或伯胺反应形成的脂族取代的琥珀酰亚胺。摩擦改性剂的含量可以为约 0.01wt% 至约 10wt%, 约 0.05wt% 至约 5wt%, 或约 0.1 至约 3wt%, 基于润滑剂组合物的总重量。一些合适的摩擦改性剂已经描述于 Mortier 等, " Chemistry and Technology of Lubricants, " 第二版, London, Springer, 第 6 章, 第 183-187 页 (1996), 和 Leslie R. Rudnick, " Lubricant Additives :Chemistry and

Applications, " New York, Marcel Dekker, 第 6 和 7 章, 第 171-222 页 (2003), 将两者并入本申请作为参考。

[0157] 本申请披露的润滑剂组合物可以包含可以降低润滑剂组合物倾点的倾点下降剂。本领域技术人员已知的任何倾点下降剂可以用于润滑剂组合物。合适倾点下降剂的非限制性实例包括聚甲基丙烯酸酯, 聚丙烯酸酯, 邻苯二甲酸二(四-链烷烃苯酚)酯(di(tetra-paraffin phenol)phthalate), 四链烷烃苯酚的缩合物, 氯化链烷烃(chlorinated paraffin)与萘的缩合物, 以及它们的组合。在一些实施方式中, 倾点下降剂包括乙烯-乙酸乙烯酯共聚物, 氯化链烷烃与酚的缩合物, 聚烷基苯乙烯等。倾点下降剂的含量可以为约 0.01wt% 至约 10wt%, 约 0.05wt% 至约 5wt%, 或者约 0.1wt% 至约 3wt%, 基于润滑剂组合物的总重量。一些合适的倾点下降剂已经描述于 Mortier 等, " Chemistry and Technology of Lubricants" 第二版, London, Springer, 第 6 章, 第 187-189 页 (1996); 和 Leslie R. Rudnick, " Lubricant Additives: Chemistry and Applications, " New York, Marcel Dekker, 第 11 章, 第 329-354 页 (2003), 将两者并入本申请作为参考。

[0158] 本申请披露的润滑剂组合物可以包含破乳剂, 所述破乳剂可以促进暴露于水或蒸汽的润滑剂组合物中的水-油分离。本领域技术人员已知的任何破乳剂可以用于润滑剂组合物。合适破乳剂的非限制性实例包括阴离子表面活性剂(例如, 烷基-萘磺酸盐, 烷基苯磺酸盐等), 非离子型烷氧基化的烷基酚树脂, 氧化烯的聚合物(例如, 聚氧化乙烯, 聚氧化丙烯, 氧化乙烯、氧化丙烯的嵌段共聚物等), 油溶性酸的酯以及它们的组合。破乳剂的含量可以为约 0.01wt% 至约 10wt%, 约 0.05wt% 至约 5wt%, 或约 0.1wt% 至约 3wt%, 基于润滑剂组合物的总重量。一些合适的破乳剂已经描述于 Mortier 等, " Chemistry and Technology of Lubricants, " 第二版, London, Springer, 第 6 章, 第 190-193 页 (1996), 将其并入本申请作为参考。

[0159] 本申请披露的润滑剂组合物可以包含可以破碎油中泡沫的消泡剂。本领域技术人员已知的任何消泡剂可以用于润滑剂组合物。合适消泡剂的非限制性实例包括硅油或聚二甲基硅氧烷, 氟硅氧烷, 烷氧基化的脂族酸, 聚醚(例如, 聚乙二醇), 支化的聚乙烯基醚, 聚丙烯酸酯, 聚烷氧基胺以及它们的组合。在一些实施方式中, 消泡剂包括甘油单硬脂酸酯, 聚二醇棕榈酸酯, 单硫代磷酸三烷基酯, 磺化蓖麻油酸的酯, 苯甲酰丙酮, 水杨酸甲酯, 甘油单油酸酯或甘油二油酸酯。消泡剂的含量可以为约 0.01wt% 至约 5wt%, 约 0.05wt% 至约 3wt%, 或约 0.1wt% 至约 1wt%, 基于润滑剂组合物的总重量。一些合适的消泡剂已经描述于 Mortier 等, " Chemistry and Technology of Lubricants" 第二版, London, Springer, 第 6 章, 第 190-193 页 (1996), 将其并入本申请作为参考。

[0160] 本申请披露的润滑剂组合物可以包含能够降低腐蚀的缓蚀剂。本领域技术人员已知的任何缓蚀剂可以用于润滑剂组合物。合适缓蚀剂的非限制性实例包括十二烷基琥珀酸的半酯(half ester)或酰胺, 磷酸酯, 硫代磷酸酯, 烷基咪唑啉, 肌氨酸以及它们的组合。缓蚀剂的含量可以为约 0.01wt% 至约 5wt%, 约 0.05wt% 至约 3wt%, 或者约 0.1wt% 至约 1wt%, 基于润滑剂组合物的总重量。一些合适的缓蚀剂已经描述于 Mortier 等, " Chemistry and Technology of Lubricants" 第二版, London, Springer, 第 6 章, 第 193-196 页 (1996), 将其并入本申请作为参考。

[0161] 本申请披露的润滑剂组合物可以包含能够降低摩擦和过度磨损的抗磨剂。本领域技术人员已知的任何抗磨剂可以用于润滑剂组合物。合适抗磨剂的非限制性实例包括二硫代磷酸锌,二硫代磷酸的金属(例如,Pb,Sb,Mo等)盐,二硫代氨基甲酸的金属(例如,Zn,Pb,Sb,Mo等)盐,脂肪酸的金属(例如,Zn,Pb,Sb等),硼化合物,磷酸酯,亚磷酸酯,磷酸酯或硫代磷酸酯的胺盐,二环戊二烯和硫代磷酸的反应产物,以及它们的组合。抗磨剂的含量可以为约0.01wt%至约5wt%,约0.05wt%至约3wt%,或约0.1wt%至约1wt%,基于润滑剂组合物的总重量。一些合适的抗磨剂已经描述于Leslie R. Rudnick, " Lubricant Additives :Chemistry and Applications," New York,Marcel Dekker,第8章,第223-258页(2003),将其并入本申请作为参考。

[0162] 本申请披露的润滑剂组合物可以包含特压(EP)添加剂(extreme pressureagent),所述特压添加剂可以防止在特压条件下滑动金属表面粘附(seizing)。本领域技术人员已知的任何特压添加剂可以用于润滑剂组合物。通常,特压添加剂是可以与金属化学结合形成表面膜的化合物,防止在高载荷下在相对金属表面上凸凹部分之间的粘结(welding of asperities)。合适特压添加剂的非限制性实例包括硫化动物或植物脂肪或油,硫化动物或植物脂肪酸酯,磷的三价或五价酸的完全或部分酯化酯,硫化烯烃,二烷基多硫化物,硫化Diels-Alder加合物,硫化二环戊二烯,脂肪酸酯和单不饱和烯烃的硫化或共硫化(co-sulfurized)混合物,脂肪酸、脂肪酸酯和 α -烯烃的共硫化共混物,官能取代的二烷基多硫化物,硫代醛(thia-aldehydes),硫代酮(thia-ketones),环硫化合物,含硫缩醛衍生物,萜烯和无环烯烃的共硫化共混物,和多硫化物烯烃产物(polysulfide olefin product),磷酸酯或硫代磷酸酯的胺盐和它们的组合。特压添加剂的含量可以为约0.01wt%至约5wt%,约0.05wt%至约3wt%,或约0.1wt%至约1wt%,基于润滑剂组合物的总重量。一些合适的特压添加剂已经描述于Leslie R. Rudnick, " Lubricant Additives. Chemistry and Applications" New York,Marcel Dekker,第8章,第223-258页(2003),将其并入本申请作为参考。

