

P.- 38.931

U.S. 657.064

356612



Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION EN ESPAÑA por 20 años

a nombre de ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en Elizabeth, Nueva Jersey, Estados Unidos de América.

por: X "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COPOLIMEROS DE ETILENO/ALFA-OLEFINA C₃ - C₁₈" (Clase Internacional CO8f C10m).

29.12.69



Este descubrimiento está relacionado con unos aceites que contienen ciertos polímeros, preparados a partir del etileno y de por lo menos otra alfa-olefina, con los polímeros per se y con la preparación de todo ello.

5 Una propiedad importante de una composición lubricante es el grado en que su viscosidad cambia como una función de la temperatura. La relación entre la viscosidad y la temperatura se expresa comúnmente como el índice de viscosidad (I.V.). Las composiciones lubricantes cuya viscosidad cambia poco con las variaciones de temperatura
10 tienen un índice de viscosidad mayor que el de las composiciones cuya viscosidad es afectada sustancialmente por los cambios de temperatura. Unas características satisfactorias viscosidad-temperatura son una de las principales exigencias de los aceites lubricantes. Estas características
15 son necesarias a fin de que los aceites no pierdan su fluidez sino que demuestren un comportamiento igualmente bueno dentro de un campo de temperaturas relativamente amplio a las cuales deben exponerse en el servicio. Cuanto más amplias posibles son las variaciones de temperatura más pequeño debe ser el cambio de viscosidad con la temperatura.

20 Cuando se refinan aceites de petróleo natural o cuando se preparan aceites sintéticos es factible económicamente el mejorar su índice de viscosidad sólo hasta un cierto máximo puesto que un tratamiento posterior
25 tiene sólo un efecto adicional perjudicial en las características del índice de viscosidad. Se puede conseguir, sin embargo, una mejora posterior observada al añadir a dichas composiciones distintos tipos de aditivos para mejora del índice de viscosidad. Se ha encontrado solución para
30

16.8.68.



elevant el índice de viscosidad de composiciones lubricantes con aditivos con la introducción de compuestos de cadena larga de la naturaleza de polímeros lineales; generalmente cuanto mayor sea la longitud de la cadena de los polímeros, se obtiene mayor incremento en el I.V. Aunque tales productos polímeros han sido generalmente satisfactorios para la mejora del I.V., ha habido, antes del presente descubrimiento, un límite a la mejora del I.V. para no incurrir en factores concomitantes limitativos.

Por ejemplo, además de la consecución de la mejora del I.V. debe también prestarse atención a la solubilidad del aditivo polímero en la composición base, así como a la estabilidad del aditivo contra la rotura por esfuerzos de cizallamiento con los que se encuentre en su aplicación. En la síntesis de agentes polímeros del I.V. hasta la fecha, se ha encontrado generalmente que la solubilidad y la estabilidad al cizallamiento son inversamente proporcionales al peso molecular del polímero. Ya que los mayores efectos en el I.V. se han obtenido con polímeros del mayor peso molecular la efectividad ha sido sacrificada en desventaja al objeto de asegurar una estabilidad adecuada en lo que respecta a resistencia contra esfuerzos cortantes y de conseguir la solubilidad deseada de los aditivos. Así pues, las características de mejora del I.V. de los aditivos se han restringido, sin desearlo, por limitación de una de las características mencionadas anteriormente.

Otra característica de los mejoradores de I.V. es la cantidad de aditivo que se utiliza necesariamente al objeto de conseguir la mejora deseada del I.V. Esta medida de la efectividad de un aditivo, como reflejo de las canti-

30
16.8.68.



dades utilizadas, puede denominarse poder de espesamiento del aditivo. Por consiguiente, es fácil de observar que además de la mejora efectiva del I.V. acompañada con estabilidad al cizallamiento, solubilidad, etc. es muy deseable el preparar un mejorador del I.V. que tenga un poder de espesamiento tal que puedan utilizarse pequeñas cantidades del aditivo, si se comparan con las cantidades usadas corrientemente, para obtener las mejoras deseadas.

