

P.- 42.393

Addition to Spanish
Appln. 356.612 based
U.S. 657.064

370115

29 AGO. 1969

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE C 08
ADICION CLASE F

Memoria descriptiva



para solicitar CERTIFICADO DE ADICION por años

a nombre de ESSO RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

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

por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL" N° 356612, solicitada en 29 de Julio de 1.968, por "Un procedimiento para la preparación de polímeros mejoradores del índice de viscosidad".

25.8.69



20 AC

Esta invención se refiere a ciertos polímeros preparados a partir de etileno y al menos otra alfa-olefina, al procedimiento para su fabricación y a aceites lubricantes que los contienen.

5 Una propiedad importante de una composición lubricante es el grado en que cambia su viscosidad en función de la temperatura. La relación entre la viscosidad y la temperatura se expresa comúnmente en la técnica como índice de viscosidad (I.V.). Las composiciones lubricantes
10 cuya viscosidad varía poco con los cambios de temperatura tienen un índice de viscosidad mayor que el de aquellas composiciones cuya viscosidad se ve notablemente afectada por los cambios de temperatura. En este sentido, el índice de viscosidad de una composición lubricante se ha
15 determinado hasta ahora midiendo la viscosidad del aceite a 98,9°C y 37,8°C, y extrapolando a -17,8°C. La viscosidad medida a 98,9°C y la viscosidad extrapolada a -17,8°C se utilizan para calcular el índice de viscosidad del aceite.

20 En el caso de los aceites de motor que contienen mejoradores polímeros del índice de viscosidad, la viscosidad extrapolada a -17,8°C es usualmente mucho menor que su valor medido, debido a que los aceites de motor que contienen aditivos polímeros son no-Newtonianos. Muchos de
25 los mejoradores bien conocidos del índice de viscosidad, tales como el poliisobutileno y los polimetacrilatos, imparten un alto índice de viscosidad (basado en la viscosidad extrapolada a -17,8°C) a un aceite, pero en la práctica real se halla que estos aditivos espesan el aceite de
30 motor en un grado indeseablemente alto a -17,8°C. Se re-



5 conoce actualmente que el índice de viscosidad por si so-
 lo no es una medida exacta de la efectividad de un aceite
 para facilitar el arranque en frío y reducir al mínimo el
 rozamiento y el desgaste del motor. De acuerdo con ello,
 la determinación directa de la viscosidad a baja tempera-
 10 tura (-17,8°C) de un aceite de motor en las condiciones del
 motor, mediante el empleo de un dispositivo adecuado tal
 como el simulador de la viscosidad en el motor descrito
 en la Patente de los Estados Unidos Núm. 3.350.922, es ne-
 cesario con objeto de evaluar las características de vis-
 cosidad impartidas por un mejorador del índice de viscosi-
 dad.

Además del logro de una mejora en el índice de
 viscosidad y de buenas características de viscosidad a
 15 temperatura baja, debe prestarse también consideración a
 la solubilidad del aditivo polímero en la composición ba-
 se, así como a la estabilidad del aditivo frente a la des-
 composición bajo las fuerzas de cizallamiento encontradas
 en su aplicación. En la síntesis de agentes polímeros de
 20 I.V. hasta la fecha, se ha encontrado generalmente que la
 solubilidad y la estabilidad al cizallamiento son inversa-
 mente proporcionales al peso molecular del polímero. Dado
 que el máximo efecto en el I.V. se ha obtenido con los po-
 límeros de máximo peso molecular, se ha sacrificado, des-
 25 ventajosamente, la efectividad a fin de asegurar una ade-
 cuada estabilidad con respecto a la resistencia frente a
 las fuerzas de cizallamiento y a conseguir la solubilidad
 deseada de los aditivos. Así pues, la característica de
 mejora del I.V. de los aditivos se ha visto indeseablemente
 30 restringida por la limitación de una de las características

28 A



antes mencionadas.

Otra característica de los mejoradores del I.V. es la cantidad de aditivo que ha de utilizarse necesariamente con objeto de alcanzar la mejora deseada en el I.V.

5 Esta medida de la efectividad de un aditivo, reflejada en las cantidades utilizadas, puede denominarse poder espesador del aditivo. Se ve claramente, por lo tanto, que además, de una mejora efectiva en el I.V., con las propiedades acompañantes de estabilidad al cizallamiento, solubilidad,
10 etc., es altamente deseable preparar un mejorador del I.V. que tenga un poder espesador tal que puedan utilizarse menores cantidades del aditivo en comparación con las cantidades empleadas convencionalmente, para alcanzar las mejoras deseadas.

15 Muchos de los mejoradores del índice de viscosidad comercializados, tales como los poliisobutenos, poli-metacrilatos, copolímeros de ésteres del ácido fumárico, poliacrilatos y polialcohistirenos, son deficientes en el sentido de que espesan los aceites de motor en un grado
20 indeseablemente grande a temperaturas bajas y/o exhiben una descomposición apreciable por cizallamiento y/o son deficientes en una o más de las otras características mejoradoras del índice de viscosidad antes mencionadas.

Otros polímeros sugeridos como aditivos útiles
25 para aceites incluyen polímeros etileno/alfa-olefinas tales como copolímeros etileno/propileno. En general, estos aditivos para aceites son copolímeros etileno/alfa-olefinas de bajo peso molecular que se utilizan para rebajar el punto de fluidez crítica de los aceites para calefacción. Has-
30 ta ahora, no obstante, los polímeros etileno/alfa-olefinas



no han encontrado gran aceptación como mejoradores del índice de viscosidad de los lubricantes. Estos polímeros basados en etileno, en particular los copolímeros de etileno y propileno, no parece que puedan ser mejoradores del índice de viscosidad aceptables comercialmente, ya que se puede esperar que produzcan aceites turbios y exhiban una solubilidad deficiente a temperaturas bajas, por no contener las largas cadenas laterales alcohólicas, solubilizadoras en los aceites, poseídas por los mejoradores convencionales del índice de viscosidad. Efectivamente, como se detallará más completamente en lo que sigue, se ha encontrado que es extremadamente difícil la producción de composiciones de aceites relativamente exentas de turbidez que contengan copolímeros etileno-propileno. Por supuesto un aceite de motor que contenga una cantidad importante de turbidez apreciable visualmente es inaceptable desde el punto de vista de la atracción del consumidor y por su comportamiento deficiente debido a la presencia de materias insolubles en el aceite que podrían causar problemas tales como obstrucción de filtros, obstrucción del filtro de aceite y pérdida de polímero como lodos, especialmente en las bombas centrífugas.