[0163] 本申请披露的润滑剂组合物可以包含可以降低或防止基油氧化的抗氧化剂。本领域技术人员已知的任何抗氧化剂可以用于润滑剂组合物。合适抗氧化剂的非限制性实例包括胺类抗氧化剂(例如,烷基二苯基胺,苯基- α -萘胺,烷基或芳烷基取代的苯基- α -萘胺,烷基化的对-亚苯基二胺,四甲基-二氨基二苯基胺等),酚类抗氧化剂(例如,2-叔丁基苯酚,4-甲基-2,6-二-叔丁基苯酚,2,4,6-三-叔丁基苯酚,2,6-二-叔丁基对甲酚,2,6-二-叔丁基苯酚,4,4'-亚甲基二-(2,6-二-叔丁基苯酚),4,4'-硫联二(6-二-叔丁基-间甲酚)等),硫类抗氧化剂(例如,二月桂基-3,3'-硫联二丙酸酯(dilauryl-3,3'-thiodipropionate),硫化酚类抗氧化剂等),磷类抗氧化剂(例如,亚磷酸盐或酯等),二硫代磷酸锌,可溶于油的铜化合物以及它们的组合。抗氧化剂的含量可以为约0.01wt%至约10wt%,约0.05wt%至约5%,或约0.1wt%至约3%,基于润滑剂组合物的总重量。一些合适的抗氧化剂已经描述于Leslie R. Rudnick, " Lubricant Additives :Chemistry and Applications" New York, Marcel Dekker,第1章,第1-28页(2003),将其并入本申请作为参考。

[0164] 本申请披露的润滑剂组合物可以包含能够抑制铁质金属表面腐蚀的防锈剂。本领域技术人员已知的任何防锈剂可以用于润滑剂组合物。合适防锈剂的非限制性实例

包括可溶于油的单羧酸（例如，2-乙基己酸，月桂酸，肉豆蔻酸，棕榈酸，油酸，亚油酸，亚麻酸，山萘酸，蜡酸等），可溶于油的多羧酸（例如，由妥尔油脂肪酸、油酸、亚油酸等制备的那些），其中烯基含有 10 个以上碳原子的烯基琥珀酸（例如，四丙烯基琥珀酸（tetrapropenylsuccinic acid），十四烯基琥珀酸（tetradecenyl succinic acid），十六烯基琥珀酸等（hexadecenyl succinic acid）），分子量为 600 至 3000 道尔顿的长链 α ， ω -二羧酸以及它们的组合。防锈剂的含量可以为约 0.01wt% 至约 10wt%，约 0.05wt% 至约 5%，或者约 0.1wt% 至约 3%，基于润滑剂组合物的总重量。

[0165] 添加剂可以为具有超过一种添加剂的添加剂母料（additive concentrate）的形式。添加剂母料可以包含合适的稀释剂，最优选具有合适粘度的烃油。该稀释剂可以选自天然油（例如，矿物油），合成油以及它们的组合。矿物油的非限制性实例包括链烷族类油（paraffin-based oil），环烷族类油（naphthenic-based oil），沥青类油（asphaltic-based oil）以及它们的组合。合成基油的非限制性实例包括聚烯烃油（尤其是氢化的 α -烯烃低聚物），烷基化的芳族物质，聚氧化烯，芳族醚，和羧酸酯（尤其是二酯油）以及它们的组合。在一些实施方式，稀释剂为轻质烃油，天然的或合成的。通常，稀释油在 40°C 的粘度可以为 13 至 35 厘沱。

[0166] 在一些实施方式中，所述润滑剂组合物的倾点低于不含有本发明的乙烯 / α -烯烃互聚物而是含有无规共聚物的润滑剂组合物的倾点，其中各聚合物的存在量为润滑剂组合物重量的 6.5wt%。

[0167] 在本发明的另一方面，含有 1wt% 的所述乙烯 / α -烯烃互聚物的润滑剂组合物在 0°C 是可倾倒的。

[0168] 如上所述，乙烯 / α -烯烃互聚物在油中的 1.0wt% 溶液的浊度测量值（turbidity measurement）小于或等于与之相当的共聚物的浊度测量值，其中所述与之相当的共聚物具有在高于 55°C 在 ± 5 J/g 内的相同 DSC 焓（J/g），以及在 10% 内的相同总乙烯含量。

[0169] 本发明的润滑剂组合物的颜色比不含有所述乙烯 / α -烯烃互聚物的润滑剂组合物明亮。

[0170] 本申请披露的润滑剂组合物可以适合用作机油（或发动机油或曲轴箱油），传动机构流体，齿轮油，动力转向流体，减震器流体，制动流体，液压系统工作流体和 / 或润滑脂。

[0171] 在一些实施方式中，本申请披露的润滑剂组合物为机油。该机油组合物可以用于润滑任何往复式内燃机、往复式压缩机以及曲轴箱设计的蒸汽机中的所有主要运动部件。在汽车应用中，该机油组合物也可以用于冷却热的发动机部件，使发动机不含锈迹和沉积物，和密封环形物和阀门免于燃烧气体的泄漏。该机油组合物可以包含基油和所述乙烯 / α -烯烃互聚物。该机油组合物可以进一步包含至少一种添加剂。在一些实施方式中，该机油组合物进一步包含倾点下降剂，洗涤剂，分散剂，抗磨剂，抗氧化剂，摩擦改性剂，防锈剂，或者它们的组合。

[0172] 在其它实施方式中，本申请披露的润滑剂组合物为用于汽车或工业应用的齿轮油。该齿轮油组合物可以用于润滑齿轮，后轴（rear axles），汽车传动系统，最终传动轴（final drive axles），农业和建筑设备的附件，齿轮外壳和封闭式链传动机构（enclosed chain drives）。该齿轮油组合物可以包含基油和所述乙烯 / α -烯烃互聚物。该齿轮油组

合物可以进一步包含至少一种添加剂。在一些实施方式中,该齿轮油进一步包含抗磨剂,特压添加剂,防锈剂,或者它们的组合。

[0173] 在其它实施方式中,本申请披露的润滑剂组合物为传动机构流体。该传动机构流体组合物可以用于自动传动系统或手动传动系统来减小传动损失。该传动机构流体组合物可以包含基油和所述乙烯/ α -烯烃互聚物。该传动机构流体组合物可以进一步包含至少一种添加剂。在一些实施方式中,该传动机构流体组合物进一步包含摩擦改性剂,洗涤剂,分散剂,抗氧化剂,抗磨剂,特压添加剂,倾点下降剂,消泡剂,缓蚀剂或者它们的组合。

[0174] 在其它实施方式中,本申请披露的润滑剂组合物为润滑脂,其用于需要长期润滑的各种应用和不能保持油如在立轴上的各种应用。该润滑脂组合物可以包含基油,所述乙烯/ α -烯烃互聚物和增稠剂。在一些实施方式中,该润滑脂组合物还包含络合剂,抗氧化剂,抗磨剂,特压添加剂,消泡剂,缓蚀剂或它们的混合物。在一些实施方式中,增稠剂为通过使金属氢氧化物(例如,氢氧化锂,氢氧化钠,氢氧化钾,氢氧化钙,氢氧化锌等)与脂肪、脂肪酸或酯反应形成的皂。一般地,所用的皂的类型取决于所期望的润滑脂性能。在其它实施方式中,增稠剂可以是非皂类(non-soap)增稠剂,选自粘土、硅胶、炭黑、各种合成有机材料和它们的组合。在其它实施方式中,增稠剂包括皂类增稠剂和非皂类增稠剂的组合。

[0175] 如本领域技术人员已知的,可以根据需要加入添加剂来调节润滑剂组合物的性能。

[0176] 润滑剂组合物的制备方法

[0177] 本申请披露的润滑剂组合物可以通过本领域技术人员已知的用于制备润滑油的任何方法来制备。在一些实施方式中,基油可以与乙烯/ α -烯烃互聚物和任选的至少一种添加剂共混或混合。可以将乙烯/ α -烯烃互聚物和任选的添加剂单独或同时加入至基油。在一些实施方式中,可以在一次或多次添加中将乙烯/ α -烯烃互聚物和任选的添加剂单独添加至基油,可以以任何顺序添加。在其它实施方式中,将乙烯/ α -烯烃互聚物和添加剂同时添加到基油中,任选地以添加剂母料的形式添加。在一些实施方式中,可以通过将混合物加热至约 25 ~ 约 200°C,约 50 至约 150°C 或约 75 至约 125°C 的温度,来辅助乙烯/ α -烯烃互聚物或任何固体添加剂在基油中的溶解。

[0178] 本领域技术人员已知的任何混合或分散设备可以用来共混、混合或溶解各成分。共混、混合或溶解可以在共混机、搅拌器、分散器、混合器(例如, Ross 双行星式混合器和 Collette 行星式混合器),匀化器(例如, Gaulin 匀化器和 Rannie 匀化器),磨机(例如,胶体磨,球磨机和砂磨机)或者本领域已知的任何其它混合或分散设备中进行。