De acuerdo con este descubrimiento se preparan polímeros etileno-alfa-olefina que tienen una combinación única de propiedades mediante un proceso que comprende la reacción del etileno y la alfa-olefina, por ejemplo propileno, en presencia de una cantidad controlada de hidrógeno y una especie soluble de un catalizador específico tipo Ziegler consistente en oxitrihaluro de vanadio y etil sesquihaluro de aluminio, p.e. $VOCl_3-Al_2(C_2H_5)_3Cl_3$. Cuando se añaden a los aceites lubricantes los polímeros así producidos se encuentra que tienen una combinación poco corriente de propiedades incluyendo excelentes características de mejora del I.V., alto poder de espesamiento, bajas características de enturbiamiento y una estabilidad al cizallamiento superior. Tal combinación de propiedades hace que los polímeros de este descubrimiento sean especialmente útiles tanto para aceites lubricantes minerales como para aceites de tipo sintético. En general, estos polímeros etileno-alfa-olefina pueden considerarse como cristalinos-amorfos, de bajo peso molecular con una distribución reducida de peso molecular, polímeros esencialmente no ramificados al azar con regiones relativamente pequeñas de etileno o alfa-olefina, con propiedades de homopolímeros, por ejem-

30
16.8.68.



plo un grado de cristalinidad menor de alrededor del 25%.

Las alfa-olefinas usadas en la preparación de los mejoradores del I.V. de este descubrimiento incluyen aquellos monómeros que contienen de 3 a aproximadamente 18 átomos de carbono. Las alfa-olefinas pueden ser lineales o ramificadas estando la ramificación a 3 o más átomos de carbono del doble enlace, y aunque se prefiere una olefina única, pueden emplearse mezclas de estas olefinas C_3 a C_{18} . Se prefiere sin embargo que el etileno monómero se copolimerice con propileno. Se incluyen a continuación ejemplos adecuados de alfa-olefinas C_3 a C_{18} entre otros: propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 4-metil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 5-metil-1-hexeno, 4,4-dimetil-1-penteno, 4-metil-1-hepteno, 5-metil-1-hepteno, 6-metil-1-hepteno, 4,4-dimetil-1-hexeno, 5,6,5-trimetil-1-hepteno y mezclas de los mismos.

Cuando se usa propileno como comonómero, p.e. con etileno el presente descubrimiento considera también el uso de una alfa-olefina C_4 a C_{28} y/o diolefina, poliolefina y similares. Estos monómeros no saturados son también preferiblemente lineales, pero pueden ser ramificados cuando la ramificación está a 3 o más átomos de carbono del doble enlace, y aunque se prefiere una única olefina monómera pueden emplearse mezclas de estas olefinas monómeras C_4 a C_{28} .

Entre las diolefinas que son útiles para la copolimerización con etileno y propileno se incluyen las diolefinas bicíclicas alicíclicas o alifáticas no conjugadas que contengan de unos 6 a unos 28 átomos de carbono, preferiblemente de unos 6 a 12 átomos de carbono. A continuación

30
16.8.68.



se citan ejemplos no limitativos de monómeros adecuados:
1,5-ciclooctadieno, 1,4-hexadieno, dicitlopentadieno,
5-vinil-2-norborneno, 1,5-ciclododecadieno, 2,4-dimetil-2,7-
octadieno, 3(2-metil-1-propenil) ciclopenteno, 1,5-octadeca
5 dieno, y similares. Se prefiere especialmente el metileno-
-norborneno.

Los monómeros de este descubrimiento pueden
polimerizarse en presencia de diferentes disolventes. En-
tre ellos se incluyen los disolventes alifáticos, nafténi-
10 cos, aromáticos e hidrocarburos halogenados, aceites mine-
rales o puede usarse un exceso de las alfa-olefinas más
altas tal como el propileno. Ejemplos específicos de disol-
ventes son: el n-hexano, heptano, propano, ciclohexano,
tolueno, xylenos, tetracloroetileno, decalina y cloroben-
15 ceno, preferiblemente el n-hexano.

Como se ha indicado anteriormente aquí los
únicos aditivos polímeros de este descubrimiento se obtie-
nen mediante la utilización de gas hidrógeno y un catali-
zador específico tipo Ziegler. En general, el catalizador
20 usado en el proceso del descubrimiento puede formarse mez-
clando los haluros organo-alumínicos y los oxi-haluros de
vanadio con la presencia o sin ella de reactivos monómeros,
p.e. los oxi-haluros de vanadio reaccionan con los haluros
organo-alumínicos para producir en consecuencia la compo-
25 sición final del catalizador.

El oxi-haluro de vanadio de este descubrimien-
to tiene la fórmula: VOX_3 , en donde X es un halógeno que
tiene un número atómico mayor que 17, p.e. cloro, bromo,
o iodo. El oxi-haluro de vanadio preferido es el $VOCl_3$.

