



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111377790 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 05

(21) 申请号 201911190437.5  
 (22) 申请日 2019.11.28  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 111377790 A  
 (43) 申请公布日 2020.07.07  
 (30) 优先权数据  
 10-2018-0171965 2018.12.28 KR  
 (73) 专利权人 DL化学株式会社  
 地址 韩国首尔  
 (72) 发明人 金小寒 李泰熙 严在训  
 (74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227  
 专利代理师 梁笑 吴娟

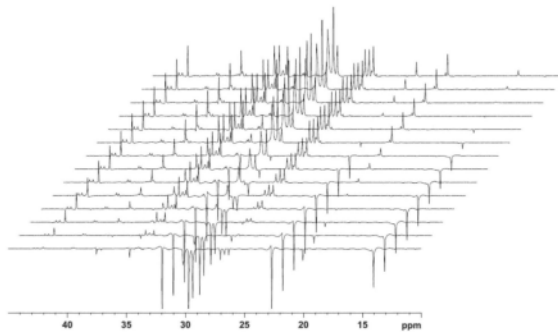
(51) Int.Cl.  
 C07C 2/34 (2006.01)  
 C07C 7/04 (2006.01)  
 C07C 11/02 (2006.01)  
 C07C 5/03 (2006.01)  
 C07C 9/22 (2006.01)  
 C10M 107/10 (2006.01)  
 C10N 20/02 (2006.01)  
 C10N 30/02 (2006.01)  
 C10N 30/08 (2006.01)  
 C10N 30/10 (2006.01)

(56) 对比文件  
 US 2017226441 A1, 2017.08.10  
 US 2018371348 A1, 2018.12.27  
 审查员 孙颖帼

权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称  
 具有均匀结构的  $\alpha$  烯烃低聚物及其制备方法

(57) 摘要  
 本发明涉及具有均匀结构的  $\alpha$  烯烃低聚物及其制备方法,其中  $\alpha$  烯烃低聚物具有低支化比率的均匀分子结构,从而表现出改善的热和氧化稳定性、长使用寿命、低挥发度、低倾点和高粘度指数。



1. 一种 $\alpha$ 烯烃低聚物,所述 $\alpha$ 烯烃低聚物为包含至少一种氢化 $\alpha$ 烯烃低聚物的氢化 $\alpha$ 烯烃低聚物组合物,所述 $\alpha$ 烯烃低聚物具有均匀分子结构,所述均匀分子结构具有697至1300的重均分子量,并且具有如以下方程式(1)表示的0.265或更小的支化比率:

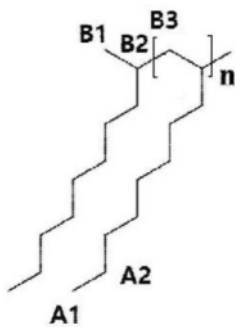
$$\text{支化比率} = P1/P2 \quad (1)$$

其中P1为 $\text{CH}_3$ 基团的量,以及P2为 $\text{CH}_2$ 基团的量,所述 $\text{CH}_2$ 基团的量和所述 $\text{CH}_3$ 基团的量通过 $^1\text{H-NMR}$ 来测量,

其中所述 $\alpha$ 烯烃低聚物的通过ASTM D445测量的粘度指数为134.1或更大以及100°C下的运动粘度为6.3cSt或更小,

其中所述 $\alpha$ 烯烃低聚物被配置成使得通过NMR脉冲序列测量的,以下结构式1中的位置B2处的碳在298K下的 $T_1$ 弛豫时间小于0.6,

[结构式1]



其中 $n=1$ 至9,

其中通过所述NMR脉冲序列测量的,所述 $\alpha$ 烯烃低聚物的位置B3处的碳在298K下的 $T_1$ 弛豫时间小于0.5,

其中通过所述NMR脉冲序列测量的,所述 $\alpha$ 烯烃低聚物的位置A1处的碳在298K下的 $T_1$ 弛豫时间为2.35或更大,

其中所述 $\alpha$ 烯烃低聚物的通过ASTM D92测量的闪点为235°C或更高,

其中所述 $\alpha$ 烯烃低聚物的通过ASTM D5800测量的Noack挥发度小于12%。

2. 根据权利要求1所述的 $\alpha$ 烯烃低聚物,其中通过所述NMR脉冲序列测量的,所述 $\alpha$ 烯烃低聚物的位置A2处的碳在298K下的 $T_1$ 弛豫时间为2.20或更大。

3. 根据权利要求1所述的 $\alpha$ 烯烃低聚物,其中所述 $\alpha$ 烯烃低聚物的通过ASTM D97测量的倾点为-50°C或更低。

4. 根据权利要求1所述的 $\alpha$ 烯烃低聚物,其中所述 $\alpha$ 烯烃低聚物的40°C下的运动粘度为35.0cSt或更小。

5. 根据权利要求1所述的 $\alpha$ 烯烃低聚物,其中所述 $\alpha$ 烯烃低聚物包含0.1重量%至3.5重量%的二聚体。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的 $\alpha$ 烯烃低聚物,其中所述 $\alpha$ 烯烃低聚物用作润滑剂基础油。

