



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 582**

51 Int. Cl.:
C10M 105/06 (2006.01)
C10M 177/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07118933 .6**
96 Fecha de presentación : **19.10.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1916289**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.04.2008**

54 Título: **Bencenos de dialquilo ramificados y composiciones relacionadas.**

30 Prioridad: **25.10.2006 US 854102 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.10.2011

73 Titular/es: **FORMOSAN UNION CHEMICAL Corp.**
14F, No. 206, Sec. 2 Nanking E. Rd
Taipai, Taiwan, CN

72 Inventor/es: **Tsai, Chi-Hsien y**
Tsai, Chien-Hsun

74 Agente: **Temño Cenicerros, Ignacio**

ES 2 366 582 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Bencenos de dialquilo ramificados y composiciones relacionadas.

CAMPO DE LA INVENCIÓN

- 5 Esta invención se refiere a composiciones de aceite de base sintética que comprenden compuestos aromáticos con dos cadenas laterales largas de alquilo - es decir, que tienen un número de carbonos de C10 a C28 - en los que las cadenas laterales largas de alquilo han definido con precisión las características de ramificación. Más específicamente, la invención se refiere a una composición de aceite de base sintética que comprende un compuesto de dialquilo aromático de acuerdo con la parte del preámbulo de la reivindicación 1 y a procedimientos para preparar la misma.
- 10 Las composiciones de aceite de base sintética de esta invención tienen una combinación de alto índice viscométrico, baja volatilidad, excelentes propiedades a baja temperatura y una mejorada estabilidad térmica/de oxidación. Son particularmente adecuadas para su uso como aceite de base de prima sintética, como un segundo componente de aceite base, como diluyentes o como aditivos para aplicaciones de envasado de lubricantes y aditivos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

- 15 El alto índice viscométrico, baja volatilidad, baja temperatura superior, así como estabilidad térmica/de oxidación son las características de rendimiento más deseables y básicas mostradas por los aceites de base lubricantes sintéticos, tales como aceites de base de alfa olefina polimerizada conocido/abreviada como PAO. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos 6.869.917 muestra el uso de PAO en la formulación de aceite de motor sintético, en la que se indica que las PAO muestran un índice viscométrico, preferentemente, mayor de 120, una volatilidad Selby-NOACK (abreviada como NOACK) del 4 a aproximadamente el 12%. Se requerirá una especificación de volatilidad NOACK mínima del 13% para los requisitos de los futuros motores diesel pesados. El valor NOACK al 13% es la especificación del lubricante diesel propuesta por Cummins en 2007, y se indica como la volatilidad mínima para aceite de motores diesel distinto de 10W grados, por las asociaciones ACEA, EMA y JAMA, Especificación de Rendimiento Global para aceite de motor diesel ligero. Además, se reconoció que la PAO era una composición sintética sin cera con excelentes propiedades a baja temperatura que son importantes para aplicaciones de aceite de motor ya que mejora el rendimiento de bombeabilidad/arranque del aceite de motor, especialmente en condiciones climáticas frías, y para varias aplicaciones de lubricantes y aditivos que no toleran la formación de cristalización/cera a bajas temperaturas. El aceite de refrigeración es un ejemplo que requiere estar libre de ceras y excelentes propiedades a baja temperatura, descrito en detalle en el Informe de Investigación patrocinado por Air-Conditioning Research Institute, titulado "Using Acid Number as indicator for refrigeration system performance", ARTI-21CR/611-500, Informe Final, 1993. Básicamente, se proponen alquifenoles lineales para garantizar el funcionamiento sin ceras, véase la Patente de Estados Unidos 5.600.025. Por ejemplo, se sabe que la mínima presencia de componentes cerosos en los aceites de refrigeración provoca el bloqueo capilar y por lo tanto fallos del sistema. Las ceras se constituyen en lubricantes y aditivos que pueden taponar los dispositivos de filtración en línea en sistemas de distribución de aditivos y los sistemas de combustible o lubricante de los motores de funcionamiento actuales. Dicha obstrucción, obviamente, sería una catástrofe y ha de evitarse.

- 40 Un índice viscométrico mayor de 120 también es la especificación de rendimiento crítica que separa el aceite de base GIII, una de las categorías más altas de productos basados en aceite mineral, de los aceites de base GI y GII de menor grado. Debido a esta mejora de rendimiento y otras prestaciones en el rendimiento que son comparables a la PAO, con la excepción de las regiones con bajas temperaturas, hoy en día el aceite de base GIII se considera aceite de base "sintético" en Europa y Norte América.

- 45 A pesar de estas buenas características de rendimiento, los sintéticos que se han mencionado anteriormente, incluyendo aceites de base de PAO y GIII, tienen una escasa solvencia hacia el aditivo y por lo tanto, requieren a menudo un segundo componente de aceite de base, tal como éster u otros aceites de base que contengan oxígeno, tales como PAG solubles en aceite o aceite de base polar, tal como carbonatos. Véase "Esters in Synthetic Lubricants and High Performance Functional Fluids" (2ª ed.), Rudnick LR y Shubkin RL (eds.), Marcel Dekker, Nueva York, págs. 63-101. Los ésteres tienen buena solvencia a los aditivos, sin embargo, son propensos a la hidrólisis y la degradación térmica/de oxidación, dando como resultado una alta tendencia a la formación de ácido/fango. Los PAG solubles en aceite o aceites de base polares ofrecen algunas prestaciones de rendimiento, sin embargo, a menudo son higroscópicos y problemáticos con la compatibilidad de los componentes del sistema y el resto del propio lubricante. Por consiguiente, es altamente deseable tener un fluido sintético que cumpla todos los requisitos de rendimiento anteriores y entre tanto proporcionar las características de rendimiento adicionales, tales como la solvencia inherente a los aditivos.

- 55 Los fluidos de alquilbenceno pesados sintéticos, en lo sucesivo en este documento denominados como "alquilatos pesados", se conocen en el mercado como los subproductos aislados a partir de la producción de detergente de alquilato haciendo reaccionar materia prima de olefinas o parafinas con benceno. Véase el Handbook of Petroleum Refining Processes, McGraw-Hill, Nueva York, Segunda Edición, 1977, de R. A. Meyers, páginas 153-166. Estos alquilatos pesados proporcionan solvencia inherente, excelentes propiedades a bajas temperaturas y una estabilidad

térmica/de oxidación mejorada cuando se comparan con aceites minerales obtenidos a partir de petróleo, sin embargo, muestran generalmente un índice viscométrico pobre y una alta volatilidad debido al hecho de que contienen una parte significativa de productos isomerizados/reordenados distintos del producto re-alquilado del alquilato detergente que incluyen dialquibenceno (abreviado como DAB), así como alquilatos mayores. Por ejemplo, los alquilatos pesados en base a olefinas ramificadas, tales como tetrámeros de propileno proporcionan un VI pobre de menos de 30 hasta incluso valores negativos, mientras que los alquilatos pesados en base a olefinas lineales proporcionan un índice viscométrico generalmente de entre 40 y 110 que no es mejor que el de los productos basados en el aceite mineral tradicional. A causa de estas deficiencias, el uso de los alquilatos pesados se hace como los sustitutos sintéticos para aceites nafténicos y se limita a aplicaciones en las que no se da una alta demanda de la volatilidad y el índice viscométrico, tales como aquellas en sistemas cerrados herméticamente, por ejemplo, aceite de refrigeración, aplicaciones de fluidos de transferencia de calor y de aislamiento.