[0179] 本发明的实施方式提供了由基油和所述乙烯/ α -烯烃互聚物制成的润滑剂组合物。优选地,该乙烯/ α -烯烃互聚物是含有至少一个软嵌段和至少一个硬嵌段的多嵌段共聚物。

[0180] 给出以下实施例以例示本发明的实施方案,但是并不意图将本发明限制为所列的具体实施方式。如果没有相反说明,所有的份和百分数均以重量计。所有数值均是近似的。当给出数值范围时,应理解的是,在规定的范围以外的实施方案仍可能落在本发明的范围内。不应将在每个实施例中描述的具体细节视为本发明的必要特征。

实施例

[0181] 测试方法

[0182] 在下列实施例中,使用了下列分析技术:

[0183] GPC-IR 方法

[0184] 凝胶渗透色谱 (GPC)

[0185] 凝胶渗透色谱系统由 Polymer Laboratories 型号 PL-210 或 Polymer Laboratories 型号 PL-220 仪器构成。柱和传送带隔室在 150°C 运行。使用 4 个 Polymer Laboratories 20-微米 Mixed-A 柱。溶剂为 1,2,4-三氯苯。将样品以 0.1 克聚合物在 50 毫升含 200ppm 丁基化羟基甲苯 (BHT) 的溶剂中的浓度制备。通过在 160°C 轻微搅拌 2 小时来制备样品。所用注入体积为 200 微升,流速为 1.0 毫升/分钟。

[0186] 用分子量为 580 至 8,400,000 的 21 个窄分子量分布聚苯乙烯标准物进行 GPC 柱组件的校正,以 6 种“鸡尾酒”混合物的形式布置,其中各个分子量之间间隔至少十倍 (decade)。所述标准物购自 Polymer Laboratories (Shropshire, UK)。对于分子量等于或大于 1,000,000 以在 50 毫升溶剂中 0.025 克制备聚苯乙烯标准物,对于分子量小于 1,000,000 以在 50 毫升溶剂中 0.05 克制备聚苯乙烯标准物。在 80°C 温和搅拌 30 分钟将聚苯乙烯标准物溶解。首先试验窄标准物混合物,并按最高分子量组分递减的顺序,以使降解最小化。利用下面的方程 (如 Williams 和 Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Let.*, 6, 621 (1968) 中所述) 将聚苯乙烯标准峰分子量转化为聚乙烯分子量: $M_{\text{聚乙烯}} = 0.431 (M_{\text{聚苯乙烯}})$ 。

[0187] 使用 Viscotek TriSEC 软件版本 3.0 进行聚乙烯当量分子量计算。

[0188] 通过红外检测器测量分子量 - 共聚单体组成

[0189] 全部 GPC 曲线的共聚单体组成可以使用可得自西班牙巴伦西亚 Polymer Char (<http://www.polymerchar.com/>) 的 IR4 红外检测器进行测量。

[0190] 检测器的“组成模式”配有测量感应器 (CH_2) 和组成感应器 (CH_3), 所述测量感应器 (CH_2) 和组成感应器 (CH_3) 是 $2800\text{--}3000\text{cm}^{-1}$ 区域的固定式窄带红外过滤器。测量感应器检测聚合物上的亚甲基 (CH_2) 碳 (其直接涉及溶液中的聚合物浓度), 而组成感应器检测聚合物的甲基 (CH_3)。组成信号 (CH_3) 除以测量信号 (CH_2) 的算术比率对溶液中的测量聚合物的共聚单体含量敏感, 并且用已知的乙烯 α -烯烃共聚物标准物对它的响应进行校正。

[0191] 当与 GPC 仪器一起使用时, 检测器提供 GPC 过程中洗脱聚合物的浓度 (CH_2) 和组成 (CH_3) 的信号响应。聚合物特定校正可以通过对具有已知共聚单体含量 (优选使用 NMR 测量) 的聚合物测量 CH_3 与 CH_2 的面积比率来建立。聚合物的共聚单体分布可以通过应用各个 CH_3 和 CH_2 响应面积比率的参照校正 (即, 面积比率 CH_3/CH_2 对共聚单体含量) 进行估计。

[0192] 通过获得各个洗脱体积中 CH_3/CH_2 响应的比值, 测量对聚合物组成的响应。在应用适当的参照校正之后, 组成响应可以用来估计各洗脱体积的共聚单体含量。整个 GPC 分布的积分提供聚合物的平均共聚单体含量, 而由共聚单体对分子量的直线的斜率提供了共聚单体分布的均一性的指示。当对组成测定的 GPC 色谱图进行积分时, 积分区域应该在色谱图的任一端设定为大于聚合物的 5wt%。

[0193] 在该系统中将红外光谱法用于测量聚合物的共聚单体含量与如以下参考中所述的 GPC/FTIR 系统大体上类似:

[0194] Markovich, Ronald P.; Hazlitt, Lonnie G.; Smith, Linley; "Development of gel-permeation chromatography-Fourier transform infrared spectroscopy

for characterization of ethylene-based polyolefin copolymers " . Polymeric Materials Science and Engineering(1991),65,98-100。

[0195] Deslauriers, P.J. ;Rohlfing, D.C. ;Shieh, E.T. ; " Quantifying short chain branching microstructures in ethylene-1-olefin copolymers using size exclusion chromatography and Fourier transform infrared spectroscopy (SEC-FTIR) " , Polymer (2002),43,59-170。

[0196] DSC 标准方法

[0197] 差示扫描量热法结果使用配有 RCS 冷却附件和自动进样器的 TAI 型号 Q1000DSC 确定。使用 50 毫升 / 分钟的氮吹扫气体流。将样品在压机中压成薄膜并于约 175℃ 熔融, 然后空气冷却至室温 (25℃)。然后, 将 3-10 毫克的材料切成 6mm 直径的圆盘, 准确地称重, 置于轻铝锅内 (约 50 毫克), 然后, 压接关闭 (crimped shut)。用以下温度分布研究样品的热行为。将样品快速加热至 180℃ 并恒温保持 3 分钟, 以除去任何先前的热历史。然后以 10℃ /min 的冷却速率将样品冷却至 -40℃ 并在 -40℃ 保持达 3 分钟。其后以 10℃ /min 的加热速率将样品加热至 150℃。记录冷却和第二加热曲线。

[0198] 相对于在 -30℃ 和熔化终止之间绘出的线性基线, 将 DSC 熔化峰值按照热流速率 (W/g) 中的最大值进行测量。使用线性基线, 将熔解热按照 -30℃ 和熔化终止间的熔融曲线下的面积进行测量。

[0199] 密度

[0200] 根据 ASTM D1928 制备用于密度测量的样品。在样品压制的 1 小时内利用 ASTM D792 方法 B 进行测量。

[0201] 熔体指数

[0202] 根据 ASTM D 1238, 条件 190℃ /2.16 千克测量熔体指数或 I_2 。也根据 ASTM D 1238, 条件 190℃ /10 千克测量熔体指数或 I_{10} 。

[0203] ATREF

[0204] 根据美国专利 4,798,081 和 Wilde, L. ;Ryle, TR. ;Knobeloch, D.C. ;Peat, I.R. ;Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers, J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982) 中所述的方法进行分析用温升淋洗分级 (ATREF) 分析, 将它们的全部内容通过引用的方式并入本文。将待分析的组合物溶于邻二氯苯中, 并通过以 0.1℃ / 分钟的冷却速率将温度缓慢降至 20℃ 来使其在包含惰性载体 (不锈钢丸) 的柱中结晶。该柱配有红外检测器。然后通过以 1.5℃ /min 的速率将洗脱溶剂 (邻二氯苯) 的温度从 20℃ 缓慢升至 120℃ 来从柱中洗脱结晶聚合物样品, 从而产生 ATREF 色谱曲线。

[0205] ^{13}C NMR 分析

[0206] 通过向 10mm NMR 管中的 0.4g 样品添加 3 克四氯化碳 - d^2 / 邻二氯苯 50/50 混合物来制备样品。通过将 NMR 管及其内容物加热至 150℃ 使样品溶解和均化。对应 100.5MHz 的 ^{13}C 共振频率, 使用 JEOL ECLIPSE™ 400MHz 分光计或 Varian Unity PLUS™ 400MHz 分光计收集数据。使用 4000 瞬变 / 数据文件, 以 6 秒脉冲重复延迟, 获得数据。对于定量分析, 为了实现最小的信噪比, 将多个数据文件加至一起。谱宽为 25000Hz, 最小文件大小为 32K 数据点。在 130℃ 以 10mm 宽谱带探针分析样品。使用 Randall 的三元组法 (Randall, J.C. ;

