



16 FEBRUARI 1972

PATENTE DE INVENCION

411947

CIOM

Int. Cl.

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACEITES LUBRICANTES  
SINTETICOS A PARTIR DE ALFA OLEFINAS"

Solicitante: SNAM PROGETTI S.p.A.,  
entidad italiana, establecida en  
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

Prioridad: Solicitud de Patente No 20564 A/72,  
depositada en Italia en  
15 de Febrero de 1972.

411947



La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de aceites lubricantes sintéticos a partir de alfa olefinas. Más particularmente se refiere a la producción de aceites lubricantes sintéticos mediante

5 la polimerización de alfa olefinas puras individuales o de mezclas comerciales de alfa olefinas provenientes del "craqueo de parafinas" (wax cracking) con un sistema catalítico constituido por un catalizador y dos co-catalizadores.

10 Los sistemas catalíticos a que se hace referencia en la presente invención comprenden tres componentes, siendo uno de ellos un haluro de un metal de transición. En general, en dichos sistemas catalíticos los compuestos de los metales de transición se denominan "catalizadores" y el

15 resto de los componentes se denominan "co-catalizadores", aunque debe entenderse que el efecto de estos sistemas depende de la interacción de todos los componentes y que no puede hacerse distinción alguna respecto a la función de cada componente, haciéndose constar también que el

20 término "co-catalizador" se utiliza con la finalidad de lograr una mayor claridad en la descripción y en las reivindicaciones de la presente solicitud.

Es sabido que para aumentar el índice de viscosidad de los aceites minerales lubricantes se emplean los denominados "agentes mejoradores" del índice de viscosidad,

25 constituidos por polímeros con un peso molecular muy elevado; sin embargo, durante el funcionamiento del motor, dichos agentes se despolimerizan y consiguientemente los

411947



aceites que los contienen empeoran tanto en lo que concierne a su viscosidad como al índice de viscosidad.

Esta desventaja se ha superado utilizando aceites lubricantes sintéticos, los cuales poseen de por sí la característica de un elevado índice de viscosidad, que no disminuye durante el uso e incluso tampoco después de un largo período de funcionamiento.

La producción de dichos aceites sintéticos se realiza principalmente por polimerización de las alfa-olefinas.

10 En un principio se utilizaron tanto catalizadores catiónicos del tipo  $AlCl_3$  como catalizadores del tipo de los peróxidos alquilos, como por ejemplo peróxido de di-tert-butilo.

Sin embargo, de este modo se obtuvieron aceites con índices de viscosidad relativamente elevados, es decir 15 con índices de viscosidad de 120 a 125.

Por el contrario, con catalizadores del tipo aniónico coordinado, es decir del tipo Ziegler, por ejemplo  $AlEt_3$  y sus derivados, se obtuvieron lubricantes con índices de viscosidad superiores a 130. Dichos catalizadores tienen, 20 sin embargo, la desventaja de dar lugar a aceites lubricantes que presentan una viscosidad relativamente baja.

Para eliminar este inconveniente se ha recurrido a medidas apropiadas, tales como se describe en la Patente norteamericana Nº 3.113.167, según la cual el aceite lubricante se produce en dos etapas, en la primera de las cuales 25 se emplea una relación de los componentes del catalizador que hace posible obtener polímeros sólidos, y en la segunda etapa, mediante variación de la relación mencionada, se

411947



obtienen polímeros líquidos que disuelven a los primeros, y de este modo es posible obtener aceites con la viscosidad deseada. Sin embargo, es evidente lo complejo de este modo de proceder.

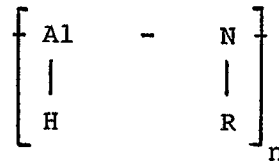
5 Otra desventaja no despreciable de los mencionados catalizadores viene dada por el tiempo que se requiere para la polimerización, el cual oscila entre 8 y 24 horas, utilizándose principalmente tiempos de 16 a 23 horas.

Se ha descubierto ahora que dichos aceites sintéticos  
10 de alto índice de viscosidad y viscosidad apropiada pueden ser preparados, sin las desventajas mencionadas, mediante el procedimiento de la presente invención, el cual consiste en una polimerización tanto de alfa-olefinas normales puras como de mezclas comerciales de alfa-olefinas provenientes  
15 del craqueo de parafinas (wax cracking) y de la fórmula general  $R-CH = CH_2$ , donde R es un radical alquilo que contiene de 2 a 16 átomos de carbono, y se caracteriza porque dicha polimerización se efectúa en presencia de un sistema catalítico constituido por un catalizador que comprende un  
20 compuesto de un metal de transición seleccionado entre los grupos IV a VIII del sistema periódico de los elementos y por dos co-catalizadores aniónicos coordinados, uno de los cuales es un compuesto de aluminio de naturaleza inorgánica, es decir completamente libre del enlace metal-carbono, en  
25 tanto que el otro es un compuesto de aluminio del tipo Ziegler convencional con enlace metal-carbono; el co-catalizador de naturaleza inorgánica consiste en un polímero poliimínico lineal (poliimino alano o PIA) de la siguiente