7. 一种润滑剂组合物,包含根据权利要求1至6中任一项所述的 $\alpha$ 烯烃低聚物。

## 具有均匀结构的 $\alpha$ 烯烃低聚物及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及具有均匀结构的 $\alpha$ 烯烃低聚物及其制备方法,并且更特别地涉及低聚物产物及其制备方法,所述低聚物产物包含不同量的二聚体、三聚体、四聚体、五聚体和高级低聚物的混合物,并且其被氢化并表现出改善的热和氧化稳定性、长使用寿命、低挥发度、低倾点和高粘度指数,并因此可以用于各种领域中的润滑剂。

### 背景技术

[0002] 通常,润滑剂由润滑剂基础油和用于改善其特性的添加剂组成,并且润滑剂基础油通常分为矿物油和合成油。矿物油是指在分离和精炼原油的过程中产生的环烷油,合成油是指通过使石油精炼期间产生的 $\alpha$ 烯烃聚合而产生的聚 $\alpha$ 烯烃(PAO)。

[0003] 常规地,主要使用矿物油作为润滑剂基础油,但是随着工业发展,需要具有高性能的润滑剂以承受内燃机和工业机械的高性能、高功率输出和苛刻的工作条件。近来,对具有高剪切稳定性并且能够实现其在广泛环境条件中,特别是在低温下的用途的聚 $\alpha$ 烯烃的需求正在增加,原因是与由矿物油生产的润滑剂基础油相比,其在低温下高的粘度指数和优异的流动性。数十年来,已经通过广泛且深入的研究和开发来在商业上生产聚 $\alpha$ 烯烃合成润滑剂,并且也在积极地进行工业研究以改善基于C6至C20 $\alpha$ 烯烃的低聚反应的合成润滑剂的性能。

[0004] 本发明人另外进行研究以生产具有优异特性的 $\alpha$ 烯烃低聚物,并且集中于由Brennan等发表的Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.1980,19,2-6中公开的由各种 $\alpha$ 烯烃生产的具有相似碳数的低聚物结构与其特性(例如粘度指数等)之间的相关性,以及由Saff等的Lubrication Science 2012,24,199-215中公开的润滑剂体系中的分子结构与粘度-温度行为之间的相关性,并因此已经开发出具有均匀分子结构从而表现出改善的特定因素(例如粘度指数、Noack挥发度、闪点等)的 $\alpha$ 烯烃低聚物及其制备方法。

[0005] [引文列表]

[0006] [专利文献]

[0007] (专利文献1)韩国专利申请公开第10-2010-0097191号

### 发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 因此,本发明的一个目的是提供适合于用于润滑剂基础油的 $\alpha$ 烯烃低聚物,其表现出低Noack挥发度、高闪点和高粘度指数。

[0010] 本发明的另一个目的是提供制备具有均匀分子结构以实现上述物理特性的 $\alpha$ 烯烃低聚物的方法。

[0011] 技术方案

[0012] 为了完成上述目的,本发明提供了具有支化比率低的均匀分子结构的 $\alpha$ 烯烃低聚物。

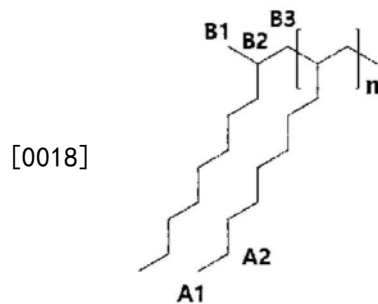
[0013] 具体地,如以下方程式(1)表示的,本发明的 $\alpha$ 烯烃低聚物的支化比率可以为0.265或更小,优选0.25或更小,并且更优选0.24或更小。

[0014] 支化比率 =  $P1/P2$  (1)

[0015] (其中P1为 $CH_3$ 基团的量,P2为 $CH_2$ 基团的量, $CH_2$ 基团和 $CH_3$ 基团的量通过 $^1H$ -NMR来测量)

[0016]  $\alpha$ 烯烃低聚物被配置成使得如通过NMR脉冲序列测量的,以下结构式1中的位置B1处的碳在298K下的 $T_1$ 弛豫时间小于1.0,位置B2处的碳的 $T_1$ 弛豫时间小于0.6,以及位置B3处的碳的 $T_1$ 弛豫时间小于0.5。在此,位置B3处的碳可以为叔碳(CH基团)或仲碳( $CH_2$ 基团)。此外,位置A1处的碳的 $T_1$ 弛豫时间为2.35或更大,位置A2处的碳的 $T_1$ 弛豫时间为2.2或更大。

[0017] [结构式1]



[0019] (其中 $n=1$ 至9)

[0020] 本发明的 $\alpha$ 烯烃低聚物可以具有235 $^{\circ}C$ 或更高的闪点以及小于12%的Noack挥发度。

[0021] 100 $^{\circ}C$ 下的运动粘度可以为6.3cSt或更小,40 $^{\circ}C$ 下的运动粘度可以为35.0cSt或更小。

[0022]  $\alpha$ 烯烃低聚物可以具有130或更大的粘度指数,以及-50 $^{\circ}C$ 或更低,优选-70 $^{\circ}C$ 或更低的倾点。

[0023]  $\alpha$ 烯烃低聚物可以具有1100或更小的数均分子量以及1300或更小的重均分子量。在此, $\alpha$ 烯烃低聚物的分子量分布( $M_w/M_n$ )可以为1.0至3.0。

