



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109641988 A

(43)申请公布日 2019.04.16

(21)申请号 201780051032.6

(22)申请日 2017.06.14

(30)优先权数据

62/362,364 2016.07.14 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.02.20

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2017/037490 2017.06.14

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/013285 EN 2018.01.18

(71)申请人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

(72)发明人 A·H·邹 P·S·拉维尚卡尔

J·A·M·卡尼奇 F·C·里克斯

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 杨立芳

(51)Int.Cl.

C08F 210/16(2006.01)

C08F 4/6592(2006.01)

C08F 210/06(2006.01)

权利要求书4页 说明书25页 附图7页

(54)发明名称

双金属茂催化的双峰共聚物组合物

(57)摘要

本申请涉及共聚物组合物和共聚方法。所述方法可以使用两种不同的金属茂催化剂:一种能够制备高分子量共聚物;并且一种适合于制备具有至少一部分的乙烯基终端的更低分子量共聚物,和由此制备的共聚物组合物。共聚物组合物可以包含(1)第一乙烯共聚物级分,其具有高分子量,显示支化拓扑结构,并具有较低乙烯含量(基于所述第一乙烯共聚物级分的重量);和(2)第二乙烯共聚物级分,其具有低分子量,显示线性流变学,并具有较高乙烯含量(基于所述第二乙烯共聚物级分的重量)。据信,这些性能的独特组合提供具有有利的粘度改进性能,例如剪切稀化和燃料经济性的优异组合,以及高增稠效率的共聚物组合物。

1. 双峰乙烯共聚物组合物, 包含:

(a) 第一乙烯共聚物级分, 包含衍生自乙烯和一种或多种 $C_3-C_{12}\alpha$ -烯烃的单元, 并具有 (i) 40wt%-60wt%的乙烯衍生的含量( $C_{2第-}$ ), 基于所述第一乙烯共聚物级分中单体衍生的单元的含量; (ii) 100,000-750,000g/mol的重均分子量( $M_w$ ); 和 (iii) 小于或等于0.95的支化指数 $g'$ ; 和

(b) 第二乙烯共聚物级分, 具有衍生自乙烯和一种或多种 $C_3-C_{12}\alpha$ -烯烃的单元, 并具有 (i) 大于或等于 $C_{2第-}+3wt\%$ 的乙烯衍生的含量, 基于所述第二乙烯共聚物级分中单体衍生的单元的含量; (ii) 比所述第一乙烯共聚物级分的 $M_w$ 小至少50,000g/mol的 $M_w$ ; 和 (iii) 0.96-1的支化指数 $g'$ 。

2. 权利要求1的双峰乙烯共聚物组合物, 其中所述第一乙烯共聚物级分包含具有梳状支化结构的聚合物链。

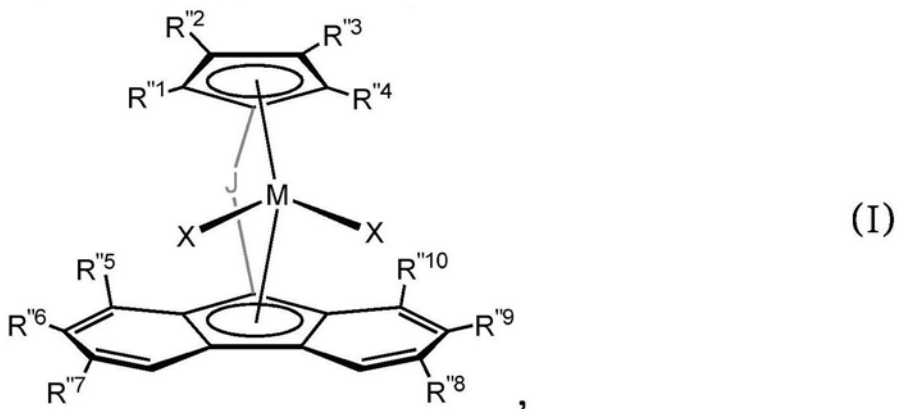
3. 权利要求1或权利要求2的双峰乙烯共聚物组合物, 其中所述第二乙烯共聚物级分的支化指数 $g'$ 在0.98-1的范围内。

4. 上述权利要求中任一项的双峰乙烯共聚物组合物, 其中所述第二乙烯共聚物级分具有大于60wt%至80wt%的乙烯衍生的含量, 和20,000g/mol-100,000g/mol的 $M_w$ 。

5. 上述权利要求中任一项的双峰乙烯共聚物组合物, 其中所述第一和第二乙烯共聚物组合物中的每一种基本上由衍生自乙烯和丙烯的单元组成。

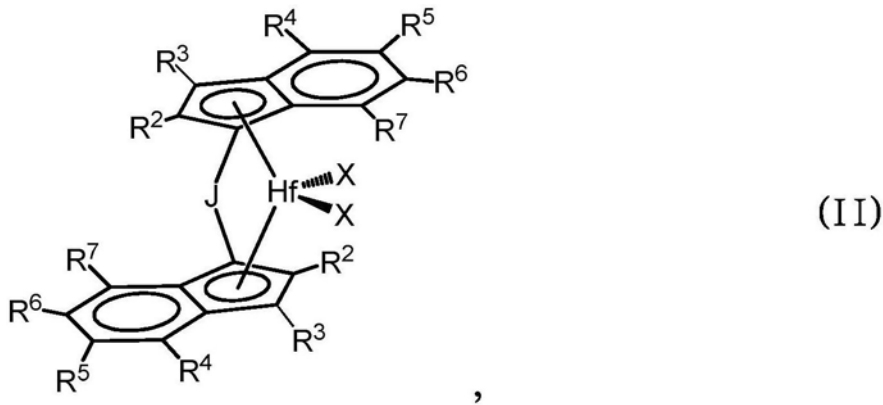
6. 上述权利要求中任一项的双峰乙烯共聚物组合物, 其中所述共聚物组合物是通过使乙烯和丙烯在第一金属茂催化剂和第二金属茂催化剂存在下共聚制得的,

其中所述第一金属茂催化剂具有根据式(I)的结构:



其中 (1) J 是含C、Si或这两者的二价桥联基; (2) M 是第4族过渡金属; (3) 每个X独立地是一价阴离子配体, 或两个X与金属原子接合和键接以形成金属环化物环, 或两个X接合以形成螯合配体、二烯配体或烷叉基配体; 和 (4) 每个 $R''^1-R''^{10}$ 独立地是氢、 $C_1-C_{50}$ 烃基、取代的烃基、卤代烃基、或取代的卤代烃基, 条件是 $R''^1$ 和 $R''^2$ 、 $R''^3$ 和 $R''^4$ 、 $R''^5$ 和 $R''^6$ 、 $R''^6$ 和 $R''^7$ 、 $R''^8$ 和 $R''^9$ 、和 $R''^9$ 和 $R''^{10}$ 配对中的任一对或多对可以非必要地键接在一起以形成饱和或部分饱和的环状或稠环结构;

进一步其中所述第二金属茂催化剂具有根据式(II)的结构:



其中：(1) J是含C、Si或这两者的二价桥联基；(2) M是Hf；(3) 每个X独立地是一价阴离子配体，或两个X与金属原子接合和键接以形成金属环化物环，或两个X接合以形成螯合配体、二烯配体或烷叉基配体；和(4) 每个R<sup>2</sup>-R<sup>7</sup>独立地是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>取代或未取代的烃基或C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>取代或未取代的卤代烃基，条件是R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>、和R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>配对中任一对或多对可以键接在一起以形成饱和或部分饱和的环状或稠环结构。

7. 权利要求6的双峰乙烯共聚物组合物，其中聚合中所使用的第一金属茂催化剂与第二金属茂催化剂之比在1:1-4:1的范围内。

8. 上述权利要求中任一项的双峰乙烯共聚物组合物，其中所述双峰乙烯共聚物组合物显示以下性能中的一种或多种：

- (i) 40-70wt%的乙烯衍生的含量；
- (ii) 100,000-400,000g/mol的M<sub>w</sub>；
- (iii) 20,000-100,000g/mol的数均分子量(M<sub>n</sub>)；
- (iv) 2.5-9的分子量分布(MWD, 取为M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)；和
- (v) 0.6-0.95的支化指数g'。

9. 双峰乙烯共聚物组合物，具有：

- (i) 40-70wt%的乙烯衍生的含量；
- (ii) 100,000-400,000g/mol的M<sub>w</sub>；
- (iii) 20,000-100,000g/mol的M<sub>n</sub>；
- (iv) 2.5-9的MWD(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)；和
- (v) 0.6-0.95的支化指数g'。

10. 权利要求9的双峰乙烯共聚物组合物，其中所述乙烯衍生的含量在50-60wt%的范围内，MWD在3-8的范围内，和支化指数g'在0.8-0.95的范围内。

11. 权利要求10的双峰乙烯共聚物组合物，其中所述共聚物组合物包含第一乙烯共聚物级分和第二乙烯共聚物级分；并进一步其中所述第一乙烯共聚物级分具有比所述第二乙烯共聚物级分(i) 更高的M<sub>w</sub>，(ii) 更低的乙烯衍生的含量，和(iii) 更低的g'。

12. 权利要求10的双峰乙烯共聚物组合物，其中所述共聚物组合物包含：

(a) 第一乙烯共聚物级分，包含衍生自乙烯和一种或多种C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>α-烯烃的单元，并具有(i) 40wt%-60wt%的乙烯衍生的含量C<sub>2</sub>第<sub>1</sub>，基于所述第一乙烯共聚物级分中单体衍生的单元的含量；(ii) 100,000-750,000g/mol的M<sub>w</sub>；和(iii) 小于或等于0.95的支化指数g'；和

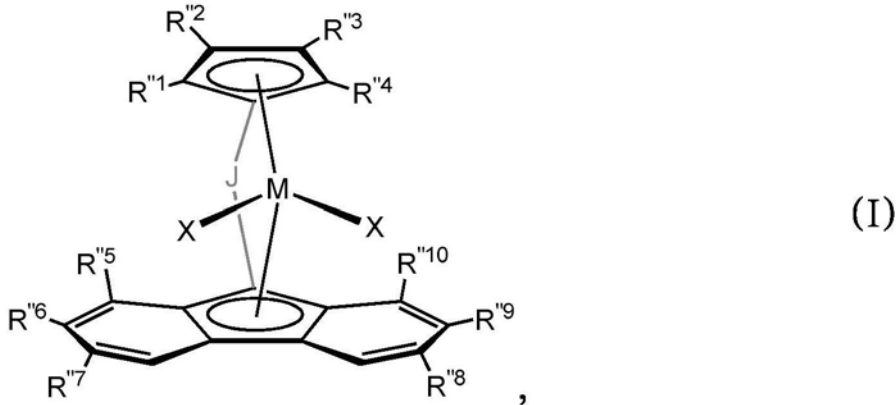
(b) 第二乙烯共聚物级分，具有衍生自乙烯和一种或多种C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>α-烯烃的单元，并具有

(i) 大于或等于C2<sub>第-1</sub>+5wt%的乙烯衍生的含量,基于所述第二乙烯共聚物级分中单体衍生的单元的含量;(ii) 比所述第一乙烯共聚物级分的M<sub>w</sub>小至少50,000g/mol的M<sub>w</sub>;和(iii) 0.96-1的支化指数g'。

13. 方法,包括:

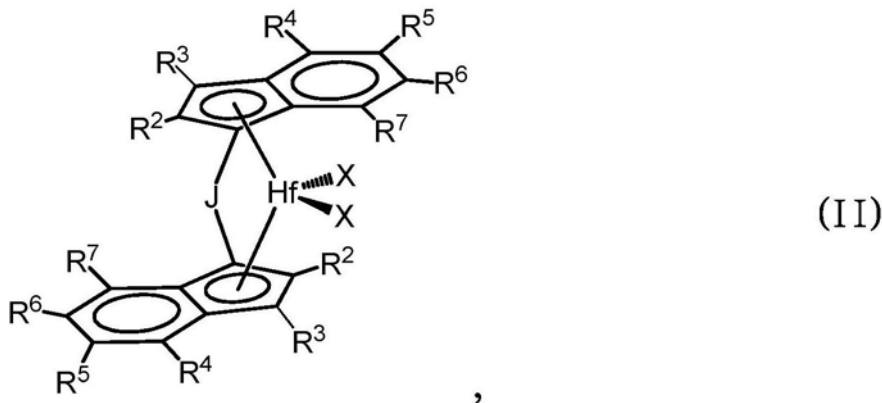
(a) 使乙烯和丙烯在第一金属茂催化剂和第二金属茂催化剂两者存在下聚合;

其中所述第一金属茂催化剂具有根据式(I)的结构:



其中(1) J是含C、Si或这两者的二价桥联基;(2) M是第4族过渡金属;(3) 每个X独立地是一价阴离子配体,或两个X与金属原子接合和键接以形成金属环化物环,或两个X接合以形成螯合配体、二烯配体或烷叉基配体;和(4) 每个R''<sup>1</sup>-R''<sup>10</sup>独立地是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>烷基、取代的烷基、卤代烷基、或取代的卤代烷基,条件是R''<sup>1</sup>和R''<sup>2</sup>、R''<sup>3</sup>和R''<sup>4</sup>、R''<sup>5</sup>和R''<sup>6</sup>、R''<sup>6</sup>和R''<sup>7</sup>、R''<sup>8</sup>和R''<sup>9</sup>、和R''<sup>9</sup>和R''<sup>10</sup>配对中的任一对或多对可以非必要地键接在一起以形成饱和或部分饱和的环状或稠环结构;

进一步其中所述第二金属茂催化剂具有根据式(II)的结构:



其中:(1) J是含C、Si或这两者的二价桥联基;(2) M是Hf;(3) 每个X独立地是一价阴离子配体,或两个X与金属原子接合和键接以形成金属环化物环,或两个X接合以形成螯合配体、二烯配体或烷叉基配体;和(4) 每个R<sup>2</sup>-R<sup>7</sup>独立地是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>取代或未取代的烷基或C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>取代或未取代的卤代烷基,条件是R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>、和R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>配对中任一对或多对可以键接在一起以形成饱和或部分饱和的环状或稠环结构;和

(b) 获得共聚物组合物,其具有:

(i) 40-70wt%的乙烯衍生的含量;

(ii) 100,000-400,000g/mol的M<sub>w</sub>;

- (iii) 20,000–100,000g/mol的Mn;
- (iv) 2.5–9的MWD (Mw/Mn); 和
- (v) 0.6–0.95的支化指数 $g'$ 。

14. 权利要求13的方法,其中所述聚合在单个聚合反应区中发生,和进一步其中所述聚合反应区中第一金属茂催化剂与第二金属茂催化剂的摩尔比在1:1–4:1的范围内。

15. 权利要求13的方法,其中所述聚合在串联的第一聚合反应区和第二聚合反应区中发生,使得所述乙烯和丙烯在所述第一聚合反应区中在所述第二金属茂催化剂存在下聚合以获得第一聚合反应流出物,然后将所述第一聚合反应流出物传送至所述第二聚合反应区并在所述第一金属茂催化剂存在下共聚合。

16. 权利要求13–15中任一项的方法,其中,在式(I)中:(1)  $R^{''6}$ 和 $R^{''9}$ 各自是 $C_1$ – $C_4$ 烷基;(2)  $R^{''1}$ – $R^{''4}$ 、 $R^{''5}$ 、 $R^{''7}$ 、 $R^{''8}$ 和 $R^{''10}$ 各自独立地是甲基、乙基或H;(3) J是 $p$ –(Et) $_3$ SiPh) $_2$ C;(4) M是Hf;和(6) 每个X是 $C_1$ – $C_3$ 烷基或卤基。

17. 权利要求16的方法,其中所述第一金属茂催化剂包含二甲基·1,1'-双(4-三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基-(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基-芴-9-基)合铪。

18. 权利要求13–17中任一项的方法,其中在式(II)中:(1) 每个 $R^4$ 和 $R^7$ 独立地是 $C_1$ – $C_5$ 烷基;(2) 每个 $R^2$ 是H或 $C_1$ – $C_5$ 烷基;(3)  $R^3$ 、 $R^5$ 和 $R^6$ 各自独立地是H或 $C_1$ – $C_5$ 烷基;(4) J是环五亚甲基亚甲硅烷基、环四亚甲基亚甲硅烷基、环三亚甲基亚甲硅烷基、环丙烷二基、环丁烷二基、环戊烷二基或环己烷二基;(5) M是Hf;和(6) 每个X独立地是卤基或 $C_1$ – $C_3$ 烷基。