El haluro organo-alumínico de este descubri-

30
16.8.68.



miento tiene la fórmula: $Al_2(C_2H_5)_3X_3$, en donde X es un halógeno que tiene un número atómico mayor que 17, p.e. cloro, bromo o iodo. El haluro organo-alumínico preferido es el cloruro.

5 Los polímeros etileno-alfa-olefina de este descubrimiento tendrán un peso molecular medio por viscosidad (\bar{M}_v) de aproximadamente 10.000 a aprox. 200.000, preferiblemente de 30.000 a 100.000. A menos que se especifique de otra forma el término "peso molecular" como se usa
10 aquí, significa el peso molecular determinado por medida de la viscosidad. Los pesos moleculares que se indican aquí y en las reivindicaciones se determinaron por medidas de la viscosidad en decalina a 135°C y se calcularon por la fórmula $[\eta] = (K' \times 10^{-4}) \bar{M}_v^{0,74}$ en la cual $[\eta]$
15 representa la viscosidad intrínseca y K' varía de 2,22 para un polímero que no contenga etileno, por ejemplo un homopolímero de propileno, a 5,86 para un homopolímero de etileno. En esta relación $K' = 1,15K$ en donde K relaciona η y \bar{M}_v de acuerdo con el método explicado por G. Moraglio en Chimica l' Industria 41, 984 (1959).
20

Los polímeros de este descubrimiento pueden ser descritos además como polímeros que contienen de aproximadamente 70 a aproximadamente 91 moles % preferiblemente de 78 - 88 moles %, de etileno y de unos 9 a unos 30 moles % preferiblemente de 12 - 22 moles % de las alfa-olefinas antes descritas y de unos 0 a unos 10 moles %, p.e. 0,5-5,0 moles % de las alfaolefinas C_4-C_{28} y/o poliolefinas, antes descritas.
25

Los polímeros de este descubrimiento tienen un grado de cristalinidad de hasta aprox. el 25 % y una dis-
30
16.8.68.



tribución de peso molecular sorprendentemente reducida.

La distribución de peso molecular sorprendentemente reducida de los polímeros de este descubrimiento se pone en evidencia por el hecho de que el número de peso molecular medio, \bar{M}_n y el peso molecular peso medio \bar{M}_w , de los polímeros etileno alfa-olefina son de valor casi igual. Como se sabe generalmente, solamente cuando hay una única especie molecular, todas las moléculas de la cual tienen el mismo peso molecular, serán iguales los valores de \bar{M}_n y \bar{M}_w . Como se demostrará aquí posteriormente mediante datos, la distribución de peso molecular sorprendentemente reducida de los polímeros a que nos referimos se ha obtenido solamente mediante la utilización de una cantidad controlada de hidrógeno asociada con el catalizador específico de este descubrimiento. La distribución reducida de peso molecular de los polímeros de este descubrimiento puede caracterizarse por la relación \bar{M}_w/\bar{M}_n en donde dicha relación es menor que aproximadamente 4,0, preferiblemente menor que 2,6, p.e. de 1,4-2,2.

La determinación de la relación \bar{M}_w/\bar{M}_n se hizo mediante la técnica de cromatografía de penetración en gel (CPG). El procedimiento que se usó fue como sigue: 4 columnas de separación de gel de poliestireno que contenían tamaños medios de poros del gel de 10^6 , 10^5 , 10^4 y 10^3 Å, respectivamente, se conectaron en serie para el fraccionamiento del polímero. El disolvente empleado era triclorobenceno, y las separaciones se efectuaron a 135°C usando un caudal de 1ml./min. Las muestras se introdujeron en el sistema como soluciones al 0,5 % en peso usando un tiempo de inyección de 60 segundos. Se obtuvo una correlación en-

16.8.68.



tre el volumen de elución (expresado en "counts" con un
count igual a 5 ml.) y el peso molecular pertinente en es-
tas condiciones de operación a partir de los volúmenes pun-
ta de elución de unas series de fracciones reducidas de
5 poliestireno de peso molecular conocido. Las calibraciones
normales obtenidas de Pressure Chemical Co., Pittsburg,
Pa. cubrían el campo de pesos moleculares desde 4.800 a
2.145.000. Los pesos moleculares normales se convirtieron
a valores de longitud de cadena equivalente (\bar{M}) y la corre-
10 lación entre la longitud de cadena equivalente y el número
de "counts" (volumen de elución) se usó para el análisis
de las curvas de distribución de etileno-alfa-olefina, p.
e. propileno.

