

一种制备高粘度指数聚 α -烯烃的方法

本申请要求享有 2019 年 10 月 30 日提交的发明名称为“一种制备高粘度指数聚 α -烯烃的方法”，申请号为 CN201911046738.0 的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用并入本文中。

技术领域

本发明涉及一种制备高粘度指数聚 α -烯烃的方法，尤其涉及在茂金属催化剂存在下制备高粘度指数聚 α -烯烃的方法，及制得的高粘度指数聚 α -烯烃在润滑油方面的应用，属于润滑油技术领域。

背景技术

润滑油是用在各种类型机械上以减少摩擦，保护机械及加工件的液体润滑剂，主要起润滑、冷却、防锈、清洁、密封和缓冲等作用。采用先进润滑材料和润滑密封新技术，可使机械设备在更苛刻的使用条件（如高温、高速、重负荷、特殊介质环境等）下持久稳定的工作，提高机械效率，减少维修及停工损耗，节约能源和减少材料消耗，提高综合经济效益。聚 α -烯烃（Poly-Alpha-Olefins，简称 PAO）是一种由化学合成方法制备的合成烃类润滑油，是目前被认为最具有发展潜力的合成润滑油。

PAO 通常由路易斯酸或 Ziegler-Natta 催化剂等传统催化剂催化聚合反应，如使用 BF_3 催化制备低粘度 PAO，使用 AlCl_3 催化制备中粘度 PAO，使用 Ziegler-Natta 催化剂催化制备高粘度 PAO。这些方法制备的 PAO 通常拥有突出的基干，从基干以无序方式伸出短和长的侧链。

茂金属聚 α -烯烃以茂金属催化剂催化 α -烯烃聚合，其独特的几何结构可得到很均一的产品，所以茂金属 PAO 产品拥有梳状结构，不存在直立的侧链。这种结构进一步影响 PAO 产品性能，与传统 PAO 相比，茂金属 PAO（mPAO）通常拥有改进的流变特性和流动特征，可提供更好的剪切稳定性、较低的倾点和较高的粘度指数，具有良好的粘温特性。这些特性决定了 mPAO 可以用于高苛刻度的环境下，包括动力传动系统和齿轮油、压缩机润滑油、传动液和工业润滑油。

目前大多数 mPAO 制备方法催化体系复杂,需要使用大量的有机溶剂,造成分离、能耗、环保问题,并且制得的产品粘度指数低,限制极端条件使用。以上这些因素都阻碍其大规模工业化生产应用。

发明内容

本发明所要解决的技术问题之一是以以往技术中通常需要将催化剂(例如茂金属催化剂)溶解在溶剂中以获得均相体系,但在这个过程中引入的溶剂需要额外的工序加以去除。本发明提供一种新的制备高粘度指数聚 α -烯烃的方法,通过采用特定的活化剂与特定的茂金属化合物配合使用,能够使包含这两种物质的茂金属催化剂和 α -烯烃原料形成均相体系,避免了溶剂的使用以及后续的去溶剂的工序,并意外地发现,通过本发明的方法获得的聚 α -烯烃具有较高的粘度指数。

本发明要解决的技术问题之二是提供一种与解决技术问题之一的方法制得的聚 α -烯烃。

本发明所要解决的技术问题之三是采用上述技术问题之一的方法制得的聚 α -烯烃或上述技术问题之二的聚 α -烯烃在润滑油中的应用。

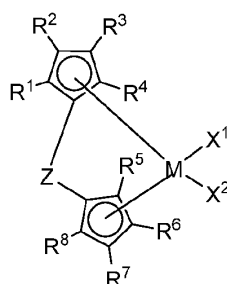
本发明所要解决的技术问题之四是包含上述技术问题之一的方法制得的聚 α -烯烃或上述技术问题之二的聚 α -烯烃的润滑油。

为解决上述技术问题之一,本发明采取的技术方案如下:

一种制备高粘度指数聚 α -烯烃的方法,包括:在茂金属催化剂的存在下, α -烯烃进行聚合反应得到聚 α -烯烃;

其中,所述聚合反应在无溶剂存在下进行;

所述茂金属催化剂由茂金属化合物和活化剂组成或者相互作用而成,其中,所述茂金属化合物的结构如式(I)所示:



式(I)

式(I)中,M为第IV族金属,优选为钛、锆或铅;

X^1 、 X^2 各自独立地选自卤素、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_6 - C_{10} 芳基、 C_1 - C_{10} 取代烷基、 C_6 - C_{10} 取代芳基，任选地，烷基或芳基中的一个或多个碳被杂原子替代；

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 各自独立地选自 H、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{20} 芳基、 C_1 - C_{20} 取代烷基和 C_6 - C_{20} 取代芳基，任选地，烷基或芳基中的一个或多个碳被杂原子替代；

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 中的相邻基团之间任选地相互键接与其所连接的五元环形成环戊二烯并芳基；

Z 为通过取代基实现价态饱和的硅或碳，其中所述取代基为 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 取代烷基和 C_6 - C_{20} 芳基中的任意一种；

所述活化剂包括烷基铝和/或硼酸盐，优选为包括烷基铝和硼酸盐。

根据本发明的优选实施方式，所述烷基铝和所述硼酸盐的摩尔比为(0.0001~5000):1，优选为(0.001~500):1，更优选为(0.005~50):1，进一步优选为(0.01~20):1。