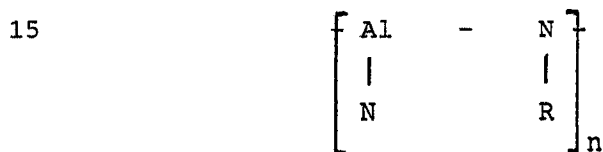
411947



fórmula:



donde n es un número entero no superior a 50, preferible-  
 5 mente comprendido entre 4 y 25, y R es un radical alquilo,  
 arilo o cicloalquilo. Dicho co-catalizador es el mismo que  
 se emplea en el procedimiento objeto de la solicitud de  
 Patente de Invención No 387.388, depositada en 29 de  
 Diciembre de 1970 a nombre del mismo solicitante; el  
 10 co-catalizador del tipo Ziegler puede ser o bien un sesqui-  
 cloruro alquilo de aluminio ( $\text{AlR}_{1,5} \text{Cl}_{1,5}$ ) o un mono-  
 cloruro dialquilo de aluminio ( $\text{AlR}_2\text{Cl}$ ) o un dicloruro  
 monoalquilo de aluminio ( $\text{Al R Cl}_2$ ). La adición de dicho  
 segundo co-catalizador al compuesto poliimínico



permite obtener polímeros que están comprendidos, en lo  
 referente a la viscosidad, en el campo de los aceites lubri-  
 cantes sin hacer uso del hidrógeno en función de contro-  
 20 lador y regulador de la polimerización de acuerdo con el  
 método de la mencionada solicitud de Patente de Invención  
 No 387.388 en la que, sin embargo, se utilizaban diferentes  
 tipos de alimentación, es decir operando en atmósfera de  
 nitrógeno; ello ocurre con todos los tipos de olefinas,  
 25 tanto en el caso de que sean alfa-olefinas puras (por ejem-  
 plo 1-deceno) como que sean alfa-olefinas comerciales (por

411947



ejemplo  $C_9 - C_{10}$ ) provenientes del craqueo de parafinas (wax cracking).

Mediante el procedimiento de la presente invención no se requiere el uso de hidrógeno y además el monómero  
5 1-deceno, que no toma parte en la reacción, no es sometido a hidrogenación alguna y es susceptible de ulterior polimerización.

Los dos co-catalizadores, es decir el PIA (poliimino alano) y el compuesto que contiene el enlace metal-carbono,  
10 el cual reduce el compuesto del metal de transición, están en una relación molar que oscila entre 60/40 y 90/10 según el intervalo de ebullición y la pureza de las alfa-olefinas de la alimentación. Preferiblemente se emplean las relaciones 70/30 y 80/20.

15 También la relación con la que se forma el complejo catalítico entre el PIA y el compuesto de metal de transición debe ser bien definida; dicha relación puede variar desde 1,1 a 1,7, utilizándose preferiblemente relaciones de 1,2 a 1,3.

20 Variando apropiadamente las dos relaciones molares mencionadas, es posible obtener aceites lubricantes en una amplia gama de viscosidades, desde 10 cSt a 30 cSt, e incluso mayores, a 99°C.

Para la relación molar entre el compuesto que contiene  
25 el enlace metal-carbono y el compuesto de metal de transición, se ha fijado el valor 1.

Como compuestos del metal de transición se emplea preferiblemente el  $TiCl_4$ , siendo posible utilizar el  $TiCl_3$

411947 14



o los compuestos del vanadio, tales como  $VCl_4$ ,  $VOCl_3$ , etc.

Como ya se ha dicho, el procedimiento según la presente invención es particularmente apropiado para las alfa-olefinas puras individuales o para mezclas de las mismas, obtenidas a partir del craqueo de parafinas, por ejemplo en el intervalo de  $C_4$  a  $C_6$ , de  $C_6$  a  $C_8$ , de  $C_7$  a  $C_9$ , de  $C_8$  a  $C_{10}$  hasta a  $C_{16}$ - $C_{18}$ , o sea las olefinas de normal producción industrial.

La reacción de polimerización se realiza preferiblemente dejando formar "in situ" el catalizador, es decir en las propias olefinas; en estas condiciones es posible operar en ausencia o en presencia de un disolvente, y en este último caso se obtienen aceites que presentan, con respecto a los obtenidos en ausencia de disolventes, viscosidades más bajas.

Operando, por el contrario con el catalizador "preformado" en el disolvente, se obtienen rendimientos de aceites notablemente inferiores.

Los hidrocarburos que pueden utilizarse como disolventes son los disolventes orgánicos convencionales, como los aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno, y sus derivados; los hidrocarburos halogenados, tales como clorobenceno, fluoro-benceno etc.; los hidrocarburos saturados, tales como pentanos, hexanos, heptanos, octanos, decanos, y las cicloparafinas, tales como ciclohexano, metil ciclohexano, etc.

Asimismo pueden utilizarse mezclas de dichos hidrocarburos. En general, la selección del disolvente se efectúa teniendo en cuenta que debe tener un punto de ebullición

411947



tal que las olefinas de alimentación y los polímeros obtenidos sean fácilmente separables por destilación.

La cantidad de disolvente puede alcanzar un volumen que puede llegar a ser hasta diez veces el de las olefinas  
5 alimentadas.

La temperatura de polimerización en el procedimiento en cuestión oscila entre 0° a 200°C, y preferiblemente entre 15° y 80°C. El efecto de la temperatura es diferente según que se utilicen, como alimentación, alfa-olefinas  
10 puras individuales o mezclas de alfa-olefinas provenientes del craqueo de parafinas. Con las primeras se obtiene, incrementando la temperatura, un menor rendimiento de aceite de viscosidad más alta, en tanto que con las segundas las diferencias al variarse la temperatura son menos notorias.