De acuerdo con esta invención, una composición de aceite prácticamente exenta de turbidez, útil como lubricante, contiene como mejoradora del I.V. un polímero soluble en aceite constituido por etileno y una alfa-olefina C_3 a C_{18} , caracterizándose dicho polímero por la siguiente combinación de parámetros: (a) un contenido medio de etileno comprendido dentro del intervalo que va desde aproximadamente 60 a 80% en moles, donde dicho polímero no con-

2843



5 tiene más de aproximadamente 1,3% en peso de una fracción de polímero que es insoluble en decano normal a 45°C; (b) un grado de cristalinidad menor de 25%; (c) una relación \bar{M}_w/\bar{M}_n (esto es, peso molecular medio ponderado/ peso molecular medio numérico) menor de aproximadamente 4,0; y (d) un peso molecular medio por viscosidad comprendido en el intervalo que va desde aproximadamente 10.000 a 200.000. Los polímeros de la invención, además de exhibir una baja turbidez cuando se añaden a aceites lubricantes, se ha encontrado que poseen la poco común combinación de propiedades que incluye características excelentes de mejora del I.V., alto poder espesador y una excelente estabilidad al cizallamiento. Tal combinación de propiedades hace que los polímeros de esta invención sean especialmente útiles en aceites lubricantes tanto del tipo mineral como del tipo sintético.

10 Las alfa-olefinas que son de interés y se utilizan en la preparación de los mejoradores del I.V. de esta invención incluyen aquellos monómeros que contienen de 3 a aproximadamente 18 átomos de carbono. Las alfa-olefinas pueden ser lineales o ramificadas en las cuales la ramificación está localizada a una distancia de tres o más átomos de carbono a contar desde el doble enlace, y, si bien se prefiere una olefina simple, pueden emplearse mezclas de estas olefinas C_3 a C_{18} . Lo más preferible, sin embargo es que el monómero etileno se copolimerice con propileno. Ejemplos adecuados de alfa-olefinas C_3 a C_{18} incluyen, entre otras, 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,



2000

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 las mismas.

5 Si bien se prefieren los copolímeros etileno-propileno para los fines de esta invención, cuando se emplea propileno como el comonomero, es decir, con etileno, es también posible utilizar un tercer monómero que puede ser una o más de las alfa-olefinas C₄ a C₁₈ y/o diolefinas C₆ a C₂₈, antes descritas. Estos monómeros insaturados son también preferiblemente lineales pero pueden ser ramificados, en los cuales la ramificación está localizada a una distancia de tres o más átomos de carbono a contar desde el enlace doble, y, aunque es preferible un monómero olefínico simple, pueden emplearse también mezclas de estos monómeros olefínicos. La cantidad del tercer monómero contenida en el polímero puede oscilar entre 0 y aproximadamente 10% en moles, p. ej., de 0,5 a 5,0% en moles.

10 Las diolefinas que son útiles para copolimerización con etileno y propileno incluyen las diolefinas bicíclicas, alicíclicas o alifáticas no-conjugadas que contienen desde aproximadamente 6 a aproximadamente 28 átomos de carbono, preferiblemente desde aproximadamente 6 a 12 átomos de carbono. Ejemplos no limitativos de monómeros adecuados incluyen 1,5-ciclooctadieno, 1,4-hexadieno, dicrolopentadieno, metilen-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, 15 1,5-ciclododecadieno, 2,4-dimetil-2,7-octadieno, 3(2-metil-1-propenil) ciclopenteno, 1,5-octadecadieno, y análogos.

Los polímeros de la invención contienen desde aproximadamente 60 a 80% en moles de etileno y de 20 a 40% en moles de la alfa-olefina C₃ a C₁₈ antes descrita. Se



5 prefiere, no obstante, que el polímero contenga de 72 a
80% en moles de etileno y de 20 a 28% en moles de la alfa-
olefina C_3 a C_{18} , preferiblemente propileno. El interva-
lo de composiciones preferido se basa en el descubrimiento
de que los polímeros que contienen más de 80% en moles de
10 etileno dan lugar a un grado apreciable de turbidez en los
aceites cuando se mezclan con los mismos, en tanto que los
polímeros que contienen menos de aproximadamente 72% en moles
de etileno darán lugar a un aumento mayor en la viscosidad
15 a baja temperatura ($-17,8^{\circ}C$) de un aceite que los contenga
en las condiciones de arranque del motor.

 Como se ha indicado arriba, con objeto de que
un material sea un aditivo para aceites de motor comercial-
mente aceptable, es preciso que produzca una composición
15 de aceite prácticamente exenta de turbidez cuando se incorpore a los mismos. El polímero de esta invención antes descrito producirá una composición de aceite que tiene propiedades de turbidez satisfactorias comprendidas totalmente dentro de límites aceptables. La tendencia a
20 la producción de turbidez de los polímeros etileno-alfa-olefina de Ziegler, especialmente de los copolímeros etileno-propileno, están relacionadas con su distribución de composición y distribución de pesos moleculares. Esto es particularmente cierto en el caso de los copolímeros
25 etileno-propileno. Se ha encontrado que los polímeros que tienen más de 1,3% en peso aproximadamente de una fracción que sea insoluble en decano normal a $45^{\circ}C$, producirán grados apreciables de turbidez en los aceites. De acuerdo con ello, el polímero de la invención no contendrá
30 más de 1,3% en peso aproximadamente de esta fracción.



insoluble. Preferiblemente, el polímero de la invención contendrá menos de 0,5% en peso, y más preferiblemente no contendrá prácticamente nada de una fracción de polímero que sea insoluble en decano normal a 45°C. La presencia de esta fracción no deseada, insoluble en decano normal, indica que la distribución de composición (y en algunos casos también la distribución de pesos moleculares) del polímero es relativamente amplia y que el polímero contiene una fracción que tiene un alto contenido de etileno, esto es, un contenido de etileno mayor que el contenido medio de etileno del polímero total. Es la fracción rica en etileno la que es insoluble en decano normal a 45°C. Generalmente, la fracción insoluble en decano normal tendrá un contenido de etileno superior a 82% en moles. En relación con esto, se da más adelante en el Ejemplo 3 un método preciso para determinar la cantidad de fracción polimérica que es insoluble en decano normal a 45°C, método en el que una solución en decano normal que contiene una cantidad específica de polímero (a saber, 0,758 gramos de polímero en 100 mililitros de decano normal) se somete a condiciones definidas de separación.

El contenido de etileno de los polímeros antes descritos se midió de la manera siguiente. Se preparó una serie de patrones de copolímero utilizando etileno marcado con C_{14} . El contenido de etileno de estos polímeros se midió convencionalmente por un método radiactivo de dosificación. Se quemaron los polímeros, convirtiéndolos en CO_2 , gas que fue absorbido en etanolamina alcohólica y dosificado en solución. Se sintetizó también una muestra de polietileno y se dosificó para determinar la actividad



del monómero de partida. Se normalizó luego un método en el infrarrojo utilizando las muestras de contenido conocido de etileno. Se determinó la relación de absorbacias a 3,6 micras (grupos metilo) y 13,9 micras (secuencias metilénicas) en un Espectrómetro Beckman 5A Infrarrojo, y se correlacionó con los valores de etileno C_{14} .