El tratamiento de los datos CPG de partida
15 (en forma de curvas trazadas continuamente) para las mues-
tras de etileno-alfa-olefina siguió esencialmente las téc-
nicas clásicas de distribución de pesos moleculares. Para
una muestra dada se midió la altura de la curva de distri-
bución sobre la línea base (en cualquier unidad conveniente)
20 para intervalos regulares de volumen de elución para la
distribución entera. El intervalo empleado fue un medio
de count (2.1/2 ml.). La altura para un count dado se to-
mó como una medida de la fracción de peso de la muestra
que tuviese una longitud de cadena equivalente correspon-
25 diente a ese volumen de elución particular. Las alturas
medidas se normalizaron para producir las correspondien-
tes fracciones de peso que se usaron para computar la lon-
gitud de cadena equivalente del número medio y la longi-
tud de cadena equivalente del peso medio.

30
16.8.68.

En relación con el grado de cristalinidad de



los copolímeros utilizados en el presente descubrimiento se encontró que al emplear dos técnicas independientes para la determinación del mismo éstas condujeron a una concordancia experimental inesperadamente buena. Los dos métodos utilizados fueron la difracción de rayos X y el análisis térmico diferencial.

De acuerdo con esto, las muestras del análisis térmico diferencial y de difracción de rayos X indican un grado de cristalinidad de hasta aproximadamente 25 % y generalmente un grado de cristalinidad dentro del campo de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 % para los copolímeros del presente descubrimiento. Al objeto de que los copolímeros muestren mejores propiedades, el grado de cristalinidad debe estar comprendido dentro del campo de unos 3 a aprox. 18 %.

En las composiciones de aceites lubricantes que contienen los polímeros de este descubrimiento pueden usarse aceites minerales de hidrocarburos como material base, bien como base parafínica, base nafténica o base de mezcla parafínica destilada o aceites residuales. Las fracciones de aceite lubricante de base parafina destilada se usan para la formación de aceite de motor grado premium tal como se estudia en este descubrimiento. En un sentido amplio, un aceite lubricante mineral que tenga una viscosidad en segundos Saybolt Universal (SSU) a 37,8°C entre unos 50 y 1000 puede usarse para la formación de los lubricantes mejorados de este descubrimiento. Normalmente el campo de viscosidad está comprendido entre 70 y 300 SSU a 37,8°C. Las bases lubricantes sintéticas bien conocidas de tipo éster o éter pueden usarse también como aceite lu-

30
16.8.68.



bricante base.

En un sentido amplio el proceso del presente descubrimiento comprende la reacción de unas 2 a unas 98 partes en peso de etileno preferiblemente de 50-80, con
5 unas 98 a unas 2 partes en peso de alfa-olefina, preferiblemente de 50-20, en presencia del catalizador y disolvente definidos aquí con anterioridad. El hidrógeno se introduce entonces en la mezcla monómera todo de una vez al principio de la polimerización o en alguna etapa durante
10 la polimerización, o puede añadirse poco a poco durante el proceso de polimerización o continuamente durante todo el proceso de polimerización, o puede mezclarse con un gas inerte tal como nitrógeno o con un monómero gaseoso y ser hecho burbujear a través de la mezcla de reacción, o mantenido como atmósfera sobre la mezcla de reacción. Se prefiere sin embargo aplicar el hidrógeno con la alimentación
15 de monómero.

Al controlar la reacción de polimeración de acuerdo con este descubrimiento es posible preparar aditivos que pueden emplearse en composiciones lubricantes cuyos índices de viscosidad resultantes sean iguales o en muchos casos mayores que aquellos que se obtienen cuando se emplean mejoradores del I.V. de la técnica anterior, por
20 ejemplo poliisobutileno, polimetacrilatos, etc. Además los productos originales de este descubrimiento muestran poderes de espesamiento mayores que la mayoría de los mejoradores convencionales del I.V. Más, aún, las estabilidades al cizallamiento, medidas en tanto por ciento de rotura sónica son mucho más altas, p.e. mejor que aquellas obtenidas por medio del uso de los mejoradores del I.V. conven-

30
16.8.68.

3 SEP.



cionales.