La Patente de Estados Unidos 3.173.965 describe la síntesis de alto rendimiento de DAB con un mínimo del índice viscométrico de no menos de 95 y un punto de fluidez de no más de 15°F (-9,4°C) a través de un procedimiento de alquilación de dos etapas en presencia de catalizadores ácidos líquidos de Friedel Crafts, tales como HF, AlCl₃, BF₃, etc. Los agentes de alquilación adecuados incluyen alfa olefinas lineales puras u olefinas hechas mediante procedimientos de craqueo de cera o petróleo.

La Patente de Estados Unidos N° 4.148.834 muestra adicionalmente el uso de AlCl₃ o AlBr₃ en el procedimiento de la segunda etapa de alquilación anterior en el que mejora el índice de viscosidad de los productos que están hechos con catalizadores de HF.

La patente de Estados Unidos N° 3.288.716 describe el uso de un fondo de subproducto de alquilato con un índice de viscosidad mínima de al menos 90, una viscosidad de -40°C de no más de 25.000 cSt, un punto de fluidez de al menos -70°C y un punto de inflamación de al menos 237,28°C (430°F).

La patente de Estados Unidos N° 4.011.166 describe el procedimiento simultánea de polimerización-alquilación haciendo reaccionar alfa olefinas de cadena lineal más corta con benceno. Tal química química proporciona productos de alquilato con una viscosidad mucho mayor y un índice viscométrico algo mejorado, pero no las propiedades de baja temperatura en las que el concesionario de la patente indica las dificultados al mejorar los puntos de fluidez cuando el número de átomos de carbono es C14 y superior.

La patente de Estados Unidos N° 6.491.809 muestra la producción de DAB a través del uso de catalizadores sólidos de forma selectiva haciendo reaccionar benceno con alfa olefinas lineales. La selectividad de forma de los catalizadores minimiza la isomerización de la cadena lateral de alquilo y permite la formación exclusiva de DAB con un contenido en isómeros bilineales excepcionalmente alto. La formación de un contenido en isómeros bilineales alto proporciona el alto índice viscométrico; sin embargo, da como resultado un producto de DAB con puntos de fluidez excepcionalmente altos, viscosidad de arranque en frío pobre, así como una tendencia a la cristalización alta a temperaturas de has 0°C.

La presente invención describe el uso de olefinas con un grado ligero/controlado de ramificación, denominadas en el presente documento Olefinas Ligeramente Ramificadas, en la producción de la composición de DAB con una combinación sorprendente y novedosa de prestaciones de rendimiento que no coinciden con los alquilatos pesados, así como los descritos en las técnicas anteriores de los anteriores. Esta combinación de prestaciones de rendimiento califica la composición de DAB de la presente invención como un aceite base independiente y de prima sintética para una amplia gama de aplicaciones de lubricantes. Se constituye de un resto de benceno que proporciona la solvencia inherente a los aditivos, así como prestaciones de rendimiento adicionales, tales como una lubricidad mejorada con y sin aditivos, y por lo tanto, también puede usarse como reemplazos de los ésteres en forma de un segundo aceite base o componente de aditivo.

Se conoce un aceite de base sintética de acuerdo con la parte del preámbulo de la reivindicación 1 a partir del documento US 6.491.809 B1. En particular, el documento US 6.491.809 B1 describe composiciones de DAB con un número de metilos totales de 2 y una proporción principal de 2 isómeros. Además, muestra que los DAB asimétricos, por ejemplo DAB C10-14 muestran propiedades físicas muy superiores en comparación con las versiones simétricas, por ejemplo DAB C12-12 (consúltese la Tabla 1 en D1). Es decir, el punto de fluidez para C10-C14 difiere significativamente de por ejemplo C12-C12 o C14-14.

50 RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención tiene por objeto mejorar el punto de fluidez y otras propiedades de baja temperatura, tales como CCS a -40°C de aceites de base sintética que comprenden un compuesto de dialquilo aromático, mientras que se mantienen el índice viscométrico y las volatilidades más o menos intactos.

Este problema técnico se resuelve por un aceite de base sintética que tiene las características de la reivindicación 1. Se establecen realizaciones ventajosas que incluyen procedimientos para preparar dichos aceites de base sintética en las reivindicaciones adicionales.

De acuerdo con la invención, se proporcionan composiciones de DAB ligeramente modificadas, que comprenden

principalmente los productos de di-alkilación haciendo reaccionar benceno en presencia de catalizadores ácidos sólidos con Olefinas Ligeramente Ramificadas, en los que las olefinas tienen un número de átomos de carbono en el intervalo de C₁₀ a C₂₈, o C₁₁-C₂₄, o incluso más preferentemente C₁₂-C₁₈.

Las características de ramificación del DAB ligeramente ramificado se determinan como se indica a continuación:

$$\text{TMN} = \text{Longitud media de la cadena} \times \frac{\text{Suma de las áreas integradas para todos los grupos metilo}}{\text{Área de integración total para todos los carbonos alifáticos}}$$

Número de carbonos

5 BI = TMN menos 2 (dos carbonos de metilo terminales)

Las características de ramificación del DAB ligeramente modificado se definen por el "número de metilos totales (abreviado como TMN)" determinado por la espectroscopía de RMN C¹³ que es de 2,1 a 3,5, preferentemente de 2,15 a 3,25, o incluso más preferentemente de 2,2 a 3,0.

10 El "índice de ramificación (abreviado como BI)" definido por el grado de ramificación se determina que es de más de 0,1 a menos de 1,5, o más preferentemente, de 0,15 a 1,25, o incluso más preferentemente, de 0,2 a 1,0.

En una realización de la invención, las Olefinas Ligeramente Ramificadas de la presente invención pueden ser de tipo terminal, internas o de vinilideno, o una mezcla que contiene al menos uno de dichos tipos de funcionalidad preparada en las condiciones de isomerización/alkilación con catalizadores apropiados conocidos en la técnica.

15 En otra realización de la invención, las olefinas ligeramente ramificadas de la presente invención pueden seleccionarse de una gama de átomos de carbono sencillos, tales como C₁₀, C₁₁, C₁₂, C₁₃, C₁₄ o C₁₅ o similares, o una mezcla de diferentes gamas de carbonos.

20 En una realización de la invención, las Olefinas Ligeramente Ramificadas se obtienen mediante la isomerización previa de alfa olefinas lineales con las características de ramificación deseadas, o a través de la deshidrogenación de parafinas seguido de isomerización estructural, o deshidrogenación de isoparafinas con las características de ramificación deseadas generadas mediante procedimientos conocidos en la técnica, o como alternativa, pueden generarse *in situ* a través de un procedimiento simultáneo de alkilación/isomerización dando origen a las características de ramificación deseadas por la presente invención.

25 En otra realización de la invención, las Olefinas Ligeramente Ramificadas de la presente invención pueden prepararse a través de oligomerización de olefinas, tal como dimerización de hexenos/octenos u otros procedimientos químicos, tales como reacciones de Fischer Tropsch conocidos en la técnica, para conseguir la ramificación deseada, o a través de la mezcla de olefinas con diferentes características de ramificación, por ejemplo, combinando alfa olefinas lineales con olefinas ramificadas que pueden seleccionarse de las anteriores.