Los polímeros etileno-alfa-olefina de esta invención tendrán un peso molecular medio por viscosidad (\bar{M}_v) de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 200.000, preferiblemente de 30.000 a 100.000. A no ser que se especifique otra cosa, el Término "peso molecular" tal como aquí se emplea significa peso molecular basado en medidas de la viscosidad. Los pesos moleculares indicados aquí y en las reivindicaciones de esta Memoria se determinaron por medidas de viscosidad en decalino a 135°C, y se calcularon por la fórmula

$$\eta = (K' \times 10^{-4}) \bar{M}_v^{0,74},$$

donde η representa la viscosidad intrínseca y K' varía desde 2,22 para un polímero que no contenga etileno, esto es, un homopolímero de propileno, hasta 5,86 para un homopolímero de etileno. En relación con esto $K' = 1,15K$, donde K relaciona η y \bar{M}_v de acuerdo con el método resumido por G. Moraglio en *Chimica l'Industria* 41, 984 (1959).

Los polímeros de esta invención tienen un grado de cristalinidad de hasta 25% aproximadamente, preferiblemente de 3 a 18%, y una distribución de pesos moleculares sorprendentemente estrecha. La distribución de pesos moleculares sorprendentemente estrecha de los polímeros de esta invención se evidencia por el hecho de que el peso molecular medio numérico, M_n , y el peso molecular medio ponde-



rado, \bar{M}_w , de los polímeros etileno-alfa-olefina tienen un valor similar. Como se sabe, solo cuando existe una única especie molecular, todas cuyas moléculas tienen el mismo peso molecular, serán iguales los valores de \bar{M}_n y \bar{M}_w . La estrecha distribución de pesos moleculares de los polímeros de esta invención se puede caracterizar por la relación \bar{M}_w/\bar{M}_n , donde dicha relación es menor de 4,0 aproximadamente, preferiblemente menor de 2,6, p. ej., de 2,2.

La determinación de la relación \bar{M}_w/\bar{M}_n se hizo por la técnica de cromatografía con permeabilización de gel (CPG). El procedimiento utilizado fué como sigue: Cuatro columnas de separación rellenas de gel de poliestireno, que contenían gel con tamaños medios de poro de 10^6 , 10^5 , 10^4 y 10^3 Å, respectivamente, se conectaron en serie para el fraccionamiento del polímero. El disolvente empleado fué triclorobenceno, y las separaciones se efectuaron a 135°C, utilizándo un régimen de paso de 1 ml./min. Las muestras se introdujeron en el sistema en forma de soluciones al 0,5% en peso, utilizando un tiempo de inyección de 60 segundos. A partir de los volúmenes de elución de pico de una serie de fracciones estrechas de poliestireno de peso molecular conocido, se obtuvo una correlación entre volumen de elución (expresado como "cómputos", siendo un cómputo igual a 5 ml.) y peso molecular correspondiente a estas condiciones operativas. Los patrones de calibración obtenidos de Pressure Chemical Co., Pittsburgh, Pa., cubrían el campo de pesos moleculares comprendido entre 4.800 y 2.145.000. Los pesos moleculares de los patrones se convirtieron en valores de longitud de cadena equivalentes (Å), y la correlación entre longitud de cadena equi-



valente y número de cálculos (volumen de elución) se empleó en el análisis de curvas de distribución etileno-alfa-olefina, p.ej., propileno.

5 El tratamiento de los datos brutos de CPG (en forma de curvas de trazo continuo) para las muestras de etileno-alfa-olefina siguió esencialmente técnicas clásicas de distribución de pesos moleculares. Para una muestra dada, se inició la altura de la curva de distribución por encima de la línea de base (en unidades convenientes
10 cualesquiera) a intervalos de volumen de elución regulares a lo largo de toda la distribución. El intervalo empleado fue 1/2 cálculo (2,5 ml.). La altura para un cálculo dado se tomó como medida de la fracción en peso de la muestra que tenía una longitud de cadena equivalente co-
15 rrespondiente a dicho volumen de elución particular. Las alturas medidas se normalizaron entonces para dar las correspondientes fracciones en peso, las cuales se utilizaron para computar la longitud de cadena equivalente media numérica y la longitud de cadena equivalente media ponderada.
20 da.

Con relación al grado de cristalinidad de los copolímeros utilizados en la presente invención, se encontró que dos técnicas independientes empleadas para determinar el mismo conducían a una concordancia experimental
25 inesperadamente satisfactoria. Los dos métodos utilizados fueron la difracción de rayos X y el análisis térmico diferencial.

De acuerdo con ello, el análisis térmico diferencial y los espectros de difracción de rayos X indican un
30 grado de cristalinidad de hasta 25% aproximadamente. Se



20 129

prefiere, no obstante, que el grado de cristalinidad esté comprendido dentro del intervalo que va desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 18%.

5 Los polímeros de esta invención se preparan empleando técnicas de polimerización de Ziegler, las cuales producirán un polímero comprendido dentro del alcance de los parámetros definidos. Muchos sistemas catalíticos de Ziegler investigados, no obstante, han producido polímeros que caen fuera del alcance de la definición del polímero, 10 y los polímeros resultantes impartían una visible turbidez a las composiciones de aceite que los contenían.

Así pues, si bien teóricamente diversas combinaciones catalíticas de Ziegler tales como la que se describe en la Patente de los Estados Unidos Núm. 3.051.690 podrían ser adecuadas, hasta ahora se ha encontrado que única 15 mente el oxiclورو de vanadio y el sesquiclورو de aluminio-etilo, cuando se utilizan en combinación con hidrógeno, producen directamente un polímero que tiene las características requeridas que se han descrito arriba, particularmente en lo que se refiere a su relativa carencia de 20 formación de turbidez, indicada por la característica de menos de 1,3% en peso de una fracción polímera que sea insoluble en decano normal a 45°C.

Así, el procedimiento preferido de la presente 25 invención consiste en polimerizar etileno con una alfa-olefina, especialmente propileno, en presencia de la combinación de oxiclورو de vanadio y sesquiclورو de aluminio-etileno, utilizándolo hidrógeno y un medio disolvente. El hidrógeno se puede introducir poco a poco o prácticamente 30 de una sola vez en diversas etapas del procedimiento de



polimerización, y puede mezclarse con un gas inerte tal como nitrógeno o con un monómero gaseoso y hacerse borbotear a través de la mezcla de reacción, o mantenerse como atmósfera de protección sobre la misma. Se prefiere, no obstante, mezclar el hidrógeno con la alimentación de monómero.

Como se ha indicado arriba, se ha encontrado que diversos sistemas catalizadores de Ziegler bien conocidos dan lugar a polímeros inaceptables en lo que respecta a formación de turbidez, cristalinidad, distribución de pesos moleculares y distribución de composición global. Es posible, sin embargo, utilizar en algunos casos catalizadores seleccionados de Ziegler que pueden producir un polímero desviándose solo ligeramente de las características de la presente invención, y emplear después una técnica de separación complementaria tal como el fraccionamiento con disolventes para aislar el polímero de la invención del polímero total así formado. Incluso en este caso, sólo un grupo bastante reducido de catalizadores Ziegler resultan adecuados. A fines de ilustración, el producto polímero presente se puede preparar por polimerización de etileno y propileno en presencia de hidrógeno y un sistema catalítico a base de tetracloruro de vanadio y sesquicloruro de aluminio-etilo, y disolución del polímero así producido en decano normal a 95°C. La solución se enfría luego a 45°C aproximadamente, y se centrifuga a continuación para separar la fracción insoluble de alto contenido en etilo y producir una fracción polímera soluble dentro del alcance de la presente invención. Debe observarse, sin embargo, que la simple separación de la fracción insoluble en decano



normal a partir de los copolímeros etileno-propileno típicos de Ziegler no basta para producir el producto de la presente invención ya que el polímero soluble puede carecer todavía de la estrecha distribución de pesos moleculares, contenido en etileno y/o cristalinidad requeridas.