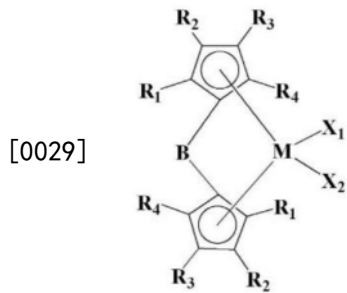
[0024]  $\alpha$ 烯烃低聚物可以与选自以下的流体混合:充当润滑剂基础油的矿物油、分散剂、抗氧化剂、抗磨剂、消泡剂、腐蚀抑制剂、清洁剂、密封膨胀剂(seal swelling agent)、增粘剂及其组合,并因此可以以润滑剂组合物的形式提供。

[0025] 本发明的 $\alpha$ 烯烃低聚物可以被配置成使得其分子结构通过使用均相茂金属催化剂使异构化最小化而被均匀控制。

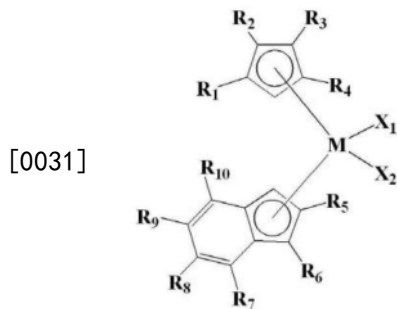
[0026] 在本发明中,茂金属催化剂可以由茂金属化合物(A)、活化剂化合物(B)和离子活化剂化合物(C)组成。

[0027] 在此,茂金属化合物(A)可以为选自以下化学式1至6中的至少一者。

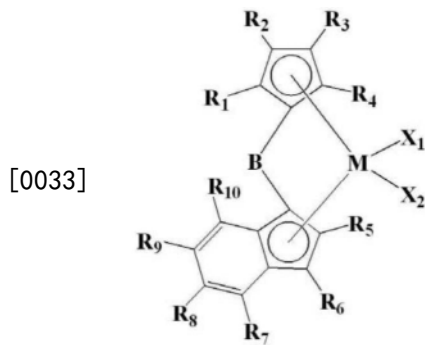
[0028] [化学式1]



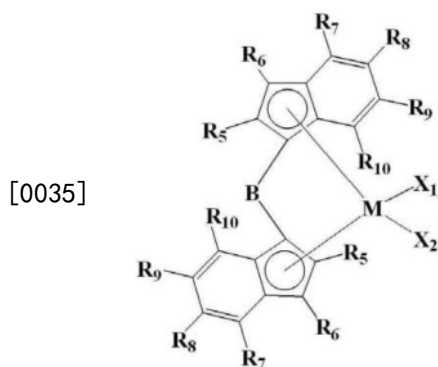
[0030] [化学式2]



[0032] [化学式3]



[0034] [化学式4]



[0036] 在化学式1至4中

[0037] M为选自钛、锆和铪的过渡金属，

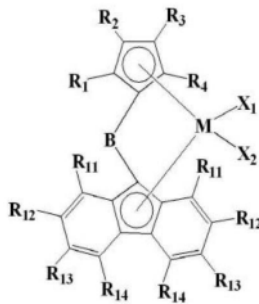
[0038] B为连接基团，例如C1至C20亚烷基、C6至C20亚芳基、C1至C20二烷基硅、C1至C20二烷基锗、C1至C20烷基膦基或C1至C20烷基胺基；或者为呈不具有连接基团的形式，

[0039] X<sub>1</sub>和X<sub>2</sub>彼此相同或不同，并且各自独立地为卤素原子、C1至C20烷基、C2至C20烯基、C2至C20炔基、C6至C20芳基、C7至C40烷基芳基、C7至C40芳基烷基、C1至C20烷基酰氨基、C6至C20芳基酰氨基、C1至C20烷叉基(alkylidene)或C1至C20烷氧基，以及

[0040]  $R_1$ 至 $R_{10}$ 彼此相同或不同,并且各自独立地为氢、C1至C20烷基、C2至C20烯基、C6至C20芳基、C7至C20烷基芳基、C7至C20芳基烷基、C5至C60环烷基、C4至C20杂环基、C1至C20炔基、或者包含C6至C20芳基的杂基或甲硅烷基。

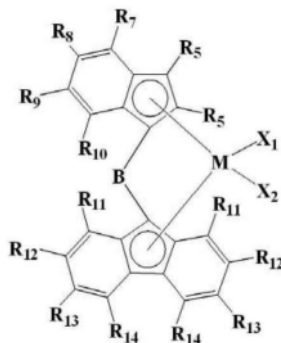
[0041] [化学式5]

[0042]



[0043] [化学式6]

[0044]



[0045] 在化学式5和6中,

[0046] M为选自钛、锆和铪的过渡金属,

[0047] B为连接基团,例如C1至C20亚烷基、C6至C20亚芳基、C1至C20二烷基硅、C1至C20二烷基锆、C1至C20烷基膦基或C1至C20烷基胺基;或者为呈不具有连接基团的形式,

[0048]  $X_1$ 和 $X_2$ 彼此相同或不同,并且各自独立地为卤素原子、C1至C20烷基、C2至C20烯基、C2至C20炔基、C6至C20芳基、C7至C40烷基芳基、C7至C40芳基烷基、C1至C20烷基酰氨基、C6至C20芳基酰氨基、C1至C20烷叉基或C1至C20烷氧基,以及