30 En una realización de la invención, el DAB ligeramente modificado contiene una mezcla de productos poli-alkilados que pueden alkilatos di-, tri- o superiores, con un contenido en DAB mayor del 85% y un contenido en mono-alkilatos menor del 0,5%.

35 La composición de DAB obtenida de acuerdo con las realizaciones de la invención puede hidroterminarse, tratarse con arcilla o procesarse para mejorar su color y aspecto y puede usarse para formular aceites de lubricantes en cantidades de aproximadamente el 1% al 100%. Los aceites lubricantes pueden contener varios aditivos y/o otros aceites de base en las cantidades necesarias para proporcionar diversas funciones deseadas mediante aplicaciones lubricantes específicas.

40 En una realización, esta invención proporciona una composición de aceite de base sintética que comprende un compuesto de dialquilo aromático con un número de átomos de carbono de cadena lateral de alquilo de C₁₀ a C₂₈, en la que las características de ramificación de dicha cadena lateral de alquilo tienen un número de metilos totales (TMN) determinado por espectroscopía de RMN C¹³ que es de más de 2,1 a menos de 3,5 o un índice de ramificación (BI) de más de 0,1 a menos de 1,5. Esta composición de aceite de base sintética tiene una combinación de alto índice viscométrico, baja volatilidad, excelentes propiedades a baja temperatura y una estabilidad térmica/de oxidación mejorada, que lo hace adecuado como un aceite de base de prima sintética, un segundo componente de aceite de base y un aditivo para aplicaciones de envasado de lubricantes y aditivos. La composición de aceite de base sintética de esta invención puede usarse en aplicaciones de lubricantes sintéticos como aceite de base o
45 componente de aditivo a una concentración del 1% al 99%.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para ayudar al entendimiento de la presente invención, a continuación se hace referencia a los dibujos adjuntos. Los dibujos pretenden ser únicamente ejemplares, y no deben interpretarse como limitantes de la invención.

La Figura 1A es un diagrama de flujo del procedimiento que ilustra la formación de Olefinas Ligeramente Ramificadas mediante la isomerización de olefinas directa.

La Figura 1B es un diagrama de flujo del procedimiento que ilustra la formación de Olefinas Ligeramente Ramificadas mediante la deshidrogenación de parafinas seguido de isomerización de olefinas.

- 5 La Figura 1C es un diagrama de flujo del procedimiento que ilustra la formación de Olefinas Ligeramente Ramificadas mediante la deshidrogenación de isoparafinas con la ramificación deseada.

La Figura 1D es un diagrama de flujo del procedimiento que ilustra la formación de Olefinas Ligeramente Ramificadas mediante la formación *in situ* de una Olefina Ligeramente Ramificada/isomerizada seguido de la alquilación *in situ* con benceno.

- 10 La Figura 2 ilustra la relación entre el número de metilos totales (abreviado como TMN) y el índice de ramificación (abreviado como BI).

La Figura 3 representa el valor del TMN frente al índice viscométrico de los ejemplos de la presente invención, en los que el máximo de los valores de TMN se extrapolan hasta 3,5 para conseguir el índice de viscosidad mínimo de 120.

DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

- 15 Los dos tipos de materia prima empleados en la presente invención para preparar dicha composición de compuestos aromáticos de dialquilo son un compuesto aromático y una Olefina Ligeramente Ramificada. Por ejemplo, de acuerdo con el diagrama de flujo del procedimiento provisto en las Figuras 1A-1D, estos dos tipos de materia prima se alimentan en el área de alquilación para proporcionar la producción DAB de la presente invención. La materia prima aromática comprende un resto aromático, que es preferentemente benceno, o como alternativa, cualquier compuesto aromático, incluyendo tolueno, etilbenceno, xileno, anisol, naftaleno, metilnaftalen o derivados de los anteriores que pueden alquilarse con Olefinas Ligeramente Ramificadas. Sin embargo, el uso/selección de un compuesto aromático distinto de benceno ha que realizarse con cuidado, ya que puede limitar/alterar el grado de alquilación que finalmente impactará con las características de rendimiento de la composición de aceite de base DAB.

- 20 En una realización de la invención, las Olefinas Ligeramente Ramificadas de la presente invención pueden ser del tipo terminal, internas o de vinilideno, o una mezcla que contenga al menos uno de dichos tipos de funcionalidad preparada en las condiciones de isomerización/alquilación con los catalizadores apropiados conocidos en la técnica.

- La Figura 2 describe la relación entre el número de átomos de carbono de metilo totales (abreviado como TMN) y el índice de ramificación (abreviado como BI). Existen cuatro tipos estructurales de grupos de carbonos presentes en cualquier hidrocarburo determinado que contienen moléculas, concretamente, metilo, metileno, metino y grupos cuaternarios. El TMN es el número de carbonos totales que pertenece al tipo estructural de grupos metilo en las cadenas laterales de alquilo de la composición DAB de la presente invención. La caracterización, asignación y determinación cuantitativa de los grupos metilo se ha realizado rutinariamente con técnicas analíticas, tales como Espectroscopía por infrarrojos como se describe en la Patente de Estados Unidos 5.922.922, espectroscopia de RMN (H^1 y C^{13}), u otros procedimientos conocidos en la técnica. La técnica analítica empleada por la presente invención se basa en el procedimiento de espectroscopía de RMN C^{13} , en el que los desplazamientos químicos C^{13} de los grupos metilo se identifican/asignan en primer lugar por las técnicas DEPT, y después se integran áreas de estos desplazamientos químicos, con el 5% de error experimental, frente al resto de las regiones de carbonos alifáticos en el espectro. Si la estructura de la cadena lateral de alquilo es perfectamente lineal, se espera observar exactamente dos carbonos de metilo terminales (y por lo tanto, $TMN = 2$). A la inversa, cualquier valor de TMN que sea mayor de dos es el resultado de la ramificación en las moléculas. Restando dos de TMN, se obtiene el valor del índice de ramificación que se refleja directamente el grado de ramificación en la composición DAB de la presente invención.

- 45 La Olefina Ligeramente Ramificada puede comprender una mezcla de moleculares lineales y ramificadas que puede estar mono-sustituída, di-sustituída o tri-sustituída, en la que sus características de ramificación se definen por el valor TMN o el valor BI como se muestra en la Figura 2 y se calculan/determinan mediante el procedimiento de espectroscopia de RMN C^{13} de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

$$TMN = \text{Longitud media de la cadena} \times \frac{\text{Suma de las áreas integradas para todos los grupos metilo}}{\text{Área de integración total para todos los carbonos alifáticos}}$$

Número de carbonos

$BI = TMN$ menos 2 (dos carbonos de metilo terminales)

- 50 En el campo del aceite de base de lubricantes sintéticos se conoce que la estructura de cadena lateral de alquilo reducirá/disminuirá significativamente el índice viscométrico de las moléculas, que es una medición de la linealidad de las moléculas, al igual que tendrá un impacto negativo en otras propiedades físicas, tales como la volatilidad

5 NOACK. Sorprendentemente, se descubrió que controlando las características de ramificación de las Olefinas Ligeramente Ramificadas se puede producir la composición DAB de la presente invención con una combinación deseada de excelentes características de rendimiento que incluyen un alto índice viscométrico, baja volatilidad NOACK, así como un rendimiento excelente a bajas temperaturas. Para conseguir un índice viscométrico mínimo de 120, se descubrió que el TMN de la Olefina Ligeramente Ramificada de la composición DAB de la presente invención, como se muestra en la Figura 3, era de 2,1 a 3,5, o preferentemente de 2,15 a 3,25, o incluso más preferentemente de 2,2 a 3,0, o mediante el BI correspondiente de más de 0,1 a menos de 1,5, o más preferentemente, de 0,15 a 1,25, o incluso más preferentemente, de 0,25 a 1,0.