JMS-Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, 201-317 (1989)) 测定共聚单体结合, 将其全部内容通过引用的方式并入本文。

[0207] 通过 TREF 进行的聚合物分级

[0208] 通过在 160°C 搅拌 4 小时将 15-20 克聚合物溶于 2 升邻二氯苯而进行大规模 TREF 分级。通过 15psig (100kPa) 氮气将聚合物溶液置于 3 英寸 × 4 英尺 (7.6 厘米 × 12 厘米) 钢柱上, 所述钢柱填充有 30-40 目 (600-425 μm) 球状的技术质量玻璃珠粒 (可得自 Potters Industries, HC 30Box 20. Brownwood, TX, 76801) 和不锈钢的 0.028" (0.7mm) 直径的钢丝切丸 (cut wire shot) (可得自 Pellets, Inc. 63 Industrial Drive, North Tonawanda, NY, 14120) 的 60 : 40 (v : v) 混合物。将该柱浸于初始设置成 160°C 的热控油套中。首先将管柱弹道式 (ballistically) 冷却至 125°C, 然后, 以 0.04°C / 分钟缓慢冷却至 20°C, 并维持 1 小时。将邻二氯苯以约 65 毫升 / 分钟引入, 同时使温度以 0.167°C / 分钟升高。

[0209] 将来自制备型 TREF 柱的约 2000 毫升的部分洗脱液收集在 16 站热级分收集器 (16 station heated fraction collector) 中。使用旋转蒸发器将每一级分中的聚合物浓缩, 直至剩余约 50 至 100ml 的聚合物溶液。将该浓缩溶液静置过夜, 然后添加过量的甲醇, 过滤并淋洗 (包括最后的淋洗在内大约 300-500ml 的甲醇)。过滤步骤是利用 5.0 μm 聚四氟乙烯涂覆的滤纸 (可得自 Osmonics Inc., Cat#Z50WP04750) 在 3 位置真空辅助过滤站上进行的。将滤得的级分在 60°C 的真空烘箱中干燥过夜, 并在分析天平上称量, 然后用于进一步测试。

[0210] 门尼粘度

[0211] 根据 ASTM D1646-06 在 125°C, ML 1+4 (MU), 测量门尼粘度。

[0212] 油测量

[0213] 浊度

[0214] 使用 HACH RATIO Turbidimeter Model 18900, 采用 0-20NTU 分辨等级 (resolution scale) (+/-0.1NTU) 来测量油或溶剂溶液的浊度。

[0215] 倾点

[0216] 将样品倒入 ASTM D 97 所规定的透明玻璃的圆柱形试验缸中, 至标记水平。用中心钻孔带有测试温度计的橡胶塞密闭该试验缸。调节温度计, 使得温度计与试验缸同轴, 并浸入试验缸中, 由此毛细管的起始端在样品表面下面约 3mm。然后将样品放置于 Forma Scientific Cloud and Pour Console 中。初始温度设定为 10°C, 并以 6°C 的间隔向下调节, 直到当将样品在水平位置保持 5 秒钟时样品没有移动。记录该读数, 最终的倾点结果加上 3°C。

[0217] 增稠效率

[0218] 根据 ASTM D445 测量增稠效率, 将其并入本申请作为参考。聚合物的增稠效率等于在零剪切下 100°C 时 1wt% 聚合物油溶液的运动粘度。

[0219] 永久剪切稳定性指数 (Permanent Shear Stability Index)

[0220] 根据 ASTM 6022 在 100°C 测量永久剪切稳定性指数 (PSSI), 将该 ASTM6022 并入本申请作为参考。

[0221] 小型旋转粘度计测量法 (Mini-Rotational Viscometry)

[0222] 根据 ASTM D3928 和 D4684 进行小型旋转粘度计测量法, 将两者并入本申请作为参

考。

[0223] 冷起动模拟 (Cold Cranking Simulation)

[0224] 根据 ASTM 5293 进行冷起动模拟, 将其并入本申请作为参考。

[0225] 确定本发明实施例的目标组成的方法

[0226] 可以通过合理选择催化剂来控制本发明共聚物的嵌段结构 (blockarchitecture), 从而在各种反应器条件下制备各种链段的期望共聚单体含量。可以通过采用单催化剂独立地进行聚合反应试验来预测各链段类型中所引入的共聚单体的量。因此, 使用乙烯 / 丙烯共聚物的情形, 反应器中丙烯与乙烯浓度的比率 ($[C_3]/[C_2]$) 决定了各催化剂所引入的丙烯的量 (相对于乙烯)。通过引入链穿梭剂, 通过统计偶联 (statistical coupling) 由各催化剂类型产生的聚合物链段而产生 '嵌段的 (blocky)' 结构。然后通过催化剂 A₁ 与催化剂 A₂ 的比率来控制引入到聚合物的总共聚单体。在 Arriola 等, "Catalytic Production of Olefin Block Copolymers via Chain Shuttling Polymerization", Science, 312 (2006) 中, 解释了该制备和方法的概念。

[0227] 根据以上方法, 可以由反应器条件和聚合物的总共聚单体含量估计被催化剂 A1 引入到聚合物中 wt% 乙烯或丙烯, 被催化剂 A2 引入到聚合物中 wt% 乙烯或丙烯, 以及各催化剂所产生的聚合物量。

[0228] 可以如下估计引入到聚合物中的全部 / 总单体或共聚单体 :

[0229] 所引入的总共聚单体 = $M_{Overall} = X_A M_A + X_B M_B$

[0230] 其中 $M_{Overall}$ = 整个聚合物所引入的总 wt% C₂

[0231] M_A = 链段中通过催化剂 A1 引入的 wt% C₂

[0232] M_B = 链段中通过催化剂 A2 引入的 wt% C₂

[0233] X_A = 催化剂 A1 所产生的链段的重量分率

[0234] X_B = 催化剂 A2 所产生的链段的重量分率

[0235] 注释 : $X_A + X_B = 1$

[0236] 使用通过 FTIR 或 NMR 所测量的引入到聚合物中的总单体或共聚单体, 并且已知在制备时间点反应器中各链段类型的共聚单体浓度, 可以确定各催化剂所产生的聚合物的重量分率 :

[0237] 催化剂 A1 所产生的链段的重量分率 $X_A = \frac{M_{Overall} - M_B}{M_A - M_B}$

[0238] 催化剂 A2 所产生的链段的重量分率 $X_B = 1 - X_A$

[0239] 确认链段组成的其它分析方法包括但不限于 DSC, NMR, 和通过聚合物分级 (温度分级, 溶剂分级, 分子量分级) 获得的聚合物级分的后继分析。此外, 也可以使用诸如在 Albrecht 等, "Separation and Characterization of 乙烯 - 丙烯共聚物 s by High-Temperature Gradient HPLC Coupled to FTIR Spectroscopy", Macromol. Symp., 257, 46-55 (2007) 中描述的高温液相色谱等技术。对于这些方法中的任一种, 可以使用基于通过类似催化剂体系制备的且具有在相同范围内的分子量和总组成的无规共聚物的合适校正, 来估计示例嵌段共聚物的组成。

[0240] 催化剂

[0241] 如果使用, 术语 "过夜" 是指大约 16-18 小时的时间, 术语 "室温" 是指 20-25°C 的

温度,以及术语“混合烷烃”是指可以从 ExxonMobil Chemical Company 以商品名 Isopar E® 商购得到的 C₆₋₉ 脂族烃混合物。如果本申请中的化合物名称与其结构示意图不符,则应以结构示意图为准。所有金属络合物的合成和所有筛选实验的制备都是使用干燥箱技术在干燥氮气气氛中进行的。所用的所有溶剂是 HPLC 级的并且在使用之前进行干燥。

[0242] MMAO 是指改性的甲基铝氧烷,可以从 Akzo-Nobel Corporation 商购得到的三异丁基铝改性的甲基铝氧烷。

[0243] 催化剂 (A5) 的制备如下进行。

[0244] 双-亚胺,3-(2,6-二异丙基苯基亚氨基)丁烷-2-叉基-2,6-二异丙基苯胺 (bis-imine, 3-(2,6-diisopropylphenylimino)butan-2-ylidene-2,6-diisopropylbenzenamine) 根据 W02003/051935 公开的方法合成。