[0049]  $R_1$ 至 $R_{10}$ 彼此相同或不同,并且各自独立地为氢、C1至C20烷基、C2至C20烯基、C6至C20芳基、C7至C20烷基芳基、C7至C20芳基烷基、C5至C60环烷基、C4至C20杂环基、C1至C20炔基、或者包含C6至C20芳基的杂基或甲硅烷基。

[0050]  $R_{11}$ 、 $R_{13}$ 和 $R_{14}$ 彼此相同并且为氢, $R_{12}$ 彼此相同或不同,并且各自独立地为氢、C1至C20烷基、C2至C20烯基、C6至C20芳基、C7至C20烷基芳基、C7至C20芳基烷基、C5至C60环烷基、C4至C20杂环基、C1至C20炔基、或者包含C6至C20芳基的杂基或甲硅烷基。

[0051] 化学式2至6的茂金属化合物还可以包括通过氢化取代的化合物,其优选实例为二甲基甲硅烷基双(四氢茛基)二氯化锆。

[0052] 活化剂化合物(B)为与茂金属化合物(A)或其衍生物反应而形成离子化合物的化合物,并且可以为选自二甲基苯胺四(全氟苯基)硼酸盐和三苯基碳四(全氟苯基)硼酸盐中的至少一种化合物。

[0053] 离子活化剂化合物(C)可以与辅助活化剂组合使用,所述辅助活化剂包括三烷基铝,例如三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝、二甲基乙基铝、三异丁基铝和三辛基铝;卤化烷

基铝,例如氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、二氯化甲基铝、二氯化乙基铝、氟化二甲基铝;二异丁基氢化铝(diisobutyl aluminum hydride);二乙基氢化铝和乙基倍半氯化铝(ethyl aluminum sesquichloride);二甲基铝;或者铝氧烷如甲基铝氧烷,其可以单独或者以其两者或更多者的组合使用。

[0054] 在本发明的茂金属催化剂中,茂金属化合物(A)与活化剂化合物(B)可以以10:1至1:100,并且优选2:1至1:10的摩尔比使用。

[0055] 在使用离子活化剂化合物(C)时,茂金属化合物(A)与离子活化剂化合物(C)的摩尔比可以为1:1至1:10000,并且优选1:5至1:1000。如果这些化合物的摩尔比小于1:1,则催化剂化合物由于少量的离子活化剂化合物而无法完全烷基化。另一方面,如果其摩尔比超过1:10000,则可能由于化合物之间的副反应而引起不完全活化。

[0056] 由于 $\alpha$ 烯烃单体对水敏感,因此重要的是控制由于诸如催化剂毒物等的原因在其中包含的水。为了减少水对聚合反应的影响,使用离子活化剂化合物(C)作为清除剂。水和离子活化剂化合物(C)以1:1至1:1000,并且优选1:1至1:100的摩尔比使用。

[0057] 在本发明中,可以使用烃类溶剂(例如戊烷、己烷、庚烷等)或芳族溶剂(例如苯、甲苯、二甲苯等)作为制备茂金属催化剂的反应溶剂,但是本发明不限于此。可以使用有用于制备的任何溶剂。

[0058] 本发明的 $\alpha$ 烯烃单体包括C<sub>2</sub>至C<sub>20</sub>脂族烯烃,其具体实例可以包括乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯和1-十四碳烯。这些单体可以单独或者以其两者或更多者的组合使用。在此,也可以包括其同分异构体。在共聚合中,单体的量为1mol%至95mol%,并且优选5mol%至90mol%。

[0059] 本发明的 $\alpha$ 烯烃低聚物聚合可以在烃类溶剂的存在下通过液相聚合、淤浆聚合、本体聚合或气相聚合来进行。C<sub>5</sub>至C<sub>20</sub>脂族烃类溶剂(例如戊烷、己烷、庚烷、壬烷和癸烷及其同分异构体)、芳族烃类溶剂(例如甲苯、苯和二甲苯)和含卤素原子的烃类溶剂(例如氯苯)可以单独或者以其两者或更多者的组合使用,使得可以在反应初始阶段保持低粘度的同时进行反应。聚合可以以间歇、半连续或连续的方式在间歇式反应器、环流反应器等中单独进行或者以组合进行。

[0060]  $\alpha$ 烯烃低聚反应在惰性气体(例如氩或氮)的存在下在15°C至200°C的温度下进行。茂金属催化剂与 $\alpha$ 烯烃的摩尔比可以为1:1000至1:1000000,并且优选1:5000至1:1000000,反应时间可以落在10分钟至48小时的范围内。

[0061] 通过 $\alpha$ 烯烃的低聚反应产生的低聚物可以通过在80°C至450°C的温度范围内在0.1托至50托的压力下的真空蒸馏而经受简单蒸馏。

[0062] 此外,作为 $\alpha$ 烯烃低聚反应之后进行的后处理过程,通常用水或醇使反应终止,并使用碱性水溶液使催化剂猝灭。

[0063] 在本发明中, $\alpha$ 烯烃低聚物具有低聚反应期间保留的双键。由于在用作润滑剂或发动机油时该双键具有负面影响,因此使其氢化并因此使其饱和。用于氢化过程中的催化剂包括Ni或Co催化剂或者贵金属催化剂(例如Pd或Pt)。

[0064] 使用茂金属催化剂制备的聚 $\alpha$ 烯烃具有比使用阳离子催化剂制备的那些更规则的结构。在此,癸烯低聚物的分子结构可以经由通过核磁共振(NMR)波谱法测量与分子流动性