5

El catalizador de Ziegler soluble así preferido se forma mezclando un haluro de alcohol-aluminio tal como sesquicloruro de aluminio-etilo con composiciones de vanadio tales como oxocloruro de vanadio ($VOCl_3$).

10

Los monómeros de esta invención pueden polimerizarse en presencia de diversos disolventes. Incluyen disolventes alifáticos, nafténicos, aromáticos e hidrocarburos halogenados, aceites minerales, o puede utilizarse un exceso de la alfa-olefina superior tal como propileno.

15

Ejemplos específicos de disolventes incluyen n-hexano, heptano, propano, ciclohexano, tolueno, xilenos, tetracloretileno, decalina y clorobenceno, y preferiblemente, n-hexano.

20

A continuación se da un resumen de intervalos típicos de concentraciones de monómero, concentraciones de catalizador, concentraciones de hidrógeno, y variables de procedimiento empleadas en el método de esta invención.



	<u>Amplio</u>	<u>Preferido</u>	<u>El más preferido</u>
Composición del catalizador:			
Relación molar Al/V	1 a 50	2 a 30	3 a 15
Concentración de catalizador en la alimentación en peso catalizador/monómero total	2×10^{-4} a 2×10^{-2}	8×10^{-4} a 1×10^{-2}	1×10^{-3} a 8×10^{-3}
Concentración de hidrógeno % en moles basado en los moles totales de alimentación de monómero	0,01 a 20	0,01 a 10	0,025 a 5,0
Variables del Procedimiento			
Temperatura/°C	-20 a 100	10 a 90	30 a 70
Presiones atm.	0,5 a 100	0,75 a 50	1 a 15
Tiempo de reacción o de contacto, minutos	1 a 180	3 a 120	5 a 40
Composición de Alimentación de monómero			
Relación en peso, etileno-alfa-olefina	0,1 a 10	0,5 a 5	0,9 a 4



Cuando los aditivos polímeros de la presente invención se emplean en aceites lubricantes tales como aceites de cárter, aceites hidráulicos, aceites para transmisiones automáticas, aceites industriales, grasas, etcétera, se añaden preferiblemente en proporciones comprendidas entre 0,01 y 30,0% aproximadamente o más, preferiblemente entre aproximadamente 0,1 y 10,0, y más preferiblemente entre aproximadamente 0,3 y 2,5 en peso, basadas en el aceite. Las proporciones que dan los resultados óptimos varían más o menos de acuerdo con la naturaleza del material base del aceite lubricante y con el propósito específico para el que haya de utilizarse el lubricante en un caso dado. Típicamente, tales aditivos se venden como concentrados, en los cuales el aditivo está presente en cantidades comprendidas entre 5 y 50% en peso, preferiblemente de 6 a 25% en peso, basadas en la cantidad total del hidrocarburo p. ej., aceites minerales, hexano, heptano, etcétera, empleado para el aditivo.

En las composiciones de aceite que contienen los polímeros de esta invención, puede emplearse como material base en aceite mineral hidrocarburado, tal como aceites destilados o residuales de base parafínica, base nafténica o base parafínica mixta. Fracciones de aceites lubricantes destilados de base parafínica se utilizan en la formulación de aceites de motor de calidad premium tal como los que se consideran en esta invención. Las bases lubricantes sintéticas bien conocidas de los tipos éster o éter pueden utilizarse también como aceite lubricante base. Hablando en sentido amplio, en la formulación de los lubricantes mejorados de esta invención se puede utilizar



un aceite lubricante mineral o sintético que tenga una viscosidad en S.S.U. (Segundos Saybolt Universal) a 37,8°C comprendida entre aproximadamente 50 y 1000. Usualmente, el intervalo de viscosidad cae entre 70 y 300 S.S.U. a 37,8°C.

5

10

15

20

25

30

Ejemplos específicos de aceites base sintéticos incluyen, entre otros, ésteres de ácidos monobásicos (p. ej., éster de alcohol oxo C_8 con ácido oxo C_8 ; éster de alcohol oxo C_{13} con ácido octanoico, etc.), ésteres de ácidos dibásicos (p.ej., sebacato de di-2-etil hexilo, adipato de di-nonilo, etc.), ésteres de glicoles (p. ej., diéster del ácido oxo C_{13} con tetraetilenglicol, etc.), ésteres complejos (p.ej., el éster complejo formado por la reacción de un mol de ácido sebácico con dos moles de tetrametilenglicol y dos moles de ácido 2-etil-hexanoico, éster complejo formado por la reacción de un mol de tetraetilenglicol con dos moles de ácido sebácico y dos moles de 2-etil hexanol, éster complejo formado por la reacción conjunta de un mol de ácido azelaico, un mol de tetraetilenglicol, un mol de alcohol oxo C_8 , y un mol de ácido oxo C_8), ésteres de ácido fosfórico (p.ej., el éster formado poniendo en contacto tres moles del éter monometílico del etilenglicol con un mol de oxiclорuro de fósforo, etc.), aceites constituidos por halo-hidrocarburos (p. ej., el polímero de clorotrifluoretileno, que contiene 12 unidades repetidas de clorotrifluoretileno), silicatos de alcohilo (p.ej., polimetil siloxanos, polialcohol siloxano, etil polisiloxanos, metilfenil polisiloxanos, etilfenol polisiloxanos, etc.) ésteres de sulfito (p. ej., el éster formado por reacción de un mol de oxiclорuro de azufre con dos mo-



les del éter metílico del etilenglicol, etc.), carbonatos
(p.ej., el carbonato formado por la reacción de alcohol
oxo C_8 con carbonato de etilo para formar un semi éster
y la reacción de este semi éster con tetraetilenglicol),
5 mercaptales (p. ej., el mercaptal formado por la reacción
de 2-etil hexil mercaptano con formaldehído), formales
(p. ej., el formal formado por la reacción de alcohol oxo
 C_{13} con formaldehído), aceites sintéticos del tipo de los
poliglicoles (p.ej., el compuesto formado por condensación
10 de alcohol butílico con 14 unidades de óxido de propileno,
etc.); o pueden utilizarse, también mezclas de cualquiera
de los anteriores (o con aceites minerales, animales o ve-
getales) en cualesquiera proporciones.

Los polímeros de la invención pueden emplearse
15 solos en composiciones lubricantes, o bien, si se desea,
pueden emplearse en combinación con otros mejoradores del
índice de viscosidad con objeto de afectar a dicha carac-
terística de la composición lubricante base. Si se desea,
los polímeros pueden emplearse en combinación con otros
20 aditivos, por ejemplo, depresores del punto de fluidez crí-
tica; aditivos de tipo detergente, tales como nonil-fenol-
-sulfuro de bario, tert-amilfenol sulfuro de calcio, oleato
de níquel, octadecilato de bario, fenol-estearato de cal-
cio, di-isopropil salicilato de zinc, naftenato de aluminio,
25 cetil fosfatos de calcio, di-tert-amil-fenol sulfuro de
bario, petróleo-sulfonato de calcio, metilciclohexil tio-
fosfato de zinc y dicloroestearato de calcio; etc.