10 La ramificación o ramificaciones del grupo alquilo de las Olefinas Ligeramente Ramificadas pueden unirse a cualquier carbono en la cadena de olefinas alifáticas de las moléculas y pueden seleccionarse entre metilo, etilo, propilo o similares, o una mezcla de todos los anteriores. Las funcionalidades de olefina de las Olefinas Ligeramente Ramificadas de la presente invención pueden ser de tipo terminal (o denominadas alfa), de vinilideno o de tipo interno, o una mezcla que contenga al menos uno de dichos tipos de funcionalidad como se describe en la fórmula general que se indica a continuación:



Como se usa en este documento, la expresión "terminal/alfa olefinas" se refiere a olefinas que tienen la fórmula química de $R_1-CH=CH_2$ ($R_2, R_3, R_4 =H$). El término de vinilideno se refiere a olefinas que tienen la fórmula química de $R_1R_2-C=CH_2$ ($R_3, R_4 =H$). La expresión olefinas internas se refiere a olefinas que tienen la fórmula química de $R_1R_2-C=CR_3R_4$ (al menos un grupo alifático sin hidrógeno unido a la funcionalidad olefina).

20 Cuando se refiere a la volatilidad NOACK, el número de átomos de carbono totales de la composición DAB ha de exceder C26, o más preferentemente C28, a una concentración de más del 90%. De esta manera, se espera que la volatilidad NOACK sea del 13% o menor. Esto indica que la longitud de la cadena de los grupos de cadena lateral de alquilo es de al menos C10, o preferentemente C11 y superior. Otra consideración en la selección de la longitud de la cadena de la composición DAB es la viscosidad. Generalmente, cuanto mayor sea la longitud de la cadena de alquilo, mayor será el grado de viscosidad de la composición DAB que puede conseguirse.

25 La producción de Olefinas Ligeramente Ramificadas no es el elemento esencial de la presente invención, y sin desear quedar ligado a teoría alguna, pueden producirse mediante la deshidrogenación de parafinas o la isomerización de parafina/olefina a través de un catalizador sólido de forma selectiva, tal como ZSM-5 y ZSM-23, como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 4.855.527, o una combinación de los procedimientos descritos en las Partes 1 y 2 de la Figura 1, y/o cualquier otro procedimiento conocido en la técnica para conseguir las características de ramificación deseadas. Dichas olefinas ligeramente ramificadas también pueden producirse *in situ* durante el procedimiento de alquilación en el que las olefinas pueden isomerizarse y posteriormente/simultáneamente alquilarse en presencia de catalizadores de alquilación ácidos sólidos, como se describe en la Figura 1.

35 El procedimiento de alquilación empleado para preparar la composición DAB de la presente invención puede realizarse con varios catalizadores de alquilación sólidos conocidos/experimentados en la técnica. Los ejemplos incluyen arcilla, sílice-alúmina amorfa, zeolita o similares, pero no se limitan a los anteriores.

40 La composición DAB preparada de esta manera, de acuerdo con las condiciones detalladas que se han descrito anteriormente, se corresponde y supera las características de rendimiento críticas, incluyendo un alto índice viscométrico, baja volatilidad, excelentes propiedades a baja temperatura y una estabilidad térmica/de oxidación mejorada que no se corresponde con el alquilato pesado, así como los descritos en las técnicas anteriores de los anteriores. Esta combinación de prestaciones de rendimiento permite su uso como un aceite de base de lubricantes de prima sintética en el que puede usarse como un aceite de base independiente, un segundo componente de aceite de base o un aditivo siempre que sea apropiado.

45 La composición DAB de la presente invención puede procesarse adicionalmente a través de hidroterminación, tratarse con arcilla o procedimientos conocidos en la técnica para mejorar sus características de color y apariencia y para retirar las impurezas residuales, tales como los catalizadores por humedad y residuales presentes. Dicho procesamiento adicional se conoce en la técnicas para producir fluidos que son más adecuados para aplicaciones más sensibles y críticas, tales como fluidos de aislamiento/para cables y aceites de refrigeración, en los que se requieren propiedades eléctricas superiores.

50 Las características de rendimiento de la composición DAB de la presente invención pueden mejorarse y expandirse mediante la adición de aditivo, tal como antioxidantes y otros aditivos conocidos en el mercado de las formulaciones de lubricantes, que cumplan los requisitos de las funciones específicas de las aplicaciones que se pretenden.

55 En los siguientes ejemplos proporcionados a continuación, se uso un catalizador de alquilación, tal como zeolita de tipo mordenita para demostrar los logros y la importancia del empleo de Olefinas Ligeramente Ramificadas en la preparación de la composición DAB de la presente invención que contiene principalmente alquilatos DAB. Para más claridad y facilidad del análisis que se muestra a continuación, la Tabla 1 asigna un ID de fluido a cada uno de los

ejemplos y ejemplos comparativos con información clave/de resumen. Ha de apreciarse que los análisis proporcionados en lo sucesivo en este documento son a fin de ilustración y no pretenden limitar el alcance de esta invención a las realizaciones mostradas en los ejemplos.

5 **Tabla 1. ID de fluidos y resumen de las condiciones del procedimiento para los ejemplos proporcionados en este documento**

ID de fluidos	Ejemplo - Descripción	Catalizador/Fuente de olefina*
A	Ejemplo 1 - DAB basado en C12	Mordenita/IV
B	Ejemplo 2 - DAB basado en C12	Mordenita/IV
C	Ejemplo Comparativo 1 - C12	Mordenita/M
D	Ejemplo Comparativo 2 - C12	Mordenita/1:1 de C10 (S)/C14(M)
E	Ejemplo Comparativo 3 - C12	Ejemplo de la Patente de Estados Unidos 6.491.809
F	Ejemplo 3 - DAB basado en C14	Mordenita/M
G	Ejemplo 4 - DAB basado en C14	Mordenita/IV
H	Ej. Comparativo 4 - C14	Mordenita/M
I	Ej. Comparativo 5 - C12/C14/C16	Mordenita/1:1:1 de C14(M)/C12C16(S)
J	Ejemplo Comparativo 6	HF/trímeros de buteno
K	Ejemplo Comparativo 7'	HF/tetrámeros de propileno
L	Ejemplo Comparativo 8	PAO 4 CST
M	Ejemplo Comparativo 9	PAO 6 cSt
N	Ejemplo Comparativo 10	aceite de base GIII (ISO 22)
O	Ejemplo Comparativo 11	aceite de base GII (ISO 22)

*Fuente de olefina: IV: Innovene, M: Mitsubishi, S: Shell

EJEMPLOS

Ejemplo 1

10 Se dejaron reaccionar el benceno y dodeceno de Innovene con una pureza de alfa olefinas C12 del 85% y olefinas ramificadas C12 y de vinilideno del 11% con un catalizador ácido sólido que contenía zeolita de tipo mordenita al 80% y alúmina al 20% a una velocidad especial horaria en peso (WHSV) = 2 h^{-1} (peso de materia prima con respecto al peso del catalizador por hora) con una temperatura de entrada de 210°C. Los productos DAB basados en C12 se separan de la mezcla de producto resultante por destilación para retirar el mono-alkilbenceno a menos del 0,5%, y se caracterizaron por RMN y otros procedimientos analíticos.