La relación en peso olefina/compuesto del metal de transición, utilizada en el procedimiento de la presente invención, puede estar comprendida entre 5 y 500, preferiblemente entre 50 y 150. Tal relación varía según el  
15 intervalo de ebullición y la pureza de las alfa-olefinas  
20 de alimentación.

La duración de la reacción puede alcanzar hasta 5 horas.

Utilizando el sistema catalítico de la invención, los recipientes de la reacción, después de haber sido cuidadosamente limpiados y secados, deben ser gaseados con un  
25 gas inerte seco, por ejemplo con nitrógeno.

Las alfa olefinas de alimentación deben ser sometidas a desaireación y a deshidratación y/o a un pretratamiento de purificación que puede realizarse de varias maneras: con

411947<sup>14</sup>

el mismo catalizador exhausto, con  $TiCl_4$  anhidro, con  $AlCl_3$  anhidro, con  $FeSO_4$  y  $H_2SO_4$ , mediante percolación en tamices de sílice y/o moleculares, etc. Las olefinas se mantienen luego, después de desaireación y deshidratación  
5 final, en una atmósfera de nitrógeno seco.

Las composiciones de las alfa-olefinas utilizadas como alimentación en la presente invención, son las siguientes:

A) 1-deceno

	Contenido en alfa-olefinas lineales,	97 % en peso
10	Peso específico a 20°C	0,741
	Índice de refracción $n_D^{20}$	1,4232
	Número de bromo g/100 g	114

B) Mezcla de alfa-olefinas comerciales  $C_9$ - $C_{10}$  procedentes del craqueo de parafinas

	Contenido en alfa-olefinas lineales, % en peso	87
15	Distribución átomos de carbono $C_9$	55 %
	" " " " $C_{10}$	45 %
	Peso específico a 20°C	0,742
	Índice de refracción, $n_D^{20}$	1,4240
	Peso molecular	132
20	Número de bromo, gr/100 g	120

También los disolventes que se emplean deben ser desaireados, deshidratados y mantenidos en una atmósfera de nitrógeno seco.

Al igual que las olefinas de alimentación y los disol-  
25 ventes, todos los componentes del sistema catalítico son mantenidos en una atmósfera de nitrógeno seco.

El aceite producido con el procedimiento de la presente

411947



invención no está saturado, conteniendo aproximadamente un doble enlace "por molécula"; es entonces sometido a una hidrogenación con un catalizador convencional que contiene Pd o Pt o Ni o CoMo, con el fin de eliminar la insaturación residual.

A continuación se reseñan, a título de ejemplos no limitativos, algunas formas de realización de la presente invención.

Ejemplo 1

En un reactor de 1 litro, provisto de un agitador y de una envoltura para la circulación de líquido, cuidadosamente secado y desaireado, y gaseado con nitrógeno seco, se introdujeron, en el siguiente orden, 350 cc (259 g) de 1-deceno al 97 %, 6,80 cc de una solución 2,23 molar de  $TiCl_4$ , 5,30 cc de una solución 0,84 molar de  $Et_{1,5}Cl_{1,5}$  y 13,80 cc de una solución 1 molar de poli-(N-isopropil imino alano).

La relación en peso olefina/ $TiCl_4$  era de 90. La reducción de  $TiCl_4$  se atribuyó en el 70 % al poliimino alano (con una relación molar Al/Ti = 1,3) y en el 30 % al sesquicloruro de etilo (con una relación molar Al/Ti = 1,0). Seguidamente se agitó a una temperatura de 25°C durante 5 horas.

Al final se desactivó el catalizador mediante la adición de alcohol isopropílico y luego se lavó la fase oleosa con HCl diluido y subsiguientemente con agua hasta una completa neutralización.

Después de la separación de la fase acuosa, la fase



oleosa se destiló a presión atmosférica para extraer la olefina no reaccionada, y subsiguientemente se realizó la destilación a presión reducida.

Extrayendo una fracción a una temperatura de cabeza de 400°C, referida a la presión atmosférica, se obtuvieron 44 g de dímero y 176 g de aceite, poseyendo este último un punto de ebullición superior a 400°C (400C+).

La conversión total respecto a las olefinas alimentadas fue de 84,9 % en peso y el rendimiento en aceite fue del 68 % en peso.

TABLA I

<u>Características</u>	<u>Método</u>	<u>Aceite 400°C+</u>
Peso específico a 20°C	ASTM D 1481	0,8337
Indice de refracción, $n_D^{20}$	ASTM D 1747	1,4678
15 Viscosidad cinemática a 99°C, cSt	ASTM D 445	19,14
Viscosidad cinemática a 37,8°C, cSt	ASTM D 445	121,7
Indice de viscosidad	ASTM D 2270	140/A - 188/B
Punto de colada, °C	ASTM D 97	<- 50
Residuo de carbono Ramsbottom, % en peso	ASTM D 524	0,03
20 Punto de neutralización, mg KOH/g	ASTM D 974	<0,04
Número de yodo g/100 g	I.P. 48	40
Peso molecular	osmómetro de tensión de vapor 650	

Debe destacarse que el monómero que no reacciona, no sufre prácticamente hidrogenación alguna y puede ser posteriormente polimerizado.