La presente invención tiene en cuenta también
que los polímeros descritos en esta Memoria pueden someter-
30 se al post-tratamiento que pueda desearse a fin de adaptarlos



para usos particulares o de impartirle propiedades auxilia-
res deseadas. Debe entenderse, por consiguiente, que los
polímeros de la invención pueden someterse a tratamientos
químicos modificadores, tales como halogenación, halogena-
ción seguida de deshalogenación, sulfohalogenación por tra-
tamiento con cloruro de sulfurilo, o mezclas de cloro y
dióxido de azufre. Sulfonación, así como cualquier otra
reacción a la que pueden ser sometidos los hidrocarburos.
Además, se tiene presente también que los polímeros de la
invención pueden mezclarse con otros polímeros a fin de
impartir diversas propiedades deseadas a los mismos.

El dibujo es una representación gráfica de la
distribución de pesos moleculares de tres copolímeros dife-
rentes etileno-propileno. Se utilizó la técnica de cromatografía
con permeabilización de gel (CPG) antes descrita
para determinar estas curvas de distribución de pesos mo-
leculares. Otras propiedades de estos polímeros y sus mé-
todos de preparación se dan a continuación en el ejemplo
3.

EJEMPLO 1

Se polimerizaron continuamente etileno y propile-
no en presencia de disolvente n-heptano, un catalizador
de oxiclорuro de vanadio-sesquiclорuro de etil-aluminio,
e hidrógeno. La reacción de polimerización se llevó a ca-
bo en un reactor de vidrio de dos litros equipado con un
tubo de entrada de monómero, entrada de catalizador, entra-
da de co-catalizador, entrada de disolvente, condensador
de reflujo, agitador, salida de recuperación de producto
y una camisa de control de temperatura. Se tomaron medidas
para controlar continuamente la velocidad de adición de



monómero, hidrógeno, disolvente, catalizador y co-catali-
zador. La reacción se llevó a cabo continuamente en con-
diciones de volumen y presión constantes (a saber, 1 atmósfera)
controlando la velocidad de introducción de la alimentación
5 y de separación del producto. Los monómeros etileno y pro-
pileno se purificaron por contacto con óxido de cobre y
tamices moleculares calientes (p. ej., a 150°C). La puri-
ficación del disolvente, es decir del n-heptano, se efec-
tuó por paso a través de un lecho de alúmina y gel de sí-
lice. Análogamente, el hidrógeno gaseoso se secó por paso
10 a través de un lecho de gel de sílice. El sistema total
se mantuvo exento de oxígeno y humedad por protección con
nitrógeno. Se introdujo a través de la entrada de cataliza-
dor una solución de oxiclорuro de vanadio (VOCl_3) en n-hep-
tano correspondiente a una solución 0,03 molar, al mismo
15 tiempo que se introducía a través de la entrada de co-cata-
lizador una solución de sesquicloruro de etil-aluminio
($\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$) en n-heptano correspondiente a una solución
0,12 molar. Las condiciones operativas del reactor fueron
20 como se indica en la Tabla I.



TABLA I

	Temperatura, °C	55
	Volumen de disolvente, litros a 1 atm., 25°C	1,5
5	Composición de la Alimentación de Monómero	75% Volumen de propileno 25% Volumen de etileno
	Caudal de Alimentación de Monómero, litros/minuto	3,0
10	Caudal de Alimentación de Hidrógeno, centímetros cúbicos/minuto a 1 atm., 25°C	30
	Caudal de alimentación de la Solución Catalizadora de VOCl_3 , cm^3 /minuto	1,0
15	Composición del Catalizador, relación molar Al/V	5,0
	Tiempo de residencia en el Reactor, minutos	20

20

Se separó una muestra de la corriente de producto y se recuperó un producto polímero separando por destilación con vapor de agua el disolvente y secando a vacío el producto a 50°C. El copolímero recuperado tenía las propiedades que se muestran en la Tabla II.

25



TABLA II

	Moles % de etileno	77
	Viscosidad Inherente a 135°C en decalina, dl/g.	2,01
5	I.V. (1)	135
	Eficiencia Espesadora (2)	2,7
	Fracción de Polímero Insoluble en Decano Normal a 45°C	0,0
	Cristalinidad. %	11,5
10	Distribución de pesos Moleculares, \bar{M}_w/\bar{M}_n	2,2

(1) Índice de Viscosidad determinado por ASTM D 567 en Disolvente 150 Neutral, que es un aceite de tipo parafínico neutro, extraído con disolvente, con una viscosidad de 150 S.S.U. a 37,8°C.

(2) Eficiencia Espesadora en la relación de % en peso de poliisobutileno (peso molecular 20.000 según Staudinger) Paratone N vendido por Enjay Chemical Company requerido para espesar el Disolvente 150 Neutral hasta una viscosidad de 12,4 centistokes (cs.) a 98,9°C/% en peso de copolímero etileno-propileno requerido para espesar el Disolvente 150 Neutral a la misma viscosidad.

EJEMPLO 2

Como se ha indicado, los aditivos polímeros que imparten un grado apreciable de turbidez visible a los aceites son inaceptables para uso en aceites de motor. Podría esperarse que los polímeros de Ziegler preparados a partir de etileno- y alfa-olefinas inferiores, especialmente de propileno, formasen grados apreciables de turbidez en los aceites de motor ya que estos polímeros son esencial



mente lineales y de peso molecular relativamente elevado, y no contienen largas cadenas laterales alcohólicas, solubilizadoras en los aceites, tales como los mejoradores del índice de viscosidad comercialmente asequibles. De hecho, se han realizado gran número de polimerizadores utilizando diversos catalizadores de Ziegler en combinación con cierto número de agentes de transferencia de cadena. En la gran mayoría de estas polimerizaciones, los productos obtenidos resultaron inadecuados o requirieron fraccionamiento para producir el polímero formador de baja turbidez de la invención.

La técnica y el aparato que se utilizaron aquí para medir la turbidez se describen en la Patente de los Estados Unidos Núm. 3.358.148. En resumen, la medida de la turbidez se obtiene haciendo pasar un haz luminoso a través de una muestra y midiendo la cantidad de luz transmitida por medio de un medidor de iluminación convencional. La luz transmitida a través de la muestra de aceite es máxima para aquellos aceites que tienen el mínimo grado de turbidez. La medida de la turbidez real se efectúa poniendo un aceite patrón o de referencia que no contiene nada del polímero a evaluar en el tubo de muestra, haciendo pasar un haz luminoso a su través y ajustando la lectura del medidor de iluminación a un nivel de referencia. Las características formadoras de turbidez de un polímero se determinaron aquí mezclando una cantidad suficiente del polímero en el aceite de referencia para dar una mezcla de aceite que tenga una viscosidad a 98,9°C de $12 \pm 0,5$ cs. En este ejemplo, 0,9% en peso de los polímeros de ensayo (basados en el aceite) se mezclaron con el aceite de referencia.