根据本发明，当所述烷基铝和所述硼酸盐的摩尔比在上述范围内时，有利于使茂金属催化剂在 α -烯烃中形成均相体系，进而有利于聚合反应的进行。

根据本发明的优选实施方式，所述烷基铝和所述硼酸盐的摩尔比可以是 0.0001:1、0.001:1、0.005:1、0.01:1、0.05:1、0.1:1、0.5:1、1:1、5:1、10:1、15:1、20:1、25:1、30:1、35:1、40:1、45:1、50:1、55:1、50:1、65:1、70:1、75:1、80:1、85:1、90:1、95:1、100:1、200:1、300:1、400:1、500:1、600:1、700:1、800:1、900:1、1000:1 以及它们之间的任意值。

根据本发明的优选实施方式，所述烷基铝的通式为 AlR_3 ，其中 R 为 C_1 - C_{10} 烷基，优选所述烷基铝选自三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝、三正丙基铝、三异丁基铝、三正丁基铝、三异戊基铝、三正戊基铝、三异己基铝、三正己基铝、三异庚基铝、三正庚基铝、三异辛基铝、三正辛基铝、三异壬基铝、三正壬基铝、三异癸基铝和三正癸基铝。

根据本发明的优选实施方式，所述硼酸盐选自四（五氟苯基）硼酸二甲基苯铵盐、四（五氟苯基）硼酸二乙基苯铵盐、四（五氟苯基）硼酸二丁基苯铵盐、四（五氟苯基）硼酸三甲基铵盐、四（五氟苯基）硼酸二乙基铵盐和四（五氟苯基）硼酸三丁基铵盐。

根据本发明的优选实施方式，所述 α -烯烃为 C_4 - C_{20} α -烯烃，优选为 C_6 - C_{14} α -烯烃，更优选为 1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一烯、1-十二烯、1-十三烯、1-十四烯、1-十五烯、1-十六烯、1-十七烯、1-十八烯、1-十九烯和 1-二十烯，优选 1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一烯、1-十二烯、1-十三烯和 1-十四烯。

根据本发明的优选实施方式，所述聚合反应的条件包括：反应温度 20℃~200℃，优选为 60℃~170℃。

根据本发明的优选实施方式，所述烷基铝以 Al 计，茂金属化合物以 M 计，烷基铝与茂金属化合物的摩尔比为 0.1:1~1000:1，优选为 0.1:1~100:1。

根据本发明的优选实施方式，所述烷基铝以 Al 计，茂金属化合物以 M 计，烷基铝与茂金属化合物的摩尔比可以是 0.1:1、1:1、5:1、10:1、15:1、20:1、25:1、30:1、35:1、40:1、45:1、50:1、55:1、50:1、65:1、70:1、75:1、80:1、85:1、90:1、95:1、100:1、200:1、300:1、400:1、500:1、600:1、700:1、800:1、900:1、1000:1 以及它们之间的任意值。

根据本发明的优选实施方式，所述硼酸盐以 B 计，茂金属化合物以 M 计，硼酸盐与茂金属化合物的摩尔比为 0.1:1-1000:1，优选为 0.1:1~100:1。

根据本发明的优选实施方式，所述硼酸盐以 B 计，茂金属化合物以 M 计，硼酸盐与茂金属化合物的摩尔比可以是 0.1:1、1:1、5:1、10:1、15:1、20:1、25:1、30:1、35:1、40:1、45:1、50:1、55:1、50:1、65:1、70:1、75:1、80:1、85:1、90:1、95:1、100:1、200:1、300:1、400:1、500:1、600:1、700:1、800:1、900:1、1000:1 以及它们之间的任意值。

根据本发明的优选实施方式，所述茂金属化合物与所述 α -烯烃的质量比为 $(10^{-6}-10^{-3}):1$ ，优选为 $(10^{-5}-10^{-4}):1$ 。

根据本发明的优选实施方式，所述茂金属化合物与所述 α -烯烃的质量比可以是 $10^{-6}:1$ 、 $5 \times 10^{-6}:1$ 、 $10^{-5}:1$ 、 $5 \times 10^{-5}:1$ 、 $10^{-4}:1$ 、 $5 \times 10^{-4}:1$ 、 $10^{-3}:1$ 以及它们之间的任意值。

根据本发明的优选实施方式，式 (I) 中，M 为锆。

根据本发明的优选实施方式，式 (I) 中， X^1 、 X^2 各自独立地选自氯、 C_1 - C_4 烷基或 C_1 - C_4 取代烷基，任选地，烷基中的一个或多个碳被杂原子取代。

根据本发明的优选实施方式，式 (I) 中， X^1 、 X^2 为氯。

根据本发明的优选实施方式，式 (I) 中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 各自独立地选自 H、 C_1 - C_{10} 烷基、 C_6 - C_{18} 芳基、 C_1 - C_{10} 取代烷基、 C_6 - C_{15} 取代芳基，优选为 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 各自独立地选自 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_6 - C_{12} 芳基、 C_1 - C_6 取代烷基、 C_6 - C_{10} 取代芳基，任选地，烷基或芳基中的一个或多个碳被杂原子替代。

根据本发明的优选实施方式，式 (I) 中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 各自独立地选自 H、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、苯基和萘基。

根据本发明的优选实施方式，式 (I) 中，Z 为通过取代基实现价态饱和的硅；优选地，所述取代基为 C_1 - C_{10} 烷基、 C_1 - C_{10} 取代烷基和 C_6 - C_{18} 芳基中的任意一种，优选为 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 取代烷基和 C_6 - C_{12} 芳基中的任意一种。