19. 权利要求18的方法,其中所述第二金属茂催化剂包含二甲基·环四亚甲基亚甲硅烷基-双(2,4,7-三甲基茚-1-基)合铪。

## 双金属茂催化的双峰共聚物组合物

[0001] 发明人:Andy H.TSOU;Periagaram S.RAVISHANKAR;Jo Ann M.CANICH;Francis C.RIX

[0002] 优先权声明

[0003] 本申请要求于2016年7月14日提交的美国临时申请序列号62/362,364的优先权,所述文献的公开内容全文通过参考引入本文。

### 技术领域

[0004] 本发明涉及使用两种金属茂催化剂体系的组合制备双峰基于乙烯的共聚物组合物,所述双峰基于乙烯的共聚物组合物可以尤其用作粘度改进剂用于改进润滑流体的流变性能。

### 背景技术

[0005] 常规聚烯烃粘度改进剂是OCP,或烯烃共聚物,基于乙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物或丙烯 $\alpha$ -烯烃共聚物。这些共聚物在烃溶剂中的更大的线团尺寸提供优异的增稠效率。然而,它们在分子量分布方面是线性且单峰态的。目前市场中的长链支化粘度改进剂是基于聚(氢化异戊二烯-共聚-苯乙烯)共聚物的多臂星形物,所述多臂星形物具有以交联聚苯乙烯芯为中心的20-40个氢化聚异戊二烯(在氢化后具有交替的乙烯-丙烯组成)星形臂。这些长链分支在烃基料中传递更早的剪切稀化启动以便在高剪切速率下更低粘度和更好燃料经济性。然而,它们的增稠效率由于它们的星形形状(长链分支减小聚合物线团尺寸)而差劣并且它们由于聚苯乙烯的容易氧化而容易氧化和降解。

[0006] 因此工业中持续希望发现共聚物组合物,尤其是金属茂催化的烯烃共聚物组合物,它们为例如,润滑油组合物,同时传递优异的增稠效率和燃料经济性质量。

[0007] 沿着这些和相似的脉络,一些相关出版物包括美国专利公开号US 2015/0025209以及US 2015/0025209中[0005]-[0011]段给出的那些(通过参考引入本文);WIPO公开号WO 2015/009832以及WO 2015/009832的[0004]段中给出的公开内容(通过参考引入本文);此外还有以下:美国专利公开号2012/0245311、2014/0051809;美国专利号6,506,857、6,875,816、6,924,342、7,999,039、8,318,998、8,829,127;和日本未审专利公开Hei 8-239416。

[0008] 本发明发明人已经发现,双金属茂催化剂反应体系尤其可用于产生某些有利的金属茂聚合物组合物。特别地,本发明发明人已经发现使用包含第一和第二金属茂催化剂的双金属茂催化剂体系进行聚合是有利的。第二金属茂催化剂制备线性、低分子量、高C2(乙烯)和乙烯基-封端聚烯烃共聚物,而第一催化剂将这样制得的乙烯基封端的聚烯烃共聚物通过使它们与其它单体共聚而引入更大的共聚物链中。在一些方面中,认为引入了所述乙烯基封端的聚烯烃共聚物的这些更大共聚物链具有梳状支化结构。来自梳状物的长链分支不如来自星形物的长链分支那么剧烈地使聚合物溶液线团收缩。当通过第二金属茂催化剂制备的线性低分子量共聚物的某种部分没有结合到高分子量级分的链中时,得到附加的优点。这提供包含某种比例的线性低分子量共聚物的双峰共聚物组合物。有利地,此种低分

子量共聚物可以具有更高的相对乙烯含量(与更高分子量级分相比)。因为聚乙烯据认为在粘度改进剂应用中溶胀最多,所以低分子量、高乙烯线性级分可以用来提高共聚物组合物的增稠效率,而所述共聚物组合物保持梳状支化高分子量级分的剪切稀化和燃料经济性利益。

## 发明内容

[0009] 相应地,本发明在一些方面中采用双金属茂催化剂体系制备双峰烯烃共聚物组合物。所述双金属茂催化剂体系包括(1)能够制备高分子量聚合物链,并且尤其是能够将乙烯基-封端的链引入到增长中的高分子量聚合物链中的第一金属茂催化剂;和(2)能够制备较低分子量聚合物链,并进一步产生较高百分率的乙烯基-封端的聚合物链的第二金属茂催化剂。虽然所述第一金属茂催化剂在一些方面中是桥联茚基-环戊二烯基(Cp)第4族络合物,但是其它类别的金属茂催化剂(例如,单-Cp氨基(amido)第4族络合物、联苯苯酚过渡金属络合物或吡啶基氨基(amide)和/或二氨基过渡金属络合物)可以是适合的。第二金属茂催化剂在一些方面中是双-茚基过渡金属络合物。

[0010] 根据某些方面的聚合方法包括使两种或更多种 $\alpha$ -烯烃单体(其中之一优选是乙烯;其它单体在一些方面中可以是C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> $\alpha$ -烯烃,优选丙烯)在第一和第二金属茂催化剂存在下共聚,并得到双峰烯烃共聚物组合物。在一些方面中,双峰烯烃共聚物组合物可以是乙烯共聚物组合物(优选乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物组合物,例如乙烯-丙烯共聚物组合物)。此类乙烯共聚物组合物包含(1)具有高分子量和50-60wt%的第一乙烯含量的第一级分,基于所述第一级分的质量;和(2)具有低分子量和比所述第一级分的乙烯含量高的第二乙烯含量(例如,比所述第一级分的乙烯含量高至少5wt%,例如至少7wt%,所述wt%基于所述第二级分的质量)的第二级分。根据某些方面的所述第一级分可以具有梳状支化结构,而第二级分可以是线性的。在某些方面,则所述第一级分可以表现出具有比所述第二级分的支化指数 $g'$ 更低的支化指数 $g'$ 。例如,第一级分的 $g'$ 可以小于或等于0.95,而第二级分的 $g'$ 可以大于0.95,例如0.98-1。

[0011] 在根据某些实施方案的聚合方法中,控制聚合以致获得上述共聚物组合物,例如至少部分地基于第一催化剂与第二催化剂的摩尔或重量比。优选地,聚合在单个聚合反应区,例如单个聚合反应器中发生。

[0012] 使用本文各种实施方案的双催化剂体系谨慎控制这些参数能够获得具有尤其有利性能的,并适合于在各种各样的应用中推广的金属茂催化聚合物,这取决于所使用的聚合条件。

[0013] 不希望受到理论的束缚,据信在各个方面中获得的聚合物组合物,包括上面指出的那些,显示它们的有利和令人意外的性能,至少部分地归因于当使用根据本发明各种实施方案的包括第一和第二金属茂催化剂的双金属茂催化剂体系时获得的优异支化度。这能够实现聚合的控制(包括催化剂比例及其它参数)以获得对于各种目标应用显示有利性能的聚合物组合物,如可以通过例如达到所需分子量和支化双峰性而定制的那样。

[0014] 附图简述

[0015] 图1a和图1b分别是实施例1中所述的共聚物组合物的GPC-4D和GPC-3D绘图。

[0016] 图2a和图2b分别是实施例1中所述的并且根据本发明一些实施方案的另一种共聚

物组合物的GPC-4D和GPC-3D绘图。

[0017] 图3a和图3b分别是实施例1中所述的并且根据本发明一些实施方案的又一种共聚物组合物的GPC-4D和GPC-3D绘图。

[0018] 图4是显示连同实施例2描述的含商业粘度改进剂的聚 $\alpha$ -烯烃 (PAO) 的粘度曲线的时间-温度叠加 (TTS) 和Carreau-Yasuda曲线拟合的图解。

[0019] 图5是显示连同实施例2描述的根据本发明一些实施方案的含聚 $\alpha$ -烯烃 (PAO) 的乙烯共聚物组合物的粘度曲线的时间-温度叠加 (TTS) 和Carreau-Yasuda曲线拟合的图解。

[0020] 图6是显示连同实施例2描述的含PAO的某些共聚物组合物的粘度曲线(粘度vs.剪切速率)的图解。

[0021] 图7是显示连同实施例2描述的含PAO的某些其它共聚物组合物的粘度曲线(粘度vs.剪切速率)的图解。

[0022] 详细描述

[0023] 各种实施方案的方法采用双金属茂催化剂聚合,优选在单个聚合反应区中,以致获得乙烯共聚物组合物,其具有(1)第一乙烯共聚物级分,其具有高分子量,显示支化拓扑结构,并具有较低乙烯含量(基于所述第一乙烯共聚物级分的重量);和(2)第二乙烯共聚物级分,其具有低分子量,显示线性流变学,并具有较高乙烯含量(基于所述第二乙烯共聚物级分的重量)。所述双金属茂催化剂聚合包括在第一金属茂催化剂和第二金属茂催化剂存在下使乙烯和一种或多种附加的 $\alpha$ -烯烃单体(优选丙烯)聚合。在特定的实施方案中,调节、维持、或要不然控制所述第一与第二金属茂催化剂的摩尔比以致获得具有所述第一和第二级分的所需共聚物组合物。

[0024] 通过此种双催化剂体系制备并具有所述的第一和第二级分的乙烯共聚物组合物可以用作粘度改进剂,其有利地同时显示(1)良好的剪切稀化和燃料经济性(例如,至少部分地归因于所述较低乙烯含量、支化、高分子量第一级分的存在)和(2)良好的增稠效率(例如,至少部分地归因于所述较高乙烯含量、线性、低分子量第二级分的存在)。

[0025] 定义

[0026] 本文所使用的元素周期表族的新的编号方案是Chemical and Engineering News, 63 (5), 27 (1985) 中给出的新注释。因此,“第4族金属”是选自元素周期表第4族的元素,例如Zr、Ti和Hf。

[0027] 本文参考金属茂催化剂。普通技术人员将认可典型地将金属茂催化剂组合物在其用于聚合之前活化,以致使所述金属茂催化剂转化成其离子形式,后者与单体反应制备聚合物。此种活化催化剂可以称为“活化催化剂”或所述催化剂也可以另外称为“活化的”。然而,普通技术人员将容易能够从论述的上下文确定金属茂催化剂的状态(即,活化的或仍呈未活化,或前体形式);因此,金属茂催化剂并不总是必然称为“活化的”或“预活化的”,而是改为可以简单地称为金属茂催化剂,或简单地称为“催化剂”。例如,供给和/或布置在聚合反应区中进行聚合的催化剂可以容易地被认为呈活化形式(有或者没有由活化产生的电荷平衡结构部分),除非另外具体规定;另一方面,描述为与活化剂或催化剂活化剂接触的金属茂催化剂组合物可以容易地被认为呈未活化或前体形式(即,具有与过渡金属键接的阴离子配体)。同样,虽然催化剂组合物结构可以在本文描述呈它们的未活化形式,但是将显而易见的是活性形式也旨在包括在此种描述中;反之亦然。活化形式将对了解了未活化或



前体形式的技术人员来说是显而易见的,反之亦然。

[0028] 本文所使用的“双催化剂体系”或“双金属茂催化剂体系”涉及相应地使用两种不同催化剂,或两种不同金属茂催化剂的反应或其它方法。同样,“双催化剂聚合”或“双催化剂金属茂聚合”涉及其中一种或多种类型的单体的聚合在两种不同催化剂,例如,两种不同金属茂催化剂存在下发生的方法。

[0029] “聚合反应区”包括其中可以进行单体聚合的任何空间。特定的实例包括聚合反应器或一组串联连接的或并联工作的多个聚合反应器,它们可以是依照任何已知的聚合反应器(例如,连续搅拌釜式反应器、溶液反应器、流化床等)。在优选的实施方案中,聚合反应区包括单个聚合反应器。

[0030] 清除剂是通常被添加用来通过清除杂质促进低聚或聚合的化合物。一些清除剂也可以充当活化剂并且可以称为共活化剂。共活化剂(不是清除剂)也可以与活化剂结合使用以形成活性催化剂。在一些实施方案中,可以将共活化剂与过渡金属化合物预混合以形成烷基化过渡金属化合物。过渡金属化合物可以如在前催化剂中那样是中性的,或如在活化催化剂体系中那样是具有平衡离子的带电物质。

[0031] 本文所使用的 $M_n$ 是数均分子量, $M_w$ 是重均分子量, $M_z$ 是z均分子量,wt%是重量百分率,mol%是摩尔百分率。分子量分布(MWD)(也称为多分散度)定义为 $M_w$ 除以 $M_n$ ( $M_w/M_n$ )。除非另作说明,所有分子量单位(例如, $M_w$ 、 $M_n$ 、 $M_z$ )是g/mol。“烷基”是线性、支化或环状含碳和氢的基团。在一个优选的实施方案中,“烷基”是指线性烷基。

[0032] 本文所使用的“共聚物”是指由衍生自两种或更多种单体单元的单元形成和/或含有衍生自两种或更多种单体单元的单元的任何聚合物化合物。共聚物包括“三元共聚物”,其是由衍生自三种单体单元的单元形成和/或含有衍生自三种单体单元的单元的聚合物化合物的更特定情形。

[0033] 双催化剂聚合

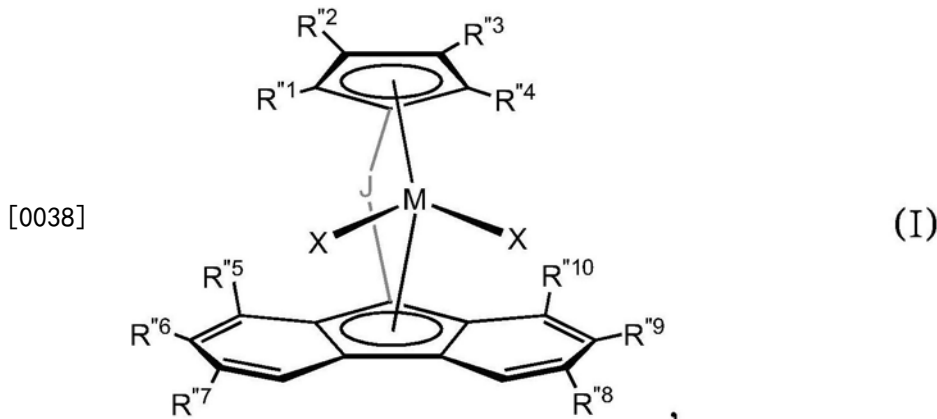
[0034] 根据各种实施方案的方法包括使多种单体在第一金属茂催化剂和不同于所述第一金属茂催化剂的第二金属茂催化剂存在下聚合,优选在相同聚合反应区中聚合。所述第一金属茂催化剂能够制备高门尼聚合物组合物(即,较长或较高分子量链);所述第二金属茂催化剂制备具有有一部分乙烯基封端链的较低门尼聚合物组合物(即,较短或较低分子量链)。在一起使用的所述催化剂可以(i)制备双峰聚合物组合物(由第一金属茂催化剂制备的高门尼级分;由第二金属茂催化剂制备的低门尼级分),其中(i)所述高门尼级分显示符合长链支化的流变学。不希望受到理论的束缚,据信高门尼级分的流变学至少部分地归因于所述第二催化剂产生的乙烯基-封端的聚合物链,所述乙烯基-封端的聚合物链通过第一催化剂引入到增长中的高分子量聚合物链中,从而导致此种高分子量聚合物链中的长链分支。

[0035] 第一金属茂催化剂

[0036] 如所指出的那样,第一金属茂催化剂能够制备高门尼(即,高分子量)聚合物,并且它尤其能够将乙烯基-封端的聚合物链引入到它制备的高门尼聚合物中。适合的催化剂化合物在2015年12月28日提交的标题为“System and Process for Producing Polymer Compositions”的国际专利申请号PCT/US15/67582的[0076]-[0109]段中描述为“HMP催化剂”,所述描述内容以其全文通过参考引入。如其中所述那样,此类催化剂包括桥联苄基-环

戊二烯基第4族络合物(和/或Cp-苄基变型)、单-Cp氨基第4族络合物(和/或单-Cp氨基变型)、联苯苯酚(BPP)过渡金属络合物、吡啶基氨基过渡金属络合物和/或吡啶基二氨基过渡金属络合物。

[0037] 根据一些实施方案的尤其优选的第一金属茂催化剂包括具有通式(I)的苄基-环戊二烯基第4族络合物:



[0039] 其中:(1) J是二价桥联基(优选包含C、Si或这两者);(2) M是第4族过渡金属(在某些实施方案中,Hf是优选的);(3) 每个X独立地是一价阴离子配体,或两个X与金属原子接合和键接以形成金属环化物环(a metallocycle ring),或两个X接合以形成螯合配体、二烯配体或烷叉基配体;和(4) 每个R''<sup>1</sup>、R''<sup>2</sup>、R''<sup>3</sup>、R''<sup>4</sup>、R''<sup>5</sup>、R''<sup>6</sup>、R''<sup>7</sup>、R''<sup>8</sup>、R''<sup>9</sup>和R''<sup>10</sup>独立地是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>取代或未取代的烷基(优选未取代的C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,更优选C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>烷基),条件是R''<sup>1</sup>和R''<sup>2</sup>、R''<sup>3</sup>和R''<sup>4</sup>、R''<sup>5</sup>和R''<sup>6</sup>、R''<sup>6</sup>和R''<sup>7</sup>、R''<sup>8</sup>和R''<sup>9</sup>、和R''<sup>9</sup>和R''<sup>10</sup>配对中的任一对或多对可以非必要地键接在一起以形成饱和或部分饱和的环状或稠环结构。在一些实施方案中,J是包含碳和/或硅原子的桥联基,例如二烷基甲硅烷基;优选J选自CH<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、SiMe<sub>2</sub>、SiEt<sub>2</sub>、SiPh<sub>2</sub>、SiMePh、Ph<sub>2</sub>C、(p-(Et)<sub>3</sub>SiPh)<sub>2</sub>C、Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>、Si(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>和Si(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>,其中Me是甲基,Et是乙基,Ph是苯基。