(molecular mobility) 相关的 $T_1$ 弛豫时间来确定。低分子量范围中的 $T_1$ 弛豫时间随着流动性的增加而变高,但是随着流动性的降低而变低。简而言之,高流动性意指分子结构复杂且不规则。在这方面,本发明的 $\alpha$ 烯烃低聚物的特征在于具有更规则的分子结构,因为制备的低聚物的末端碳表现出高的 $T_1$ 弛豫时间,而其中心碳表现出低的 $T_1$ 弛豫时间。

[0065] 为了改善本发明的 $\alpha$ 烯烃低聚物产物的选择性,促进癸烯加成反应并且使异构化反应最小化,可以使用包含经一个或两个氢加成的配体、大体积的配体、小体积的配体和其配体组合的茂金属化合物。考虑到本发明的 $\alpha$ 烯烃低聚物的主要组分的选择性,分离之前的 $100^\circ\text{C}$ 下的运动粘度为2cSt至7cSt。在氢化反应之后的分离过程期间,发生较少的产物异构化,并且产物易于分离。

[0066] 有益效果

[0067] 根据本发明,制备 $\alpha$ 烯烃低聚物的方法能够使链支化的形成最小化,该链支化使润滑剂基础油的特性劣化,从而实现这样的 $\alpha$ 烯烃低聚物:其具有支化比率低的均匀分子结构并因此改善的热和氧化稳定性、长使用寿命、低挥发度、低倾点和高粘度指数。因此,使可以应用于各种领域中的润滑剂的聚 $\alpha$ 烯烃的制备成为可能。

## 附图说明

[0068] 图1是示出使用茂金属催化剂聚合的癸烯低聚物的碳NMR谱的图;

[0069] 图2是示出使用实施例1的茂金属催化剂聚合的癸烯低聚物的 $T_1$ 反转恢复功率门控( $T_1$  inversion recovery power gated,  $T_1$ IRPG)去偶2D实验谱的图;以及

[0070] 图3是示出使用比较例1的阳离子催化剂聚合的癸烯低聚物的 $T_1$ IRPG去偶2D实验谱的图。

## 具体实施方式

[0071] 在下文中,将给出本发明的优选实施方案的详细描述。然而,本发明不限于这些实施方案,而是可以以其他形式进行修改。提供这些实施方案是为了向本领域技术人员充分传递本发明的精神,使得本文介绍的内容是详尽且完整的。

[0072] 实施例1:使用茂金属催化剂制备低聚物-简单蒸馏然后氢化

### [0073] 1. 低聚反应

[0074] 将530ml (392g) 的癸烯放置在1L不锈钢高压釜反应器中,然后保持在 $110^\circ\text{C}$ 。在该步骤中,根据需要,将聚合温度调节到 $50^\circ\text{C}$ 至 $150^\circ\text{C}$ 的范围,并添加1mmol的三异丁基铝,或者如果不需要则不添加。此后,将已经制备的催化剂(包含0.01mmol的茂金属催化剂、0.012mmol的助催化剂、0.6mmol的三异丁基铝和6ml的甲苯)放置在反应器中。随后,在以700rpm进行搅拌下使反应进行3小时,之后通过添加400ml的10%氢氧化钠水溶液使反应终止。接着,萃取上面的有机层,并且汽提并除去未反应的癸烯和作为副产物的癸烯同分异构体,从而获得癸烯低聚物。

### [0075] 2. 低聚物的简单蒸馏

[0076] 将150ml的上述制备的癸烯低聚物放置在具有5cm至30cm的Vigreux蒸馏柱的2L烧瓶中,然后保持在真空中以除去氧气。此后,在0.45托的压力和 $170^\circ\text{C}$ 至 $230^\circ\text{C}$ 的温度下进行真空蒸馏,之后将剩余物在真空中冷却至室温以防止其热解。



[0077] 3. 低聚物的氢化

[0078] 将140g的5重量%钪/氧化铝放置在1L的Parr反应器中,并向其中添加0.5L的上述分离的癸烯低聚物,并在120°C下用氮吹扫30分钟。此后,将温度升高至180°C,并在2MPa的氢气压力下引发反应,然后在4小时之后使其终止。

[0079] 实施例2:使用茂金属催化剂制备低聚物-氢化然后简单蒸馏

[0080] 1. 低聚反应

[0081] 将100重量%的己烷放置在1L不锈钢高压釜反应器中,然后保持在110°C。在该步骤中,根据需要,将聚合温度和所添加的己烷的量分别调节到50°C至150°C以及0重量%至100重量%。此后,将已经制备的催化剂(包含0.4mmol的茂金属催化剂、0.5mmol的助催化剂、1.1mmol的三异丁基铝和350ml的甲苯)以0.2ml/分钟至0.3ml/分钟放置在反应器中,并且同时以5.0ml/分钟至7.0ml/分钟添加癸烯。随后,在以1200rpm进行搅拌下使反应进行3小时,之后通过添加400ml的10%氢氧化钠水溶液使反应终止。接着,萃取上面的有机层,并且汽提并除去未反应的癸烯和作为副产物的癸烯同分异构体,从而获得癸烯低聚物。