根据本发明的优选实施方式，所述茂金属化合物选自以下化合物：

二甲基硅基双正丙基环戊二烯基二氯化锆；
二甲基硅基双茛基二氯化锆；
二乙基硅基双茛基二氯化锆；
二苯基硅基双（4,7-二甲基茛基）二氯化锆；
二甲基硅基双（4,7-二甲基茛基）二氯化锆；
二甲基硅基双茛基二氯化锆；
二苯基硅基双（2-甲基环戊二烯基）二氯化锆；
亚乙基双茛基二氯化锆；
亚乙基双（2-甲基茛基）二氯化锆；
二甲基硅基双（2-甲基-3-丁基环戊二烯基）二氯化锆；
二甲基硅基双环戊二烯基二氯化锆；
二乙基亚甲基环戊二烯基（3,5-二甲基苯基茛基）二氯化锆；
二乙基亚甲基环戊二烯基（4,7-二甲基茛基）二氯化锆；
二甲基亚甲基环戊二烯基（4,7-二甲基茛基）二氯化锆；
二甲基硅基环戊二烯基（4,7-二甲基茛基）二氯化锆；
二甲基硅基环戊二烯基（3,5-二甲基苯基茛基）二氯化锆；
二甲基硅基双（2-甲基环戊二烯基）二氯化锆；
二甲基硅基双（2-甲基茛基）二氯化锆；
二甲基硅基环戊二烯基（2-甲基茛基）二氯化锆；
二甲基硅基双正丙基环戊二烯基二氯化锆；
二甲基硅基双茛基二氯化锆；
二乙基硅基双茛基二氯化锆；
二苯基硅基双（4,7-二甲基茛基）二氯化锆；
二甲基硅基双（4,7-二甲基茛基）二氯化锆；
二甲基硅基双茛基二氯化锆；
二苯基硅基双（2-甲基环戊二烯基）二氯化锆；
亚乙基双茛基二氯化锆；
亚乙基双（2-甲基茛基）二氯化锆；
二甲基硅基双（2-甲基-3-丁基环戊二烯基）二氯化锆；
二甲基硅基双环戊二烯基二氯化锆；

二乙基亚甲基环戊二烯基（3,5-二甲基苯基茚基）二氯化铅；

二乙基亚甲基环戊二烯基（4,7-二甲基茚基）二氯化铅；

二甲基亚甲基环戊二烯基（4,7-二甲基茚基）二氯化铅；

二甲基硅基环戊二烯基（4,7-二甲基茚基）二氯化铅；

二甲基硅基环戊二烯基（3,5-二甲基苯基茚基）二氯化铅；

二甲基硅基双（2-甲基环戊二烯基）二氯化铅；

二甲基硅基双（2-甲基茚基）二氯化铅；

二甲基硅基环戊二烯基（2-甲基茚基）二氯化铅。

根据本发明的优选实施方式，上述制备方法可以不添加额外的氢气即可得到粘度指数高的聚 α -烯烃。但是，若额外添加氢气可以进一步提高 α -烯烃的转化率、和/或降低聚 α -烯烃的分子量和/或提高聚 α -烯烃的活性。

为解决上述技术问题之二，本发明采取的技术方案如下：

一种根据上述的方法制得的聚 α -烯烃。

根据本发明的优选实施方式，在所述聚合反应完成后，经分离除去未反应单体以及低聚产物得到聚 α -烯烃。

根据本发明的优选实施方式，所述聚 α -烯烃的粘度指数在 140 以上，优选为在 180 以上，更优选为在 200 以上。

根据本发明的优选实施方式，所述聚 α -烯烃的 100℃运动粘度在 3 cSt 以上，优选为在 50 cSt 以上，更优选为在 100 cSt 以上。

根据本发明的优选实施方式，所述聚 α -烯烃的重均分子量为 200~50000。

为解决上述技术问题之三，本发明采取的技术方案如下：

一种根据上述的方法制得的聚 α -烯烃或根据上述的聚 α -烯烃在润滑油中的应用。

根据本发明的优选实施方式，所述聚 α -烯烃无需进行进一步的分离或调和的操作而直接应用于润滑油中，优选地，所述分离包括将杂质从所述聚 α -烯烃中分离出来，所述杂质包括溶剂。

根据本发明，根据上述的方法制得的聚 α -烯烃或根据上述的聚 α -烯烃由于以下原因而特别适合应用在润滑油中：

1) 根据上述的方法制得的聚 α -烯烃或根据上述的聚 α -烯烃具有较高的粘度指数，其粘

度指数通常在 140 以上；

2) 根据上述的方法制得的聚 α -烯烃或根据上述的聚 α -烯烃无需进行进一步的分离或调和可以直接应用于润滑油中，能够简化生产工艺，具有广阔的工业应用前景。

为解决上述技术问题之四，本发明采取的技术方案如下：

一种润滑油，其包括根据上述的方法制得的聚 α -烯烃或上述的聚 α -烯烃和任选地润滑油添加剂。

根据本发明，所述润滑油添加剂可以是本领域中常用的加入到润滑油中的一种或几种化合物，以使润滑油得到某种新的特性或改善润滑油中已有的一些特性。所述润滑油添加剂选自抗氧化剂、抗磨剂、摩擦改善剂（又名油性剂）、极压添加剂、清净剂、分散剂、泡沫抑制剂、防腐防锈剂、流点改善剂和粘度指数增进剂。