[0040] 普通技术人员应当理解,提到具有根据式(I)的结构化合物时,应考虑所述化合物的活化和未活化(前体)形式两者。

[0041] 在某些实施方案中,(1) R''<sup>6</sup>和R''<sup>9</sup>各自是C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基,优选C<sub>4</sub>烷基例如叔丁基;(2) R''<sup>1</sup>-R''<sup>4</sup>、R''<sup>5</sup>、R''<sup>7</sup>、R''<sup>8</sup>和R''<sup>10</sup>各自独立地是甲基、乙基或H(优选,各自是H);(3) J选自上面刚刚给出的任何基团(优选J是(p-(Et)<sub>3</sub>SiPh)<sub>2</sub>C);(4) M是Hf;和(5) 每个X独立地是C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基或卤基(halide)(优选每个X是甲基)。

[0042] 根据一些实施方案的尤其优选的第一金属茂催化剂包含二甲基·1,1'-双(4-三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基-(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基-苄-9-基)合铪。

[0043] 在其它实施方案中,第一金属茂催化剂可以包含单-Cp氨基第4族络合物,例如根据国际专利申请号PCT/US15/67582的[0079]-[0085]段的描述的那些,所述描述内容通过参考引入本文。

[0044] 在还有的其它实施方案中,第一金属茂催化剂可以包含如国际专利申请号PCT/US15/67582的[0093]-[0098]段中描述的整合的过渡金属络合物(类型1),所述描述内容通过参考引入本文。它们尤其包括联苯苯酚过渡金属络合物,例如根据国际专利申请号PCT/US15/67582的[0094]-[0098]段中的描述的那些,所述描述内容通过参考引入本文。对于此

类化合物的更多描述,还参见W02003/091262、W02005/108406、US2006/0025548、US 2006/0052554、W02007/136494、W02007/136496、W02007/136495、W02009/064482和W02013/096573,它们中的每一篇通过参考引入本文。

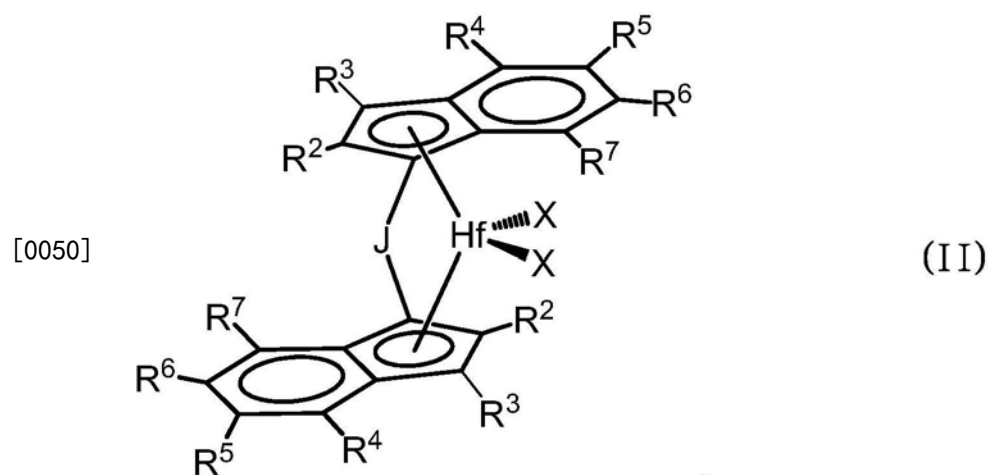
[0045] 在一些另外的实施方案中,第一金属茂催化剂包含整合的过渡金属络合物(类型2),包括如国际专利申请号PCT/US15/67582的[0099]-[0101]段所述的吡啶基氨基过渡金属络合物,所述描述内容通过参考引入本文。对于此类化合物的更多描述,还参见W02010/0227990、US 2004/0220050、W02004/026925、W02004/024740、W02004/024739、W02003/040201和W02002/046249、W02002/038628,它们通过参考引入本文。

[0046] 在还有的其它实施方案中,适合的第一金属茂催化剂包括整合的过渡金属络合物(类型3),例如吡啶基二氨基过渡金属络合物,例如国际专利申请号PCT/US15/67582的[0102]-[0109]段中描述的那些,所述描述内容通过参考引入本文。对于此类化合物的更多描述,还参见US 2014/0316089、W02012/134614、W02012/134615、W02012/134613、US 2012/0071616、US 2011/0301310和US 2010/0022726,它们中的每一篇通过参考引入本文。

[0047] 第二金属茂催化剂

[0048] 如所指出的那样,一些实施方案的第二金属茂催化剂制备较低门尼聚合物组合物(即,较短链或较低分子量聚合物),它们的至少一部分具有适合于引入到由第一金属茂催化剂形成的聚合物链中的乙烯基-封端链。适合的第二金属茂催化剂化合物包括国际专利申请号PCT/US15/67582的[0061]-[0065]段中描述为“VTP催化剂”的那些,所述描述内容通过参考引入本文。如其中所述那样,尤其有用的第二金属茂催化剂包括具有两个茚基配体的第4族过渡金属茂催化剂化合物(即,双-茚基过渡金属络合物)。尤其有用的第二金属茂催化剂化合物包括PCT/US15/67582的[0074]段中列出和描述的,和/或于2014年7月8日提交的,于2015年1月22日公开为US 2015/0025209的USSN 14/325,449的[0089]-[0090]段中列出和描述的金属茂化合物中一种或多种。

[0049] 在一些实施方案中,第二金属茂催化剂具有根据式(II)的结构:



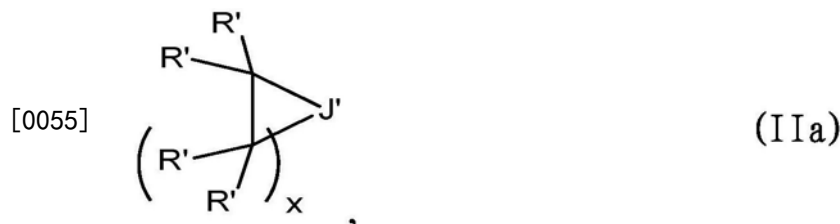
[0051] 其中:(1) J是含C、Si或这两者的二价桥联基;(2) M是第4族过渡金属(优选Hf);(3) 每个X独立地是一价阴离子配体,或两个X与金属原子接合和键接以形成金属环化物环,或两个X接合以形成螯合配体、二烯配体或烷叉基配体;和(4) 每个R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>独立地是氢、C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>取代或未取代的烷基(优选H或未取代的C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基,更优选H或C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>烷基),条件是R<sup>4</sup>和R<sup>5</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>、和R<sup>6</sup>和R<sup>7</sup>配对中的任一对或多对可以非必要地键接在一起以形成饱和和或

部分饱和的环状或稠环结构。此种化合物也称为双-茛基金属茂化合物。

[0052] 普通技术人员应当理解,提到具有根据式(II)的结构化合物时,应考虑所述化合物的活化和未活化(前体)形式两者。

[0053] 在某些实施方案中,每个X独立地选自含1-20个碳原子的烃基、氢基(hydride)、氨基、烷氧基(alkoxide)、硫基(sulfide)、磷基(phosphide)、卤基、二烯、胺、膦、醚和它们的组合。两个X可以形成稠环或环系的一部分。在特定的实施方案中,每个X独立地选自卤基和C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>烷基。例如,每个X可以是氯、溴、甲基、乙基、丙基、丁基或戊基。在特定实施方案中,每个X是甲基。

[0054] J可以由式(IIa)表示:



[0056] 其中J'是C或Si(优选Si),x是1、2、3或4,优选2或3,每个R'独立地是氢或C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烃基,优选氢。其中J'是硅的J基的特定实例包括环五亚甲基亚甲硅烷基、环四亚甲基亚甲硅烷基、环三亚甲基亚甲硅烷基等。其中J'是碳的J基的特定实例包括环丙烷二基、环丁烷二基、环戊烷二基、环己烷二基等。

[0057] 在一些实施方案中,J可以由式(R<sup>a</sup>J')<sub>n</sub>表示,其中每个J'独立地是C或Si(同样,J'优选Si),n是1或2(优选n是1),每个R<sup>a</sup>独立地是C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>取代或未取代的烃基,条件是两个或更多个R<sup>a</sup>非必要地可以接合在一起以形成包含至少一个J'的饱和或部分饱和或芳族的环状或稠环结构。J基的特定实例包括二甲基亚甲硅烷基、二乙基亚甲硅烷基等。

[0058] 在特定的实施方案中,第二金属茂催化剂具有根据式II的结构,和:(1)每个R<sup>4</sup>和R<sup>7</sup>独立地是C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>烷基,优选C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基(更优选都是甲基);(2)每个R<sup>2</sup>是H或C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>烷基,优选C<sub>1</sub>或H,更优选H;(3)R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>和R<sup>6</sup>各自独立地是H或C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>烷基,优选C<sub>1</sub>或H,更优选C<sub>1</sub>;(4)J是环五亚甲基亚甲硅烷基、环四亚甲基亚甲硅烷基、环三亚甲基亚甲硅烷基、环丙烷二基、环丁烷二基、环戊烷二基或环己烷二基;(5)M是Hf;和(6)每个X独立地是卤基或C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>烷基,优选甲基。

[0059] 在特定的实施方案中,例如,第二金属茂催化剂包括以下物质中一种或两种:(1)二甲基·环四亚甲基亚甲硅烷基-双(2,4,7-三甲基茛-1-基)合铪;和(2)二甲基·环四亚甲基亚甲硅烷基-双(4,7-二甲基茛-1-基)合铪。

[0060] 第二金属茂催化剂化合物可以呈外消旋或内消旋形式。在一个特定的实施方案中,第二金属茂催化剂化合物呈外消旋形式。例如,催化剂化合物的至少90wt%可以呈外消旋形式,基于存在的外消旋和内消旋型的重量。更具体地说,催化剂化合物的大约92、93、94、95、96、97、98和99wt%中的至少任一种可以呈外消旋形式。在一个实施方案中,催化剂化合物的全部呈外消旋形式。

[0061] 本文描述的第二金属茂催化剂化合物可以按任何适合的方式合成,包括根据于2014年7月8日提交的并于2015年1月22日公开为US 2015/0025209的USSN 14/325,449的[0096]和[00247]-[00298]段中描述的程序,所述文献通过参考引入本文。

[0062] 催化剂活化剂

[0063] 术语“助催化剂”和“活化剂”在这里可互换使用,并且定义为能够通过将中性催化剂化合物转化成催化活性催化剂化合物阳离子而可以活化上述催化剂化合物(包括所述第一和第二金属茂催化剂化合物中任一种或两种)中任一种的任何化合物。适合的活化剂描述在国际专利申请号PCT/US15/67582的[0110]-[0115]段中,所述描述内容通过参考引入本文;和/或描述在US 2015/0025209的[0110]-[0133]段中,所述描述内容通过参考引入本文。

[0064] 在一些实施方案中,尤其有用的活化剂包括非配位阴离子(NCA)活化剂,例如US 2015/0025209的[0124]段中的那些,此外还有US 8,658,556的第7和20-21栏中的那些,所述描述内容通过参考引入。适合的NCA活化剂的特定实例包括:四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵,四(全氟萘基)硼酸N,N-二甲基苯铵,四(全氟联苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵、四(全氟萘基)硼酸三苯基碳铵、四(全氟萘基)硼酸双(C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>烷基)甲基铵、四(五氟苯基)硼酸Me<sub>3</sub>NH、四(七氟-2-萘基)硼酸Me<sub>3</sub>NH和四(五氟苯基)硼酸双(氢化牛油烷基)甲基铵。

[0065] 第一和第二金属茂催化剂可以通过相同或不同活化剂活化。它们可以一起(当使用相同活化剂时)或单独地活化。在一个特定的实施方案中,通过相同活化剂或者一起或者单独地,优选单独地活化它们。也可以在催化剂进料管线中或在聚合反应器中在线活化这两种催化剂。

[0066] 另外,第一和第二金属茂催化剂中的每一种的典型的活化剂与催化剂摩尔比是1:1,但是优选的范围可以包括0.1:1-1000:1(例如,0.5:1-100:1,例如2:1-50:1)。

[0067] 在一些实施方案中,使活化剂(一种或多种)与催化剂化合物接触以形成包含活化剂和活化剂或其它电荷平衡结构部分的催化剂体系,然后使所述催化剂体系与一种或多种单体接触。在其它实施方案中,可以将活化剂(一种或多种)与一种或多种单体一起供给催化剂化合物(一种或多种)。优选地,使每种催化剂与其相应的活化剂(一种或多种)接触,然后混合在一起和/或供入聚合反应区。

[0068] 非必要的清除剂或共活化剂

[0069] 除了活化剂化合物之外,还可以将清除剂或共活化剂与第一和第二金属茂催化剂联合用于聚合反应区。可以被用作清除剂或共活化剂的烷基铝或有机铝化合物包括例如,三甲基铝、三乙基铝、三异丁基铝、三正己基铝、三正辛基铝等。可以使用其它亲氧物质,例如二乙基锌。

[0070] 适合的 $\alpha$ -烯烃单体

[0071] 如所指出的那样,本文描述的聚合方法使用一种或多种烯烃单体作为双催化剂聚合的输入物。单体优选包含两种或更多种 $\alpha$ -烯烃(以致制备共聚物组合物),更优选包含乙烯和一种或多种附加的 $\alpha$ -烯烃(以致制备乙烯共聚物组合物,尤其是乙烯- $\alpha$ -烯烃共聚物组合物)。最优选的是采用乙烯和丙烯的聚合以致制备乙烯-丙烯共聚物组合物(即,由乙烯和丙烯衍生的单元组成的共聚物组合物,或基本上由乙烯和丙烯衍生的单元组成的共聚物组合物,是指其它单体衍生的单元按小于0.001wt%存在),但是某些实施方案一般包括使乙烯和一种或多种C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>,优选C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> $\alpha$ -烯烃,最优选乙烯和一种其它C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> $\alpha$ -烯烃聚合。

[0072] 控制双催化剂聚合

[0073] 如所指出的那样,各种实施方案的聚合方法包括在第一和第二金属茂催化剂两者存在下在聚合反应区(此种反应区优选是单个聚合反应器)中的聚合。

[0074] 本文的各种实施方案的方法包括操作聚合(例如,控制和/或使用聚合条件,和/或使单体与催化剂接触)以致获得乙烯共聚物组合物,其具有(1)第一乙烯共聚物级分,其具有高分子量,显示支化流变学,并具有较低乙烯含量(基于所述第一乙烯共聚物级分的重量);和(2)第二乙烯共聚物级分,其具有低分子量,显示线性流变学,并具有较高乙烯含量(基于所述第二乙烯共聚物级分的重量)。根据这些实施方案的某些,第一金属茂催化剂制备所述第一级分,而第二金属茂催化剂制备所述第二级分。更具体地说,第二催化剂制备具有较高乙烯含量的线性、低分子量聚合物链,其中一些具有乙烯基链封端。因此,这些线性低分子量聚合物链的一部分本身能够通过第一金属茂催化剂结合到更高分子量链中,从而制备具有支化结构(例如,梳状支化结构)的更高分子量第一级分。了解本公开内容的普通技术人员将容易地认识到如何控制聚合反应条件以致获得所需分子量的所述第一级分,和所述第二级分(例如,通过操作聚合方法以分别增加或减小第一和第二催化剂的活性)。此外,可以通过控制第一和第二金属茂催化剂的相对活性控制每种级分的相对量(即,第一和第二级分在共聚物组合物中的比例)。在特定的实施方案中,这包括控制第一金属茂催化剂与第二金属茂催化剂的摩尔比。

[0075] 这样的控制方法是已知的,并包括控制聚合反应温度和控制链转移剂(例如,氢气)向聚合反应区的进料速率,以及控制反应区中的单体(例如,乙烯和/或丙烯)浓度。例如,可以经由反应器温度的控制(例如,通过调节单体和溶剂的进料温度)达到分子量(即,聚合物链长度)控制。降低反应器温度一般将导致更高分子量(更长聚合物链长度),而更高的操作温度可以增加催化剂活性和/或容许反应器中的更高聚合物浓度并达到更高的生产率(但是更高的催化剂活性典型地意味着更低分子量或更短聚合物链)。然而,温度不应该超过聚合分解温度或催化剂(一种或多种)能维持聚合反应的温度。