La mezcla polímero-aceite se ensayó luego en el aparato de la misma manera que la muestra de referencia, y se observó la lectura del medidor. En este ensayo, una mezcla de aceite que tiene una turbidez menor de 13 unidades puede considerarse aceptable para la utilización comercial.

En este ejemplo, se compararon en características formadoras de turbidez copolímeros etileno-propileno que tenían contenidos medios de etileno y pesos moleculares medios similares. Los copolímeros se prepararon en presencia de hidrógeno y un sistema catalítico constituido por (A) oxi-tricloruro de vanadio-sesquicloruro de etil aluminio, ó (B) tetracloruro de vanadio-sesquicloruro de etil aluminio, ó (C) tetracloruro de vanadio-cloruro de dietil aluminio. Las condiciones específicas del procedimiento empleadas se indican a continuación en la Tabla III. Las condiciones de procedimiento utilizadas para cada sistema catalítico diferían algo, a fin de que pudiesen obtenerse a partir de cada sistema catalítico polímeros que tuviesen prácticamente la misma composición media y el mismo peso molecular medio.



TABLA III
Componentes de la Alimentación,
Gramos/100 gramos de disolvente

Poli- mero	Tiempo de Fer- menen- cia #	Etileno	Propi- Catalizador		Partes de Hidro- geno por millón de partes de etileno	Catalizador Utilizado	Catalizador Relación molar Al/V
			Leno	de Vanadio			
A	17	3,50	1,80	0,0094	53	$VCl_3-Et_2Al_2Cl_3$	10
B	14,5	3,50	1,60	0,005	76	$VCl_4-Et_3Al_2Cl_3$	6
C	14,5	3,50	1,80	0,005	50	VCl_4-Et_2AlCl	5

* Reactor de acero inoxidable de 11,4 litros, mante-
niendo a 55°C y a 3,5 kg/cm² manométricos.

**POOR
QUALITY**

TABLA III

Componentes de la Alimentación,
Gramos/100 gramos de disolvente
Exano

Poli- mero	Tiempo de Per- manen- cia * <u>Minutos</u>	Etileno	Propi- leno	Catalizador de Vanadio	Partes de Hidro- geno por millon de partes de etileno	Cataliz Utiliza
A	17	3,50	1,80	0,0094	53	$\text{VOCl}_3\text{-Et}$
B	14,5	3,50	1,60	0,005	76	$\text{VOCl}_4\text{-Et}$
C	14,5	3,50	1,80	0,005	50	$\text{VOCl}_4\text{-Et}$

* Reactor de acero inoxidable de 11,4 litros, mante-
niendo a 55°C y a 3,5 kg/cm² manométricos.



BLA III

ación,

lvente

s de Hidro.

por millón

rtes de

no

Catalizador

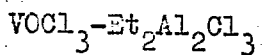
Utilizado

Catalizador

Relación molar

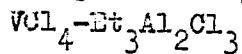
Al/V

53



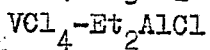
10

76



6

50



5

, mante-

POOR
QUALITY

20 AGO.



Los polímeros resultantes se evaluaron en el ensayo de turbidez antes descrito. Además, se fraccionaron los polímeros de la manera siguiente por precipitación fraccionada convencional, utilizando el efecto de la temperatura en la solubilidad: se disolvieron 0,758 gramos de polímero en 100 ml de decano normal a 95°C y se enfriaron a una temperatura de 45°C durante un período de 30 minutos aproximadamente. Se centrifugó luego el polímero a 45°C y 2000 rpm durante 12 horas para separar la fracción insoluble, que se recuperó y pesó. Los resultados se dan a continuación en la Tabla IV.

TABLA IV

CARACTERISTICAS DE FORMACION DE TURBIDEZ DE LOS COPOLIMÉROS ETILENO-PROPILENO

	<u>Catalizador Utilizado para Preparar el Polímero</u>		
	<u>$\text{VOCl}_3\text{-Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$</u>	<u>$\text{VCl}_4\text{-Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$</u>	<u>$\text{VCl}_4\text{-Et}_2\text{AlCl}$</u>
<u>Polímero sin Fraccionar</u>	<u>Polímero A</u>	<u>Polímero B</u>	<u>Polímero C</u>
Moles % de etileno	76	77	77
Viscosidad inherente en decalina a 135°C, dl/g.	1,6	1,5	1,2
Unidades de Turbidez *	6	14	93
<u>Fracción de Polímero Soluble en n-decano a 45°C</u>			
% en Peso Soluble	100,00	98,65	96,79
Unidades de Turbidez *	5	3	28
<u>Fracción de polímero Insoluble en n-decano a 45°C</u>			
% en Peso Insoluble	0,00	1,35	3,21
% en Moles de Etileno -	-	81	84
Viscosidad Inherente en decalina a 135°C, dl/g. -	-	1,7	1,5



* El Polímero se evaluó en cuanto a turbidez en un aceite de referencia que es Disolvente 150 Neutral como se define en la Tabla II.

5 Haciendo referencia a la Tabla anterior, se ve que aunque los polímeros tenían prácticamente la misma composición media y el mismo peso molecular medio (viscosidad inherente), los polímeros eran apreciablemente diferentes en características de formación de turbidez cuando se mezclaban con el aceite. Por ejemplo, las composiciones de aceite que contenían Polímero A presentaban una turbidez muy baja, mientras que las composiciones de aceite que contenían Polímero B no eran tan satisfactorias en términos de turbidez, y las composiciones de aceite que contenían Polímero C eran completamente inaceptables desde el punto de vista de la turbidez. La Tabla IV muestra también que el Polímero B se trató ulteriormente para producir un polímero formador de baja turbidez (3 unidades de turbidez) dentro del alcance de la invención separando la fracción de polímero que era insoluble en decano normal a 45°C. Sin embargo, el Polímero C no se mejoró suficientemente con respecto a características de formación de turbidez por separación de la fracción del polímero insoluble en decano normal a 45°C, debido a que la fracción soluble del polímero tenía una distribución de peso molecular mayor que los límites del polímero de la invención.

10

15

20

25

EJEMPLO 3

Las curvas de distribución de peso molecular presentadas en el dibujo indican que el Polímero I es unimodal y tiene una distribución estrecha de peso molecular,

30



en tanto que el Polímero II es bimodal y el Polímero III tiene una distribución muy amplia de pesos moleculares.

El Polímero I corresponde al Polímero A del Ejemplo 2. El Polímero II se preparó utilizando ácido clorhídrico anhidro como agente de transferencia de cadena, en tanto que el Polímero III se preparó sin el uso de un agente de transferencia de cadena, Las condiciones reales de polimerización se muestran abajo en la Tabla V.