[0245] a) 合成 N-(3-(2,6-二异丙基苯基氨基)-3-甲基丁烷-2-叉基)-2,6-二异丙基苯胺

[0246] 在氮气充填的手套箱 (glovebox) 中,将上述双亚胺 (6.48g, 16.0mmol) 溶解于甲苯 (50mL) 中,然后逐滴加入三甲基铝 (9.61mL, 19.2mmol)。在室温搅拌 1 小时后,将反应混合物从手套箱中取出,在氮气吹扫下非常缓慢地加入水 (10mL)。混合物剧烈地起泡,颜色慢慢地从黄色变为无色,产生白色沉淀物。过滤混合物,除去不溶的铝盐。分离滤液的有机层,水层用醚 (100mL) 洗涤。在 MgSO₄ 干燥合并的有机级分,过滤,然后在真空中除去挥发物,得到 6.55g (73.6%) 无色固体。

[0247] b) 合成 3-(2,6-二异丙基苯基氨基)-3-甲基丁-2-酮

[0248] 将上述反应的产物 (17.45g, 41.5mmol) 溶解于乙醇 (200mL) 中。加入水 (65mL), 沉淀白色固体。历经 60 分钟,通过滴液漏斗加入硫酸 (1.0M, 150mL, 150mmol), 同时搅拌反应混合物。在反应过程中,固体溶解,形成浅黄色溶液,将其在回流温度加热 1 小时,然后冷却至室温。缓慢加入氢氧化钾小球 (~20g), 同时监测 pH。在达到终点 (pH ~ 11) 之后立即用乙醚 (ether) (2X150mL) 萃取产物,用盐水洗涤,用 MgSO₄ 干燥,过滤。当通过蒸发除去溶剂时,形成白色沉淀物。将其收集,用冷戊烷洗涤。收率 = 1.75g。剩余溶液溶解于戊烷 (100mL), 用盐水洗涤,除去残留的水,用 MgSO₄ 干燥,过滤,并蒸发至约 30mL。通过冷却沉淀出另外的白色固体。收率 = 1.41g。总收率 = 3.16g (29.1%)。

[0249] c) 合成 2,6-二异丙基-N-(2-甲基-3-(辛基亚氨基)丁-2-基)苯胺

[0250] 将上述反应的产物 (1.500g, 5.74mmol) 溶解于 25mL 圆底烧瓶中的甲苯 (15mL) 中,加入辛胺 (1.00mL, 6.03mmol)。加入极少量的 (约 1mg) 对甲苯磺酸,使用所带的 Dean-Stark 冷凝器在回流温度加热该混合物。加热过夜之后,加入另外的正辛胺 (2.00mL, 12.1mmol), 进一步加热反应混合物,以实现完全转化。加入水 (5mL)。分离有机层,用 MgSO₄ 干燥,过滤,然后蒸发挥发物。收集 1.62g (75.8%) 无色粘性液体。

[0251] 在氮气充填的手套箱中,将亚胺-胺 (imino-amine) 配体 (5.548g, 14.89mmol) 溶解于甲苯 (80mL), 加入 n-BuLi (1.6M, 在己烷中, 10.2mL, 16.4mmol)。将该澄清黄色溶液在室温搅拌 1 小时,然后加入 HfCl₄ (4.769g, 14.89mmol)。在室温搅拌 6 小时,之后加入 MeMgBr (3.0M, 在乙醚中, 16.4mL, 49.1mmol)。连续搅拌过夜,颜色缓慢地由淡黄色发展为棕褐色。在真空从反应中除去挥发物,加入己烷 (100mL)。搅拌混合物 30 分钟,过滤,用另外的己烷 (100mL) 洗涤固体。在真空从合并的滤液中除去溶剂,得到浅茶色 (light tan) 固

体。收率 = 6.472g (73.0%)。

[0252] 助催化剂 1 甲基二 (C₁₄₋₁₈ 烷基) 铵盐的四 (五氟苯基) 硼化物 (此后称为脂肪族长链铵硼化物 (armeenium borate)) 的混合物,其基本上如 USP5,919,9883 的实施例 2 所披露,通过长链三烷基胺 (Armeen™ M2HT,可得自 Akzo-Nobel, Inc.)、HCl 和 Li[B(C₆F₅)₄] 的反应而制备。

[0253] 助催化剂 2 混合 C₁₄₋₁₈ 烷基二甲基铵盐的双 (三 (五氟苯基)-铝烷)-2-十一烷基咪唑化物 (imidazolide),根据 USP 6,395,671 的实施例 16 制备。

[0254] 穿梭剂所使用的穿梭剂包括二乙基锌 (DEZ, SA1)、二 (异丁基) 锌 (SA2)、二 (正己基) 锌 (SA3)、三乙基铝 (TEA, SA4)、三辛基铝 (SA5)、三乙基镓 (SA6)、异丁基铝双 (二甲基 (叔丁基) 硅氧烷) (SA7)、异丁基铝双 (二 (三甲基甲硅烷基) 胺化物) (SA8)、正辛基铝二 (吡啶-2-甲氧化物) (SA9)、双 (正十八烷基) 异丁基铝 (SA10)、异丁基铝双 (二 (正戊基) 胺化物) (SA11)、正辛基铝双 (2,6-二-叔丁基苯氧化物) (SA12)、正辛基铝二 (乙基 (1-萘基) 胺化物) (SA13)、乙基铝双 (叔丁基二甲基硅氧化物) (ethylaluminumbis(t-butyl)dimehtylsiloxide, SA14)、乙基铝二 (双 (三甲基甲硅烷基) 胺化物) (SA15)、乙基铝双 (2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷胺化物) (SA16)、正辛基铝双 (2,3,6,7-二苯并-1-氮杂环庚烷胺化物) (SA17)、正辛基铝双 (二甲基 (叔丁基) 硅氧化物) (SA18)、乙基锌 (2,6-二苯基苯氧化物) (SA19) 和乙基锌 (叔丁氧化物) (SA20)。

[0255] 实施例 1-16, 对比例 A、B、E 和 F

[0256] 在配有内部搅拌器的计算机控制的高压釜反应器中进行连续溶液聚合。在配有用于控制温度的夹套和内部热电偶的 3.8L 反应器中,加入已纯化的混合烷烃溶剂 (可得自 ExxonMobil Chemical Company 的 Isopar™ E)、2.70 磅/小时 (1.22 千克/小时) 的乙烯、丙烯和氢气 (如果使用)。通过质量流量控制器测量进入反应器的溶剂进料。变速隔膜泵控制进入反应器的溶剂流速和压力。在泵排放时,取侧流提供用于催化剂和助催化剂和 SA1 注射管线以及反应器搅拌器的冲洗流。通过 Micro-Motion 质量流量计测量这些流,并通过控制阀或通过针阀的手工调节进行控制。将剩余的溶剂与丙烯、乙烯和氢 (如果使用) 合并,并供至反应器中。使用质量流量控制器来按需要向反应器输送氢。在进入反应器之前,使用热交换器控制溶剂/单体溶液的温度。此流进入反应器的底部。使用泵和质量流量计计量催化剂组分溶液,且将其与催化剂冲洗溶剂合并,并引入反应器的底部。在剧烈搅拌条件下将反应器在 500psig (3.45MPa) 全液体 (liquid-full) 运行。通过反应器顶部的排出管线将产物移除。反应器的所有排出管线都用蒸汽加热并绝热。将少量水与任何稳定剂或其它添加剂一起添加至排出管线中并使该混合物通过静态混合器,由此终止聚合。然后使产品流在脱挥发分之前通过热交换器进行加热。使用排气式挤出机挤出和水冷造粒机,从而回收聚合物产品。工艺细节和结果示于表 1 中。选择的聚合物的性质列于表 2。对于对比例 A、B、E 和 F,未向反应器引入穿梭剂。

[0257] 选择的聚合物的性质列于表 2。对比例 C 为 Paratone 8941 (ExxonMobilChemical Co.),对比例 D 为 Nordel IP 225 (The Dow Chemical Company)。

[0258] 表 1 制备示例性聚合物的工艺细节

[0259]