[0076] 可以通过单体进料速率、催化剂进料速率和停留时间(尤其是在连续反应方法中)中一种或多种控制聚合反应区中的单体浓度。可以在越高的单体浓度下达到每种级分越高的分子量。另一方面,提高催化剂进料速率可以导致提高的转化率,但是聚合反应区中更低的单体浓度,并因此更低分子量。

[0077] 可以使用链转移剂例如氢气补充控制分子量(例如,增加到反应区的氢气流以降低分子量)。

[0078] 控制用于单一催化剂聚合的聚合物性能的一般方法适用于本发明各种实施方案的双催化剂方法。对于用本发明双催化剂的聚合,还通过源自每种相应催化剂(例如,各种实施方案的第一和第二金属茂催化剂)的每种聚合物组分的量(和分子量)确定门尼粘度。长链支化分子结构在高分子量侧(例如,经由第一金属茂催化剂制备的聚合物)的产生增加另一种控制要素。可以经由催化剂比例的改变操控MWD和支化度。在本发明的体系中,如果保持其它工艺变量不变,则总体聚合物组合物分子量随第一(产生高分子量)金属茂催化剂的比例增加而增加,直至某个峰值点。即,随着第一与第二金属茂催化剂的催化剂比例(mol:mol)增加,支化高分子量级分的量(和因此总体共聚物组合物的分子量)增加直至某个点。分子量然后随所述第一金属茂催化剂的比例增加而减小。据推理,经过第一与第二金属茂催化剂的某个催化剂比例(mol:mol)后,共聚物组合物分子量的这种最终降低归因于更少乙烯基-封端的聚合物链通过第二金属茂催化剂(按更低比例存在)产生,并因此被第一金属茂引入的乙烯基-封端的聚合物链减少,从而降低总体聚合物分子量(并进一步导致

高分子量第一级分中较少支化的流变学)。

[0079] 相应地,本文的各种实施方案的聚合方法还包括操作聚合(例如,控制和/或使用聚合条件)以致获得具有所需量的(1)高分子量、低乙烯含量,优选非线性(例如,长链支化)第一级分和(2)低分子量、高乙烯含量、线性第二级分的聚合物组合物。

[0080] 在优选的实施方案中,操作聚合以致获得所需第一和第二级分(和按所需量)至少部分地基于聚合反应区中第一与第二金属茂催化剂的摩尔比。这里对于其中按不连续方式将第一和第二金属茂催化剂提供给聚合反应区的间歇或半间歇反应使用时的摩尔比可以是指提供给聚合反应区的第一和第二金属茂催化剂中的每一种的相对量(摩尔)。对于其中催化剂连续地供给聚合反应区的连续反应方法,摩尔比是指第一和第二金属茂催化剂的相对进料速率(mol/hr, mol/min, mol/s等)。

[0081] 不希望受到理论的束缚,据信根据这里的各种实施方案的第一和第二金属茂催化剂的组合为这些实施方案的共聚物组合物的相应聚合物级分的相对量和流变学性能提供有利的细致调整。

[0082] 然而,催化剂比例和所制备的聚合物性能之间的关系由于所述第一和第二金属茂催化剂之间的协同效应而复杂化。特别地,如此前所指出,据信第一金属茂催化剂制备的高聚合物分子量级分将具有长链支化(特别地,梳状支化)体系结构,这至少部分地归因于所述第一催化剂将乙烯基-封端链(通过第二金属茂催化剂产生)引入到通过第一金属茂催化剂产生的高分子量聚合物中的能力。此种结构可以通过,例如高聚合物分子量级分的支化指数 $g'$ 和/或共聚物组合物的支化指数 $g'$ 指示。因此,第一金属茂催化剂产生的更大量的高分子量聚合物不但推进所得的聚合物组合物的分子量更高;它还倾向于使得所述聚合物组合物显示越来越多地指示长链支化的流变学性能(归因于更大量所产生的支化高分子量聚合物)。然而,长链支化体系结构的形成是在相同的给定聚合环境中在相同聚合物链中的单体传播和乙烯基-封端大分子单体(例如,通过第二金属茂催化剂产生)引入之间的竞争性过程。因为发生对流变学的这种推动性影响,也必须有足够量的乙烯基-封端链从第二金属茂催化剂产生。所以,越高的催化剂比例(即,较多第一金属茂)未必是意味着越大的长链支化度。

[0083] 因此必须小心确定具体的催化剂比例(在用于产生给定聚合物分子量的共聚物组合物的给定其它聚合条件下)以致同时平衡(i)共聚物组合物的高和低门尼级分(分别通过第一和第二催化剂产生)分布;和(ii)支化体系结构的支化度和比例。在一些特定的实施方案中,优选使用常规方法控制聚合物分子量(例如,温度、单体浓度和/或链转移剂进料速率)而不是为所述目的使用催化剂比例;并在获得所需聚合物分子量的控制参数,和通过至少部分地基于催化剂比例控制反应的聚合物组合物流变学(由例如支化指数、相角等指示)内。

[0084] 一般地说,根据还有的其它实施方案的方法包括使单体与第一和第二金属茂催化剂接触以致获得具有所需性能(和特别地,所需流变学、所需聚合物分子量、和/或每种级分和/或总体共聚物组合物中的所需乙烯含量)的共聚物组合物。

[0085] 制备双峰乙烯共聚物组合物

[0086] 相应地,特定实施方案的双催化剂聚合方法包括使乙烯和一种或多种附加的 $C_3-C_{20}$ (优选 $C_3-C_{12}$ ) $\alpha$ -烯烃与第一和第二金属茂催化剂接触(和非必要地,还包括控制聚合反

应) 以致获得双峰乙烯共聚物组合物, 其包含 (1) 第一乙烯共聚物级分, 其具有高分子量, 显示支化拓扑结构, 并具有较低乙烯含量 (基于所述第一乙烯共聚物级分的重量); 和 (2) 具有低分子量, 显示线性流变学, 并与第一乙烯共聚物级分的乙烯含量 (基于第一乙烯共聚物级分的重量) 相比具有较高乙烯含量 (基于第二乙烯共聚物级分的重量) 的第二乙烯共聚物级分。

[0087] 第一乙烯共聚物级分优选具有小于或等于 60wt%, 优选 40-60wt%, 更优选 50-59wt% 的乙烯含量, 所述 wt% 基于所述第一乙烯共聚物级分中单体衍生的单元的含量。在各种实施方案中, 任何上述下限至任何上述上限的范围也是被考虑的。所述第一乙烯共聚物级分的其余部分由衍生自一种或多种  $C_3-C_{12\alpha}$ -烯烃的单元组成; 优选所述第一乙烯共聚物级分的其余部分由丙烯衍生的单元组成。

[0088] 此外或作为替代, 第一乙烯共聚物级分可以具有 80,000g/mol-1,000,000g/mol, 优选 90,000-900,000g/mol, 例如 100,000-750,000g/mol, 100,000-600,000g/mol, 或甚至 100,000-500,000g/mol 的重均分子量 ( $M_w$ ), 任何上述下限至任何上述上限的范围在各种实施方案中也被考虑。第一乙烯共聚物级分可以具有至少 70,000, 或至少 100,000, 例如 70,000-500,000 或 100,000-500,000g/mol 的数均分子量 ( $M_n$ ) (同样任何上述下限至任何上述上限的范围在各种实施方案中也被考虑)。

[0089] 另外, 第一乙烯共聚物级分可以具有小于或等于 0.95, 例如 0.4-0.95, 或 0.5-0.95, 或 0.6-0.95 的支化指数  $g'$ 。

[0090] 第二乙烯共聚物级分优选具有大于或等于所述第一共聚物级分的乙烯含量加上 3wt%, 优选加上 5wt% 的乙烯含量。按数学术语表示, 如果第一共聚物级分的乙烯含量表征为  $C_{2_{第一}}$  (wt%, 基于所述第一共聚物级分的单体衍生的含量), 则第二共聚物级分的乙烯含量  $C_{2_{第二}}$  (wt%, 基于第二共聚物级分的单体衍生的含量) 优选大于或等于  $(C_{2_{第一}}+3)$  wt%, 更优选大于或等于  $(C_{2_{第一}}+5)$  wt%。在一些实施方案中, 第二共聚物级分的乙烯含量可以在基于下限的  $C_{2_{第一}}+3$ wt% 至基于上限的  $C_{2_{第一}}+10$ wt% 的范围内。此外或作为替代, 第二乙烯共聚物的乙烯含量可以大于 60wt%, 和/或在 60 或 61wt% 至 80wt%, 优选 60 或 61wt% 至 70wt% 的范围内。这一段中描述的第二乙烯共聚物级分的乙烯含量的 wt% 基于所述第二乙烯共聚物级分中单体衍生的单元的含量。第二乙烯共聚物级分的其余部分由衍生自一种或多种  $C_3-C_{12\alpha}$ -烯烃的单元组成; 优选第二乙烯共聚物级分的其余部分由丙烯衍生的单元组成。

[0091] 另外, 第二乙烯共聚物级分的分子量 ( $M_w$ ) 可以比第一乙烯共聚物级分的分子量 ( $M_w$ ) 小至少 50,000g/mol。例如, 在一些实施方案中, 第二乙烯共聚物级分的  $M_w$  可以在 15,000g/mol-500,000g/mol, 优选 15,000g/mol-400,000g/mol, 例如 20,000g/mol-300,000g/mol, 或甚至 20,000g/mol-200,000g/mol, 例如 20,000g/mol-100,000g/mol 的范围内, 任何上述下限至任何上述上限的范围在各种实施方案中也被考虑 (例如, 15,000g/mol-100,000g/mol)。在一些实施方案中, 第二乙烯共聚物级分的  $M_n$  可以在 5,000g/mol-100,000g/mol, 例如 10,000-50,000g/mol 的范围内。

[0092] 此外或作为替代, 第二乙烯共聚物级分可以具有指示线性结构的支化指数  $g'$ 。例如, 第二乙烯共聚物级分可以具有 1 的, 或在 0.96-1, 例如 0.98-1, 或 0.99-1 的范围内的  $g'$ , 任何上述下限至任何上述上限的范围在各种实施方案中也被考虑。

[0093] 一些实施方案的乙烯共聚物组合物可以按 50-97wt%, 例如 51-95wt%, 60-



95wt%，70-93wt%，或75-90wt%的量包含第一乙烯共聚物级分，任何上述下限至任何上述上限的范围在各种实施方案中也被考虑。所有这些wt%基于第一和第二乙烯共聚物级分的总重量。第二乙烯共聚物级分可以构成这些实施方案中的乙烯共聚物组合物的其余部分。在某些实施方案中，一般地说，共聚物组合物包含比第二共聚物级分更多的第一乙烯共聚物级分。

[0094] 在还有的其它实施方案中，乙烯共聚物组合物(包括第一和第二乙烯共聚物级分)可以改为基于总体共聚物组合物的性能表征。备选地，一些实施方案的乙烯共聚物组合物可以同时显示(1)相应的第一和第二乙烯共聚物级分的上述性能和(2)总体乙烯共聚物组合物的以下性能。

[0095] 特别地，乙烯共聚物组合物可以具有以下项中的一项或多项：

[0096] • 40-70wt%，优选50-65wt%，例如50-60wt%的乙烯含量(wt%，基于乙烯共聚物组合物的单体衍生的含量)，任何上述下限至任何上述上限的范围在各种实施方案中也被考虑。在优选的实施方案中，乙烯共聚物组合物的其余部分由衍生自C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> $\alpha$ -烯烃，优选丙烯的单元组成或基本上由其组成；

[0097] • 100,000g/mol-500,000g/mol，优选100,000-400,000g/mol，例如110,000-250,000g/mol的重均分子量(Mw)，任何上述下限至任何上述上限的范围在各种实施方案中也被考虑；

[0098] • 20,000g/mol-100,000g/mol，优选25,000g/mol-90,000g/mol，例如30,000g/mol-80,000g/mol的数均分子量(Mn)，任何上述下限至任何上述上限的范围在各种实施方案中也被考虑；

[0099] • 2-10，优选2.5-9，例如3-8的分子量分布(MWD)，也叫做多分散指数(PDI)，定义为Mw/Mn，任何上述下限至任何上述上限的范围在各种实施方案中也被考虑；

[0100] • 小于或等于0.97，优选小于或等于0.96，例如小于或等于0.95，例如0.4-0.97或0.5-0.96，或0.6-0.95的支化指数g'，任何上述下限至任何上述上限的范围在各种实施方案中也被考虑；和

[0101] • 非必要地，在一些实施方案中，15°-25°，例如15°-24°，优选15°-22°的相角( $\delta$ )。

[0102] 如普通技术人员将领会的那样，总体共聚物组合物性能可以提供适宜的量度以显示共聚物组合物的双峰性，尤其是当存在较低Mn和较高Mw时(和因此更高的多分散度或MWD)。另外，总体共聚物组合物长链支化性能(例如，支化指数g'和/或相角 $\delta$ )可以适宜地指示长链支化高分子量级分的存在，尤其可以指示支化拓扑结构(例如，高分子量级分中梳状支化的存在)。

[0103] 在还有的其它实施方案中，此类乙烯共聚物组合物可以一般表征为包含第一和第二乙烯共聚物级分，其中所述第一乙烯共聚物级分具有比第二乙烯共聚物级分(i)更高的Mw，(ii)更低的乙烯衍生的含量，和(iii)更低的g'。

[0104] 这些实施方案的聚合方法(例如，以获得根据任何上述实施方案的共聚物组合物)可以包括使乙烯和一种或多种 $\alpha$ -烯烃(优选丙烯)在上述第一和第二金属茂催化剂存在下在单个聚合反应区中共聚合。这些实施方案优选采用按0.5:1-5:1，优选1:1-4:1，例如1.5:1-3.5:1的催化剂比例(第一金属茂催化剂摩尔:第二金属茂催化剂摩尔)的第一和第二金属茂催化剂，任何上述下限至任何上述上限的范围在各种实施方案中也被考虑。

[0105] 根据还有的其它实施方案的方法可以包括序列聚合 (series polymerization); 例如,可以使乙烯和另一种 $C_3-C_{12}\alpha$ -烯烃(优选丙烯)在第一聚合反应区中在第二金属茂催化剂存在下聚合以获得第一聚合流出物,然后将所述第一聚合流出物传送到第二聚合反应区(还非必要地向其中供给附加的乙烯和/或附加的 $C_3-C_{12}\alpha$ -烯烃)并在第一金属茂催化剂存在下共聚合(与来自第一聚合的未反应的乙烯和/或 $C_3-C_{12}\alpha$ -烯烃单体和/或供给所述第二聚合反应区的附加的乙烯和/或 $C_3-C_{12}\alpha$ -烯烃单体)。

[0106] 各种聚合方法实施方案中的优选的聚合反应器温度可以为 $50^{\circ}\text{C}$ - $300^{\circ}\text{C}$ ,但是优选为 $90^{\circ}\text{C}$ - $200^{\circ}\text{C}$ ,例如 $100^{\circ}\text{C}$ - $180^{\circ}\text{C}$ 或 $100^{\circ}\text{C}$ - $150^{\circ}\text{C}$ 。反应器压力可以为100-2000psig,250-1500psig,例如350-1000psig,或400-800psig。并且,可以将链转移剂按至多2wt%,但是优选在20-500wppm范围内的浓度(在进料内)供给任一个聚合反应区(例如,在连续聚合方法中),这些wt%基于供给聚合反应区的单体、溶剂和催化剂的总质量。优选的链转移剂是氢气( $\text{H}_2$ ),然而可以此外或替代使用其它链转移剂(例如,氯乙烯、氟乙烯、溴乙烯、烷基铝和/或氬等)。

[0107] 乙烯共聚物组合物作为粘度改进剂的用途

[0108] 根据上面各种实施方案的乙烯共聚物组合物可以在一些实施方案中有利地用作粘度改进剂组合物。不希望受到理论的束缚,显示此前描述的所需性能中一项或多项(和/或其中第一和第二乙烯共聚物级分显示此前所述性能)的双峰乙烯共聚物组合物可以提供作为粘度改进剂的显著优点。使 $\alpha$ -烯烃单体与乙烯基封端聚烯烃共聚合可以导致梳状支化聚烯烃(例如,各种实施方案的第一乙烯共聚物级分)的产生。来自梳状物的长链分支不如来自星形物的长链分支那么剧烈地使聚合物溶液线团收缩。此外,获得其中低分子量级分(例如,各种实施方案的第二乙烯共聚物级分)基本上呈线性,但是具有比高分子量级分更高的乙烯含量的双峰共聚物组合物提供附加的优点。当所述共聚物组合物用作粘度改进剂时,此类低分子量级分可以提高增稠效率(例如,因为在所有聚 $\alpha$ -烯烃当中,乙烯在烃溶剂或润滑剂基料中溶胀最多,并具有最高增稠效率)。同时,高分子量级分(例如,各种实施方案的第一乙烯共聚物级分)(呈梳状支化而不是星形支化)可以传递剪切稀化和燃料经济性。