411947



El aceite 400°C+ fue subsiguientemente hidrogenado para la saturación completa de los dobles enlaces olefínicos.

La hidrogenación se realizó en autoclave mediante la utilización de un catalizador a base de Pd sobre alúmina en las siguientes condiciones: temperatura 220°C, presión de hidrógeno 80 kg/cm<sup>2</sup>, tiempo 5 horas. Las características del aceite hidrogenado se indican en la Tabla II.

TABLA II

<u>Características</u>	<u>Método</u>	<u>Aceite hidrogenado 400°C+</u>
10 Peso específico a 20°C	ASTM D 1481	0,8323
Índice de refracción, n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	ASTM D 1747	1,4664
Viscosidad cinemática a 99°C, cSt	ASTM D 445	19,94
Viscosidad cinemática a 37,8°C, cSt	ASTM D 445	130,0
Índice de viscosidad	ASTM D 2270	139/A - 186/B
15 Punto de colada, °C	ASTM D 97	<- 50
Residuo de carbono Ramsbottom, % en peso	ASTM D 524	0,03
Punto de neutralización, mg KOH/g	ASTM D 974	<0,04
Número de yodo g/100 g	I.P. 48	0,3
Peso molecular	osmómetro de tensión de vapor	670

20 Ejemplo 2

En un reactor de 1 litro, provisto de un agitador, secado, desaireado y gaseado con nitrógeno seco, se introdujeron, en el siguiente orden, 350 cc (259 g) de 1-deceno al 97 %, 6,80 cc de una solución 2,23 molar de TiCl<sub>4</sub>, 5,40 cc de una solución 0,84 molar de AlEt<sub>1,5</sub> Cl<sub>1,5</sub> y 11,65 cc



de una solución 1 molar de poli-(N-isopropilimino alano).

La relación en peso de olefinas/ $TiCl_4$  era de 90. La reducción de  $TiCl_4$  fue debida en el 70 % al poliiminoalano (con una relación molar Al/Ti = 1,1) y en el 30 % al EtAl sesquicloruro (con una relación Al/Ti = 1,0). Se agitó luego a la temperatura de 25°C durante un tiempo de 5 horas.

Después de tratar el producto de polimerización de igual modo que en el Ejemplo 1, se obtuvieron 53 g de dímero y 169 g de aceite 400°C+. La conversión fue del 85,7 % en peso y el rendimiento en aceite fue del 65,2 % en peso.

Las características del aceite 400°C+ se indican en la Tabla III.

TABLA III

<u>15</u> <u>Características</u>	<u>Método</u>	<u>Aceite 400°C+</u>
Peso específico a 20°C	ASTM D 1481	0,8301
Indice de refracción, $n_D^{20}$	ASTM D 1747	1,4667
viscosidad cinemática a 99°C, cSt	ASTM D 445	10,81
Viscosidad cinemática a 37,8°C, cSt	ASTM D 445	62,05
<u>20</u> Índice de viscosidad	ASTM D 2270	144/A - 178/B
Punto de colada, °C	ASTM D 97	< - 50

Los resultados anteriores muestran que variando la relación Al/Ti con respecto al alano desde 1,3 (del ejemplo 1) a 1,0, se obtienen aceites con viscosidad inferior.

25 Ejemplo 3

En un reactor de 1 litro, provisto de un agitador, secado, desaireado y gaseado con nitrógeno seco, se intro-

411947<sup>14</sup>

dujeron, en el siguiente orden, 350 cc (259 g) de  
 1-deceno al 97 %, 6,80 cc de una solución 2,23 molar de  
 $TiCl_4$ , 5,40 cc de una solución 0,84 molar de  $AlEt_{1,5}$   
 $Cl_{1,5}$  y 15,90 cc de una solución 1,0 molar de poli(N-isopro-  
 5 piliminoalano).

La relación en peso olefinas/ $TiCl_4$  fue de 90. La re-  
 ducción del  $TiCl_4$  se atribuyó en el 70 % al poliimonoalano  
 (con una relación molar Al/Ti = 1,5) y en el 30 % al  
 Al etil sesquicloruro (con una relación molar Al/Ti = 1,0).

10 Seguidamente se agitó a una temperatura de 25°C  
 durante un tiempo de 5 horas.

Después de tratar el producto de polimerización de  
 igual modo que en el Ejemplo 1, se obtuvieron 50 g de  
 dímero y 173 g de aceite 400°C+. La conversión fue del 86,1 %  
 15 en peso y el rendimiento en aceite fue del 66,8 % en peso.

Las características del aceite 400°C+ obtenido se  
 indican en la Tabla IV.

TABLA IV

	<u>Características</u>	<u>Método</u>	<u>Aceite 400°C+</u>
20	Peso específico a 20°C	ASTM D 1481	0,8345
	Índice de refracción, $n_D^{20}$	ASTM D 1747	1,4680
	Viscosidad cinemática a 99°C, cSt	ASTM D 445	32,5
	Viscosidad cinemática a 37,8°C, cSt	ASTM D 445	209,4
	Índice de viscosidad	ASTM D 2270	138/A - 220/B
25	Punto de colada, °C	ASTM D 97	- 50

Dichos resultados muestran que mediante la variación  
 de la relación molar Al/Ti con respecto al alano de 1,3

411947



(del Ejemplo 1) a 1,5, se obtuvieron aceites con una viscosidad más alta.