[0082] 2. 低聚物的氢化和简单蒸馏

[0083] 进行与实施例1中相同的步骤,不同之处在于与实施例1不同,首先将制备的低聚物氢化,然后使其经受简单蒸馏。

[0084] 实施例3:使用茂金属催化剂制备低聚物-氢化然后简单蒸馏

[0085] 1. 低聚反应

[0086] 以与实施例2中相同的方式进行低聚反应。

[0087] 2. 低聚物的氢化和简单蒸馏

[0088] 进行与实施例2中相同的步骤,不同之处在于与实施例2不同,在低聚物的简单蒸馏时,在0.45托的压力和260°C至290°C的温度下进行真空蒸馏。

[0089] 比较例1:使用阳离子催化剂制备低聚物-简单蒸馏然后氢化

[0090] 与上述实施例不同,使用阳离子催化剂制备癸烯低聚物。

[0091] 具体地,将135ml (100g)的癸烯放置在1L不锈钢高压釜反应器中,然后将聚合温度保持在10°C至20°C。随后,向反应器中以0.8mmol/100g添加与醇络合的阳离子催化剂( $AlCl_3$ 、 $BF_3$ 等)。此后,在氮气氛围中以700rpm进行搅拌下使反应进行2小时,之后通过在80°C至90°C的温度下添加稀释的氢氧化铵使反应终止。然后,萃取上面的有机层,并且汽提并除去未反应的癸烯和作为副产物的癸烯同分异构体,从而获得癸烯低聚物。以与实施例1中相同的方式进行所制备的低聚物的简单蒸馏和癸烯低聚物的氢化,不同之处在于在简单蒸馏时在160°C至220°C的温度下进行真空蒸馏。

[0092] 比较例2:使用阳离子催化剂制备低聚物-氢化然后简单蒸馏

[0093] 以与比较例1中相同的方式制备低聚物,与比较例1不同,之后使所制备的低聚物经受氢化然后简单蒸馏。

[0094] 特性的评估

[0095] 如下测量实施例1至3以及比较例1和2中制备的 $\alpha$ 烯烃低聚物的特性。

[0096] 1. 分子量的测量

[0097] 通过凝胶渗透色谱法(GPC)测量实施例1至3以及比较例1和2的低聚物的分子量。结果示于下表1中。

[0098] [表1]

[0099]

	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn
实施例1	702	725	752	1.033
实施例2	665	697	740	1.049
实施例3	900	936	972	1.040
比较例1	666	691	720	1.037
比较例2	625	650	679	1.039

[0100] 2. 粘度指数、倾点、闪点和Noack挥发度的测量

[0101] 测量实施例1至3以及比较例1和2的 $\alpha$ 烯烃低聚物的VI (粘度指数; ASTM D445)、倾点 (ASTM D97)、闪点 (ASTM D92)、溴值和Noack挥发度 (ASTM D5800)。结果示于下表2中。

[0102] [表2]

[0103]

	实施例1	实施例2	实施例3	比较例1	比较例2
粘度@100°C (cSt)	3.90	4.06	6.01	4.13	4.06
粘度@40°C	16.54	17.41	30.54	18.50	17.82
粘度指数	134.1	136.1	147.2	127.3	129.7
倾点 (°C)	-72	-75	-75	-74	-72
闪点 (°C)	240	242	248	234	230
Noack挥发度 (%)	11.31	10.15	6.73	12.88	13.71
溴值 (g/100g)	0.25	0.18	0.26	0.57	0.24

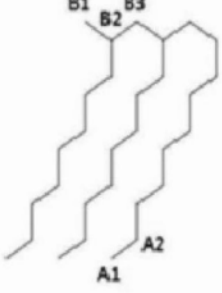
[0104] 如从表2中显而易见的, 实施例的 $\alpha$ 烯烃低聚物的特性优于比较例的 $\alpha$ 烯烃低聚物的那些, 这被认为是由于聚合期间形成的 $\alpha$ 烯烃的分子结构的差异。

[0105] 具体地, 实施例中制备的低聚物具有支化比率低的均匀分子结构, 不包含由于异构化引起的叔氢, 并因此在诸如粘度指数、闪点、倾点和Noack挥发度的特性上得到改善。

[0106] 3.  $T_1$  弛豫时间的测量[0107] 使用500MHz的具有BBO探针的NMR (Bruker AVANCE III), 测量实施例1至3以及比较例1和2的低聚物在298K下的 $T_1$  弛豫时间。具体地, 将0.1g的癸烯低聚物和1ml的氘溶剂 (氯仿) 放置在NMR管中, 之后通过氢NMR谱和碳NMR谱、DEPT (Distortion-less Enhanced by Polarization Transfer, 无畸变极化转移增强)、COSY (Correlation Spectroscopy, 相关谱)、HSQC (Heteronuclear Single-Quantum Correlation Spectroscopy, 异核单量子相关光谱) 和HMBC (Heteronuclear Multiple-Bond Correlation Spectroscopy, 异核多键相关光谱) 进行测量。对谱结果进行分析, 并且每个结构的碳峰示于下表3中, 并且测量的 $T_1$  弛豫时间示于下表4中。[0108] 此外, 实施例1的 $\alpha$ 烯烃低聚物的 $T_1$  弛豫时间测量谱示于图2中, 比较例1的 $\alpha$ 烯烃低聚物的 $T_1$  弛豫时间测量谱示于图3中。在此, 使用T1IRPG (T1反转恢复电源门控, T1 Inversion Recovery Power Gated) 去耦2D实验的脉冲序列获得谱结果,  $\tau$  (180°脉冲与90°脉冲之间的时间) 为0.3秒至1.0秒以及1.5秒至2.0秒 (0.1秒的间隔)。