根据本发明，所述润滑油添加剂的具体类型可以根据润滑油应用的不同场合所带来的不同需求进行常规选择。

根据本发明，所述润滑油添加剂的含量可以根据润滑油应用的不同场合所带来的不同需求进行常规选择。

根据本发明，采用所述聚 α -烯烃和所述润滑油添加剂制备润滑油的方法为本领域的常规技术手段，在此不做赘述。

本发明中，术语“高粘度指数”是指粘度指数在 140 以上。

本发明中，术语“杂原子”可以是指氧、硫、氮和磷等杂原子。

本发明中，术语取代烷基或取代芳基是指烷基或芳基中的一个或多个氢被取代基取代，其中，所述取代基可以选自卤素、非碳的含氧酸基团及其衍生物以及任选取代的烷基、芳烷基和芳基，例如被选自烷基、芳基、氨基、羟基、烷氧基、羰基、氧杂、羧基、硫杂、硫含氧酸和卤代基及其组合取代的基团。

本发明的有益效果至少在于：本发明所提供的制备高粘度指数聚 α -烯烃的方法在无溶剂的存在下进行，并且无需额外添加氢气可以得到粘度指数高的聚 α -烯烃，经济环保，操作性强，适用于工业生产。

具体实施方式

下面通过实施例对本发明作进一步阐述。

本发明中, 100℃运动粘度参考 GB/T 265 的测试方法测定; 粘度指数参考 GB/T 1995 的计算方法计算。

【实施例 1】

充满氮气的 250 mL 烧瓶中加入 1-己烯 100 g, 120℃恒温加热 30 分钟, 依次加入四(五氟苯基)硼酸二甲基苯铵盐 32 mg、三甲基铝 40 mg 和 2 μmol 二甲基硅基双正丙基环戊二烯基二氯化锆, 反应 1 小时后, 加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤, 减压蒸馏, 得到产品 70.52 g, 产率 70%。100℃运动粘度为 120.6 cSt, 粘度指数为 237, 重均分子量 6102。

【实施例 2】

充满氮气的 250 mL 烧瓶中加入 1-己烯 100 g, 80℃恒温加热 30 分钟, 依次加入四(五氟苯基)硼酸二甲基苯铵盐 32 mg、三甲基铝 40 mg 和 3 μmol 二甲基硅基双正丙基环戊二烯基二氯化锆, 反应 1 小时后, 加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤, 减压蒸馏, 得到 75.38 g 产品, 产率 75%。100℃运动粘度为 111.8 cSt, 粘度指数为 220, 重均分子量 5797。

【实施例 3】

充满氮气的 250 mL 烧瓶中加入 1-辛烯 100 g, 120℃恒温加热 30 分钟, 依次加入四(五氟苯基)硼酸二甲基苯铵盐 32 mg、三甲基铝 40 mg 和 3 μmol 二甲基硅基双正丙基环戊二烯基二氯化锆, 反应 1 小时后, 加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤, 减压蒸馏, 得到 95.25 g 产品, 产率 95%。100℃运动粘度为 108.9 cSt, 粘度指数为 238, 重均分子量 5696。

【实施例 4】

充满氮气的 250 mL 烧瓶中加入 1-辛烯 100 g, 100℃恒温加热 30 分钟, 依次加入四(五氟苯基)硼酸二甲基苯铵盐 32 mg、三甲基铝 40 mg 和 3 μmol 二甲基硅基双正丙基环戊二烯基二氯化锆, 反应 1 小时后, 加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤, 减压蒸馏, 得到 96.72 g 产品, 产率 96%。100℃运动粘度为 100.2 cSt, 粘度指数为 230, 重均分子量 5394。

【实施例 5】

充满氮气的 250 mL 烧瓶中加入 1-辛烯 100 g, 105℃恒温加热 30 分钟, 依次加入四(五氟苯基)硼酸二甲基苯铵盐 32 mg、三乙基铝 55 mg 和 3 μmol 二甲基硅基双正丙基环戊二烯基二氯化锆, 反应 1 小时后, 加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤, 减压蒸馏, 得到 94.56 g 产品, 产率 94%。100℃运动粘度为 101.7 cSt, 粘度指数为 229, 重均分子量 5446。

【实施例 6】

充满氮气的 250 mL 烧瓶中加入 1-辛烯 100 g, 120℃恒温加热 30 分钟, 依次加入四(五氟苯基)硼酸二丁基苯铵盐 55 mg、三甲基铝 40 mg、三异丙基铝 71 mg 和 3 μmol 二甲基硅基双正丙基环戊二烯基二氯化锆, 反应 1 小时后, 加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤, 减压蒸馏, 得到 92.63 g 产品, 产率 92%。100℃运动粘度为 23.2 cSt, 粘度指数为 203, 重均分子量 2721。

【实施例 7】

充满氮气的 250 mL 烧瓶中加入 1-辛烯 100 g, 120℃恒温加热 30 分钟, 依次加入四(五氟苯基)硼酸三甲基铵盐 35 mg、三正丙基铝 102 mg 和 2 μmol 二甲基硅基双茚基二氯化锆, 反应 2 小时后, 加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤, 减压蒸馏, 得到 81.72 g 产品, 产率 81%。100℃运动粘度为 5 cSt, 粘度指数为 140, 重均分子量 1025。

【实施例 8】

充满氮气的 250 mL 烧瓶中加入 1-辛烯 100 g, 120℃恒温加热 30 分钟, 依次加入四(五氟苯基)硼酸三甲基铵盐 35 mg、三正己基铝 137 mg 和 2 μmol 二甲基硅基双茚基二氯化锆, 反应 2 小时后, 加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤, 减压蒸馏, 得到 80.26 g 产品, 产率 80%。100℃运动粘度为 146.2 cSt, 粘度指数为 210, 重均分子量 6991。