Ejemplos 4 y 5

Estos ejemplos son similares al Ejemplo 1, variándose en ellos solamente la temperatura de polimerización. En un reactor de 1 litro, provisto de un agitador, secado, desaireado y gaseado con nitrógeno seco, se introdujeron, en el siguiente orden, 350 cc (259 g) de 1-deceno al 97 %, 6,80 cc de una solución 2,23 molar de  $TiCl_4$ , 5,40 cc de una solución 0,84 molar de  $AlEt_{1,5}Cl_{1,5}$  y 13,80 cc de una solución 1,0 molar de poli-(N-isopropiliminoalano).

Al igual que en el Ejemplo 1, la relación en peso olefinas/ $TiCl_4$  fue de 90 y la reducción de  $TiCl_4$  se atribuyó en el 70 % al poliimino alano (con una relación molar Al/Ti = 1,3) y en el 30 % al Al etil sesquicloruro (con una relación molar = 1,0).

La temperatura de polimerización fue de 50°C en el Ejemplo 4 y de 80°C en el Ejemplo 5. En ambos casos el tiempo fue de 5 horas.

Los productos de polimerización fueron tratados como en el Ejemplo 1. En el Ejemplo 4 se obtuvo una conversión del 58 % y un rendimiento en aceite del 45 %.

En el Ejemplo 5 la conversión fue del 55 % y el rendimiento en aceite fue del 39 %. Las características de los dos aceites 400°C+ se indican en la Tabla V.

---

TABLA V:

411947



TABLA V

<u>Características</u>	<u>Método</u>	<u>Aceite 400°C+ Ejemplo 4</u>	<u>Aceite 400°C+ Ejemplo 5</u>
Peso específico a 20°C	ASTM D 1481	0,8352	0,8368
5 Índice de refracción $n_D^{20}$	ASTM D 1747	1,4682	1,4688
Viscosidad cinemática a 99°C, cSt	ASTM D 445	76,1	159
Viscosidad cinemática a 37,8°C, cSt	ASTM D 445	516	1130
10 Índice de viscosidad	ASTM D 2270	131/A-238/B	127/A-267/B
Punto de colada, °C	ASTM D 97	- 45	- 43

Los resultados anteriores muestran que el aumento de la temperatura origina aceites con menor rendimiento y viscosidad más alta.

#### 15 Ejemplo 6

Este ejemplo es análogo al Ejemplo 1, con la única variante de la presencia de un disolvente.

En un reactor de 1 litro, provisto de un agitador, secado, desaireado y gaseado con nitrógeno seco, se introdujeron, en el siguiente orden, 350 cc (259 g) de 1-deceno al 97 % y 350 cc de benceno, 6,80 cc de una solución 2,23 molar de  $TiCl_4$ , 5,40 cc de una solución 0,84 molar de  $AlEt_{1,5}Cl_{1,5}$  y 13,80 cc de una solución 1,0 molar de poli-(N-isopropilimino alano).

25 Al igual que en el Ejemplo 1, la relación en peso olefinas/ $TiCl_4$  fue de 90 y la reducción del  $TiCl_4$  se atribuyó en el 70 % al poliiminoalano (con una relación molar

14  
411947



Al/Ti = 1,3) y en el 30 % al Al etil sesquicloruro (con una relación molar Al/Ti - 1,0).

Luego se agitó a una temperatura de 25°C durante un tiempo de 5 horas.

5 Después de tratarse el producto de polimerización como en el Ejemplo 1, se obtuvieron 47 g de dímero y 166 g de aceite.

La conversión total con respecto a las olefinas alimentadas fue del 82,2 % en peso, y el rendimiento en aceite fue 10 del 64,1 % en peso.

Las características del aceite 400°C+ obtenido se indican en la Tabla VI.

TABLA VI

	<u>Características</u>	<u>Método</u>	<u>Aceite 400°C+</u>
15	Peso específico a 20°C	ASTM D 1481	0,8318
	Índice de refracción, $n_D^{20}$	ASTM D 1747	1,4674
	Viscosidad cinemática a 99°C, cSt	ASTM D 445	12,34
	Viscosidad cinemática a 37,8°C, cSt	ASTM D 445	71,40
	Índice de viscosidad	ASTM D 2270	144/A-184/B
20	Punto de colada, °C	ASTM D 97	<- 50

Comparando estos resultados con los del Ejemplo 1, puede comprobarse que la adición del disolvente a la olefina de la alimentación reduce la viscosidad del aceite, manteniendo prácticamente inalterado el rendimiento.

25 Ejemplo 7

En este ejemplo, al igual que en los siguientes, se empleó como alimentación una mezcla de alfa-olefinas C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub>

411947

14



procedente del craqueo de parafinas (wax cracking).

En un reactor de 1 litro, provisto de un agitador, secado, desaireado y gaseado con nitrógeno seco, se introdujeron, en el siguiente orden, 350 cc (260 g) de una mezcla de olefinas comerciales C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> proveniente del craqueo de parafinas, con un contenido de alfa-olefinas del 87 %, 6,80 cc de una solución 2,23 molar de TiCl<sub>4</sub>, 5,40 cc de una solución 0,84 molar de AlEt<sub>1,5</sub>Cl<sub>1,5</sub> y 13,80 cc de una solución 1,0 molar de poli-(N-isopropilimino alano).