[0109] 此外,因为长链分支使聚合物链的线团收缩,所以优选长链分支仅存在于高分子量分子上(因为它们具有从高分子量分子开始的更大线团),这也与本文描述的共聚物组合物一致。具有线性(低分子量)级分 and 支化(高分子量)级分的这种混合物将降低剪切稀化开始剪切速率,并传递温和的剪切稀化斜率(由于线性和支化分子之间的剪切稀化开始剪切速率差异)和,同时,传递增稠效率和燃料经济性。

[0110] 相应地,根据任何上述实施方案的共聚物组合物(例如,乙烯共聚物组合物)可以与一种或多种基础油(或基料)共混,例如以致所得的共混组合物包含0.1-10wt%,例如0.5-5wt%的所述乙烯共聚物组合物。基料可以是或包括润滑粘度的天然或合成油,不论是否源自加氢裂化、加氢化、其它精炼方法、未精炼方法或再精炼方法。基料可以是或包括废油。天然油包括动物油、植物油、矿物油和它们的混合物。合成油包括烃油、硅基油和含磷酸的液态酯。合成油可以通过费-托气-液合成程序以及其它气-液油制备。

[0111] 在一个实施方案中,基料是或包括聚 $\alpha$ -烯烃(PAO),包括PAO-2、PAO-4、PAO-5、PAO-6、PAO-7或PAO-8(数值与 $100^{\circ}\text{C}$ 运动粘度有关)。优选地,聚 $\alpha$ -烯烃是由十二碳烯和/或癸烯

制备的。一般而言,适合作为润滑粘度的油的聚 $\alpha$ -烯烃具有比PAO-20或PAO-30油更小的粘度。在一个或多个实施方案中,基料可以如美国石油学会(API)基料交换性准则(Base Oil Interchangeability Guidelines)中规定那样限定。例如,基料可以是或包括API第I、II、III、IV和V组油或它们的混合物。

[0112] 在一个或多个实施方案中,基料可以包括通常用作曲轴箱润滑油的油或它们的组合物。例如,适合的基料可以包括用于火花点火和压缩点火内燃发动机,例如汽车和卡车发动机、船舶和轨道柴油发动机等的曲轴箱润滑油。适合的基料还可以包括通常用于和/或适合于用作动力传输流体例如自动传动流体、牵引机流体、通用牵引机流体和液压流体、重载液压流体、动力转向流体等的那些油。适合的基料还可以是或包括齿轮润滑剂、工业油、泵油及其它润滑油。

[0113] 在一个或多个实施方案中,基料可以不但包括衍生自石油的烃油,而且包括合成润滑油例如二元酸的酯;通过酯化一元酸、聚二醇、二元酸和醇制得的复合酯;聚烯烃油等。因此,所述润滑油组合物可以合适地结合到合成基础油基料中,例如二羧酸、聚二醇和醇的烷基酯;聚 $\alpha$ -烯烃;聚丁烯;烷基苯;含磷酸的有机酯;聚硅酮油等。为了便于处理,润滑油组合物还可以以浓缩物形式使用,例如在油,例如无机润滑油中的1wt%-49wt%,并且可以以这种形式通过在前述油中进行本发明反应来制备。

[0114] 非必要地,一种或多种常规添加剂,例如,倾点下降剂、抗磨剂、抗氧化剂、其它粘度指数改进剂、分散剂、防腐剂、消泡剂、清净剂、防锈剂、摩擦改进剂等可以共混到基料中。

[0115] 如上所述,本发明的粒化的固态聚合物组合物可以通过直接地与基础油共混而添加以致直接地产生用于VI改进剂的粘度,以致不需要现有技术中的复杂的多步方法。可以将所述固体聚合物组合物溶解在基料中而不需要附加的剪切和降解过程。

[0116] 试验方法

[0117] 小振幅振动式剪切(SAOS);相角(或者称为损耗角) $\delta$ 或delta;剪切稀化比;剪切稀化指数(STI);松弛时间 $\tau$ ;大振幅振动式剪切(LAOS);门尼大粘度(ML);门尼大松弛面积(MLRA);校正的MLRA(cMLRA);分子量(数均 $M_n$ ,重均 $M_w$ 和 $z$ 均 $M_z$ )和组成分布根据以下描述测定。

[0118] 小振幅振动式剪切(SAOS):动态剪切熔体流变数据使用得自Alpha Technologies的ATD®1000Rubber Process Analyzer测量。将大约4.5gm重量的样品安装在所述ATD®1000的平行板之间。试验温度是125°C,施加的应变是14%并且频率为0.1rad/s-200rad/s。在每个频率下测量复数模量( $G^*$ )、复数粘度( $\eta^*$ )和相角( $\delta$ )。

[0119] 氮气流穿过样品烘箱循环以最小化在实验期间的扩链或交联。将正弦形剪切应变施加于所述材料。如果应变振幅足够小,则材料表现出线性行为。如本领域技术人员将知晓的那样,所得到的稳态应力也将以相同的频率正弦振荡,但是将相对于应变波位移相角 $\delta$ (或delta)。所述应力领先应变 $\delta$ (或delta)。相角 $\delta$ 是 $G''$ (剪切损耗模量)与 $G'$ (剪切储能模量)之比的反正切。对于典型的线性聚合物,相角在低频区(或长时间)接近90°,因为聚合物链可以在熔体中迅速地松弛,而吸收能量并使得 $G''$ 远大于 $G'$ 。随着频率增加,松弛过程不快,聚合物链不能吸收剪切振荡中赋予的全部能量,结果相对于 $G''$ 储能模量 $G'$ 增加。最终在交叉点处, $G'$ 等于 $G''$ 并且相角是45°。在非常高的频率下(或短时间), $G'$ 相比 $G''$ 支配响应,相角接近0°,这表现出平坦区。与线性聚合物形成对比,支化聚合物链非常缓慢地松弛并不能

吸收甚至在非常低频率下赋予的能量,结果相角在低频区也不会接近90°。一般而言,在规定的频率下支化聚合物相对于线性聚合物相角将低得多。类似地,支化聚合物的 $\tan(\delta)$ 将低于线性聚合物的 $\tan(\delta)$ 。

[0120] Van Gurrp Palmen:相角( $\delta$ )对复数模量( $G^*$ )的曲线称为Van Gurrp Palmen曲线(M.Van Gurrp,J.Palmen,Rheol.Bull.,67,pp 5-8,1998)。对于被分析的每种聚合物,相角在 $10^5\text{Pa}$ 的 $G^*$ 下计算。使用最小二乘法( $R^2>0.95$ )将 $\delta$ 对 $\log(G^*)$ 的曲线拟合到三次多项式,并且使用所述多项式方程计算在规定的 $G^*$ 值(例如, $10^5\text{Pa}$ )下的 $\delta$ 。相角将随更高的支化度或增加的多分散度(分子量分布,或MWD)而减小。

[0121] 剪切稀化比:剪切稀化是聚合物熔体的流变响应,其中流动阻力(粘度)随着剪切速率的增加而降低。复数剪切粘度通常在低剪切速率下(牛顿区域)是恒定的,并且随着剪切速率的增加而降低。在低剪切速率区域,粘度称作零剪切粘度,其对于多分散性和/或LCB聚合物熔体来说经常难以测量。在较高剪切速率下,聚合物链沿剪切方向取向,这降低了相对于其未变形状态的链缠结数。链缠结的这种降低导致了较低的粘度。剪切稀化是通过复合动态粘度随着正弦施加的剪切的频率增加的降低来表征的。剪切稀化比定义为在 $0.1\text{rad/sec}$ 的频率下的复数剪切粘度与在 $128\text{rad/sec}$ 的频率下的复数剪切粘度之比。

[0122] 剪切稀化指数:量化剪切稀化的另一方法是使用称作剪切稀化指数(STI)的参数,其定义为:

$$[0123] \quad \text{STI} = (\eta_{0.1\text{rad/s}} - \eta_{128\text{rad/s}}) / \eta_{0.1\text{rad/s}},$$

[0124] 其中 $\eta_{0.1\text{rad/s}}$ 和 $\eta_{128\text{rad/s}}$ 是分别在 $0.1\text{rad/s}$ 和 $128\text{rad/s}$ 的频率下的复数剪切粘度。剪切稀化指数通常随着支化水平而增加;因此据信对于高度支化的聚合物(和/或表现出类似于高度支化聚合物行为的聚合物组合物)来说,因为 $\eta_{0.1\text{rad/s}} \gg \eta_{128\text{rad/s}}$ ,所以参数STI接近于1。相反,对于牛顿流体来说(其中粘度不依赖剪切速率),STI接近于0。

[0125] 松弛时间:松弛时间 $\tau$ 可以帮助表示聚合物组合物的多分散性/MWD和/或长链支化的存在(或者聚合物组合物模拟长链支化聚合物方式的行为)。松弛时间 $\tau$ 可以由如用于建模在一定频率范围收集的粘度数据的Cross方程式来确定。在一定频率范围收集的粘度数据可以使用一般形式的Cross方程式(J.M Dealy和K.F Wissbrun,Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing Theory and Applications;Van Nostrand Reinhold:纽约,第162页(1990)来拟合(例如经由最小二乘法):

$$[0126] \quad \eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) / (1 + (\dot{\gamma}\tau)^{1-n}),$$

[0127] 其中 $\eta$ 是动态粘度, $\eta_0$ 是极限零剪切粘度, $\eta_{\infty}$ 是无限剪切粘度, $\tau$ 是在给定频率 $\eta$ 下的松弛时间, $n$ 是幂律指数,其描述了剪切稀化的程度。对于牛顿流体而言, $n=1$ 并且运动复数粘度不依赖频率。对于本文感兴趣的聚合物而言, $n<1$ ,因此增强的剪切稀化行为通过 $n$ 的降低( $1-n$ 的增加)来指示,并且 $\dot{\gamma}$ 是输入剪切频率。项 $\eta_{\infty}$ 由曲线拟合是0,结果是所述表达式减少至三个参数:

$$[0128] \quad \eta = \eta_0 / [1 + (\dot{\gamma}\tau)^{1-n}],$$

[0129] 当测试是在恒定应变和恒定温度(如以上对于SAOS测量所述)下进行,所述表达式给出了松弛时间。如所指出的那样,在Cross模型中松弛时间 $\tau$ 可以与聚合物中的多分散性和/或长链支化相关。对于增加的支化水平(和/或模拟增加的支化水平的聚合物组合物)而言,预期 $\tau$ 将高于相同分子量的线性聚合物。

[0130] 大振幅振动式剪切 (LAOS) :使用橡胶加工分析仪 (RPA),使用根据以下描述的方法来研究聚合物组合物的流变性。大振幅振动式剪切 (LAOS) 可以提供聚合物的有用的非线性特性。LAOS可以描述为振荡应变域,其中与SAOS相比,剪切复数模量 ( $G^*$ ) 是角频率和应变二者的函数。LAOS试验是使用由Alpha Technologies市售的 **ATD®** 1000橡胶加工分析仪进行的。所述 **ATD®** 1000是运动机械流变试验机,其设计用于试验未填充的弹性体和配混物。除非另外说明,使用大振幅振动式剪切的流变试验是在125°C的温度,1000%的应变振幅和0.63rad/s的频率下进行的。输入应变由函数:  $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$  表示,其中  $\gamma_0$  是应变振幅。如可以看见的那样,所述函数具有时间依赖性。聚合物样品的应力响应是使用以下傅里叶级数测量的,如下所示,其是时间、角频率和应变振幅的函数。

$$[0131] \quad \sigma(t; \omega; \gamma_0) = \gamma_0 \sum_n \{G'(\omega, \gamma_0) \sin n\omega t + G''(\omega, \gamma_0) \cos n\omega t\}$$

[0132]  $G'$  和  $G''$  对应于复数模量  $G^*$  的实部和虚部。换言之,  $G'$  对应于剪切储能模量 (Pa),  $G''$  对应于剪切损耗模量 (Pa)。这种傅里叶级数 ( $G_1', G_3', G_5'$  等) 的奇数谐波是通过RPA计算的。

[0133] 长链支化 (LCB) 指数是根据以下文献中描述的方法计算的: Florian J. Stadler, Adrien Leygue, Henri Burhin, Christian Bailly, Polymer Reprints, 2008, 49 (1) 121-122 (还参见 H.G. Burhin, N. Rossion, C. Bailly, A. Leygue, R. Kuenings, FT Rheology and Large Amplitude Oscillatory Shear (LAOS), an interesting tool to study polymer architecture, International Rubber Conference IRC2006, Lyon, France (2006); A. Leygue, N. Roisson, C. Bailly, R. Keunings, Study of reversing flows of linear entangled polymers through constitutive models, AERC, Hersonisos, Crete, Greece (2006); 和 Burhin 等人, XVth International Congress on Rheology, Monterey, CA (August 2008))。特别地,使用以下表达式:

$$[0134] \quad LCB \text{ index} = \frac{G_1'}{G_5'} - E_3,$$

$$[0135] \quad E_3 = \frac{5}{4} + \frac{1}{4} \left( \frac{G_3'}{G_5'} \right)^2 - \frac{1}{2} \frac{G_3'}{G_5'}$$

[0136] 其中,  $G_1', G_3'$  和  $G_5'$  是第一、第三和第五谐波,其与复数模量 ( $G^*$ ) 的实部  $G'$  有关。越高的LCB指数典型地指示增加的聚合物支化。

[0137] 门尼粘度 (ML和MST): 本文所使用的“门尼粘度”是聚合物或聚合物组合物的门尼粘度。测定门尼粘度所分析的聚合物组合物应该基本上不含溶剂。例如,可以将样品放置在罩子中的沸水蒸汽台上以使大部分溶剂和未反应的单体蒸发,然后在试验之前根据实验室分析技术在真空烘箱中干燥过夜 (12小时, 90°C), 或可以从脱挥发的聚合物 (即, 工业规模方法中的脱挥发后的聚合物) 取得试验用样品。除非另有说明,使用门尼粘度计根据ASTM D-1646测量门尼粘度,但是对所述程序作出以下修改/澄清。首先,在试验之前在压塑压机的两个热板之间压制样品聚合物。平板温度是150°C +/- 10°C 而不是ASTM D-1646中推荐的50 +/- 5°C, 因为50°C不足以引起足够的密集化。另外,虽然ASTM D-1646允许对于模口保护的一些选项,但是如果两个选项提供抵触结果,则应该使用PET36微米作为模口保护。另外,ASTM D-1646没有在第8段中指示样品重量;因此,结果从的意义来说可能基于样品重量改变,所以在ASTM D-1646第8段中使用21.5 +/- 2.7g的样品重量测定的门尼粘度将作为标准。

最后,D1646第8段中给出的在试验之前的其余程序是在空气中 $23\pm 3^{\circ}\text{C}$ 保持30min;本文报道的ML是在空气中在 $24\pm 3^{\circ}\text{C}$ 静置30min后测定的。结果作为门尼单位(ML,1+4@125 $^{\circ}\text{C}$ )报道,其中M是门尼粘度数值,L表示大转子(ASTM D1646-99中定义为ML),1是预热时间(以分钟为单位),4是电机启动后的样品运转时间(以分钟为单位),125 $^{\circ}\text{C}$ 是试验温度。因此,通过上述方法测定的为90的门尼粘度将报道为90(ML,1+4@125 $^{\circ}\text{C}$ )的门尼粘度。备选地,门尼粘度可以报道为90MU;在此种情况,除非另作说明,应该认为使用刚才描述的方法测定此种粘度。在有些情况下,可以使用较低的试验温度(例如,100 $^{\circ}\text{C}$ ),在这种情况下,门尼报道为门尼粘度(ML,1+4@100 $^{\circ}\text{C}$ ),或@T $^{\circ}\text{C}$ ,其中T是试验温度。

[0138] 门尼粘度计的转矩极限是大约100门尼单位(MU)。大于大约100门尼单位的门尼值一般不能在这些条件下测量。在这种场合中,采用非标准转子设计,其具有改变的门尼范围,而允许将门尼粘度计上的相同仪表用于更粘的聚合物。这种转子比标准ML转子的直径更小且更薄,并因此被称作MST(门尼小-薄)。MST方法可用来测定粘度大于100门尼单位的聚合物的粘度,如美国专利号9,006,332的第5栏第15-52行所述那样,所述描述部分通过参考引入本文。特别地,MST可以测定并报道为(MST,5+4@200 $^{\circ}\text{C}$ ),是指与MST转子一起使用200 $^{\circ}\text{C}$ 下的5分钟预加热和4-分钟转矩记录。另外,如果门尼粘度在本文报道为MU,MST,则除非另作说明应该认为使用刚才描述的测定MST粘度的方法。

[0139] MST转子应该如下制备:

[0140] 1.所述转子的直径应当是 $30.48\pm 0.03\text{mm}$ 和厚度应当是 $2.8\pm 0.03\text{mm}$ (锯齿的顶部)和轴的直径应当是11mm或更小。

[0141] 2.所述转子应当具有锯齿状的面和边缘,具有在1.6mm中心上切割的0.8mm宽和0.25-0.38mm深的正方形凹槽。所述锯齿由两组彼此成直角的凹槽组成(形成正方形交叉影线)。

[0142] 3.所述转子应当位于模腔中心,以使得转盘的中心线与模腔中心线重合达到 $\pm 0.25\text{mm}$ 的公差内。间隔物或者垫片可以用于将轴升高到中点。

[0143] 4.磨损点(位于转子顶面中心处的锥形凸起)应当机加工去掉而与转子面平齐。

[0144] 通过GPC-3D的分子量和组成分布:使用配备有在线差示折光指数(DRI)、光散射(LS)和粘度计(VIS)检测器的Polymer Laboratories Model 220高温GPC-SEC(凝胶渗透/尺寸排阻色谱)测定分子量(数均分子量(Mn)、重均分子量(Mw)和Z-均分子量(Mz))。它使用三个Polymer Laboratories PLgel 10m Mixed-B LS柱用于分离,其中使用0.54ml/min的流量和300微升的标称注射体积。检测器和柱容纳在维持于145 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中。将从SEC柱排出的料流引导到miniDAWN光流槽中,然后引导到DRI检测器中。DRI检测器是Polymer Laboratories SEC的集成部分。粘度计在SEC烘箱内,布置在DRI检测器后。这些检测器的细节以及它们的校正已经由例如T.Sun等人在Macromolecules,第34卷,第19期,第6812-6820页,(2001)中进行了描述,通过参考引入本文。这种GPC SEC-DRI-LS-VIS方法也可以简称为“GPC-3D”。

[0145] 用于SEC实验的溶剂是通过将作为抗氧化剂的6克丁基化羟基甲苯(BHT)溶解在4-升的Aldrich试剂级1,2,4-三氯苯(TCB)中制备的。然后让所述TCB混合物滤过0.7微米玻璃预过滤器,随后滤过0.1微米Teflon过滤器。然后将所述TCB用在线脱气器进行脱气,然后进入SEC,聚合物溶液通过以下制备:将干燥聚合物置于玻璃容器内,加入所需量的BHT稳定化

的TCB,然后将所述混合物在160°C下加热,同时连续搅拌大约2小时。以重量分析法测量所有的量。用于以质量/体积单位表示聚合物浓度的TCB密度是在22°C下1.463g/ml和在135°C下1.324g/ml。注射浓度是1.0-2.0mg/ml,较低的浓度用于较高分子量的样品。在运行每个样品之前,吹扫DRI检测器和注射器。然后将设备中的流量提高到0.5ml/分钟,并在注射第一个样品之前允许DRI稳定化8-9小时。色谱图中各点的浓度(c)用以下方程式由减去基线的DRI信号( $I_{DRI}$ )计算:

$$[0146] \quad c = K_{DRI} I_{DRI} / (dn/dc),,$$

[0147] 其中 $K_{DRI}$ 是用分子量为600-10M的一系列的单分散的聚苯乙烯标准样品校正DRI所确定的常数,( $dn/dc$ )是系统的折光指数增值。在145°C和 $\lambda = 690\text{nm}$ ,TCB的折光指数 $n = 1.500$ 。对于本发明及所附权利要求书而言,乙烯-丙烯共聚物的( $dn/dc$ ) = 0.1048。其它聚合物和共聚物的值( $dn/dc$ )则取值为0.1。此SEC法的整个描述中使用的参数的单位满足:浓度用 $\text{g}/\text{cm}^3$ 表示,分子量用 $\text{g}/\text{mol}$ 表示,特性粘度用 $\text{dL}/\text{g}$ 表示。

[0148] 光散射(LS)检测器是高温miniDAWN(Wyatt Technology, Inc.)。主组件是光流槽,30mW,690nm激光二极管光源,和一系列按45°、90°和135°的收集角放置的三个光控二极管。在色谱图的每一点上的聚合物分子量M通过使用静态光散射的Zimm模型分析LS输出值来测定(M.B.Huglin, Light Scattering from Polymer Solutions (聚合物溶液的光散射), Academic Press, 1971):

$$[0149] \quad \frac{K_o c}{\Delta R(\theta)} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2 c,$$

[0150] 在此, $\Delta R(\theta)$ 是在散射角 $\theta$ 处所测量的过量的瑞利散射强度,c是从DRI分析所确定的聚合物浓度, $A_2$ 是第二维里系数(对于本发明的目的而言,乙烯均聚物的 $A_2 = 0.0015$ ,乙烯-丙烯共聚物的 $A_2 = 0.0015 - 0.00001EE$ ,其中EE是乙烯-丙烯共聚物中的乙烯含量(重量百分率)。P( $\theta$ )是单分散无规线团的形状因子, $K_o$ 是系统的光学常数:

$$[0151] \quad K_o = \frac{4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2}{\lambda^4 N_A},$$

[0152] 其中 $N_A$ 是阿佛加德罗常数,( $dn/dc$ )是系统的折光指数增值。在145°C和 $\lambda = 690\text{nm}$ ,TCB的折光指数 $n = 1.500$ 。对于本申请的目的而言,在DRI和LS测量矛盾的情况下,LS测量应当用于 $M_w$ 和 $M_z$ ,而DRI测量应当用于 $M_n$ 。并且,虽然MWD(多分散度)取为 $M_w/M_n$ ,但是在DRI和LS测量矛盾的情况下,MWD应当测定为 $M_w$ (通过LS测量)/ $M_n$ (通过DRI测量),或 $M_{wLS}/M_{nDRI}$ 。

[0153] 支化指数( $g'$ 或 $g'_{vis}$ ):得自Viscotek Corporation的高温粘度计用来测定特性粘度。所述粘度计具有由呈惠斯登电桥构型排列的四个毛细管与两个压力传感器。一个传感器测定穿过所述检测器的总压降,另一个位于所述桥两侧之间的传感器测定压差。流过粘度计的溶液的比粘度 $\eta_s$ 由它们的输出计算。在色谱图中每个点处的特性粘度 $[\eta]$ 由以下方程式计算:

$$[0154] \quad \eta_s = c[\eta] + 0.3(c[\eta])^2,$$

[0155] 其中c是浓度并由DRI输出值测定。

[0156] 支化指数( $g'_{vis}$ )定义为支化聚合物的特性粘度与相等分子量和相同组成的线性聚合物的特性粘度之比,并使用SEC-DRI-LS-VIS方法的输出如下计算。样品的平均特性粘度 $[\eta]_{avg}$ 如下计算:

$$[0157] \quad [\eta]_{avg} = \frac{\sum c_i [\eta]_i}{\sum c_i},$$

[0158] 其中所述总和取自积分极限之间的所有色谱图切片*i*。

[0159] 支化指数 $g'_{vis}$ 定义为：

$$[0160] \quad g'_{vis} = \frac{[\eta]_{avg}}{kM_v^\alpha},$$

[0161] 相同分子量和相同组成的线性聚合物的特性粘度使用马克-豪温 (Mark-Houwink) 方程计算,其中*k*和*a*基于线性乙烯/丙烯共聚物的组成,使用标准校正程序测定。对本文描述的实施方案和所附权利要求来说,乙烯聚合物的*k*=0.000579和*a*=0.695,丙烯聚合物的*k*=0.0002288和*a*=0.705。对于EP,*k*和*a*的值基于乙烯/丙烯组成使用标准校准程序测定,满足: $k = (1 - 0.0048601EP - 6.8989 \times 10^{-6}EP^2) \times 5.79 \times 10^{-4} (200000)^{-\text{Trunc}(0.1EP)/1000}$ 且*a*=0.695+Trunc(0.1EP)/1000,其中EP是EP中丙烯的重量百分率,Trunc指示在计算中仅保留整数部分。例如,Trunc(5.3)=5。 $M_v$ 是基于通过LS分析测定的分子量的粘均分子量。就选择具有相似的分子量和共聚单体含量的线性标准样品,并测定*k*系数和*a*指数而言,参见Macromolecules,2001,34,第6812-6820页和Macromolecules,2005,38,第7181-7183页。除非另外特别说明,本文所使用的简写 $g'$ 应该认为相当于术语 $g'_{vis}$ 。

[0162] 通过GPC-IR (GPC-4D) 的分子量分布和组成分布:当指示时,GPC-IR (有时也称为GPC-4D) 可以替代用来测定分子量 (例如, $M_n$ 、 $M_w$ 、 $M_z$ 等) 的分布和矩和/或共聚单体分布 (C2、C3、C6等)。根据GPC-IR程序,用配备有多通道带通滤波器基红外 (IR) 检测器总成IR5的高温凝胶渗透色谱 (PolymerChar GPC-IR) 测定分子量的分布和矩和共聚单体分布,其中宽带通道用来测量聚合物浓度,而两个窄带通道用于表征组成。三个Agilent PLgel 10 $\mu$ m混合-B LS柱用来提供聚合物分离。含300ppm抗氧化剂丁基化羟基甲苯 (BHT) 的Aldrich试剂级1,2,4-三氯苯 (TCB) 用作移动相。将所述TCB混合物滤过0.1微米的Teflon过滤器并用在线脱气器脱气,然后进入GPC仪器。标称流量是1.0mL/min,标称注射体积是200微升。在维持于145 $^{\circ}$ C的烘箱中装入包括输送管线、柱和检测器的整个系统。称重给定量的聚合物样品,并且密封在标准指管中,向其中加入10微升流动标记物 (庚烷)。在将所述指管装入自动取样器之后,聚合物自动溶解在所述具有8mL加入的TCB溶剂的仪器中。将所述聚合物在160 $^{\circ}$ C溶解,同时连续摇动大约1小时 (对于绝大多数PE样品),或者同时连续摇动大约2小时 (对于PP样品)。用于浓度计算的TCB密度是在22 $^{\circ}$ C下1.463g/ml和在145 $^{\circ}$ C下1.284g/ml。样品溶液浓度是0.2-2.0mg/ml,较低的浓度用于较高分子量的样品。

[0163] 色谱图中各点的浓度 (*c*) 用以下方程式由减去基线的IR5宽带信号 (*I*) 计算:

$$[0164] \quad c = \alpha I,$$

[0165] 其中*a*是用PE标准NBS1475测定的质量常数。质量恢复由浓度色谱的积分面积对洗脱体积的比例计算并且注射质量等于预测定浓度乘以注射回路体积。

[0166] 通过将通用校准关系与用一系列单分散聚苯乙烯 (PS) 标准样品进行的柱校准组合测定分子量。在每个洗脱体积用下列方程式计算分子量:

$$[0167] \quad \log M_X = \frac{\log(K_X / K_{PS})}{\alpha_X + 1} + \frac{\alpha_{PS} + 1}{\alpha_X + 1} \log M_{PS},$$

[0168] 其中*K*和*a*是马克-豪温方程中的系数。具有下标“X”的变量表示试验样品,而具有



下标“PS”的那些表示聚苯乙烯。在这种方法中， $a_{PS}=0.67$ 和 $K_{PS}=0.000175$ ，而 $a_X$ 和 $K_X$ 基于线性乙烯/丙烯共聚物的组成使用标准校正程序测定。参见T.Sun、P.Brant、R.R.Chance和W.W.Graessley的“Effect of Short Chain Branching on the Coil Dimensions of Polyolefins in Dilute Solution,”*Macromolecules*,第34卷,第19期,第6812-6820页,(2001)。共聚单体组成通过对应于 $CH_2$ 和 $CH_3$ 通道的IR检测器强度的比来测定,所述 $CH_2$ 和 $CH_3$ 通道用一系列其标称值通过NMR预测定的PE和PP均聚物/共聚物标准样品来校正。对于本申请目的来说,如上面连同GPC-3D程序所述的乙烯、丙烯和乙烯-丙烯聚合物的相同 $k$ 和 $\alpha$ 值也应该用于这种方程式。

[0169] 如这里的上下文中规定那样,GPC-SEC (GPC-3D) 或GPC-IR (GPC-4D) 可用来测定分子量、分子量分布和/或组成分布。当没有规定方法时,或当这两种方法的结果矛盾时,优选使用上面详述的GPC-SEC (GPC-3D) 方法。

[0170]  $^{13}C$  NMR测量:乙烯-丙烯共聚物的化学位移赋值由Randall描述在“A Review Of High Resolution Liquid  $^{13}C$  Carbon Nuclear Magnetic Resonance Characterization of Ethylene-Based Polymers”,*Polymer Reviews*,29:2,201-317(1989)中。共聚物含量(摩尔和重量%)也基于由Randall在这一论文中确定的方法计算。 $r_1r_2$ 的计算基于方程式 $r_1r_2=4*[EE]*[PP]/[EP]^2$ ;其中 $[EE]$ 、 $[EP]$ 、 $[PP]$ 是二单元组摩尔浓度;E是乙烯,P是丙烯。

[0171] 亚甲基序列分布和数均序列长度的值基于由James C.Randall在“Methylene sequence distributions and average sequence lengths in ethylene-propylene copolymers”,*Macromolecules*,1978,11,33-36中确定的方法测定。

[0172] 乙烯含量:使用FTIR根据ASTM D3900测定乙烯含量。

## 实施例

[0173] 实施例1

[0174] 使用溶液方法在28升连续搅拌釜反应器(高压釜反应器)中进行乙烯和丙烯的聚合。所述高压釜反应器安装有搅拌器、具有温度控制器的水冷/蒸汽-加热元件和压力控制器。异己烷用作溶剂。使用Pulsa泵将它供入反应器并通过调节在泵处的流出量(使用校准曲线)控制其流动速率。通过质量流量控制器控制所述压缩、液化的丙烯原料。在反应器之前将乙烯与丙烯混合并供给集管。还将三-正辛基铝(TNOAL)在异己烷中的3wt%混合物经由独立的管线添加到所述集管中(用作清除剂)并使用单个管子将单体和溶剂的合并混合物供入反应器。

[0175] 催化剂溶液包括催化剂A(二甲基·1,1'-双(4-三乙基甲硅烷基苯基)亚甲基-(环戊二烯基)(2,7-二叔丁基-芴-9-基)合铪)(根据各种实施方案的第一金属茂催化剂)和,当在下表1中指示时,催化剂B(二甲基·外消旋-环四亚甲基亚甲硅烷基-双(2,4,7-三甲基芘-1-基)合铪)(根据各种实施方案的第二金属茂催化剂)。在充氮的手套箱中在4L依氏(Erlenmeyer)烧瓶中单独地制备催化剂A和催化剂B溶液中的每一种。向每个烧瓶中加入1L无空气的无水甲苯。对于催化剂A,然后向所述烧瓶装入2g(2.1mmol)的催化剂A,1.7g活化剂A1(是四(五氟苯基)硼酸N,N-二甲基苯铵),最后再装入3L甲苯。对于催化剂B,向所述烧瓶加入0.50g(0.83mmol)催化剂B,然后加入0.95g(0.83mmol)活化剂A2(是四(七氟-2-萘基)硼酸N,N-二甲基苯铵),最后再加入3L甲苯。对于每种催化剂溶液,在固体溶解后,在搅

拌下,将溶液加入ISCO泵并计量加入反应器。

[0176] 如表1所示,控制这两种催化剂进料速率连同单体进料速率和反应温度,以制备目标C2(乙烯)含量在55-60wt%中间的共聚物E1和E2,和制备参比共聚物R1(不使用催化剂B制得)。用痕量的甲醇处理每个反应器产物料流以停止聚合。然后经由低压闪蒸分离从混合物清除溶剂,用抗氧化剂处理,然后经历脱挥发挤出机方法。然后将干燥聚合物造粒。

[0177] 聚合反应条件,和所使用的催化剂在下表1中给出。

[0178] 表1. 实施例1的反应条件

[0179]

反应器条件	R1 (参比 1)	E1	E2
Cat B 进料速率 (cc/min)	0	1.08	1.74
Cat A 进料速率 (cc/min)	1.46	1.28	1.15
C2 进料速率 (kg/hr)	5.5	5.5	5.5
C3 进料速率 (kg/hr)	7.0	7.0	7.0
异己烷进料速率 (kg/hr)	48.8	48.7	48.2
清除剂 (TNOA) 进料速率 (kg/hr)	0.02	0.02	0.02
进料 H <sub>2</sub> (sccm)	1.6	1.8	1.4
进料温度 (°C)	15.0	15.0	15.0
反应温度 (°C)	130	130	130
反应压力 (psig)	1670	1471	1480
Cat 比 (摩尔) Cat A/Cat B	NA	3.0	1.7
聚合物生产速率 (kg/hr)	7.0	7.4	6.8
催化剂效率 (Kg 聚合物/ (总 mmol cat x hr))	152	133	125
C2 转化率 (%)	76.3	76.6	76.6
C3 转化率 (%)	40.0	40.1	40.1
估算的 C2 含量 (wt %)	55.8	56.4	57.4
ML, 1+4 @ 100°C	34	44.7	47.7
MLRA	98	174.1	271.4
cMLRA 在 80 ML	336	403	571