15 Ejemplo 2

Se dejaron reaccionar benceno y dodeceno de Innovene con una pureza de alfa olefinas C12 del 85% y olefinas ramificadas C12 y de vinilideno del 11% de acuerdo con las mismas condiciones de procedimiento/proceso dadas Ejemplo 1 con una temperatura de entrada de 190°C. Los productos DAB basados en C12 se aislaron y se caracterizaron como se ha descrito en el Ejemplo 1.

20 Ejemplo 3

25 Se isomerizaron tetra-decenos de Mitsubishi Chemical con un catalizador de zeolita para dar las olefinas isomerizadas C14 con una pureza en alfa olefinas del 4% y olefinas ramificadas y de vinilideno de más del 75%. Después, se hicieron reaccionar el benceno y las olefinas isomerizadas previamente de acuerdo con las mismas condiciones de procedimiento/proceso dadas en el Ejemplo 1 con una temperatura de entrada de 200°C. Los productos DAB basados en C14 se aislaron y se caracterizaron como se ha descrito en el Ejemplo 1.

Ejemplo 4

Se hicieron reaccionar el benceno y tetra-decenos de Innovene con una pureza en alfa olefinas del 74% y olefinas ramificadas C14 y de vinilideno del 18% de acuerdo con las mismas condiciones de procedimiento/proceso dadas en el Ejemplo 1 con una temperatura de entrada de 220°C. Los productos DAB basados en C14 se aislaron y se caracterizaron como se ha descrito en el Ejemplo 1.

5 Ejemplos comparativos 1, 2, 4, 5

Se hicieron reaccionar el benceno y olefinas C12-C16 de Mitsubishi Chemical (C14) y Shell Chemical (C12, C16) respectivamente, con una alta pureza en alfa olefinas de más del 90% y olefinas ramificadas y de vinilideno de más del 5% de acuerdo con las mismas condiciones de procedimiento, reacción y catalizador dadas en el Ejemplo 1 con las temperaturas de entrada específicas proporcionadas en la Tabla 1 (así como las Tablas 2 y 3). Los productos de alquilato de DAB se aislaron y se caracterizaron como se ha descrito en el Ejemplo 1.

Ejemplos comparativos 6-7

Se dejaron reaccionar el benceno y las olefinas ramificadas, concretamente trímeros y buteno y tetrámeros de propileno, respectivamente, en el procedimiento comercial usando catalizadores de HF. Los productos pesados se aislaron después de la retirada de los mono-alquilatos, así como los productos intermedios entre DAB y los mono-alquilatos y se caracterizaron como se ha descrito en el Ejemplo 1.

Ejemplos comparativos 8-11

Los Ejemplos comparativos de 8-11 son muestras comerciales seleccionadas por comparación. La composición/catalizador se enumera en la en la Tabla 1.

Las Tablas 2, 3 resumen las condiciones de procedimiento, características de ramificación de las olefinas/cadenas laterales de alquilo, propiedades viscométricas y datos de rendimiento en los ejemplos que se han proporcionado anteriormente.

Tabla 2 Inspección de las propiedades de fluidos DAB basados en el Grado de Viscosidad ISO 22 C12

ID del fluido	A	B	C	D	E
Ejemplo N°	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Comparativo 1	Comparativo 2	Comparativo 3
Condición del procedimiento y características de ramificación					
Catalizador	Mordenita	Mordenita	Mordenita	Mordenita	Mordenita
Temperatura de entrada, °C	210	190	190	170	
Alfa olefinas, mín	85%	85%	95%	95%	100%
Olefinas ramificadas	11%	11%	3%	3%	
TMN (1)	2,36	2,21	2,09	2,03	2,0
BI (1)	0,36	0,21	0,09	0,03	0
Datos viscométricos y de las propiedades físicas					
Viscosidad a 40°C, cSt	22,2	22,3	22,2	22,1	21,16
VI	123	127	131	132	130
Punto de fluidez, °C	-59	-53	-41	-22	-9
CCS, cp a -40°C (2)	7.000	14.000	Congelado	Congelado	NR*
Análisis estructural					
orto	9%	7%	7%	5%	5%
meta	40%	29%	27%	13%	5%
para	51%	65%	65%	82%	90%
isómero 2,2 lineal (3)	12,0%	25,0%	40,0%	55,0%	>50%

Datos de rendimiento					
NOACK (4)	10%	9%	8,5%	8,3%	NR*
Punto de anilina, °C (6)	78	80	80	80	NR*
(1) BI/TMN - determinado por la integración de RMN C ¹³					
(2) CCS: Viscosidad simulada de arranque en frío: ASTM D5293					
(3) Determinado por Cromatografía GC					
(4) NOACK: ASTM D5800B					
(5) SMDS: ASTM D2887					
(6) Punto de anilina: ASTM D611					
*: Patente de Estados Unidos N° 6.491.809, tabla 3, NR: no indicado					

Tabla 3 Inspección de las propiedades de fluidos DAB basados en el Grado de Viscosidad ISO 32 C14

ID del fluido	F	G	H	I
Ejemplo N°	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Comparativo 4	Comparativo 5
Condición del procedimiento y características de ramificación				
Catalizador	Mordenita	Mordenita	Mordenita	Mordenita
Temperatura de entrada, °C	200	220	180	200
Alfa olefinas, mín	4%	74%	94%	95%
Olefinas ramificadas	75%	18%	4%	5%
TMN (1)	2,65	2,5	2,07	2,12
BI (1)	0,65	0,5	0,07	0,12
Datos viscométricos y de las propiedades físicas				
Viscosidad a 40°C, cSt	34,9	29,8	29,4	29,9
VI	125	126	149	147
Punto de fluidez, °C (ASTM D5950)	-58	-40	0	-22
CCS, cp a -40°C	17.000	14.500	Congelado	Congelado
Análisis estructural				
orto	7%	9%	6%	7%
meta	23%	38%	19%	21%
para	69%	52%	75%	72%
isómero 2,2 lineal (2)	1,6%	7,4%	41,9%	35%
Datos de rendimiento				
NOACK (3)	6,3%	7,6%	3,8%	3,6%
(1) BI/TMN - determinado por la integración de RMN C ¹³				
(2) Determinado por Cromatografía GC				
(4) NOACK: ASTM D5800B				