Sigue un resumen de campos típicos de concentraciones de monómero, concentraciones de catalizador, concentraciones de hidrógeno y variables de proceso empleadas en el proceso de este descubrimiento. Debe entenderse que debido a la complejidad y gran número de combinaciones posibles de variables, que algunos polímeros pueden resultar no deseables así como inoperantes especialmente cuando se utilizan los valores extremos de los distintos parametros. Sin embargo uno instruido en la técnica podría, con una experimentación razonable, reproducir un producto copolímero que muestre las características físicas de los polímeros etileno-alfa-olefina del presente descubrimiento.

19.7.69.

19.7.69.

SECRET

preferida más preferida especialmente preferida

composición del catalizador
relación molar Al/V

1-50 2-30 3-15

Concentración del catalizador en la alimentación, razón del peso de catalizador/total de monómero

2×10^{-4} - 2×10^{-2} 8×10^{-4} - 1×10^{-2} 1×10^{-3} - 8×10^{-3}

Concentración de hidrógeno % de moles basado en el total de moles de la alimentación de monómero

0,01-20 0,01-10 0,25-5,0

variables de proceso

temperatura, °C.

-20-100 10-90 30-70

presiones, atm.

0,5-100 0,75-50 1-15

tiempo de reacción o contacto minutos

1-180 3-120 5-40

composición de la alimentación de monómero

Relación en peso de etileno/alfa-olefina

0,1-10 0,5-5 0,9-4

! 13 !

3 SEP





Los copolímeros o terpolímeros de este descubrimiento se emplean como aditivos en concentraciones de aproximadamente 0,1 a aprox. 10 % en peso, preferiblemente entre aprox. 0,5 y aprox. 5 % en peso con relación a la composición que ha sido tratada, para conseguir los objetivos deseados. Debe entenderse que tales campos son flexibles y serán determinados por el carácter particular de la composición, p.e. aceite lubricante al que se añade el aditivo. Tales aditivos se venden normalmente como concentrados en donde el aditivo está presente en cantidades desde 5 a 50 % en peso, preferiblemente de 10 a 25 % en peso, en relación con la cantidad total del disolvente de hidrocarburo, p.e. aceites minerales, hexano, heptano y similares empleado para el aditivo.

Los copolímeros o los terpolímeros del presente descubrimiento pueden emplearse solos en composiciones lubricantes, o si se desea, pueden emplearse en combinación con otros mejoradores del índice de viscosidad al objeto de afectar aquella característica de la composición lubricante base. Si se desea dichos copolímeros o terpolímeros pueden usarse en combinación con otros aditivos, p. e. reactivos que disminuyen el punto de descongelación, aditivos de tipo detergente, inhibidores para la corrosión, antioxidantes, inhibidores para lodos, desactivadores metálicos, etc.

El presente descubrimiento también muestra que los copolímeros o terpolímeros producidos por el proceso aquí descrito pueden someterse a un tratamiento posterior según se desee para adecuarlos a usos particulares o para impartir propiedades auxiliares deseadas. Por consiguiente, debe entenderse que los copolímeros o terpolímeros utilizados en el presente descubrimiento pueden ser

19.7.69.



sometidos a tratamientos químicos modificativos tales como la halogenación seguida de deshalogenación, sulfohalogenación por tratamiento con cloruro de sulfurilo o mezclas de cloro y dióxidos de azufre, sulfonación, así como cualquier otra reacción a la cual puedan someterse los hidrocarburos. Además se muestra también que dichos copolímeros o terpolímeros pueden mezclarse con otros copolímeros o terpolímeros de tal forma que se impartan a ellos las diferentes propiedades que se deseen.

EJEMPLO 1

Se polimerizaron etileno y propileno en forma continua en presencia del disolvente n-heptano, VOCl_3 , $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$, e hidrógeno. La reacción de polimerización se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 2 litros, equipado con un tubo de entrada de monómero, entrada de catalizador, entrada de co-catalizador, entrada de disolvente, condensador de reflujo, agitador, salida de recuperación de producto y camisa de control de temperatura. Se tomaron medidas para controlar continuamente la velocidad de adición de monómero, hidrógeno, disolvente, catalizador y co-catalizador. La reacción se llevó a cabo en forma continua bajo condiciones de volumen y presión constantes (p.e. 1 atm.) controlando la velocidad de alimentación de introducción y la separación de producto. El etileno y el propileno monómeros se purificaron por contacto con óxido de cobre caliente (p.e. 150°C) y tamices moleculares. La purificación del disolvente p.e. n-heptano se efectuó mediante paso a través de un lecho de alúmina y gel de sílice. En forma similar el gas hidrógeno se secó mediante paso a través de un lecho de gel de sílice. Todo el sistema se mantuvo libre de oxígeno y humedad mediante atmósfera de nitrógeno. Se introdujo una disolución de oxiclорuro de

19.7.69.