Al igual que en el Ejemplo 1, la relación en peso olefinas/TiCl<sub>4</sub> fue de 90, y la reducción de TiCl<sub>4</sub> se atribuyó en el 70 % al poliimonoalano (con una relación molar Al/Ti = 1,3) y en el 30 % al Al etil sesquicloruro (con una relación molar Al/Ti = 1,0).

A continuación se agitó a una temperatura de 25°C durante un tiempo de 5 horas.

Después de tratarse el producto de polimerización de igual modo que en el Ejemplo 1, se obtuvieron 27 g de dímero y 100 g de aceite 400°C+. La conversión fue del 48,8 % en peso y el rendimiento en aceite fue del 38,4 % en peso.

Las características del aceite 400°C+ así obtenido se indican en la tabla VII.

TABLA VII

<u>Características</u>	<u>Método</u>	<u>Aceite 400°C+</u>
Peso específico a 20°C	ASTM D 1481	0,8422
Índice de refracción, n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	ASTM D 1747	1,4705
Viscosidad cinemática a 99°C, cSt	ASTM D 445	25,31

411947



Viscosidad cinemática a 37,8°C, cSt	ASTM D 445	180,9
Indice de viscosidad	ASTM D 2270	136/A - 183/B
Punto de colada, °C	ASTM D 97	<- 50

Los resultados anteriores muestran que incluso si se  
 5 opera con la mezcla de alfa-olefinas comerciales C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub>  
 procedentes del craqueo de parafinas, los aceites obtenidos  
 presentan buenas características.

Los rendimientos son inferiores a los obtenidos en  
 el Ejemplo 1 a partir de 1-deceno, a causa de las impurezas  
 10 presentes en dicha mezcla.

#### Ejemplo 8

Este ejemplo es análogo al Ejemplo 7, con la única  
 variante de la disminución de la relación en peso olefinas/  
 TiCl<sub>4</sub> de 90 a 60.

15 En un reactor de 1 litro, provisto de un agitador,  
 secado, desaireado y gaseado con nitrógeno seco, se intro-  
 dujeron, en el siguiente orden, 350 cc (260 g) de una  
 mezcla de olefinas comerciales C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> provenientes del  
 craqueo de parafinas, con un contenido de alfa-olefinas del  
 20 87 %, 10,20 cc de una solución 2,23 molar de TiCl<sub>4</sub>, 8,10 cc  
 de una solución 0,84 molar de AlEt<sub>1,5</sub> Cl<sub>1,5</sub> y 20,70 cc de  
 una solución 1 molar de poli-(N-isopropiliminoalano).

La relación en peso olefinas/TiCl<sub>4</sub> fue de 60. La  
 reducción del TiCl<sub>4</sub> se atribuyó en el 70 % al poliiminoalano  
 25 (con una relación molar Al/Ti = 1,3) y en el 30 % al Al etil  
 sesquicloruro (con una relación molar Al/Ti = 1,0).

Luego se agitó a la temperatura de 25°C durante un

411947



tiempo de 5 horas.

Después de tratar el producto de polimerización de igual modo que en el Ejemplo 1, se obtuvieron 39 g de dímero y 135 g de aceite 400°C+.

- 5 La conversión fue del 67 % en peso y el rendimiento en aceite fue del 52 % en peso.

Las características del aceite obtenido se indican en la Tabla VIII.

TABLA VIII

<u>10</u>	<u>Características</u>	<u>Método</u>	<u>Aceite 400°C+</u>
	Peso específico a 20°C	ASTM D 1481	0,8420
	Índice de refracción, $n_D^{20}$	ASTM D 1747	1,4704
	Viscosidad cinemática a 99°C, cSt	ASTM D 445	23,59
	Viscosidad cinemática a 37,8°C, cSt	ASTM D 445	169,0
15	Índice de viscosidad	ASTM D 2270	136/A-179/B
	Punto de colada, °C	ASTM D 97	<- 50

- Comparando estos resultados con los del Ejemplo 7 puede deducirse que, operando con olefinas C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> procedentes del craqueo de parafinas, el efecto de las impurezas en el
- 20 rendimiento puede ser limitado aumentando la cantidad de catalizador. Las características del aceite permanecen satisfactorias.

Es de destacar que el monómero que no toma parte en la reacción no sufre prácticamente hidrogenación alguna.

- 25 El aceite 400°C+ fue hidrogenado para saturar completamente los dobles enlaces olefínicos.

411947



La hidrogenación se realizó en autoclave utilizando un catalizador a base de Pd sobre alúmina en las siguientes condiciones: temperatura 220°C, presión de hidrógeno 80 kg/cm<sup>2</sup>, tiempo 5 horas. Las características del aceite 5 hidrogenado se indican en la Tabla IX.

TABLA IX

<u>Características</u>	<u>Método</u>	<u>Aceite hidrogenado 400°C+</u>
Peso específico a 20°C	ASTM D 1481	0,8404
Indice de refracción, n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	ASTM D 1747	1,4690
10 Viscosidad cinemática a 99°C, cSt	ASTM D 445	24,42
Viscosidad cinemática a 37,8°C, cSt	ASTM D 445	176,5
Indice de viscosidad	ASTM D 2270	135/A-179/B
Punto de colada, °C	ASTM D 97	- 48

El aceite hidrogenado 400°C+ que se ilustra en la 15 tabla IX fue sometido a la prueba de estabilidad al cizallamiento con un oscilador sónico Raytheon (ASTM D 2603-671) durante un tiempo de 15 minutos, calculándose luego la variación de la viscosidad, medida a la temperatura de 99°C.