[0180] \*g催化剂包括催化剂A、催化剂B和活化剂的重量

[0181] 通过GPC-IR (或GPC-4D) 表征这些聚合物产物的分子量和组成分布,通过GPC-3D表征分子量和长链支化分布,通过C13NMR表征组成和序列分布,通过流变性粘度曲线 (通过SAOS (小角振动式剪切) 接着通过TTS (时间温度叠加) 测定) 表征它们的流变性能 (用于测定长链支化的存在)。它们的表征结果列表在表2中并且它们的分子量、组成和长链支化分布

曲线示于图1、图2和图3中。

[0182] 表2. 实施例1的表征结果

[0183]

	R1 (参比 1)	E1	E2
<b>GPC-4D</b>			
C2 (wt %)	56.44	57.39	58.22
Mn	74,109	55,749	38,771
Mw	154,109	155,462	154,028
PDI	2.08	2.79	3.97
双峰	否	否	是
<b>GPC-3D</b>			
Mn	70,348	55,753	34,003
Mw	165,036	170,864	153,279
PDI	2.35	3.06	4.73
g'	0.975	0.952	0.934
长链支化	一些	是	是
<b>流变仪</b>			
粘度 (Pa, 120C/100 1/s)	472,928	540,509	472,405
相角 (度)	28.2	23.9	20.5
LCB	可能	是	是
<b>C13 NMR</b>			
C2 (wt %)	56.2	56.4	58.3
[EEE]	0.248	0.266	0.313
亚甲基序列 > 6 (摩尔 %)	10.16	10.46	11.47

[0184] 在没有添加催化剂B下, E1的组成沿着分子量是均匀的, 具有单峰分子量分布。E1略微支化。通过添加催化剂A, 如图2和图3所示, 由于催化剂A和B之间对于乙烯的反应性差异出现不均匀的组成分布。通过降低E2中的Cat A与Cat B比例, 双峰分子量和组成分布显现, 其中长链分支仅存在于高分子量组分中。E2中的峰值高分子量是156,000g/摩尔, 然而

其峰值低分子量大约20,000g/摩尔。E2中的高分子量组分的C2含量是57wt%并且E2中的低分子量组分的C2含量是65wt%。

[0185] 实施例2

[0186] 使用聚 $\alpha$ -烯烃, PA04 (4厘泊粘度, 25°C) 作为基料进行润滑剂溶液共混实验。将R1、E1、E2和Paratone™ 8900G (线性具有窄分子量分布的OCP粘度改进剂) 按0.5wt%共混在PA04中, 按0.015wt%的Irganox1076和0.005wt%的Irgafos 168添加抗氧化剂(AO)。抗氧化剂可用于阻止在聚合物的流变性评价期间的聚合物降解。如此制备的那些润滑剂溶液的密度值列在表3中。

[0187] 表3. 实施例2润滑剂溶液的密度值

[0188]

LUBE	g/ml@40°C	g/ml@90°C
PA04+A0+R1	0.80405	0.77245
PA04+A0+E1	0.80407	0.77246
PA04+A0+E2	0.80404	0.77245
PA04+A0+Paratone 8900G	0.80406	0.77247

[0189] 使用在各种温度下工作的超高剪切粘度计(剪切速率 $10^6$ - $10^7$  1/s)和m-VROC微毛细管粘度计(剪切速率 $10^3$ - $10^6$  1/s), 可以获得作为剪切速率和温度的函数的粘度值。基于时间-温度对应性原理, 然后应用时间-温度叠加(TTS)在100°C的参照温度下使用平移因子将所有测得数据统一到一个单一粘度主曲线中(对于Paratone™ 8900G和E2, 分别如图4和图5所示)。可以将如此获得的粘度曲线拟合成五参数非牛顿Carreau-Yasuda模型, 如下方程式(1)所示。

$$[0190] \quad \frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \left[ 1 + (\lambda \dot{\gamma})^a \right]^{(n-1)/a} \quad (1)$$

[0191] 这是假塑性流动模型, 具有在零 $\eta_0$ 和无限 $\eta_{\infty}$ 剪切速率处的渐近粘度并没有屈服应力。参数 $1/\lambda$ 是粘度开始减小, 或剪切稀化开始时的临界剪切速率, 并且幂律斜率是 $(n-1)$ , 其是剪切稀化斜率。参数“a”表示零剪切粘度和幂律区域之间的过渡区的宽度, 或从牛顿到剪切稀化的过渡。在这种情况下将无限粘度设置成基料PA0粘度。

[0192] Paratone 8900G和R1在PA0溶液中的粘度曲线示于图6中。如所示, 没有有利的双峰性和仅有少量的长链分支, R1在PA0中的粘度曲线类似于商业线性和单峰MWD Paratone 8900G产品在PA0中的粘度曲线。一旦引入组成非均匀性和双峰性, 如图6所示, 增稠效率(或粘度增强)加强。此外, 剪切稀化开始变得更早并且剪切稀化斜率变得更低(具有更宽的过渡)。在高剪切速率( $>10^6$  1/s)下, 含E2的PA0溶液具有最低的粘度, 尽管它在低剪切速率下具有最高粘度(良好的增稠效率)。

[0193] 对于客车和商用车润滑剂应用, 存在发动机油的粘性损失, 从而影响发动机稳态运转下的燃料经济性。一般认为这种粘性贡献可以通过在100-150°C的温度下在 $4 \times 10^5$ - $10^6$ s $^{-1}$ 的剪切速率下测量的粘度值确定。还有在 $10^6$ s $^{-1}$ 剪切速率和150°C下对于每种粘度等级测量的规定的HTHS(高温高剪切速率)最小粘度。对于HTHS粘度测量限定的剪切速率和温度反映在稳态下在工作的曲柄轴承中的流动环境。在润滑剂中添加粘度改进剂以增稠润滑剂基料以致更低粘度和更高粘度指数基料可以用于所得润滑剂的粘度指数的总体改进。在

含粘度改进剂的润滑剂中,对于润滑剂溶液具有更低的高剪切速率粘度和好的燃料经济性,则剪切稀化是必要的。优选聚合物粘度改进剂传递在小于 $10^5\text{s}^{-1}$ 的剪切速率和温和的剪切稀化斜率下更早的剪切稀化开始,以致随着提高剪切速率的粘度损失不会急剧,并不会小于可能导致磨损的HTHS最小粘度。含E2的PAO润滑剂溶液因此可以预期具有优异的粘滞(viscometric)性能和燃料经济性。

[0194] 本文描述的所有文献,包括任何优先权文献和/或试验程序都在与本发明不矛盾的所有权限下引入供参考。从上述概述和特定实施方案显而易见的是,虽然已经说明和描述了本发明的形式,但是在不脱离本发明精神和范围的情况下可以作出各种修改。因此,不希望本发明受此限制。同样,术语“包含”认为与术语“包括”是同义词以要求所列出的组分而不排除任何其它附加组分的存在。同样,每当组合物、元素或元素组在过渡性术语“包含”前面时,应该理解的是还考虑用更限制性的过渡性短语例如“基本上由.....组成”、“由.....组成”、“选自”或“是”在列举的组合物、元素或各元素前面而进一步窄化的相同组合物或元素组,反之亦然。