8 SEP

vanadio (VOCl_3) en n-heptano que correspondía a una solución 0,03 molar por la entrada del catalizador mientras que se introdujo una solución de etil sesquicloruro de aluminio ($\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$) en n-heptano que correspondía a una solución 0,12 molar a través de la entrada del co-catalizador. Las condiciones de operación del reactor fueron como se muestra en la tabla I.

TABLA I

	Temperatura, $^{\circ}\text{C}$.	55
10	Volumen de disolvente, litros a 1 atm., 25°C	1,5
	Composición de alimentación de monómero	75 % en volumen de propileno 25 % en volumen de etileno
15	Velocidad de alimentación de monómero, litros/minuto	3,0
	Velocidad de alimentación de hidrógeno cc/minuto a 1 atm., 25°C .	30
20	Velocidad de alimentación de la solución de catalizador VOCl_3 cc/minuto	1,0
	Composición del catalizador relación molar Al/V	5,0
25	Tiempo de permanencia en el reactor, minutos	20

Se separó una muestra de la corriente del producto y se recuperó un producto polimérico por destilación del disolvente a vapor y secado por vacío del producto a 50°C . El copolímero recuperado tenía las propiedades que se muestran en la tabla II.

30
19.7.69.



TABLA II

	% Moles de etileno	85,6
	Viscosidad inherente a 135°C. decalina, dl/g.	2,01
5	I.V. (1)	135
	Eficiencia espesante (2)	2,7
10	(1) El índice de viscosidad según se determina por ASTM D-567 en Aceite Tipo 150 que es un aceite extraído con disolvente de tipo neutro y parafínico de aprox. 46,53 SUS a 98,8°C. y 189,9 SUS 37,8°C.	
15	(2) La eficiencia espesante es la relación de % en peso de poliisobutileno (peso molecular Staudinger 20.000) que se requiere para espesar el Aceite Tipo 150 a una viscosidad de 12 [±] 0,5 cs. a 98,8°C./% en peso de copolímero etileno-propileno que se requiere para espesar el Aceite Tipo 150 a la misma viscosidad.	

EJEMPLO 2

El siguiente ejemplo muestra el efecto de polimerizar etileno y propileno en presencia de otros catalizadores distintos de los catalizadores de este descubrimiento. En este ejemplo se llevaron a cabo varias operaciones de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 1 con la excepción de que se utilizaron catalizadores diferentes. Los productos recuperados tenían las propiedades mostradas a continuación en la tabla III.

16.8.68.

16.8.68.

TABLA III

<u>Operación</u>	<u>Sistema de catalizador</u>	<u>I.V.</u>	<u>Eficiencia espesante</u>
A	$\text{VOCl}_3\text{-Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$	135	2,7
B	$\text{VCl}_4\text{-Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$	☒	☒
C	$\text{VOCl}_3/\text{Ti}(\text{n-BuO})_4\text{-Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$	129	1,4
D	$\text{VOCl}_3/\text{Ti}(\text{n-BuO})_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	☒	☒
E	$\text{VOCl}_3\text{-Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$	☒	☒
F	$\text{VCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	130	2,0

☒ El producto polímero fue insoluble en aceite.





Como se ve por los datos de la tabla III, para preparar un producto polímero que tenga propiedades superiores, es necesario emplear un catalizador de oxitrihaluro de vanadio-etilsesquilhaluro de aluminio en combinación con hidrógeno. En otras palabras, la utilización del catalizador de este descubrimiento (operación A) dio como resultado un producto que tenía una mayor eficiencia esperante y un mayor poder I.V. que aquellos productos preparados en presencia de catalizadores similares tipo Ziegler (Operaciones B-F).

EJEMPLO 3

En este ejemplo se llevaron a cabo de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 1 un número de operaciones, excepto que la composición de la alimentación monómera se varió de forma tal que diesen copolímeros etileno-propileno que contenían cantidades variables de etileno. En todas las operaciones se utilizó hidrógeno con la excepción de en la operación G en donde no se empleó hidrógeno. La distribución de peso molecular (\bar{M}_w/\bar{M}_n), el peso molecular medio por viscosidad (\bar{M}_v) y las características de rotura sónica de los polímeros producidos se muestran en la tabla IV.