实 施 例	C ₂ H ₄ kg/hr	C ₃ H ₆ kg/hr	溶剂 kg/hr	H ₂ sccm ¹	T °C	催化剂 Al ² ppm	催化剂 Al ¹ 流速 kg/hr	催化剂 Al ⁵ ppm	A5 流速 kg/hr	DEZ 浓度 ppm Zn	DEZ 流速 kg/hr	助催化 剂浓度 ppm	助催 化剂 流速 kg/hr	[C ₂ H ₄]/ [DEZ] ⁴	聚合 速度 ⁵ kg/hr	转化率 %	固体 %	效率 ⁷
A*	1.48	1.5	10.5	109.9	120.0	64.2	0.090	19.8	0.198	-	-	573.7	0.065	-	1.2	85.1	9.2	0.17
3*	1.04	1.4	10.0	99.9	100.0	19.8	0.055	61.1	0.019	-	-	427.3	0.040	-	1.2	92.0	9.2	0.51
1*	1.04	1.5	22.0	2.1	100.0	19.8	0.168	18.9	0.038	-	-	427.3	0.069	-	1.2	89.4	9.2	0.33
1	1.48	1.5	10	0.0	119.9	64.2	0.090	19.8	0.197	4001	0.105	573.7	0.058	1027.3	1.2	83.7	9.2	0.17
2	1.04	1.3	10.0	1.0	99.8	19.8	0.067	61.1	0.023	3017	0.102	427.3	0.051	767.6	1.2	90.2	9.1	0.42
3	1.04	1.3	10.0	1.0	100.0	19.8	0.066	61.1	0.023	3017	0.073	427.3	0.051	1158.5	1.1	89.5	9.1	0.42
4	1.28	1.3	12.0	89.9	100.0	19.2	0.023	51.9	0.112	2431	0.045	946.4	0.052	1523.8	1.5	93.1	13.2	0.24
5	1.05	1.7	9.9	0.0	120.0	53.1	0.013	59.2	0.253	3030	0.104	†	†	536.9	3.7	92.9	-	0.30
6	1.05	1.8	10.0	0.0	120.0	53.1	0.017	59.2	0.230	3030	0.100	†	†	907.3	3.2	88.8	-	0.25
7	1.09	1.8	10.0	43.3	120.0	53.1	0.018	59.2	0.229	3030	0.052	†	†	1478.8	3.5	90.5	-	0.26
8	1.00	1.5	10.1	0.0	120.0	53.1	0.018	59.2	0.229	3030	0.102	†	†	873.9	3.2	89.4	-	0.29
9	1.08	1.8	9.7	0.0	120.0	53.1	0.018	59.2	0.230	3030	0.097	†	†	633.6	3.6	92.0	-	0.23
10	1.02	1.7	10.0	0.0	119.9	53.1	0.025	59.2	0.209	3030	0.098	†	†	893.1	3.3	89.5	-	0.21
11	1.04	1.5	22.0	2.5	100.1	19.8	0.161	18.9	0.041	3017	0.096	427.3	0.067	863.7	1.2	89.7	9.4	0.34
12	1.04	1.5	22.0	2.1	99.9	19.8	0.175	18.9	0.040	3017	0.150	427.3	0.070	598.9	1.2	88.9	9.5	0.30
13	1.04	2.1	22.0	2.4	100.0	19.8	0.139	18.9	0.063	3017	0.096	427.3	0.062	962.2	1.1	88.5	8.5	0.34
1*	0.87	1.4	15.2	110.9	100.0	13.4	0.103	13.0	0.184	-	-	427.3	0.079	-	1.05	88.9	5.9	0.284
14	0.87	1.4	15.2	73.9	100.0	13.4	0.114	13.0	0.218	990.8	0.046	382.4	0.091	4615	1.09	89.6	6.1	0.258
15	0.87	1.4	15.2	58.6	100.0	13.4	0.111	30.4	0.091	990.8	0.084	382.4	0.088	2531	1.09	89.5	6.1	0.257
16	0.87	1.4	15.2	3.0	100.0	13.4	0.108	30.4	0.089	1987	0.077	382.4	0.086	1371	1.09	89.7	6.1	0.262

[0260] * 对比例,不是本发明的实施例

[0261] ¹ 标准 cm³/min

[0262] ² [N-(2,6-二(1-甲基乙基)苯基)胺基)(2-异丙基苯基)(α-萘-2-二基(6-吡啶-2-二基)甲烷)]·二甲基铈

[0263] ³ [η²-2,6-二异丙基-N-(2-甲基-3-(辛基亚氨基)丁烷-2-基)苯胺化物]·三甲基铈

[0264] ⁴ 反应器中的摩尔比

[0265] ⁵ 聚合物生产速度

[0266] ⁶ 在反应器中乙烯转化百分率

[0267] ⁷ 效率, kg 聚合物 / mg M, 其中 mg M = mg Hf(A1) + mg Hf(A5)

[0268] ⁸ 保持助催化剂 / (催化剂 A1 + 催化剂 A5) 摩尔比为 1.2

[0269] 表 2 示例性聚合物的性质

[0270]

实 施 例	I ₂	I ₁₀ /I ₂	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/ Mn	门尼 粘度 125°C, ML1+4	乙 烯 (wt%) FTIR	乙 烯 (wt%) NMR	%硬 链段	熔解 热 (J/g)	T _n (°C)	T _i (°C)
A*	0.42	7.75	178400	58600	3.0	42.4	71.7	-		62.3	74.3	NM

实施 例	I ₂	I ₁₀ /I ₂	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw/ Mn	门尼 粘度 125°C, ML1+4	乙烯 (wt%) FTIR	乙烯 (wt%) NMR	%硬 链段	熔解 热 (J/g)	T _m (°C)	T _i (°C)
B*	0.6	6.4	140500	52930	2.7	29.7	70.9	-		49.2	38.6	23.7
C*	NM	NM	215000	153571	1.4	49.4	62.4	-		24.0	50.0	26.9
D*	1.8	-	87089	39574	2.2	13.2	70.5	-		NM	NM	NM
E*	0.5	6.5	14000	47340	3.0	34.4	67.1	-		30.1	58.2	43.1
1	0.58	6.71	157600	70800	2.2	35.9	71.4	-		70.3	73.7	NM
2	2.2	5.7	92530	48040	1.9	10.3	71.5	-		55.9	38.8	41.3
3	0.6	5.7	133700	66140	2.0	31.7	71.2	-		62.5	37.0	35.8
4	0.29	6.1	-	-	2	50	69.0	-		36.0	65.0	42.17
5	0.6	6.6	165700	74300	2.2	33.4	62.8	-		12	-16.1	-23.6
6	0.5	6.6	160900	69900	2.3	35	64.9	-		5.7	-9.9	-16.9
7	0.6	6.2	154900	69800	2.2	32.1	64.6	-		26.8	-15.8	-23
8	0.5	6.5	157400	63900	2.5	34.5	67.7	-		7.2	1.5	-5.3
9	0.6	6.5	159700	73000	2.2	35.4	61.8	-		2.3	-20.8	-28.9
10	9.5	6.7	163900	74900	2.2	36.9	66.9	-		13.6	-6.5	-14.2
11	0.6	5.8	137300	65710	2.1	33.9	66.5	-		27.5	38	26.0
12	1.8	5.9	100800	44530	2.3	12.9	66.8	-		25.1	48	26.6
13	0.6	6.1	137300	62080	2.2	32.4	62.3	-		20.0	20.4	6.3
F*	0.16	10.4	162900	55030	3.0	51.1	69.7	71.1		42.8	46.7	43.9
14	0.25	6.8	151200	52230	2.9	52.2	68.8	68.7		34.8	41.8	38.4
15	0.19	7.8	153600	65770	2.3	51.9	69.0	69.0		35.5	42.0	36.7
16	0.22	6.8	145800	63940	2.3	51.3	69.6	70.0		40.0	41.4	36.7

[0271] * 对比例,不是本发明的实施例

[0272] 根据 ASTM D-3900-05 进行 FTIR 测量,来估计存在的乙烯总重量百分数。或者,该测量也可以通过 NMR 进行。

[0273] T_m-wt% C₂

[0274] 当本发明的聚合物包含占多数的硬链段时,其熔融温度高于给定乙烯重量百分数(基于聚合物的重量)的与之相当的无规共聚物的熔融温度。对于任何给定的共聚单体,可以获得校正线(calibration line)。丙烯作为共聚单体的这种关系如图 1 所示,可以看出对于给定重量百分数的乙烯的熔融温度的数值具有如下关系:

[0275] $T_m \geq 4.1276(\text{wt}\% C_2) - 244.76$

[0276] 表 3 示出了对应于图 1 的数据。

[0277] 表 3

[0278]