【实施例 9】

充满氮气的 250 mL 烧瓶中加入 1-辛烯 100 g, 20℃恒温加热 30 分钟, 依次加入四(五氟苯基)硼酸三甲基铵盐 31 mg、三正己基铝 137 mg 和 2 μmol 二苯基硅基双(4,7-二甲基茚基)二氯化锆, 反应 10 小时后, 加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤, 减压蒸馏, 得到 95.44 g 产品, 产率 95%。100℃运动粘度为 104.5 cSt, 粘度指数为 237, 重

均分子量 5543。

【实施例 10】

充满氮气的 250 mL 烧瓶中加入 1-辛烯 100 g, 110℃恒温加热 30 分钟, 依次加入四(五氟苯基)硼酸二丁基苯铵盐 29 mg、三正丙基铝 74 mg 和 4 μ mol 亚乙基双茛基二氯化锆, 反应 1 小时后, 加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤, 减压蒸馏, 得到 96.42 g 产品, 产率 96%。100℃运动粘度为 95.7 cSt, 粘度指数为 228, 重均分子量 5238。

【实施例 11】

充满氮气的 250 mL 烧瓶中加入 1-辛烯 100 g, 120℃恒温加热 30 分钟, 依次加入四(五氟苯基)硼酸二甲基苯铵盐 33 mg、三异丁基铝 74 mg 和 4 μ mol 亚乙基双茛基二氯化锆, 反应 1 小时后, 加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤, 减压蒸馏, 得到 92.57 g 产品, 产率 92%。100℃运动粘度为 213.7 cSt, 粘度指数为 274, 重均分子量 9335。

【实施例 12】

充满氮气的 250 mL 烧瓶中加入 1-辛烯 100 g, 120℃恒温加热 30 分钟, 依次加入四(五氟苯基)硼酸二乙基苯铵盐 49 mg、三正丁基铝 126 mg 和 4 μ mol 二甲基硅基双(2-甲基-3-丁基环戊二烯基)二氯化锆, 反应 1 小时后, 加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤, 减压蒸馏, 得到 70.45 g 产品, 产率 70%。100℃运动粘度为 320.8 cSt, 粘度指数为 276, 重均分子量 13053。

【实施例 13】

充满氮气的 250 mL 烧瓶中加入 1-癸烯 100 g, 80℃恒温加热 30 分钟, 依次加入四(五氟苯基)硼酸三乙基铵盐 37 mg、三甲基铝 43 mg 和 2 μ mol 亚乙基双茛基二氯化锆, 反应 3 小时后, 加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤, 减压蒸馏, 得到 53.68 g 产品, 产率 53%。100℃运动粘度为 18 cSt, 粘度指数为 190, 重均分子量 2540。

【实施例 14】

充满氮气的 250 mL 烧瓶中加入 1-癸烯 100 g, 120℃恒温加热 30 分钟, 依次加入四(五氟苯基)硼酸二甲基苯铵盐 41 mg、三甲基铝 38 mg 和 3 μ mol 二甲基硅基双环戊二烯基二氯化锆, 反应 1 小时后, 加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤, 减压蒸馏,

得到产物 87.92 g, 产率 88%。100℃运动粘度为 35.5 cSt, 粘度指数为 200, 重均分子量 3148。

【实施例 15】

充满氮气的 250 mL 烧瓶中加入 1-癸烯 100 g, 120℃恒温加热 30 分钟, 依次加入四(五氟苯基)硼酸二甲基苯铵盐 45 mg、三乙基铝 52 mg 和 4 μmol 二甲基硅基双环戊二烯基二氯化锆, 反应 1 小时后, 加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤, 减压蒸馏, 得到产物 93.02 g, 产率 93%。100℃运动粘度为 161 cSt, 粘度指数为 251, 重均分子量 7505。

【实施例 16】

充满氮气的 250 mL 烧瓶中加入 1-癸烯 100 g, 60℃恒温加热 30 分钟, 依次加入四(五氟苯基)硼酸二甲基苯铵盐 45 mg、三乙基铝 68 mg 和 6 μmol 二甲基硅基双环戊二烯基二氯化锆, 反应 3 小时后, 加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤, 减压蒸馏, 得到产物 48.65g, 产率 48%。100℃运动粘度为 387.5 cSt, 粘度指数为 216, 重均分子量 15369。

【实施例 17】

充满氮气的 250 mL 烧瓶中加入 1-癸烯 100 g, 120℃恒温加热 30 分钟, 依次加入四(五氟苯基)硼酸二甲基苯铵盐 15 mg、三异丙基铝 80 mg 和 3 μmol 二乙基亚甲基环戊二烯基(3,5-二甲基苯基茛基)二氯化锆, 反应 1 小时后, 加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤, 减压蒸馏, 得到产物 94.85g, 产率 95%。100℃运动粘度为 128 cSt, 粘度指数为 329, 重均分子量 6359。

【实施例 18】

充满氮气的 250 mL 烧瓶中加入 1-十二烯 100 g, 200℃恒温加热 30 分钟, 依次加入四(五氟苯基)硼酸二乙基苯铵盐 45 mg、三异丁基铝 50 mg 和 3 μmol 二乙基亚甲基环戊二烯基(3,5-二甲基苯基茛基)二氯化锆, 反应 1 小时后, 加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤, 减压蒸馏, 得到产物 93.66g, 产率 93%。100℃运动粘度为 147 cSt, 粘度指数为 185, 重均分子量 7019。

【实施例 19】

充满氮气的 250 mL 烧瓶中加入 1-癸烯 100 g, 140℃恒温加热 30 分钟, 依次加入四(五氟苯基)硼酸二丁基苯铵盐 61 mg、三乙基铝 50 mg 和 3 μmol 二甲基硅基双茛基二氯化锆,