[0109] [表3]

[0110]



位置	种类	碳峰 (ppm)				
		实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2
A1	CH <sub>3</sub>	14~15	14~15	14~15	14~15	14~15
A2	CH <sub>2</sub>	22~24	22~24	22~24	22~24	22~24
B1	CH <sub>3</sub>	19~21	19~21	19~21	16~17	16~17
B2	CH	34~35	34~35	34~35	34~35	34~35
B3	CH <sub>2</sub>	42~43	42~43	42~43	40~43	40~43

[0111] [表4]

[0112]

T1弛豫时间	实施例1	实施例2	实施例3	比较例1	比较例2
A1	2.54	2.54	2.46	2.25	2.32
A2	2.32	2.32	2.25	2.17	2.17
B1	0.94	0.94	0.72	1.01	1.01
B2	0.50	0.50	0.36	0.65	0.65
B3	0.29	0.29	0.29	0.65	0.65

[0113] 如从表3和表4中显而易见的,基于实施例1至3以及比较例1和2的低聚物的T<sub>1</sub>弛豫时间的测量结果,实施例1至3的结果与比较例1和2的那些相似。

[0114] 此外,实施例中制备的低聚物显示出与比较例中制备的低聚物的那些相比更高的末端链端部A1和A2的值,表明链更长并且末端基团的流动性更高。

[0115] 相比之下,实施例中制备的低聚物显示出与比较例中制备的低聚物的那些相比更低的分子中心B1、B2和B3的值,表明中心碳原子具有更低的流动性,即更加刚性。

[0116] 具体地,在100℃下的运动粘度为3.7cSt至4.3cSt的低聚物(实施例1和2)中,如通过NMR脉冲序列测量的,位置B1处的碳的T<sub>1</sub>弛豫时间小于1.0,位置B2和B3处的碳的T<sub>1</sub>弛豫时间小于0.6。此外,位置A1处的碳的T<sub>1</sub>弛豫时间为2.4或更大,位置A2处的碳的T<sub>1</sub>弛豫时间为2.2或更大。

[0117] 在100℃下的运动粘度为5.6cSt至6.4cSt的低聚物中(实施例3),位置B1处的碳的T<sub>1</sub>弛豫时间小于0.85,位置B2和B3处的碳的T<sub>1</sub>弛豫时间小于0.55,位置A1和A2处的碳分别具有2.4或更大的T<sub>1</sub>弛豫时间以及2.2或更大的T<sub>1</sub>弛豫时间。

#### [0118] 4. 支化比率

[0119] 作为实施例1至3以及比较例1和2的α烯烃低聚物的结构特性,测量根据CH<sub>2</sub>量和CH<sub>3</sub>量的支化比率。结果示于下面表5中。

[0120] 通过氢NMR测量CH<sub>2</sub>和CH<sub>3</sub>的相对量,并且基于7.24ppm的氯仿,CH<sub>2</sub>表现为0.95ppm至1.60ppm的积分,CH<sub>3</sub>表现为0.75ppm至0.95ppm的积分。更具体地,使CH<sub>3</sub>的积分为1。

[0121] 支化比率通过将分子结构中的CH<sub>3</sub>基团的量除以CH<sub>2</sub>基团的量来获得,并且如下示出。

[0122] 支化比率 = P1/P2 (1)

[0123] (在此,P1为CH<sub>3</sub>基团的量,P2为CH<sub>2</sub>基团的量,CH<sub>2</sub>基团和CH<sub>3</sub>基团的量通过<sup>1</sup>H-NMR来测量。)

[0124] [表5]

规则性		实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2
[0125] 摩尔比 (CH <sub>3</sub> :CH <sub>2</sub> )	实验值 (NMR)	1:4.49	1:4.28	1:4.74	1:3.62	1:3.64
CH <sub>3</sub> 基团 (重量%)	实验值 (NMR)	0.1821	0.1894	0.1742	0.2165	0.2155
支化比率	实验值 (NMR)	0.2227	0.2336	0.2109	0.2762	0.2747

[0126] 如从表5中显而易见的,CH<sub>3</sub>与CH<sub>2</sub>的摩尔比在实施例中制备的 $\alpha$ 烯烃低聚物中低于在比较例中制备的 $\alpha$ 烯烃低聚物,表明在分子结构中存在很少支化,这也可以通过支化比率得到确定。总之,随着分子结构中支化的数目越小,表现出优异的氧化稳定性、高粘度指数、更低或相似的倾点以及低的Noack挥发度,表明特性得到改善。

[0127] 虽然已出于说明性目的公开了本发明的优选实施方案,但是本领域技术人员将理解的是,在不脱离所附权利要求中公开的本发明的范围和精神的情况下,可以进行各种修改,并且这样的修改不应被理解为与本发明的技术构思或基本特征分开。