TABLA V

Composición de alimentación
Gramos/100 gramos de Disolvente

		Hexano					
5	Tiempo de permanencia	Monómeros	Catalizador	Agente Transmisi3n de carga	Catalizador Utilizado	Catalizador Relaci3n Molar Al/V	
10	Poli-mero II	15 ⁽¹⁾	7,0 ⁽²⁾	0,008	0,40	VOCl ₃ -Et ₂ AlCl	3
15	Poli-mero III	5 ⁽³⁾	7,0 ⁽²⁾	0,02	Nada	VOCl ₃ -Et ₂ AlCl	3

(1) Reactor de vidrio de 3,78 litros, con agitador, mantenido a 38°C y 0,35 kg/cm² manométricos.

20

(2) La alimentaci3n de mon3mero estaba constituida por 22% en moles de etileno y 78% en moles de propileno.

(3) Reactor inoxidable de 3,78 litros, con agitador, mantenido a 42°C y 1,05 kg/cm² manométricos.

25



La distribución de pesos moleculares (\bar{M}_w/\bar{M}_n), eficiencia espesadora y características de descomposición sónica de los polímeros I, II, y III se indican abajo en la Tabla VI.

5 Con respecto a la descomposición sónica, existe una medida normalizada para determinar la estabilidad al cizallamiento de las composiciones polímero-aceite, reflejando el porcentaje más bajo aquellas composiciones que presentan la máxima resistencia a la descomposición por cizallamiento y, por consiguiente, cuales son más estables
10 en las condiciones de lubricación de un automóvil. En este método, la muestra a ensayar se mezcla con un material base aprobado hasta lograr una viscosidad de $15,0 \pm 0,5$ centistokes a $98,9^\circ\text{C}$. Una porción de la mezcla se somete a
15 fuerzas de cizallamiento sónicas de una energía especificada y a una temperatura constante durante 15 minutos. Se determinan las viscosidades de la mezcla antes y después del tratamiento; la disminución de viscosidad después del tratamiento es una medida de la descomposición molecular
20 del polímero que se ensaya. Corrientemente se examina la mezcla de una muestra patrón de comportamiento conocido cada vez que se hace un ensayo, utilizándose esta como referencia para establecer el valor correcto de la muestra que se ensaya. El valor corregido se comunica como porcentaje de descomposición sónica, el cual se calcula a partir de la fórmula:

$$\frac{(\text{Visc. de la mezcla antes del ensayo} - \text{Visc. mezcla después del ensayo})}{(\text{Visc. de la mezcla antes del ensayo} - \text{Visc. del aceite base})} \times 100$$

30



TABLA VI

	<u>Eficiencia Espesadora</u>	<u>\bar{M}_w/\bar{M}_n</u>	<u>Descomposición Sónica, %</u>	
	2,2	2,2	8	
5	Polímero II	1,6	34,4	18
	Polímero III	1,6	27,2	54

10 Como se ve a partir de los resultados anteriores, los Polímeros II y III que son polimodales y/o tienen distribuciones amplias de pesos moleculares, son apreciablemen-
te menos resistentes a la degradación por cizallamiento que el Polímero I, que posee una estrecha distribución de pesos moleculares. Esto es cierto aun cuando el Polímero I (que es un polímero de la invención) tiene la máxima
15 eficiencia espesadora. Como la estabilidad al cizallamiento es inversamente proporcional a la eficiencia espesadora, este ejemplo ilustra la importancia de la distribución de pesos moleculares en la estabilidad al cizallamiento.

EJEMPLO 4

20 Este ejemplo sirve para ilustrar la correlación entre el grado de cristalinidad de un copolímero de la presente invención y su poder como mejorador del I.V. En este ejemplo, se preparó un cierto número de copolímeros etileno-
propileno de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo I ex-
cepto que las relaciones de alimentación etileno-propileno
25 se controlaron para dar diversas composiciones de polímero que se examinaron en cuanto a sus grados de cristalinidad por difracción de rayos X. El procedimiento utilizado fue similar al de Weidinger y Hermans, Makromolekular Chem.,
30 50, 98 (1961). El método de determinación de la fracción



28 M

crystalina en el polímero etileno-propileno consistía en:
(1) obtener un difractograma de la muestra copolímero
de etileno-propileno, (2) medir las áreas amorfa y cristali-
na del difractograma y (3) calcular el porcentaje de cris-
talinidad a partir de estas dos medidas.

5

El método está basado en tomar una serie de difractogramas de muestras de copolímero etileno-propileno que varían en cristalinidad. Se normalizan los datos para la misma absorbancia. Una gráfica del área cristalina normalizada en función del área amorfa normalizada da una relación lineal entre las dos cantidades. Esto permite el cálculo de la fracción cristalina en cualquier otra muestra a partir de las áreas cristalina y amorfa observadas.

10

Se compararon los I.V. de cada una de estas muestras de copolímero etileno-propileno para pesos moleculares medios por viscosidad iguales (igual poder espesador), y los datos resultantes se presentan en la Tabla VII, en términos de porcentaje de cristalinidad e I.V.

15

20



TABLA VII

	Muestra Núm.	Moles de Etileno	% Eficiencia de Espesadora	% de Cristalinidad	I.V. (1)
5	1	60	2,0	0,0	128
	2	72	2,0	2,64	131
	3	77	2,0	11,47	136
	4	78	2,0	13,87	140
	5	80	2,0	19,75	136
10	6	81	2,0	24,82	131 ⁽²⁾
	7	82	(3)	(3)	(3)

(1) Índice de Viscosidad determinado por ASTM D 567 en Disolvente 150 Neutral, que es un aceite de tipo parafínico, neutro, extraído con disolventes, que tiene una viscosidad de 150 S.S.U. a 37,8°C.

(2) El polímero produjo una turbidez visible en el Aceite de Referencia 150.

(3) Prácticamente insoluble en aceite.

Puede verse a partir de lo anterior que la cristalinidad del polímero y el contenido de etileno del mismo tienen un efecto importante en las propiedades de I.V. del polímero.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 30 de Junio de 1.969, bajo el número 837.733 (parcial), se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.



REIVINDICACIONES

=====

5 Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Certi-
ficado de Adición en España, son los siguientes:

10 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la
Patente principal Nº 356.612, solicitada el 29 de Julio de
1968 por "un procedimiento para la preparación de polímeros
mejoradores del índice de viscosidad", caracterizadas por la
siguiente combinación de parámetros: (a) un contenido de etileno
comprendido dentro del intervalo que va desde aproxima-
damente 60 a 80% en moles, en el que dicho polímero no con-
tiene más de aproximadamente 1,3% en peso de una fracción
15 de polímero que es insoluble en decano normal a 45°C; (b)
un grado de cristalinidad menor de 25% aproximadamente;
(c) una relación M_w/M_n menor de 4,0 aproximadamente; y (d)
un peso molecular medio por viscosidad comprendido dentro
del intervalo que va desde aproximadamente 10.000 a 200.000.

20 2.- Mejoras según la reivindicación 1, en las que
la relación M_w/M_n es menor de 2,6 aproximadamente.

3.- Mejoras según las reivindicaciones 1 ó 2,
en las que dicho polímero no contiene ninguna fracción que
sea insoluble en decano normal a 45°C.