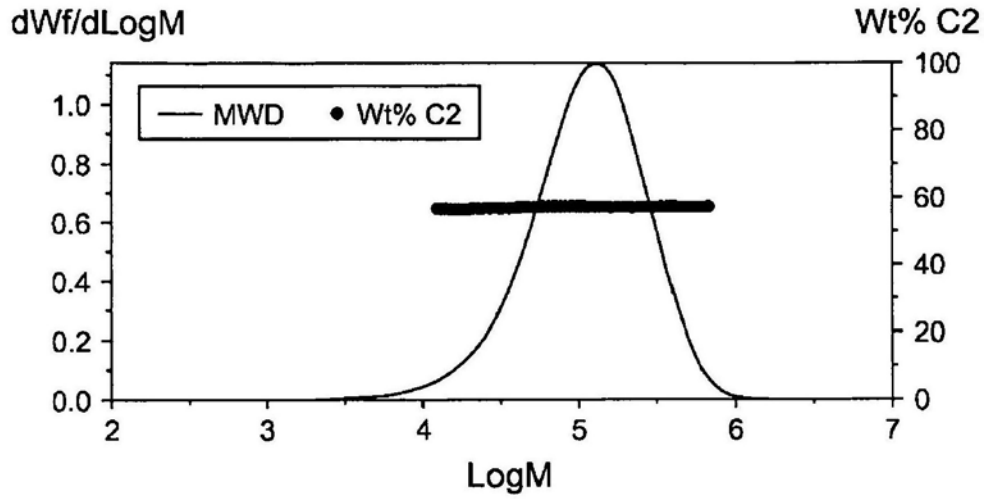


图1a

特性粘度 vs. 分子量  
通过MALLS/3D分析

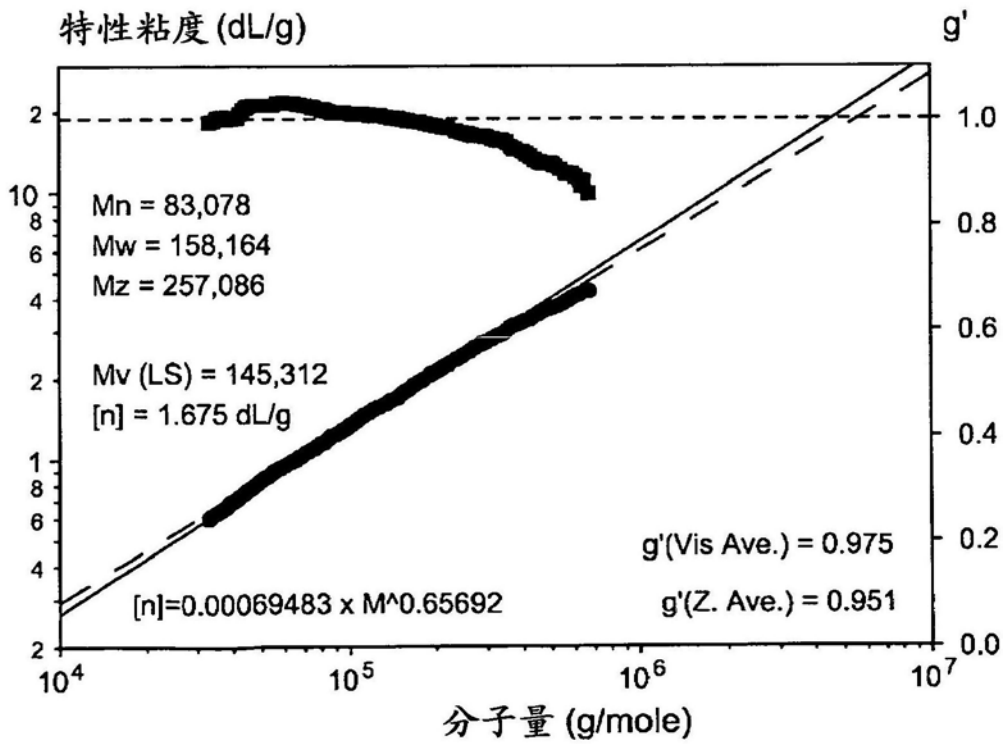


图1b

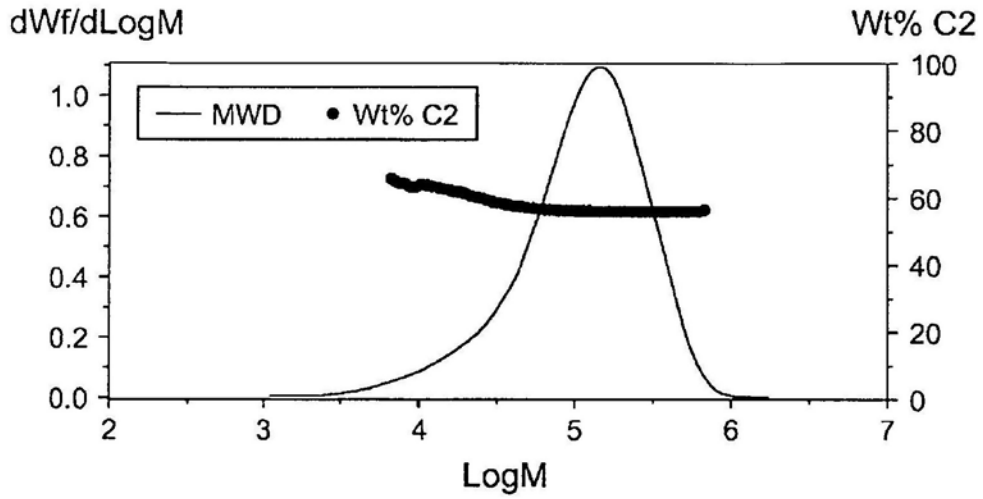


图2a

特性粘度 vs. 分子量  
通过MALLS/3D分析

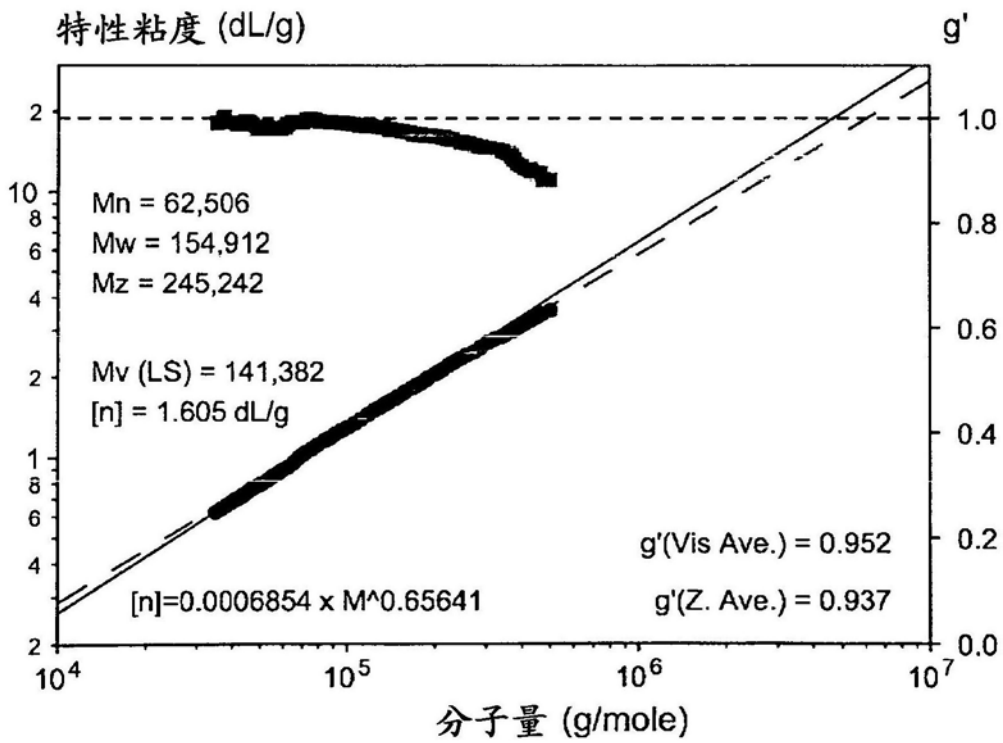


图2b



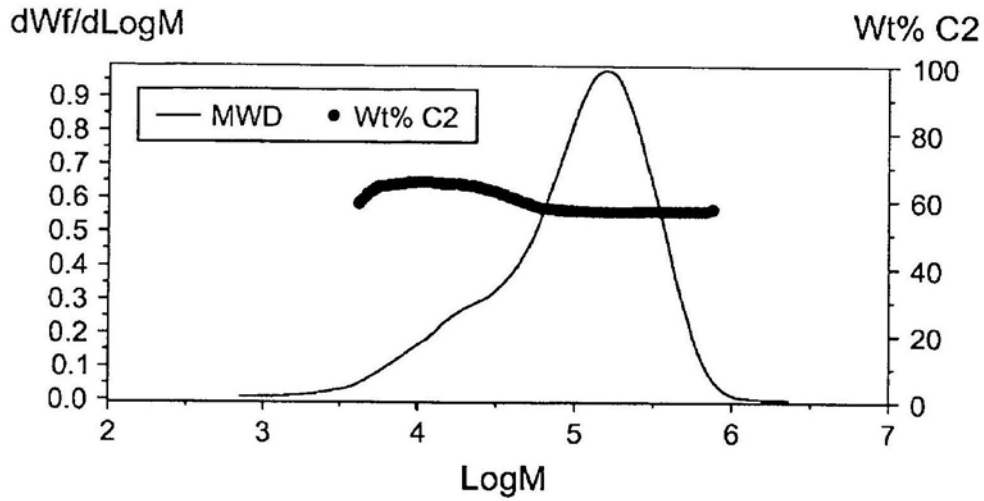


图3a

特性粘度 vs. 分子量  
通过MALLS/3D分析

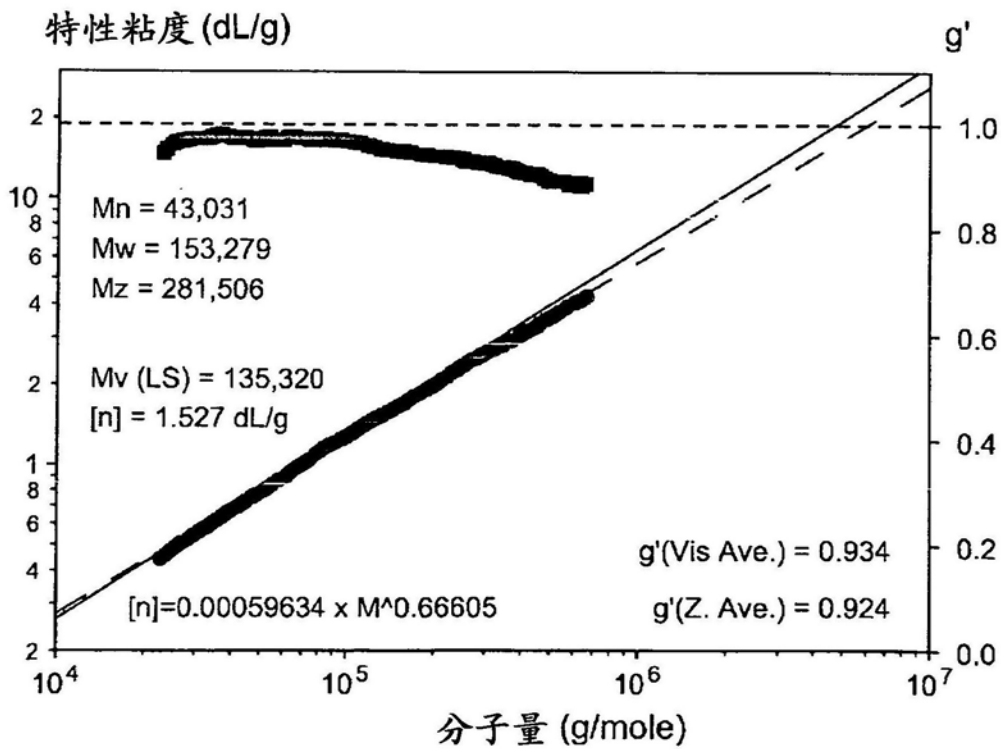


图3b

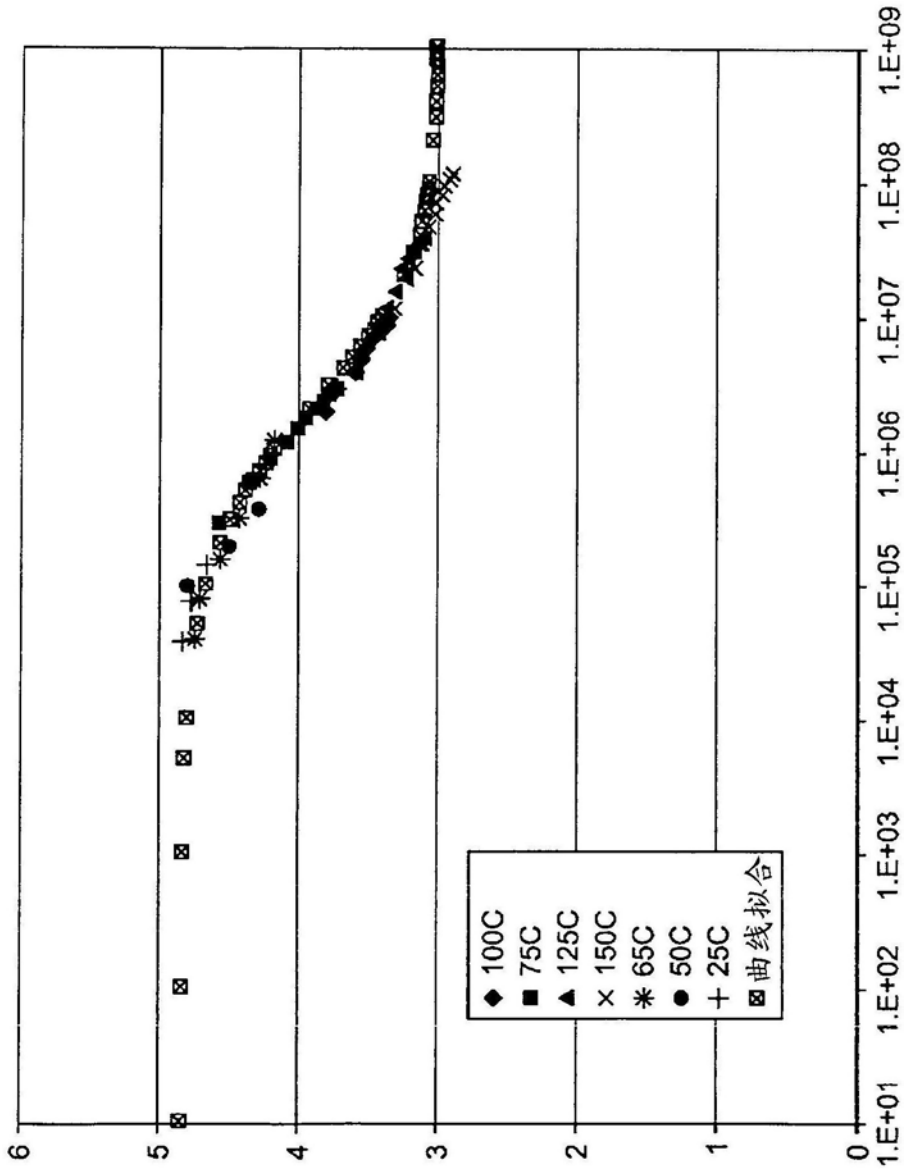


图4

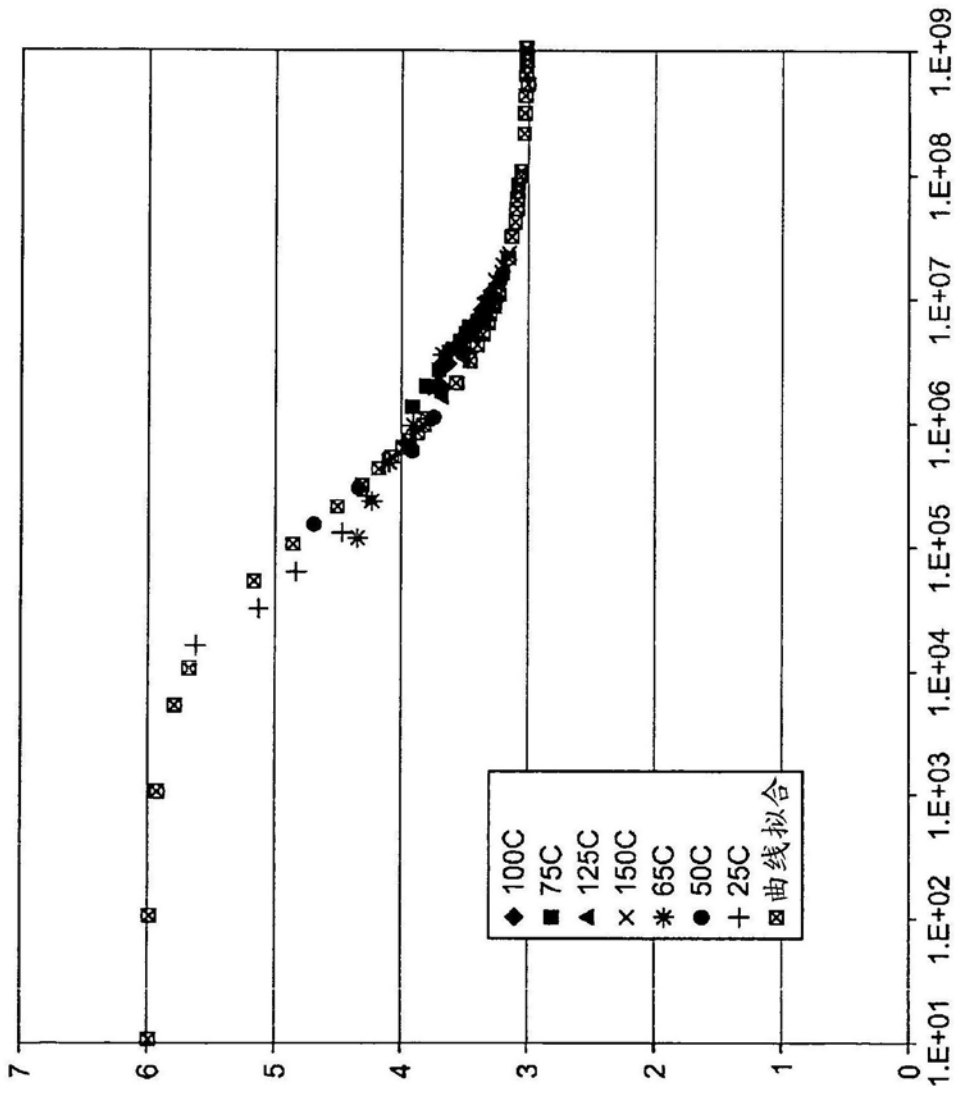


图5

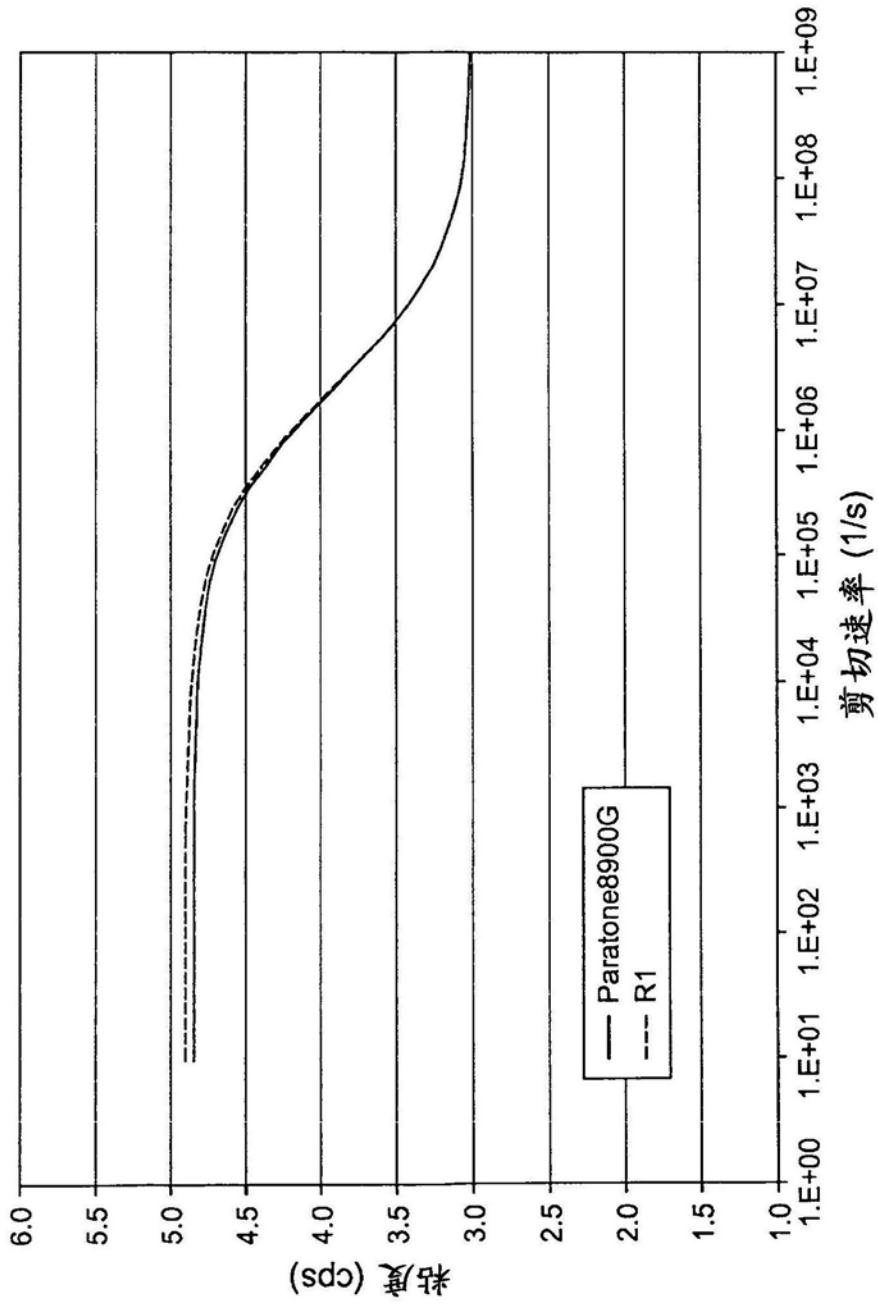


图6

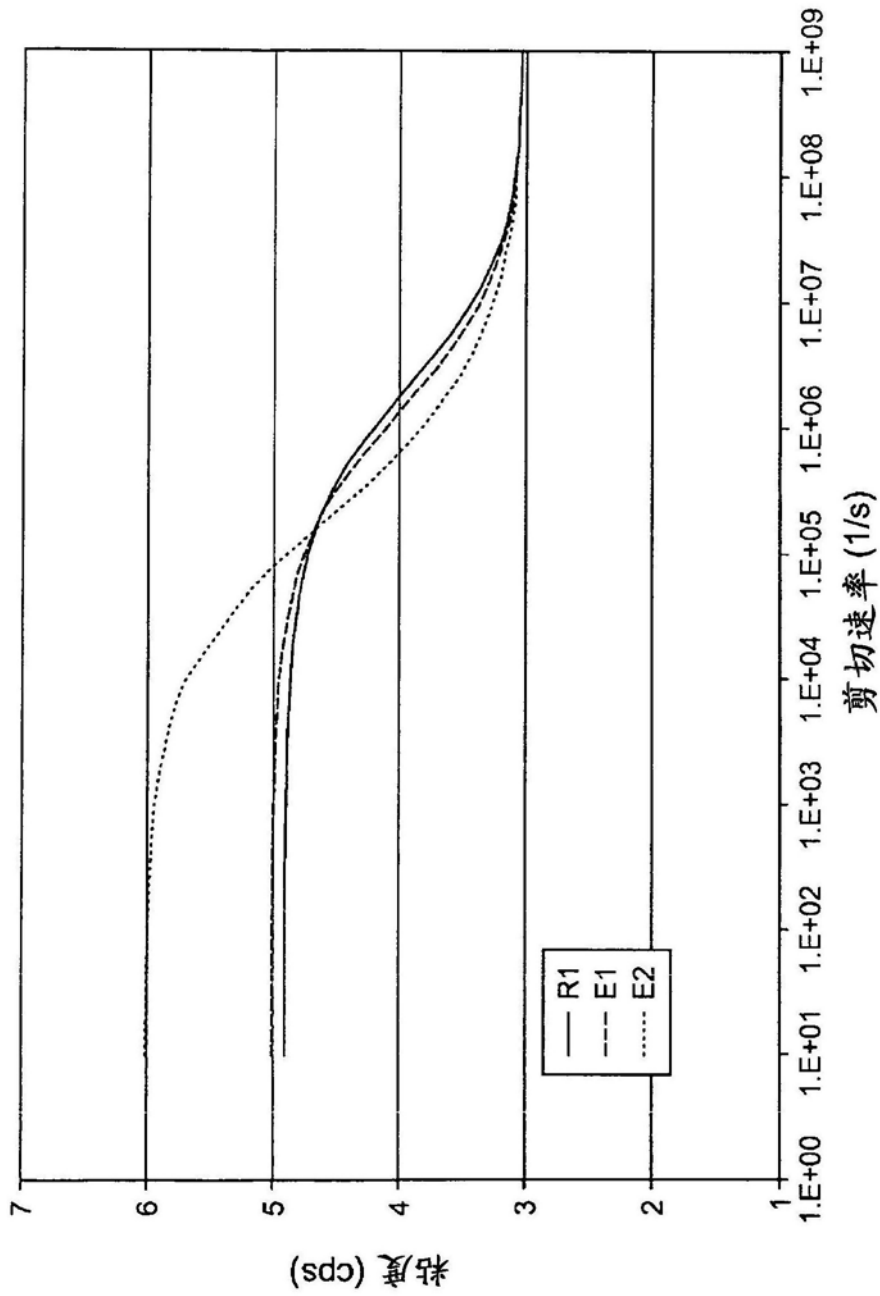


图7