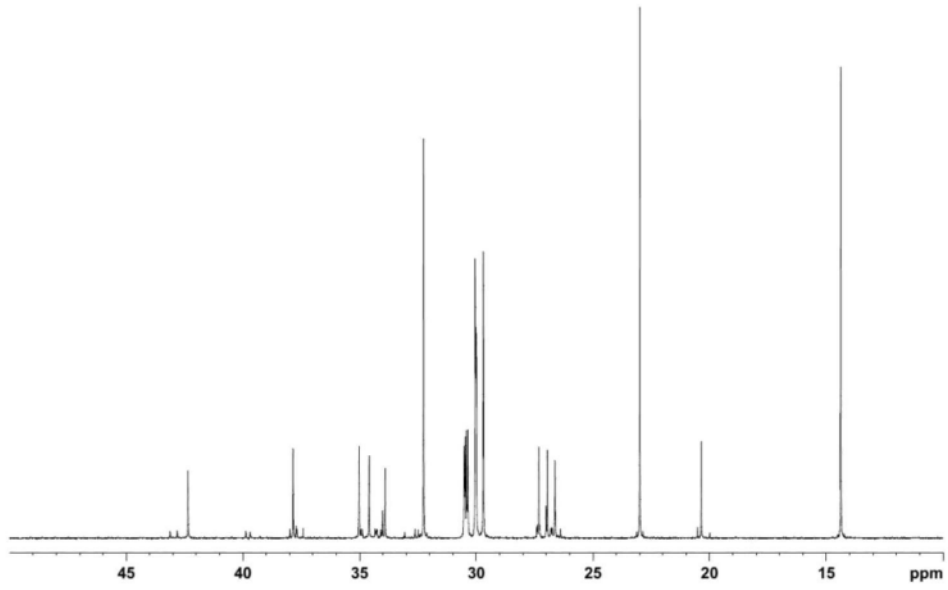


图1

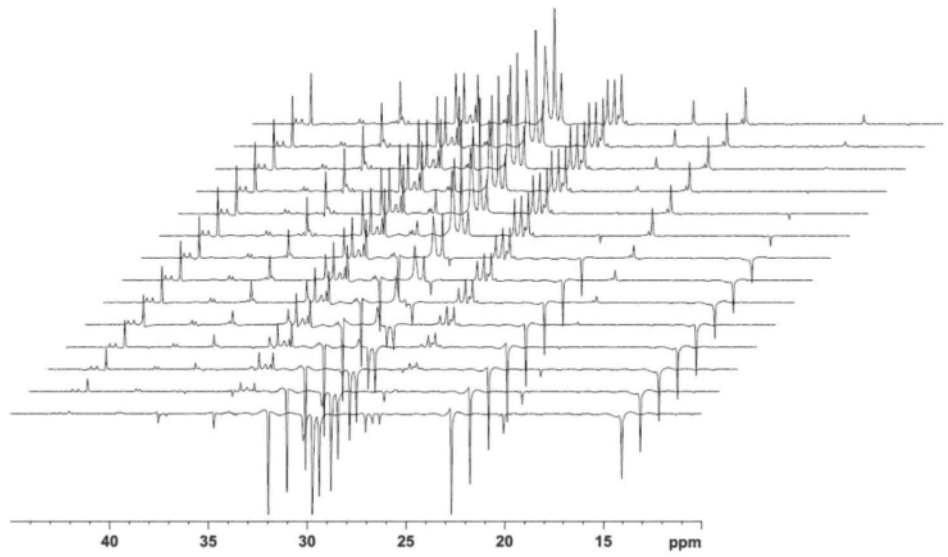


图2

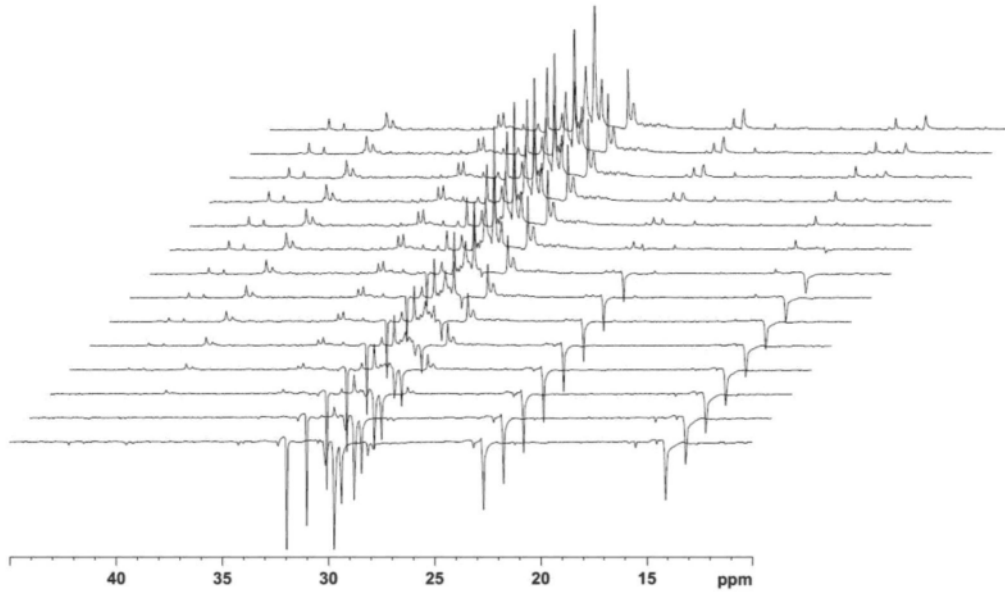


图3