5 Puede observarse fácilmente en los Ejemplos Comparativos 1-3 (Fluidos C/D/E, véase la Tabla 1 y 2), que el uso de mordenita y las alfa olefinas lineales C12 disponibles en el mercado (alfa olefina pura usada en el Ejemplo Comparativo 3) da DAB con un alto contenido en isómero 2-lineal y por lo tanto un alto índice viscométrico, pero no siempre da unas buenas propiedades a baja temperatura como se midió mediante la viscosidad simulada de arranque en frío/CCS a -40°C. La CCS es la prueba crítica requerida para ilustrar la capacidad de bombeabilidad y puesta en marcha del lubricante a bajas temperaturas. Aumentando las características de ramificación del suministro de olefinas (Fluidos C a B) y la temperatura de entrada del procedimiento (de los Fluidos D a A), se podrá producir DAB con altos rendimientos mientras que se mantiene el alto índice viscométrico con propiedades CCS mucho más mejoradas a -40°C. Dichas mejoras son inesperadas, ya que se sabe que la ramificación disminuye el índice viscométrico de forma significativa y reduce la reactividad de la alquilación de las olefinas en el procedimiento del catalizador ácido sólido presumiblemente debido al aumento del volumen de las moléculas. La RMN C¹³ confirma adicionalmente el aumento coherente (de los Fluidos C a A) de las características de ramificación de la cadena lateral de alquilo de dicho componente de dialquil benceno. El aumento del isómero en la posición meta en los productos DAB a temperatura elevada (de los Fluidos C a A) es coherente con que el isómero en la posición meta sea un producto termodinámicamente más favorecido, sin embargo, no parece jugar una función significativa en la contribución de la mejora de las propiedades a baja temperatura (la distribución del isómero es básicamente la misma entre los Fluidos B y C). Otro elemento sorpresa es la reducción significativa del isómero 2-lineal (Fluidos A/B) y el isómero para, que se pensaba que era la causa del alto índice viscométrico, sin embargo, no parece que impacte/degrade las propiedades viscométricas de dicho componente de dialquil benceno en la presente invención.

10

15

20 Posteriormente, en el caso de DAB basado en C14 (Tabla 3), se observó la misma tendencia de aumento de ramificación debido al aumento en la temperatura de entrada del procedimiento (de 180°C (Fluido H) a 220°C (Fluido G)). De nuevo, se observan mejoras destacables de las propiedades a bajas temperaturas (puntos de fluidez de 0°C a -40°C). Con el fin de verificar el efecto de la ramificación, se isomeriza previamente una olefina lineal y después se realiza la alquilación a una temperatura de procedimiento inferior (200°C - Fluido F), se pueden conseguir adicionalmente mejoras en las propiedades a bajas temperaturas (punto de fluidez de -40°C a -58°C) mientras que se mantiene un buen índice viscométrico. La disminución de la temperatura del procedimiento mejora el proceso degradación del catalizador y reduce la posibilidad de reacciones secundarias indeseables.

25

30

El Fluido I es un ejemplo en el que se usó una mezcla de olefina lineal en la preparación de DAB. Un enfoque de este tipo, que se emplea habitualmente en la técnica para ajustar/optimizar las propiedades del aceite de base, proporciona algunas mejoras en los puntos de fluidez, sin embargo, no da una viscosidad CCS medible a -40°C.

Tabla 4 - Datos comparativos con productos basados en DAB, PAO y aceite mineral disponibles en el mercado

ID del Fluido	A	F	J	K	L	M	N	0
Ejemplo N°	E-1	E-3	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-11
			BT	PT				
Composición	DAB C12	DAB C14	Fondo		PAO 4	PAO 6	GIII	GIII
TMN	2,36	2,65	~4	~5				
Grado de viscosidad ISO	22	32	46	46-68	15-22	32	22	22
Viscosidad a 40°C, cSt	22,2	34,9	48,7	53,7	17	30	19	20,4
VI	123	125	20	4	124	135	127	102
Punto de fluidez, °C	-59	-58	-43	-35	-73	-61	-18	-14
NOACK(1)	9%	4%	>30%	>30%	13%	7%	14%	26%
Punto de anilina, °C (2)	78	87	71	67	118	125	120	115

(1) Volatilidad NOACK: ASTM D5800B

(2) Punto de anilina: ASTM D611

35 Para ilustrar la importancia del grado ligero/controlado de ramificación, se proporciona el Fluido J y K en base a olefinas de BT (BI de aproximadamente 2) y PT (BI de aproximadamente 3) respectivamente usando catalizadores de HF para fines comparativos. Se descubrió que productos de alquilato aislados después de la retirada de los mono-alquilatos y extremos ligeros contenían DAB, así como productos tri-alquilados. Los resultados dados en la Tabla 4 mostraron que tenían unas características de volatilidad baja/inaceptable y un índice viscométrico muy

inferior a los del DAB preparado por la presente invención.

5 Las comparaciones adicionales con aceites de base disponibles en el mercado se proporcionan en la Tabla 4, en la que se muestra que los Fluidos A (DAB C12) y F (DAB C14) se corresponden y exceden las características de rendimiento críticas de PAO, así como fluidos hidrocraqueados GIII/GII que incluyen un alto índice viscométrico, baja volatilidad, excelentes propiedades a bajas temperaturas y solvencia a los aditivos (determinados por el punto de anilina) que se hacen adecuados como un aceite de base de prima sintética.

10 La relación de ramificación entre TMN y BI dada en la Figura 2 puede ilustrarse adicionalmente en la Tabla 5 a continuación que incluye los presentes ejemplos además de los conocidos en la técnica. Se espera que un número mayor de átomos de carbono de la cadena lateral de alquilo de dicho dialquil benceno de un mayor índice viscométrico. El DAB basado en C14 de la presente invención a un mayor TMN (2,5-2,6) da VI en comparación con DAB basado en C12 con un TMN inferior (2,1-2,4). Se prevé un TMN superior con cadenas laterales de alquilo mayores. Además, es concebible que combinando/mezclando olefinas de grupos de categorías de BI se pueda conseguir la ramificación deseada como se describe en la presente invención.

Tabla 5 Característica de ramificación/categoría de olefinas para los Fluidos A-4

TMN	BI	Ejemplos conocidos en la técnica	Ejemplos dados en la presente invención
2	0	Alfa olefinas lineales	BI<0,1: Fluidos C, D, E, H, I
3	1	Dímeros de hexeno	0,1<BI<1: Fluidos A, B, F, G
4	2	Trímeros de buteno	Fluido J
5	3	Tetrámeros de propileno	Fluido K

15 Habiéndose descrito la invención de esta manera genéricamente y con referencia a realizaciones específicas, será fácilmente evidente para los expertos en la técnica que la misma puede variarse de muchas maneras. Todas estas variaciones se incluyen por el espíritu de la invención, cuyo alcance de la patente está demarcado en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de aceite de base sintética que comprende un compuesto de dialquilo aromático con un índice de viscosidad mínima de 120, un punto de fluidez máxima de -40°C, una volatilidad Noack no mayor del 13%, y una viscosidad simulada de arranque en frío a -40°C no mayor de 20.000 mPas que tiene un número de carbonos en las cadenas laterales de alquilo de C10 a C28, caracterizada por que las características de ramificación de dichas cadenas laterales de alquilo tiene un número de metilos totales ("TMN") determinado por espectroscopía de RMN C¹³ de más de 2,1 a menos de 3,5 o tiene un índice de ramificación ("BI") de más de 0,1 a menos de 1,5, en la que

$$\text{TMN} = \text{Longitud media de la cadena} \times \frac{\text{Suma de las áreas integradas para todos los grupos metilo}}{\text{Área de integración total para todos los carbonos alifáticos}}$$

Número de carbonos

y

BI = TMN menos 2.