Con relación a la rotura sónica ésta es una medida normalizada para la determinación de la estabilidad al cizallamiento de composiciones de aceites polímeros, reflejando cuanto más bajo sea el porcentaje que composiciones tienen mayores resistencias a la rotura por cizallamiento y, de aquí, cuales son las más estables bajo condiciones de lubricación en automotores. En este método la muestra objeto de la prueba se mezcla con una cantidad de

30
16.8.68.



base aprobada a una viscosidad a 98,8°C de 15,0 ± 0,5 centistokes. Una parte de la mezcla se somete a fuerzas de cizallamiento sónicas a una potencia alimentada específica y a una temperatura constante durante 15 minutos. Se determinan las viscosidades de la mezcla tanto antes como después del tratamiento; el descenso en la viscosidad después del tratamiento es una medida de la rotura molecular del polímero sometido a prueba. Se acostumbra a examinar una mezcla de una muestra normal de comportamiento conocido cada vez que se hace una prueba, y usar esto como una referencia para establecer el valor correcto de la muestra objeto de la prueba. El valor correcto se relaciona como porcentaje de rotura sónica.

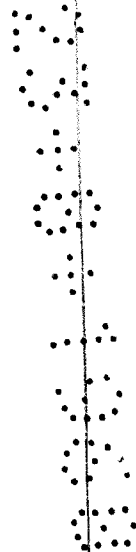
16.8.68.

16.8.68.

TABLA IV

Operación	% de moles de etileno en el polímero	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Peso molecular medio por viscosidad	% de rotura sónica
A	78,9	2,2		2,0
B	86,2	1,8	35.900	3,0
C	87,1	2,8	53.300	2,0
D	88,3	2,5	34.700	2,0
E	88,6	2,0	33.300	3,0
F	91,6	2,4	34.400	2,0
G(1)	80,1	7,1	172.000	24,8

(1) No se utilizó hidrógeno durante la polimerización.





Como se ve de los resultados anteriores, los copolí-
 meros etileno-alfa-olefina producidos de acuerdo con el
 método de este descubrimiento tienen una distribución de
 peso molecular reducida y una resistencia a la rotura por
 5 cizallamiento inesperadamente superior. Más aún, este ejem-
 plo ilustra la importancia de polimerizar los monómeros
 en presencia de hidrógeno, por ejemplo la eliminación del
 hidrógeno (Operación G) da como resultado un polímero sus-
 ceptible de una degradación por cizallamiento substancial.

10 EJEMPLO 4

Este ejemplo sirve para ilustrar la correlación
 entre el grado de cristalinidad de un copolímero del pre-
 sente descubrimiento y su poder como mejorador del I.V.
 En este ejemplo se prepararon un número de copolímeros
 15 etileno-propileno de acuerdo con el procedimiento del
 Ejemplo 1 excepto en que las relaciones de alimentación
 de etileno-propileno se controlaron para dar composiciones
 diferentes de polímeros cuyos grados de cristalinidad se
 examinaron por difracción de rayos X. El procedimiento uti-
 20 lizado fue similar al de Weidinger y Hermans, Makromoleku-
 lar Chem., 50, 98 (1961). El método de determinación de la
 fracción cristalina en el polímero etileno-propileno con-
 sistió en:

- 25 (1) obtener un difractograma de la muestra de copolímero
 etileno-propileno (2) medir las áreas amorfa y cristalina
 del difractograma y (3) calcular el % de cristalinidad de
 estas dos medidas.

El método se basa en tomar una serie de difrac-
 togramas de muestras de copolímeros etileno-propileno que
 varían en cristalinidad. Los datos se normalizaron a las

30
 16.8.68.



23 AGO

5 mismas condiciones de absorción. Una representación gráfica de área cristalina normalizada frente al área amorfa normalizada da relaciones lineales entre las dos cantidades. Esto permite el cálculo de la fracción cristalina en cualquier otra muestra de las áreas observadas cristalina y amorfa.

10 El I.V. de cada una de estas muestras de copolímero etileno-propileno se comparó a igual peso molecular medio por viscosidad (igual poder espesante) y los datos resultantes expresados en porcentaje de cristalinidad e I.V. se muestran en la tabla V.

16.8.68.