反应 2 小时后，加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤，减压蒸馏，得到产物 88.27 g，产率 88%。100℃运动粘度为 236 cSt，粘度指数为 302，重均分子量 10109。

【实施例 20】

充满氮气的 250 mL 烧瓶中加入 1-癸烯 100 g，120℃恒温加热 30 分钟，依次加入四（五氟苯基）硼酸三甲基铵盐 22 mg、三正丙基铝 103 mg 和 2 μmol 二甲基硅基双（2-甲基环戊二烯基）二氯化锆，反应 1 小时后，加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤，减压蒸馏，得到产物 96.74 g，产率 96%。100℃运动粘度为 197 cSt，粘度指数为 278，重均分子量 8755。

【实施例 21】

充满氮气的 1000 mL 烧瓶中加入 1-癸烯 400 g，120℃恒温加热 30 分钟，依次加入四（五氟苯基）硼酸三甲基铵盐 88 mg、三正丙基铝 1.2 mg 和 8 μmol 二甲基硅基双（2-甲基环戊二烯基）二氯化锆，反应 1 小时后，加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤，减压蒸馏，得到产物 326 g，产率 81.5%。100℃运动粘度为 1135 cSt，粘度指数为 317，重均分子量 41322。

【实施例 22】

充满氮气的 1000 mL 烧瓶中加入 1-癸烯 400 g，120℃恒温加热 30 分钟，依次加入四（五氟苯基）硼酸三甲基铵盐 88 mg、三正丙基铝 1.25 g 和 8 μmol 二甲基硅基双（2-甲基环戊二烯基）二氯化锆，反应 1 小时后，加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤，减压蒸馏，得到产物 248 g，产率 62%。100℃运动粘度为 6 cSt，粘度指数为 141，重均分子量 1350。

【实施例 23】

充满氮气的 250 mL 烧瓶中加入 1-癸烯 100 g，120℃恒温加热 30 分钟，依次加入四（五氟苯基）硼酸二甲基苯铵盐 0.16 mg、三正丙基铝 133 mg 和 2 μmol 二甲基硅基双（2-甲基环戊二烯基）二氯化锆，反应 1 小时后，加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤，减压蒸馏，得到产物 73.52 g，产率 73%。100℃运动粘度为 69 cSt，粘度指数为 166，重均分子量 4311。

【实施例 24】

充满氮气的 250 mL 烧瓶中加入 1-癸烯 100 g, 120℃恒温加热 30 分钟, 依次加入四(五氟苯基)硼酸二甲基苯铵盐 160 mg、三正丙基铝 133 mg 和 2 μ mol 二甲基硅基双(2-甲基环戊二烯基)二氯化锆, 反应 1 小时后, 加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤, 减压蒸馏, 得到产物 83.14 g, 产率 83%。100℃运动粘度为 1127 cSt, 粘度指数为 316, 重均分子量 41045。

【实施例 25】

充满氮气的 250 mL 烧瓶中加入 1-癸烯 100 g, 120℃恒温加热 30 分钟, 依次加入四(五氟苯基)硼酸二甲基苯铵盐 293 mg 和 2 μ mol 二甲基硅基双(2-甲基环戊二烯基)二氯化锆, 反应 1 小时后, 加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤, 减压蒸馏, 得到产物 0g, 产率 0%。

【实施例 26】

充满氮气的 250 mL 烧瓶中加入 1-癸烯 100 g, 120℃恒温加热 30 分钟, 依次加入三正丙基铝 293 mg 和 2 μ mol 二甲基硅基双(2-甲基环戊二烯基)二氯化锆, 反应 1 小时后, 加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤, 减压蒸馏, 得到产物 5 g, 产率 5%。100℃运动粘度为 12cSt, 粘度指数为 165, 重均分子量 1857。

【实施例 27】

与实施例 24 的区别仅在于将二甲基硅基双(2-甲基环戊二烯基)二氯化锆的用量调整为 0.1 μ mol。得到产物 42.57 g, 产率 42%。100℃运动粘度为 1305cSt, 粘度指数为 345, 重均分子量 48605。

【实施例 28】

与实施例 24 的区别仅在于将二甲基硅基双(2-甲基环戊二烯基)二氯化锆的用量调整为 10 μ mol。得到产物 98 g, 产率 98%。100℃运动粘度为 92cSt, 粘度指数为 213, 重均分子量 5047。

【实施例 29】

充满氮气的 1000 mL 烧瓶中加入 1-癸烯 400 g, 120℃恒温加热 30 分钟, 依次加入四(五

氟苯基)硼酸三甲基铵盐 88 mg、三正丙基铝 0.6 mg 和 8 μmol 二甲基硅基双(2-甲基环戊二烯基)二氯化锆,反应 1 小时后,加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤,减压蒸馏,得到产物 296g,产率 74%。100℃运动粘度为 1085cSt,粘度指数为 310,重均分子量 40685。

【实施例 30】

充满氮气的 1000 mL 烧瓶中加入 1-癸烯 400 g, 120℃恒温加热 30 分钟,依次加入四(五氟苯基)硼酸三甲基铵盐 176 mg、三正丙基铝 1.2 mg 和 8 μmol 二甲基硅基双(2-甲基环戊二烯基)二氯化锆,反应 1 小时后,加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤,减压蒸馏,得到产物 348g,产率 87%。100℃运动粘度为 1055cSt,粘度指数为 310,重均分子量 39605。

【实施例 31】

充满氮气的 1000 mL 烧瓶中加入 1-癸烯 400 g, 120℃恒温加热 30 分钟,依次加入四(五氟苯基)硼酸三甲基铵盐 88 mg、三正丙基铝 0.3 mg 和 8 μmol 二甲基硅基双(2-甲基环戊二烯基)二氯化锆,反应 1 小时后,加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤,减压蒸馏,得到产物 220 g,产率 55%。100℃运动粘度为 946cSt,粘度指数为 308,重均分子量 34681。