- 10 2. La composición de aceite de base sintética de la reivindicación 1, caracterizado por que el contenido de compuesto de dialquilo aromático es de al menos el 85% en peso, en base al peso total de la composición de aceite de base sintética.
3. La composición de aceite de base sintética de la reivindicación 1, caracterizada por que dicho compuesto aromático es un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en benceno, tolueno, óxido de bifenilo, bifenilo, anisol, naftaleno y metilnaftaleno.
- 15 4. La composición de aceite de base sintética de la reivindicación 1, caracterizada por que el número de carbonos de dicha cadena lateral de alquilo es de C11 a C24.
5. La composición de aceite de base sintética de la reivindicación 1, caracterizada por que el número de carbonos de dicha cadena lateral de alquilo es de C12 a C18.
- 20 6. La composición de aceite de base sintética de la reivindicación 1, caracterizada por que el TMN de dicho compuesto de dialquilo aromático es de 2,15 a 3,25 o en el que el BI es de 0,15 a 1,25.
7. La composición de aceite de base sintética de la reivindicación 1, caracterizada por que el TMN de dicho compuesto de dialquilo aromático es de 2,2 a 3,0 o en el que el BI es de 0,2 a 1,0.
- 25 8. La composición de aceite de base sintética de la reivindicación 1, caracterizada por que dicha composición de aceite de base sintética comprende adicionalmente alquilatos sintéticos adicionales que son de tipo lineal o ramificado.
9. La composición de aceite de base sintética de la reivindicación 1, caracterizada por que dicha composición de aceite de base sintética comprende adicionalmente un segundo aceite de base sintética seleccionado entre el grupo que consiste en un aceite de base de alfa olefina polimerizada y aceite mineral, o comprende adicionalmente un aditivo lubricante.
- 30 10. Un procedimiento para preparar la composición de aceite de base sintética de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que comprende la alquilación de un compuesto aromático con una olefina que se isomeriza previamente a través de un área de isomerización para conseguir las características de ramificación requeridas por las cadenas laterales de alquilo.
- 35 11. El procedimiento de la reivindicación 10, caracterizado por que la etapa de alquilación se realiza en presencia de catalizadores ácidos sólidos seleccionados entre el grupo que consiste en arcilla, sílice-alúmina amorfa y zeolita.
12. El procedimiento de la reivindicación 11, caracterizado por que la olefina se isomeriza previamente y después se suministra a la etapa de alquilación.
13. El procedimiento de la reivindicación 10, caracterizado por que dicha olefina se prepara por las etapas de:
- 40 a) isomerizar una parafina para producir una isoparafina,
- b) deshidrogenar la corriente que contiene la isoparafina resultante para producir una corriente que contiene mono-olefina, y
- c) hidrogenar selectivamente la corriente de mono-olefina para retirar dienos y para producir mono-olefinas que tienen las características de ramificación especificadas requeridas para dichas cadenas laterales de alquilo.
14. El procedimiento de la reivindicación 10, caracterizado porque dicha olefina se prepara mediante la etapa de

realizar un procedimiento de oligomerización y/o isomerización de olefina de forma selectiva para producir mono-olefinas que tienen las características de ramificación especificadas requeridas para dichas cadenas laterales de alquilo.

5 15. El procedimiento de la reivindicación 10, caracterizado por que dicha olefina se prepara mediante la etapa de realizar un proceso de Fischer-Tropsch para producir mono-olefinas que tienen las características de ramificación especificadas requeridas para dichas cadenas laterales de alquilo.

16. El procedimiento de la reivindicación 10, caracterizado por que dicha olefina se prepara mediante la etapa de combinación y/o mezcla olefinas lineales o ramificadas para producir mono-olefinas que tienen las características de ramificación especificadas requeridas para dichas cadenas laterales de alquilo.

10 17. Un procedimiento para preparar la composición de aceite de base sintética de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que comprende la alquilación de un compuesto aromático con una olefina e isomerización de una olefina que tiene las características de ramificación especificadas requeridas para dichas cadenas laterales de alquilo, en las que la isomerización de olefina se realiza durante la alquilación en una sola etapa.