实施例	T_m	Wt% C_2
1	70.25	71.4
A*	62.3	71.7
2	45	71
3	37	71
B*	39	70.9
11	38	66.5
E*	58	67.1
12	48	65
4	65	69

[0279] * 对比例,不是本发明的实施例

[0280] 当本发明的聚合物包含占多数的软链段时,其熔融温度低于给定乙烯重量百分数(基于聚合物的重量)的与之相当的无规共聚物的熔融温度。丙烯作为共聚单体的这种关系如图 2 所示,可以看出对于给定重量百分数的乙烯的熔融温度的数值具有如下关系:

[0281] $T_m \leq 4.1276(\text{wt}\% C_2) - 264.95$

[0282] 表 4 示出了对应于图 2 的实施例数据。

[0283] 表 4

[0284]

实施例	T_m	Wt% C_2
6	-9.9	64.9
7	-15.8	64.6
8	1.5	67.7
9	-20.8	61.8

实施例	T_m	Wt% C_2
10	-6.5	66.9
5	-16.1	62.8

[0285] GPC-IR 和浊度测量

[0286] 通过 GPC-IR 监测全部 GPC 曲线的乙烯含量。绘制以 wt% 乙烯（基于聚合物的重量）计的乙烯含量数值 - 分子量级分的关系，拟合成直线， $mx+b$ 。在下表 4 中给出斜率的绝对值 $|m|$ 和在油和十二烷中的浊度。可以看出，对于本发明聚合物， $|m|$ 小于 4，浊度等于或小于具有在 $\pm 5J/g$ 内的相当的高于 $55^\circ C$ 的 DSC 焓 $AH_{>55^\circ C}$ （以 J/g 计）的聚合物的浊度。图 3 给出具有相应的给定斜率 m 的方程和直线的 GPC-IR 图线的实例。对于 1wt% 的聚合物溶液（基于油的重量），测量在油中的浊度；对于 1.5wt% 的聚合物溶液（基于十二烷的重量），测量在十二烷中的浊度。

[0287] 表 5

[0288]

实施例	增稠效率 (100°C, cSt)	倾点 (°C)**	PSSI (%)	MRV (cP, -35°C)	MRV 屈服应力 (g)	CCS (cP, -30°C)
A*	12.9	-23	52.5	NM	NM	NM
B*	13.0	-14	47.9	141300	无	5940
C*	13.7	-29	51.2	61400	< 175	6240
D*	8.9	NM	23	NM	NM	NM
E*	12.6	-14	49.7	600000	> 350	6370
1	12.3	-22	42.5	NM	NM	NM
2	10.0	-18	25.4	33400	无	6050
3	13.0	-17	45.5	32000	无	5970
4	14.3	-26	50.5	47000	无	6044
11	12.6	-16	46.7	167200	> 245	6240
12	9.9	-24	31.7	564000	> 350	6340
13	12.3	-19	47.1	98300	> 105	6280

实施例	增稠效率 (100°C, cSt)	倾点 (°C)**	PSSI (%)	MRV (cP, -35°C)	MRV 屈服应力 (g)	CCS (cP, -30°C)
F*	14.9	-	56.8	126000	无	5900
14	14.4	-	53.9	33100	无	5740
15	14.5	-	53.8	32500	无	5770
16	14.4	-	52.7	33800	无	5900

[0289] 表 5 对比例 A-F, 实施例 1-4 和 11-16 的试验结果

[0290] * 对比例, 不是本发明的实施例

[0291] ** 1wt% 聚合物在 Exxon FN 1365 100LP

[0292] 润滑剂组合物

[0293] 包含各实施例聚合物的润滑剂组合物配制为包含相同的基油, 即, Exxon FN1365 100LP。对于所有的润滑剂组合物, 基油与聚合物的比率为 99 : 1, 以重量计。由对比例 A-E、实施例 1-4 和 11-16 制备润滑剂组合物。

[0294] 润滑剂组合物的测试

[0295] 各润滑剂组合物测试它们的增稠效率, 永久剪切稳定性指数, 小型旋转粘度计测量法性能, 小型旋转粘度计测量法屈服应力和冷起动模拟性能。结果列于表 5。

[0296] 从以上数据可以看出, 本发明的润滑剂组合物满足用于乘用车机油 (40-50SSI)、中型重型车 (mid heavy duty) (30-40SSI) 和高级重型车 (premium heavy duty) (20-30SSI) 的各种机油的性能规格。特别是, 由实施例 1-4 可以看出, 润滑剂组合物能够满足对于高温性能和低温性能两者的某些规格。这些规格的实施例包括实施例 1、2、3 和 4 所得到的结果。如所示的, 增稠效率为 10-14. 3cSt, 剪切稳定性指数为 25. 4-50. 5SSI。对于低温性能, 期望 MRV 低于 60, 000cP, 具有小的屈服应力或者没有屈服应力。此外, 在冷起动模拟中, 粘度应该不大于 6600cP。

[0297] 除了改善低温特性 (对于 CCS 和 MRV, 低粘度) 之外, 这些本发明实施例改善了在油中溶解度。在环境温度或低于环境温度, 共聚物在油中的溶解度的改善有益于将这些聚合物保持在溶液中, 防止这些聚合物的胶凝、沉淀或聚集而脱离溶液。在长时间内或者温度范围具有长期溶解性改善了粘度指数改进剂母料的散装运输 (bulk handling), 其具有在油中 1 ~ 10wt% 聚合物的典型浓度。

[0298] 如上所述, 本发明的实施方式提供了基于所披露的乙烯 / α - 烯烃互聚物的各种润滑剂组合物, 其作为粘度改性剂用于所有类型的油和润滑剂。它们包括机油, 传动机构流体, 齿轮油等。这些新型聚合物也可以用于其它烃类如柴油燃料 (天然的和合成的), 液压系统工作流体和其它油, 包括源自石油的产品, 合成油和天然油。乙烯 / α - 烯烃互聚物可以在性能上提供类似于苯乙烯类嵌段共聚物如 KRATON® 的益处。这些乙烯 / α - 烯烃互聚物可以用于增稠机油。它们提供了在配制机油、齿轮润滑物和润滑脂方面具有改善低温性能和良好的适应性的可能性。通过控制这些聚合物的嵌段分布, 可以最优化低温性能, 可以避免不期望的油和蜡相互作用。通过控制结晶度水平, 聚合物输送形式 (duct form) 可以由粒料变为大包 (bale)。其它优点和特征对于本领域技术人员是显然的。

[0299] 尽管已经关于有限数量的实施方案描述了本发明, 但是不应将一个实施方案的特定特征归因于本发明的其它实施方案。无单一的实施方案代表了本发明的所有方面。在一些实施方案中, 组合物或方法可以包括本申请未提及的大量化合物或步骤。在其它实施方案中, 组合物或方法不包括 (或基本上不含) 本申请未列举的任何化合物或步骤。存在所述实施方案的变型和改变形式。最后, 应该将本申请披露的任何数字视为是近似的, 无论在描述所述数字时是否使用了措辞“约”或“大概”。随附的权利要求意在覆盖落在本发明范围内的所有的那些变型和改变形式。