20 Los resultados aparecen en la Tabla X.

TABLA X

	<u>Viscosidad cinemática, cSt a 99°C</u>		<u>Variación de la viscosidad cine- mática</u>
	<u>al comienzo</u>	<u>después de la prueba</u>	
Aceite sintético hidrogenado	24,42	23,68	- 0,74 cSt

411947



De los datos anteriores puede deducirse que el aceite sintético hidrogenado del Ejemplo 8 tiene una buena resistencia a la despolimerización.

Ejemplos 9-10

5        Estos ejemplos se realizaron como el Ejemplo 8, con una relación en peso olefinas/ $TiCl_4$  igual a 60, pero variándose desde 70/30 a 80/20 la relación con la que los dos co-catalizadores reducen el  $TiCl_4$ .

10        En estas condiciones se redujo desde 1,3 a 1,2 la relación con la que se forma el complejo PIA- $TiCl_4$ , pues de lo contrario se hubiera obtenido un aceite con una viscosidad bastante elevada.

15        En el usual reactor de 1 litro, secado, desaireado y gaseado con nitrógeno seco, se introdujeron, en el siguiente orden, 350 cc (260 g) de la mezcla de olefinas  $C_9-C_{10}$  proveniente del craqueo de parafinas, con un contenido de alfa-olefinas del 87 %; 10,2 cc de una solución 2,3 molar de  $TiCl_4$ ; 5,4 cc de una solución 0,84 molar de  $AlEt_{1,5}Cl_{1,5}$  y 21,8 cc de una solución 1,0 molar de poli-(N-isopropil-  
20 iminoalano).

La relación en peso olefinas/ $TiCl_4$  fue de 60.

25        La reducción del  $TiCl_4$  se atribuyó en el 80 % al poliiminoalano (con una relación molar Al/Ti = 1,2) y en el 20 % al Al etil sesquicloruro (con una relación molar Al/Ti = 1,0).

La temperatura de polimerización fue de 25°C en el Ejemplo 9 y de 50°C en el Ejemplo 10. El tiempo fue en ambos casos de 5 horas.

411947



Los productos de polimerización fueron tratados como en el Ejemplo 1. En el Ejemplo 9 se obtuvo una conversión del 83 %, con un rendimiento en aceite 400°C+ del 63,5 %.

En el Ejemplo 10, la conversión fue del 79 % y el 5 rendimiento en aceite 400°C+ fue del 60 %.

Las características de los dos aceites 400°C+ obtenidos se indican en la Tabla XI.

TABLA XI

<u>Características</u>	<u>Método</u>	<u>Aceite 400°C+ del Ejemplo 9</u>	<u>Aceite 400°C+ del Ejemplo 10</u>
10 Peso específico a 20°C	ASTM D 1481	0,8428	0,8432
Indice de refracción, $n_D^{20}$	ASTM D 1747	1,4708	1,4711
Viscosidad cinemática a 99°C, cSt	ASTM D 445	29,11	36,5
Viscosidad cinemática a 37,8°C, cSt	ASTM D 445	206,5	255,2
15 Indice de viscosidad	ASTM D 2270	136/A-191/B	135/A-202/B
Punto de colada, °C	ASTM D 97	- 50	<- 50

Los resultados del Ejemplo 9 muestran, en comparación con los del Ejemplo 8, que es posible aumentar adicionalmente el rendimiento del aceite que se obtiene de las 20 olefinas comerciales (sin variación apreciable alguna en las características) mediante una variación adecuada tanto de la relación entre los co-catalizadores como de la relación PIA/TiCl<sub>4</sub>.

Del Ejemplo 10 se desprende que el aumento de la 25 temperatura, cuando se utilizan olefinas comerciales, no

411947<sup>14</sup>



ejerce influencia sensible alguna sobre el rendimiento y la viscosidad del aceite producido.

Ejemplo 11

Este ejemplo es similar al Ejemplo 9, con la diferencia de que la polimerización de las olefinas C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> se realizó mediante utilización del co-catalizador AlEt<sub>2</sub>Cl en lugar del AlEt<sub>1,5</sub>Cl<sub>1,5</sub>.

En un reactor de 1 litro, provisto de un agitador, secado, desaireado y gaseado con nitrógeno seco, se introdujeron, en el siguiente orden, 350 cc (260 g) de una mezcla de olefinas comerciales C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> provenientes del craqueo de parafinas, con un contenido de alfa-olefinas de 87 %, 10,2 cc de una solución 2,23 molar de TiCl<sub>4</sub>, 4,25 cc de una solución 1,07 molar de AlEt<sub>2</sub>Cl y 21,8 cc de una solución 1,0 molar de poli-(N-isopropiliminoalano).

La relación en peso olefinas/TiCl<sub>4</sub> fue de 60.

La reducción del TiCl<sub>4</sub> se atribuyó en el 80 % al poliiminoalano (con una relación molar Al/Ti = 1,2) y en el 20 % al Al dietil monocloruro (con una relación molar Al/Ti = 1,0).