Puede verse de lo anterior que la cristalinidad del polímero tiene un efecto importante en las propiedades del I.V. del polímero.

EJEMPLO 5

5

Se presenta este ejemplo al objeto de comparar la efectividad de los copolímeros preparados con hidrógeno de acuerdo con el presente descubrimiento y de los copolímeros preparados sin el uso de hidrógeno pero en presencia de los agentes transferentes de cadena usados comúnmente. En este ejemplo se efectuaron todas las operaciones de acuerdo con el procedimiento explicado en el ejemplo 1 con la excepción de que el agente transferente de cadena específico y la cantidad del mismo se variaron según se muestra a continuación en la tabla VI.

10

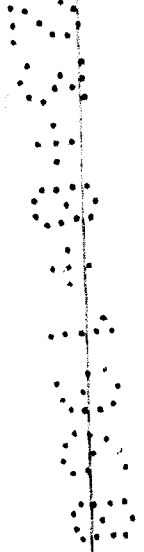
16.8.68.

16.8.68.

TABLA VI

Agente transferente de cadena	Cantidad usada del agente transferente de cadena cc/min.	I.V.	% de rotura sónica	Eficiencia espesante
hidrógeno	30	135	2,0	2,7
cloruro de crotilo	10	131	8,0	1,4
cloruro de crotilo	40	☒	☒	☒
cloruro de hidrógeno	5	135	13,5	1,8
"	9	138	16,7	1,7
"	13	137	20,6	1,5
"	31	137	18,5	1,5

☒ Se obtuvo un producto de gel.





Los datos anteriores muestran que los copolí-
 meros que presentaban un I.V. mejorado, eficiencia espe-
 sante y estabilidad al cizallamiento, determinada median-
 te rotura sónica, se consiguieron utilizando hidrógeno con
 el sistema de catalizador del presente descubrimiento. En
 otras palabras la combinación poco corriente de propie-
 dades entre las que se incluyen excelentes característi-
 cas de mejora del I.V., alto poder espesante y gran esta-
 bilidad al cizallamiento, se obtuvo solamente mediante el
 uso combinado de hidrógeno y del catalizador específico
 de este descubrimiento.

5

10

La presente solicitud que corresponde a la pre-
 sentada en los Estados Unidos de América, el 31 de Julio
 de 1.967, bajo el número 657.064, se acoge a los benefi-
 cios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad
 Industrial.

15

- REIVINDICACIONES -

20

Los puntos de invención propia y nueva que se
 presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-
 tente de Invención en España, por VEINTE años, son los si-
 guientes:

25

1.- Un procedimiento para la preparación de co-
 polímeros de etileno/alfa-olefina C_3-C_{18} adecuados como
 mejoradores del índice de viscosidad, que consiste en po-
 ner en contacto una alimentación de monómero, consisten-
 te en etileno y una alfa-olefina C_3-C_{18} con una relación

30

31 DIC 10 1969

de peso etileno-alfa-olefina dentro del campo comprendido entre unos 0,1 y 10 con (a) un sistema de catalizador de polimerización consistente en un oxihaluro de vanadio y etilsesquicloruro de aluminio con una relación molar aluminio-vanadio dentro del campo comprendido entre aprox. 1 y 50 y una relación en peso de catalizador-monomero total dentro del campo de entre unos 2×10^{-4} y 2×10^{-2} y (b) gas hidrógeno a una concentración dentro del campo comprendido entre unos 0,01 y 20 moles % sobre los moles totales de la alimentación de monómero.

5

10

2.- El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicha alimentación de monómero tiene una relación en peso etileno-alfa-olefina dentro del campo comprendido entre unos 0,5 y 5 y dicha alfa-olefina es el propileno,

15

3.- El procedimiento de las reivindicaciones 1 y 2, en el que dicho catalizador consiste en oxicloloruro de vanadio y etilsesquicloruro de aluminio presentes con una relación molar aluminio-vanadio dentro del campo comprendido entre unos 3 y 15 y dicho gas hidrógeno está presente con una concentración dentro del campo comprendido entre unos 0,25 y 5 moles % del total de moles de la alimentación monómera.

20

4.- Un procedimiento para la preparación de copolímeros de etileno/alfa-olefina C_3-C_{18} .

25



Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintinueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 31 DIC. 1969

P.A.

Alberto de Lizaso
Por Poder. *[Handwritten signature]*

[Vertical column of Braille characters on the left margin]