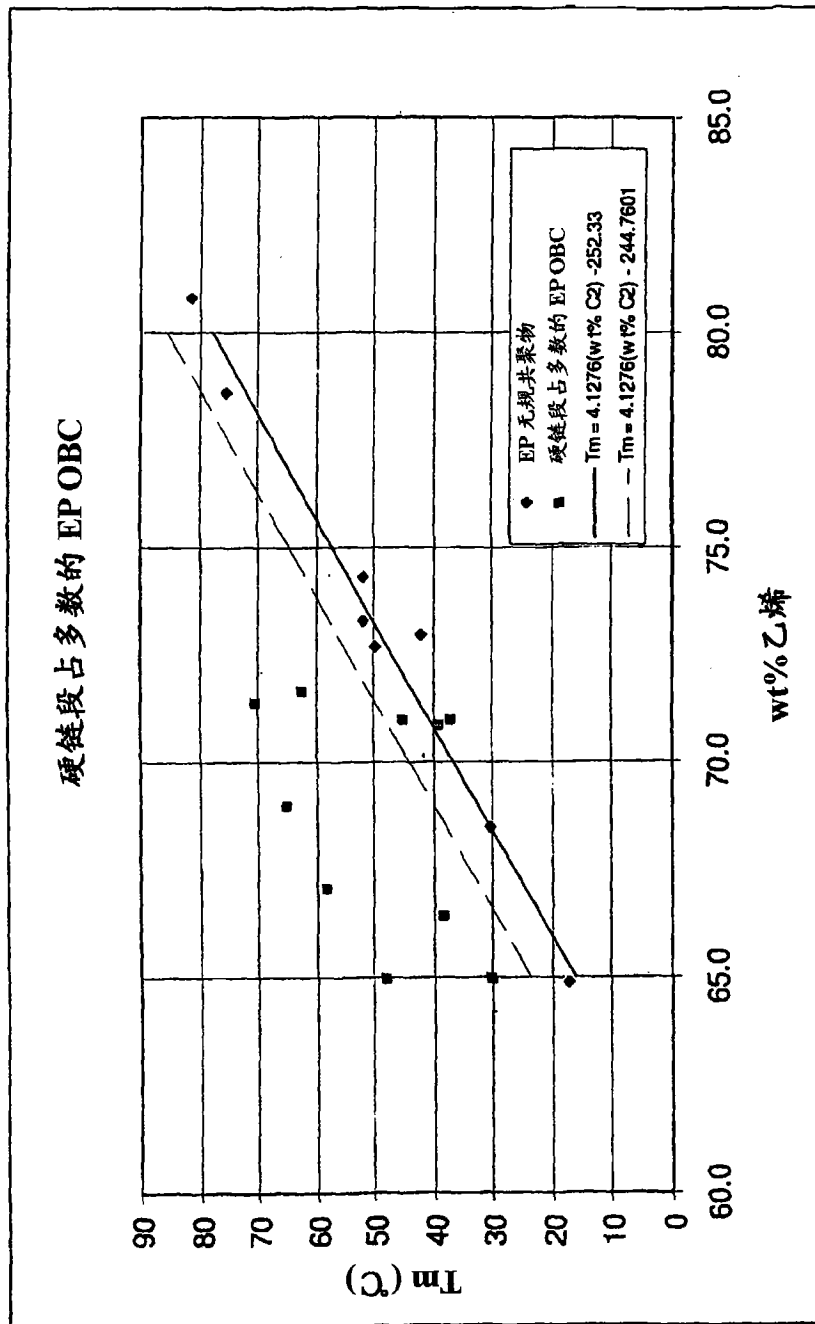


图 1

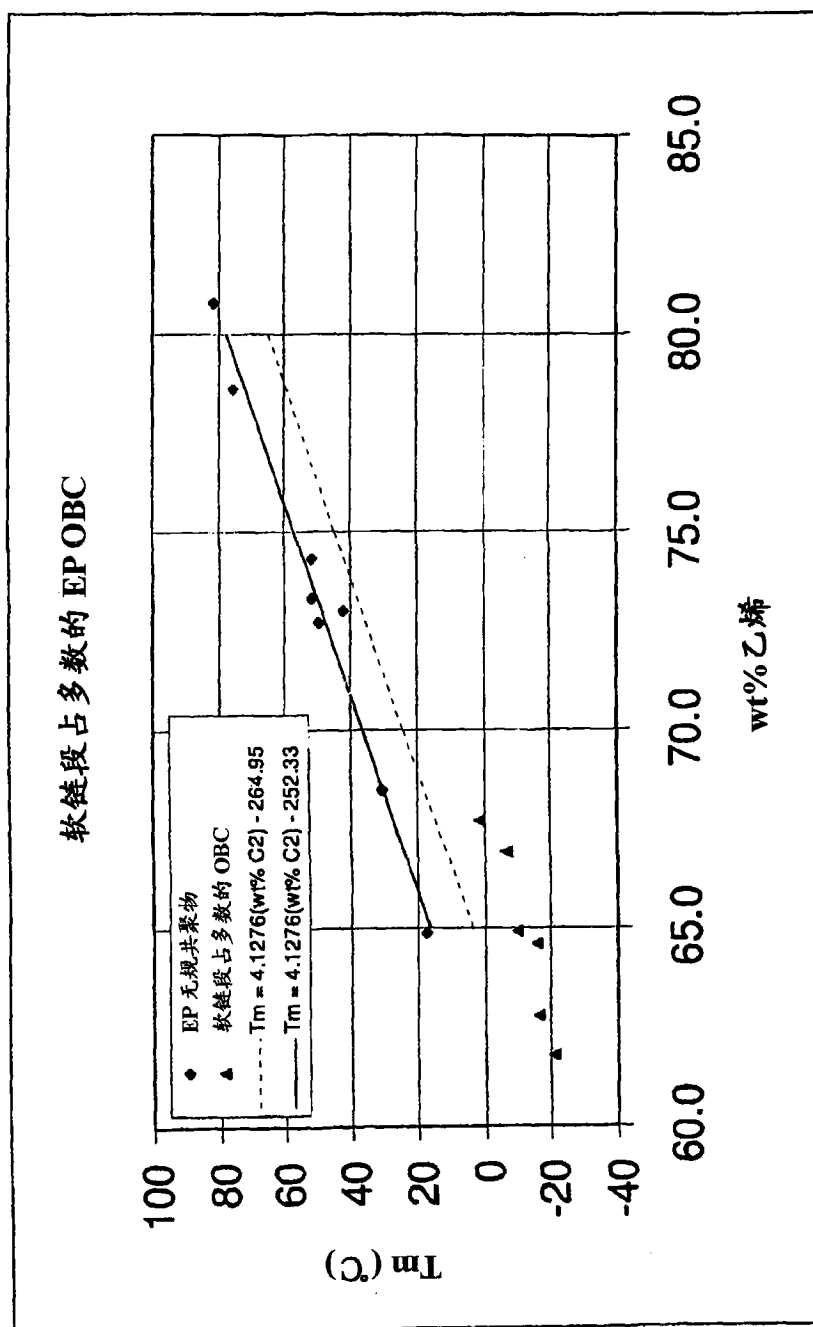


图 2

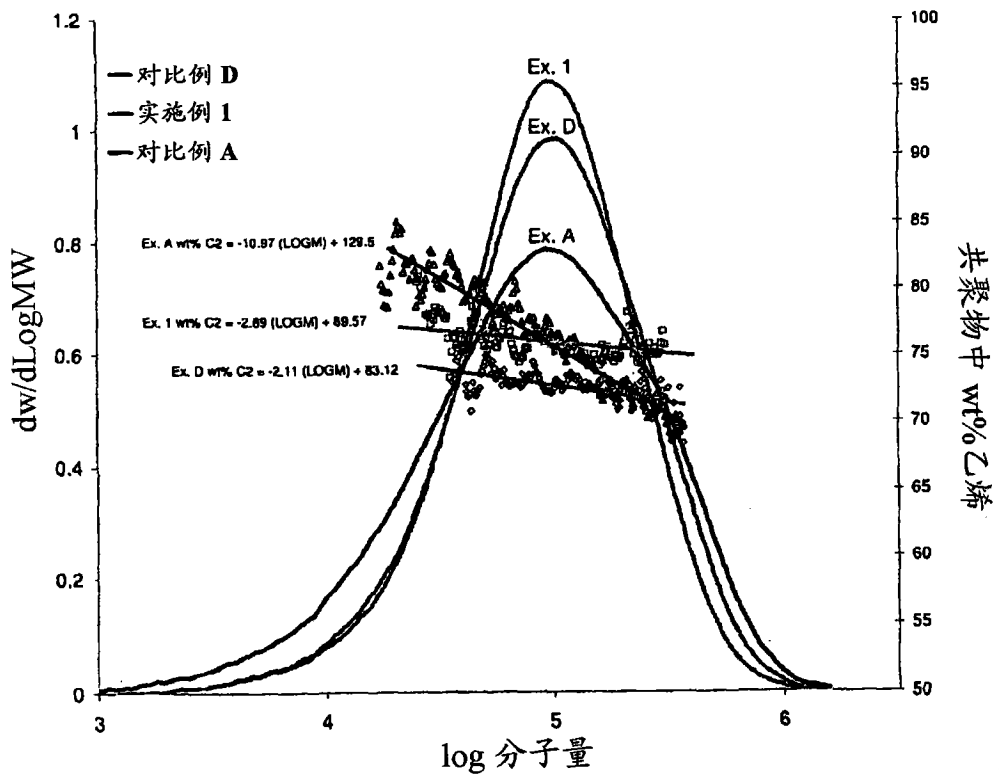


图 3