La temperatura de polimerización fue de 25°C. El tiempo fue de 5 horas. Después de haberse tratado el producto de polimerización como en el Ejemplo 1, se obtuvieron 47 g de dímero y 153 g de aceite 400°C+.

La conversión fue de 77 % en peso y el rendimiento en aceite fue del 59 %.

Las características del aceite producido se indican en la Tabla XII.

411947



TABLA XII

<u>Características</u>	<u>Método</u>	<u>Aceite 400°C+</u>
Peso específico a 20°C	ASTM D 1481	0,8410
Indice de refracción, $n_D^{20}$	ASTM D 1747	1,4698
5 Viscosidad cinemática a 99°C, cSt	ASTM D 445	19,49
Viscosidad cinemática a 37,8°C, cSt	ASTM D 445	135,1
Indice de viscosidad	ASTM D 2270	136/A - 175/B
Punto de colada, °C	ASTM D 97	<- 50
10	Los resultados de este ejemplo demuestran que es posible sustituir el $AlEt_{1,5}Cl_{1,5}$ por el $AlEt_2Cl$ .	

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar  
 15 que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente N° 20564 A/72, depositada en Italia en 15 de Febrero de 1972, cuya prioridad  
 20 se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se Solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

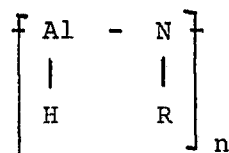
1ª.- Procedimiento para la preparación de aceites  
 25 lubricantes sintéticos a partir de alfa olefinas, particularmente mediante la polimerización de alfa olefinas normales puras o de mezclas comerciales de alfa olefinas provenientes del craqueo de parafinas, y de la fórmula

411947'



general  $R - CH = CH_2$ , donde R es un radical alquilo que contiene de 2 a 16 átomos de carbono, caracterizado porque la polimerización se efectúa en presencia de un sistema catalítico constituido por un catalizador que  
 5 comprende un compuesto de un metal de transición seleccionado entre los grupos IV a VIII del sistema periódico de los elementos y por dos co-catalizadores coordinados aniónicos, uno de los cuales es un compuesto de aluminio de naturaleza inorgánica, es decir libre del enlace  
 10 metal-carbono, en tanto que el otro es un compuesto de aluminio con el enlace metal-carbono.

2<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el co-catalizador de naturaleza inorgánica comprende un polímero lineal constituido por un compuesto  
 15 poliimínico de fórmula general



donde n es un número entero inferior a 50, preferiblemente comprendido entre 4 y 25, y R es un radical alquilo,  
 20 arilo o cicloalquilo.

3<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el co-catalizador con enlace metal-carbono es un aluminio alquilo sesquicloruro que tiene por fórmula  $AlR_{1,5}Cl_{1,5}$ , donde R es un grupo alquilo.

ME

411947

14



4<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el co-catalizador con el enlace metal-carbono es un aluminio dialquilo monocloruro que tiene por fórmula  $AlR_2Cl$ , donde R es un grupo alquilo.

5        5<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el co-catalizador que tiene el enlace metal-carbono es un aluminio monoalquilo dicloruro que tiene por fórmula general  $AlR Cl_2$ , donde R es un grupo alquilo.

10       6<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la polimerización se realiza en una atmósfera de nitrógeno seco.

15       7<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque los dos co-catalizadores que reducen el compuesto de metal de transición se emplean en una relación que oscila entre 60/40 y 90/10, preferiblemente entre 70/30 y 80/20.

20       8<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la relación molar entre el compuesto poliimínico y el compuesto del metal de transición se escoge entre 1,1 y 1,7, preferiblemente entre 1,2 y 1,3, fijándose en 1 la relación molar entre el compuesto que tiene el enlace metal-carbono y el compuesto del metal de transición.

25       9<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, carac-

ME

411947



terizado porque en el compuesto del metal de transición, el metal se escoge entre los metales de los grupos IV a VIII del sistema periódico de los elementos, y preferiblemente dicho compuesto es  $TiCl_4$ .

5        10<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la relación en peso olefinas/compuesto del metal de transición se escoge entre 10 y 500, preferiblemente entre 50 y 150.

10        11<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de un disolvente aromático seleccionado entre el benceno, tolueno, xileno, y sus derivados, y/o de un disolvente hidrocarburo halogenado seleccionado entre el clorobenceno, el fluorobenceno y/o un disolvente hidrocarburo saturado  
15        seleccionado entre los pentanos, los hexanos, los heptanos, los octanos y/o entre las cicloparafinas tales como el ciclohexano, metilciclohexano y dimetilciclohexano.

20        12<sup>a</sup>.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la polimerización se efectúa a temperaturas comprendidas entre 0 y 200°C, y preferiblemente entre 15°C y 80°C.

25        13<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque se opera de forma que se obtienen aceites lubricantes que presentan aproximadamente una insaturación por cada molécula de polímero.

*ME*

411947

14



14<sup>a</sup>.-- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACEITES  
LUBRICANTES SINTETICOS A PARTIR DE ALFA OLEFINAS,  
tal y como queda descrito y reivindicado en la presente  
memoria que consta de veintinueve hojas mecanografiadas  
5 por una sola cara.

BARCELONA, 14 de Febrero de 1973.

SNAM PROGETTI S.p.A.  
P.P.

J. GOMEZ-ACEDO Y MODEI  
c.p. Fdo.: E. Ferragüela Colón

*m/e*