【实施例 32】

充满氮气的 1000 mL 烧瓶中加入 1-癸烯 400 g, 120℃恒温加热 30 分钟,依次加入四(五氟苯基)硼酸三甲基铵盐 88 mg、三正丙基铝 2.4 mg 和 8 μmol 二甲基硅基双(2-甲基环戊二烯基)二氯化锆,反应 1 小时后,加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤,减压蒸馏,得到产物 352 g,产率 88%。100℃运动粘度为 1186cSt,粘度指数为 317,重均分子量 43321。

【实施例 33】

充满氮气的 1000 mL 烧瓶中加入 1-癸烯 400 g, 120℃恒温加热 30 分钟,依次加入四(五氟苯基)硼酸三甲基铵盐 88 mg、三正丙基铝 24 mg 和 8 μmol 二甲基硅基双(2-甲基环戊二烯基)二氯化锆,反应 1 小时后,加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤,减压蒸馏,得到产物 368 g,产率 92%。100℃运动粘度为 1257cSt,粘度指数为 330,重均分

子量 45877。

【实施例 34】

充满氮气的 1000 mL 烧瓶中加入 1-癸烯 400 g, 120℃恒温加热 30 分钟, 依次加入四(五氟苯基)硼酸三甲基铵盐 88 mg、三正丙基铝 48 mg 和 8 μmol 二甲基硅基双(2-甲基环戊二烯基)二氯化锆, 反应 1 小时后, 加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤, 减压蒸馏, 得到产物 384 g, 产率 96%。100℃运动粘度为 1289cSt, 粘度指数为 335, 重均分子量 46029。

【实施例 35】

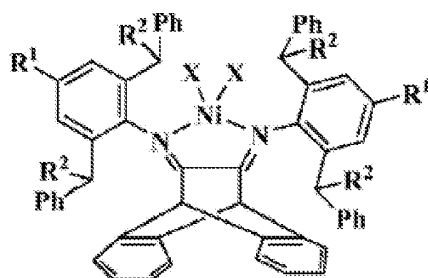
充满氮气的 1000 mL 烧瓶中加入 1-癸烯 400 g, 120℃恒温加热 30 分钟, 依次加入四(五氟苯基)硼酸三甲基铵盐 88 mg、三正丙基铝 270 mg 和 8 μmol 二甲基硅基双(2-甲基环戊二烯基)二氯化锆, 反应 1 小时后, 加入少量的异丙醇终止反应。待温度冷却到室温后过滤, 减压蒸馏, 得到产物 332 g, 产率 83%。100℃运动粘度为 1302cSt, 粘度指数为 345, 重均分子量 48021。

【比较例 1】

与实施例 1 的区别仅在于将实施例 1 中的二甲基硅基双正丙基环戊二烯基二氯化锆替换为甲氧基甲基硅基双正丙基环戊二烯基二氯化锆, 最终得到到 65 g 产品, 产率 65 %。100℃运动粘度为 111.8 cSt, 粘度指数为 195, 重均分子量 5649。

【比较例 2】

与实施例 1 的区别仅在于将实施例 1 中的二甲基硅基双正丙基环戊二烯基二氯化锆替换为 CN107663257A 中的如下式 (1) 所示的化合物, 将该化合物的用量为 2 μmol (与实施例 1 中的用量一致)。最终得到产物 45 g, 产率 45%。100℃运动粘度为 92cSt, 粘度指数为 164, 重均分子量 4937。



式 (1)

式 (1) 中, R^1 为 H, R^2 为 Ph, $X=Br$ 。

【比较例 3】

与实施例 1 的区别仅在于将实施例 1 中的三甲基铝替换为 32.2mg 甲基铝氧烷粉末, 甲基铝氧烷粉末由市售的甲基铝氧烷甲苯溶液抽真空制得。最终得到产物 51 g, 产率 51%。100℃运动粘度为 80cSt, 粘度指数为 190, 重均分子量 4605。

【比较例 4】

与实施例 1 的区别仅在于将实施例 1 中的四(五氟苯基)硼酸二甲基苯铵盐替换为 20.4mg 的三五氟苯基硼。最终得到产物 22 g, 产率 22%。100℃运动粘度为 125cSt, 粘度指数为 238, 重均分子量 6125。