25 4.- Mejoras según la reivindicación 1, que com-
prenden una composición de aceite de baja turbidez que con-
tiene una proporción principal de un aceite lubricante y
aproximadamente 0,01 a 30% en peso, basado en el aceite,
de un polímero soluble en aceite constituido por etileno y
una alfa-olefina C_3 a C_{18} , caracterizándose dicho polímero



2346

5 por la siguiente combinación de parámetros: (a) un contenido de etileno comprendido dentro del intervalo que va desde aproximadamente 60 a 80% en moles, en el que dicho polímero no contiene más de 1,3% en peso aproximadamente de una fracción de polímero que es insoluble en decano normal a 45°C; (b) un grado de cristalinidad menor de 25% aproximadamente; (c) una relación M_w/M_n menor de 4,0 aproximadamente; y (d) un peso molecular medio por viscosidad comprendido dentro del intervalo que va desde aproximadamente 10.000 a 200.000.

5 5.- Mejoras según la reivindicación 4, en las que dichas alfa-olefina es propileno.

15 6.- Mejoras según las reivindicaciones 4 ó 5, en las que dicho polímero tiene un peso molecular medio por viscosidad comprendido dentro del intervalo que va desde aproximadamente 30.000 a 100.000.-

20 7.- Mejoras según las reivindicaciones 4-6, en las que dicho polímero tiene un contenido de etileno comprendido dentro del intervalo que va desde aproximadamente 72 a 80% en moles y una relación M_w/M_n menor de aproximadamente 2,6.

8.- Mejoras según las reivindicaciones 4-7, en las que dicho polímero está presente en una concentración que va desde 0,3 a 2,5% en peso, basada en aceite.

25 9.- Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 4-8, en las que dicho polímero no contiene más de aproximadamente 0,5% en peso de una fracción de polímero que es insoluble en decano normal a 45°C.

30 10.- Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 4-8, en las que dicho polímero no contiene ninguna fracción

28 AGO



que sea insoluble en decano normal a 45°C.

11.- Mejoras según las reivindicaciones 4-10,
en las que dicho polímero está constituido por 0 a 10% en
moles de un tercer monómero seleccionado del grupo conti-
5 tuído por alfa-olefinas C₄ - C₁₆, diolefinas C₆ - C₂₈ no-con-
jugadas, y combinaciones de las mismas.

12.- Mejoras según cualquiera de las reivindica-
ciones anteriores que comprenden un concentrado de aceite
constituido por un disolvente hidrocarburado y 5 a 50% en
10 peso, basado en el disolvente, del polímero definido en
las reivindicaciones 1 - 3.

13.- Mejoras según la reivindicación 1, que com-
prende poner en contacto una alimentación de monómero cons-
tituida por etileno y una alfa-olefina C₃ - C₁₈ a una rela-
15 ción en peso de etileno a alfa-olefina comprendida dentro
del intervalo que va desde aproximadamente 0,1 a 10, con
(a) un sistema catalítico de polimerización constituido
por oxihaluro de vanadio y sesquicloruro de etil aluminio
con una relación molar de aluminio a vanadio comprendida
20 dentro del intervalo que va desde aproximadamente 1 a 50
y una relación en peso de catalizador a monómero total com-
prendida dentro del intervalo que va desde aproximadamente
2 x 10⁻⁴ hasta 2 x 10⁻², y (b) hidrógeno gaseoso a una con-
centración comprendida dentro del intervalo que va desde
25 aproximadamente 0,01 a 20% en moles, basada en los moles
totales de la alimentación de monómeros.

14.- Mejoras según la reivindicación 13, en las
que dicha alimentación de monómero tiene una relación en
peso de etileno a alfa-olefina comprendida dentro del in-
30 tervalo que va desde aproximadamente 0,5 a 5, y dicha alfa-
-olefina es propileno.

26.8.69



15.- Mejoras según las reivindicaciones 13 ó 14,
en las que dicho catalizador está constituido por oxiclo-
ruro de vanadio y sesquicloruro de etilaluminio, presentes
5 en una relación molar de aluminio a vanadio comprendida
dentro del intervalo que va desde aproximadamente 3 a 15,
y dicho hidrógeno gaseoso está presente en una concentra-
ción comprendida dentro del intervalo que va desde aproxi-
madamente 0,25 a 5% en moles, basada en los moles totales
de alimentación de monómero.

10 16.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA
PATENTE PRINCIPAL No. 356612, solicitada el 29 de Julio
de 1969, por "Un procedimiento para la preparación de po-
límeros mejoradores del índice de viscosidad"

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede, representado en el dibujo que se acompaña y para
los fines que se han especificado

La presente Memoria consta de treinta y ocho
hojas escritas a máquina por una sola cara.

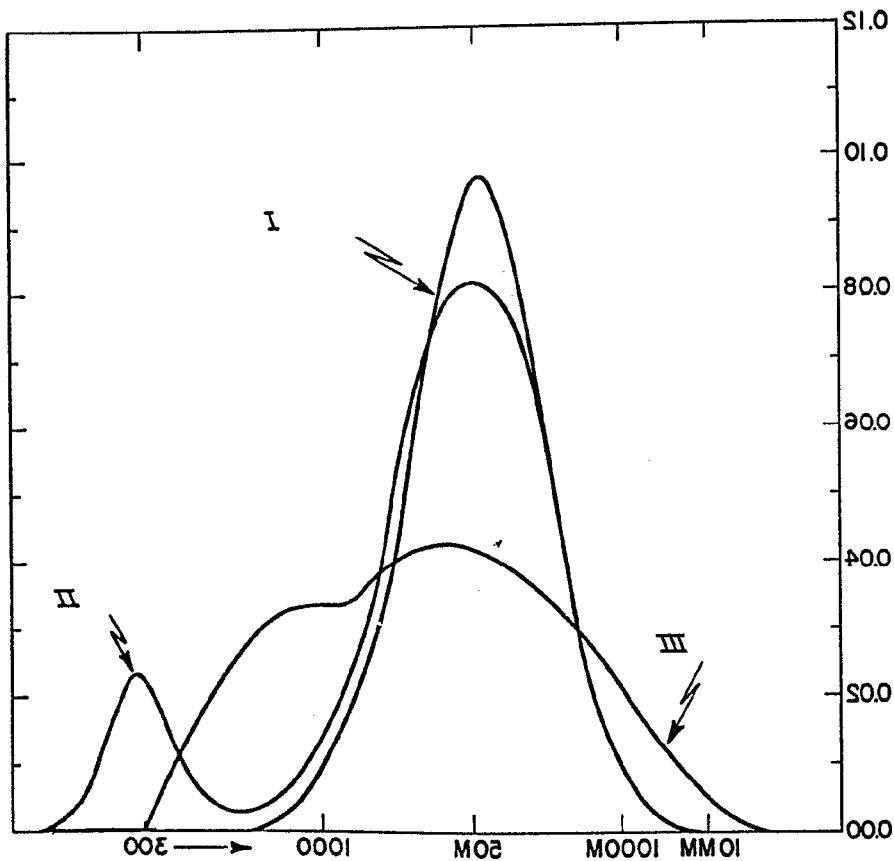
Madrid, 29 AGO. 1969

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Federa

26.8.69

A.A.B.



Arthur
Esso Research and Engineering Company