【比较例 5】

与实施例 1 的区别仅在于没有使用活化剂, 即没有采用四(五氟苯基)硼酸二甲基苯铵盐和三甲基铝。最终得到产物 0 g, 产率 0%。

为便于比较与分析, 将上述实施例和对比例中的数据汇总于下表 1-3 中。

表 1

项目	聚合单体/用量 (g)	茂金属化合物/ 用量 (μmol)	活化剂 1/用量 (mg)	活化剂 2/用量 (mg)	产率 (%)	100℃运动粘度 (cSt)	粘度指数	重均分子量
实施例 1	1-己烯/100	A1/2	B1/32	C1/40	70	120.6	237	6102
实施例 2	1-己烯/100	A2/3	B1/32	C1/40	75	111.8	220	5797
实施例 3	1-辛烯/100	A1/3	B1/32	C1/40	95	108.9	238	5696
实施例 4	1-辛烯/100	A2/3	B1/32	C1/40	96	100.2	230	5394
实施例 5	1-辛烯/100	A1/3	B1/32	C2/55	94	101.7	229	5446
实施例 6	1-辛烯/100	A1/3	B2/55	C1/40+C3/71	92	23.2	203	2721
实施例 7	1-辛烯/100	A3/2	B3/35	C4/102	81	5	140	1025
实施例 8	1-辛烯/100	A3/2	B3/35	C5/137	80	146.2	210	6991
实施例 9	1-辛烯/100	A4/2	B3/31	C5/137	95	104.5	237	5543
实施例 10	1-辛烯/100	A5/4	B2/29	C4/74	96	95.7	228	5238
实施例 11	1-辛烯/100	A5/4	B1/33	C6/74	92	213.7	274	9335
实施例 12	1-辛烯/100	A6/4	B4/49	C7/126	70	320.8	276	13053
实施例 13	1-癸烯/100	A5/2	B5/37	C1/43	53	18	190	2540
实施例 14	1-癸烯/100	A7/2	B1/41	C1/38	88	35.5	200	3148
实施例 15	1-癸烯/100	A7/4	B1/45	C2/52	93	161	251	7505
实施例 16	1-癸烯/100	A7/6	B1/45	C2/68	48	387.5	216	15369
实施例 17	1-癸烯/100	A8/3	B1/15	C3/80	95	128	329	6359

表 2

项目	聚合单体/用量 (g)	茂金属化合物/ 用量 (μmol)	活化剂 1/用量 (mg)	活化剂 2/用量 (mg)	产率 (%)	100℃运动粘度 (cSt)	粘度指数	重均分子量
实施例 18	1-十二烯/100	A8/3	B4/45	C6/50	93	147	185	7019
实施例 19	1-癸烯/100	A9/3	B2/61	C2/50	88	236	302	10109
实施例 20	1-癸烯/100	A10/2	B3/22	C4/103	96	197	278	8755
实施例 21	1-癸烯/400	A10/8	B3/88	C4/1.2	81.5	1135	317	41322
实施例 22	1-癸烯/400	A10/8	B3/88	C4/1250	62	6	141	1350
实施例 23	1-癸烯/100	A10/2	B1/0.16	C4/133	73	69	166	4311
实施例 24	1-癸烯/100	A10/2	B1/160	C4/133	83	1127	316	41045
实施例 25	1-癸烯/100	A10/2	B1/293	--	0	--	--	--
实施例 26	1-癸烯/100	A10/2	--	C4/293	5	12	165	1857
实施例 27	1-癸烯/100	A10/0.1	B1/160	C4/133	42	1305	345	48605
实施例 28	1-癸烯/100	A10/10	B1/160	C4/133	98	92	213	5047
实施例 29	1-癸烯/400	A10/8	B3/88	C4/0.6	74	1085	310	40685
实施例 30	1-癸烯/400	A10/8	B3/176	C4/1.2	87	1055	310	39605
实施例 31	1-癸烯/400	A10/8	B3/88	C4/0.3	55	946	308	34681
实施例 32	1-癸烯/400	A10/8	B3/88	C4/2.4	88	1186	317	43321
实施例 33	1-癸烯/400	A10/8	B3/88	C4/24	92	1257	330	45877

表 3

项目	聚合单体/用量 (g)	茂金属化合物/ 用量 (μmol)	活化剂 1/用量 (mg)	活化剂 2/用量 (mg)	产率 (%)	100℃运动粘度 (cSt)	粘度指数	重均分子量
实施例 34	1-癸烯/400	A10/8	B3/88	C4/48	96	1289	335	46029
实施例 35	1-癸烯/400	A10/8	B3/88	C4/270	83	1302	345	48021
比较例 1	1-己烯/100	D1/2	B1/32	C1/40	65	111.8	195	5649
比较例 2	1-己烯/100	D2/2	B1/32	C1/40	45	92	164	4937
比较例 3	1-己烯/100	A1/2	B1/32	E1/32.2	51	80	190	4605
比较例 4	1-己烯/100	A1/2	F1/20.4	C1/40	22	125	238	6125
比较例 5	1-己烯/100	A1/2	--	--	--	--	--	--

注：表 1-3 中，

A1 表示二甲基硅基双正丙基环戊二烯基二氯化锆；A2 表示二甲基硅基双正丙基环戊二烯基二氯化锆；A3 表示二甲基硅基双正丙基二氯化锆；
A4 表示二苯基硅基双（4,7-二甲基茚基）二氯化锆；A5 表示亚乙基双茚基二氯化锆；A6 表示二甲基硅基双（2-甲基-3-丁基环戊二烯基）二氯化锆；A7 表示二甲基硅基双环戊二烯基二氯化锆；A8 表示二乙基亚甲基环戊二烯基（3,5-二甲基苯基茚基）二氯化锆；A9 表示二甲基硅基双茚基二氯化锆；A10 表示二甲基硅基双（2-甲基环戊二烯基）二氯化锆；
B1 表示四（五氟苯基）硼酸二甲苯铵盐；B2 表示四（五氟苯基）硼酸二丁基苯铵盐；B3 表示四（五氟苯基）硼酸三甲基铵盐；B4 表示四（五氟苯基）硼酸二乙基苯铵盐；B5 表示四（五氟苯基）硼酸三乙基铵盐；
C1 表示三甲基铝；C2 表示三乙基铝；C3 表示三异丙基铝；C4 表示三正丙基铝；C5 表示三正己基铝；C6 表示三异丁基铝；C7 表示三正丁基铝；

D1 代表甲氧基甲基硅基双正丙基环戊二烯基二氯化锆；D2 表示对比例 2 采用的主催化剂；

E1 代表甲基铝氧烷；

F1 代表三五氟苯基硼；

“--”表示无该物质或无数据。