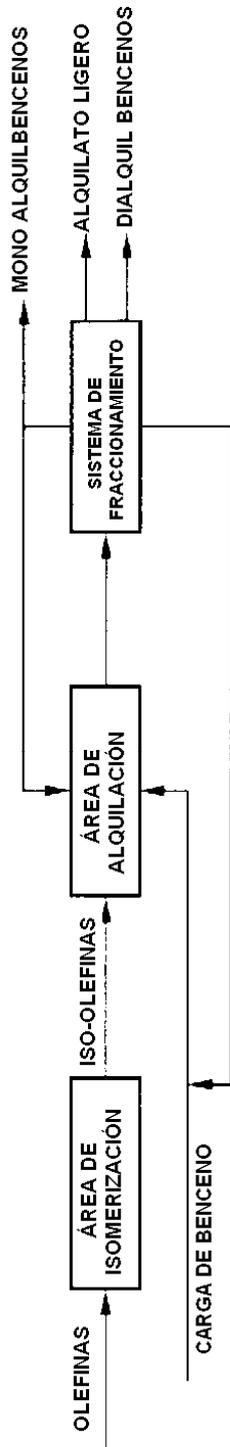


FIG.1A

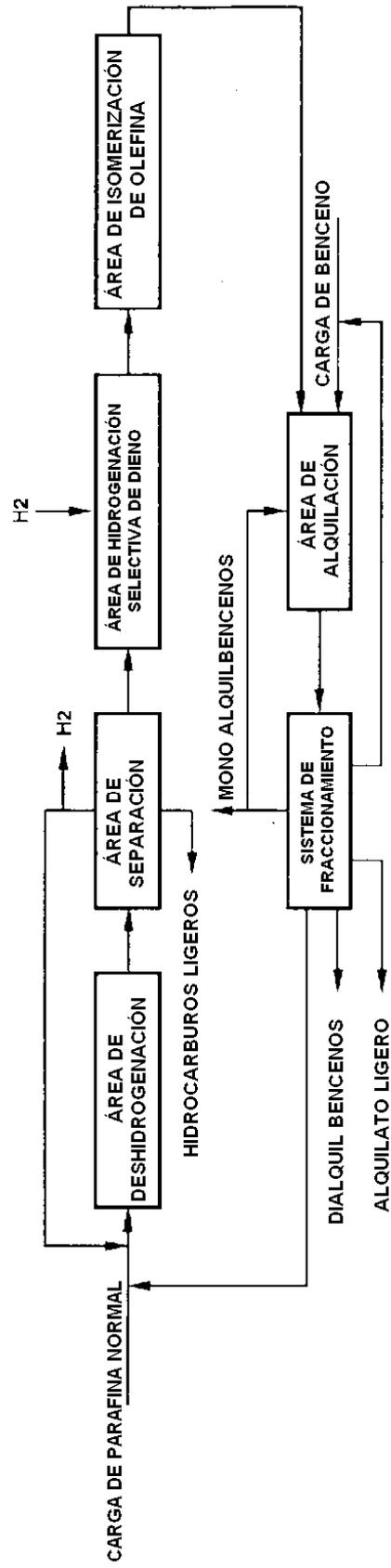


FIG.1B

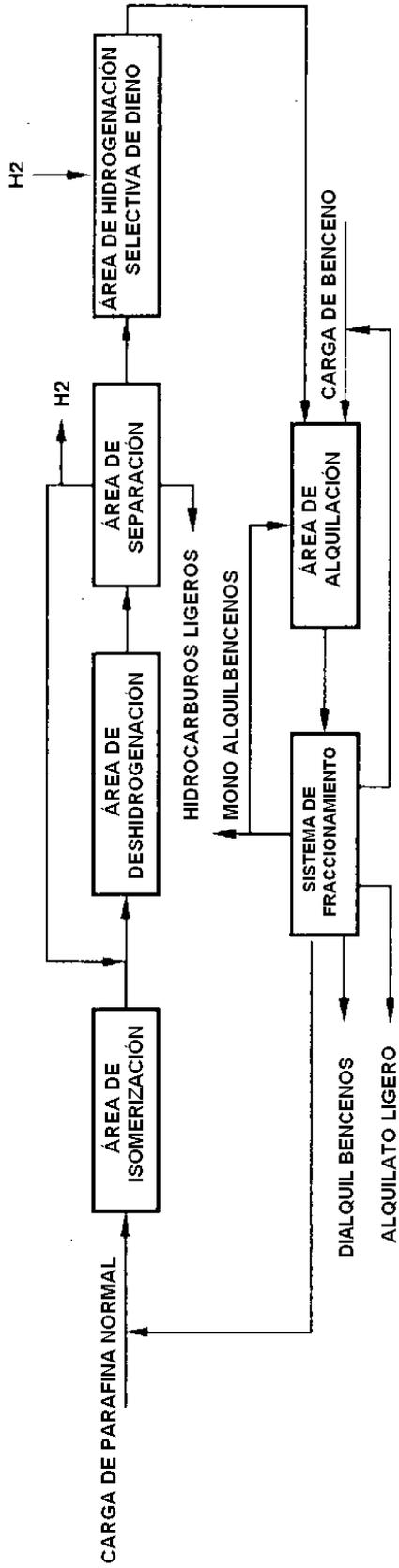


FIG.1C

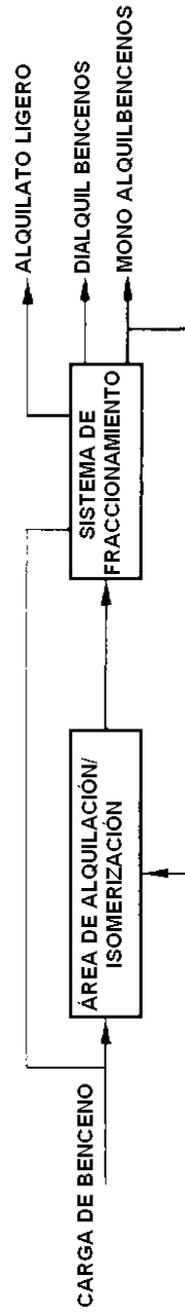


FIG.1D

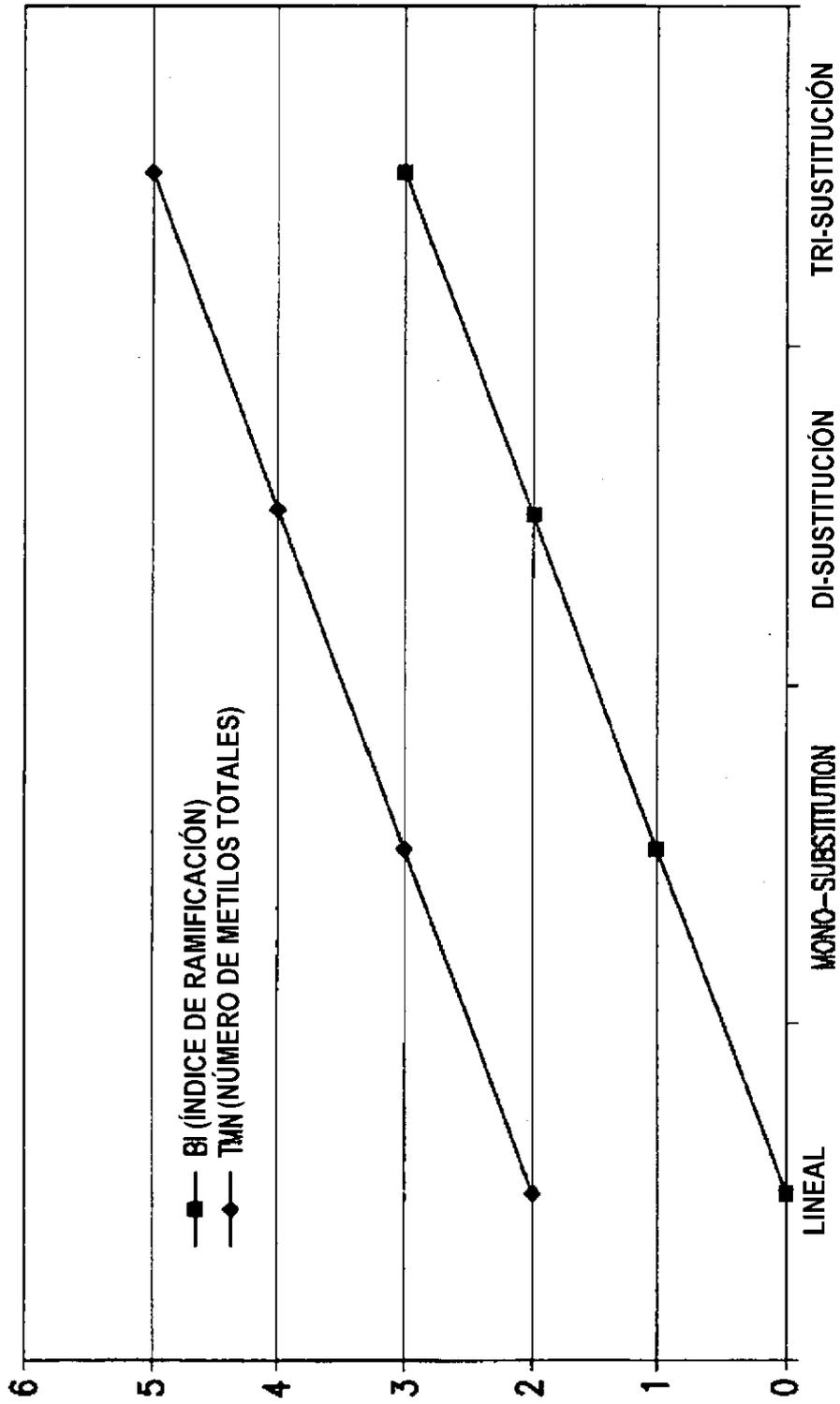


FIG.2

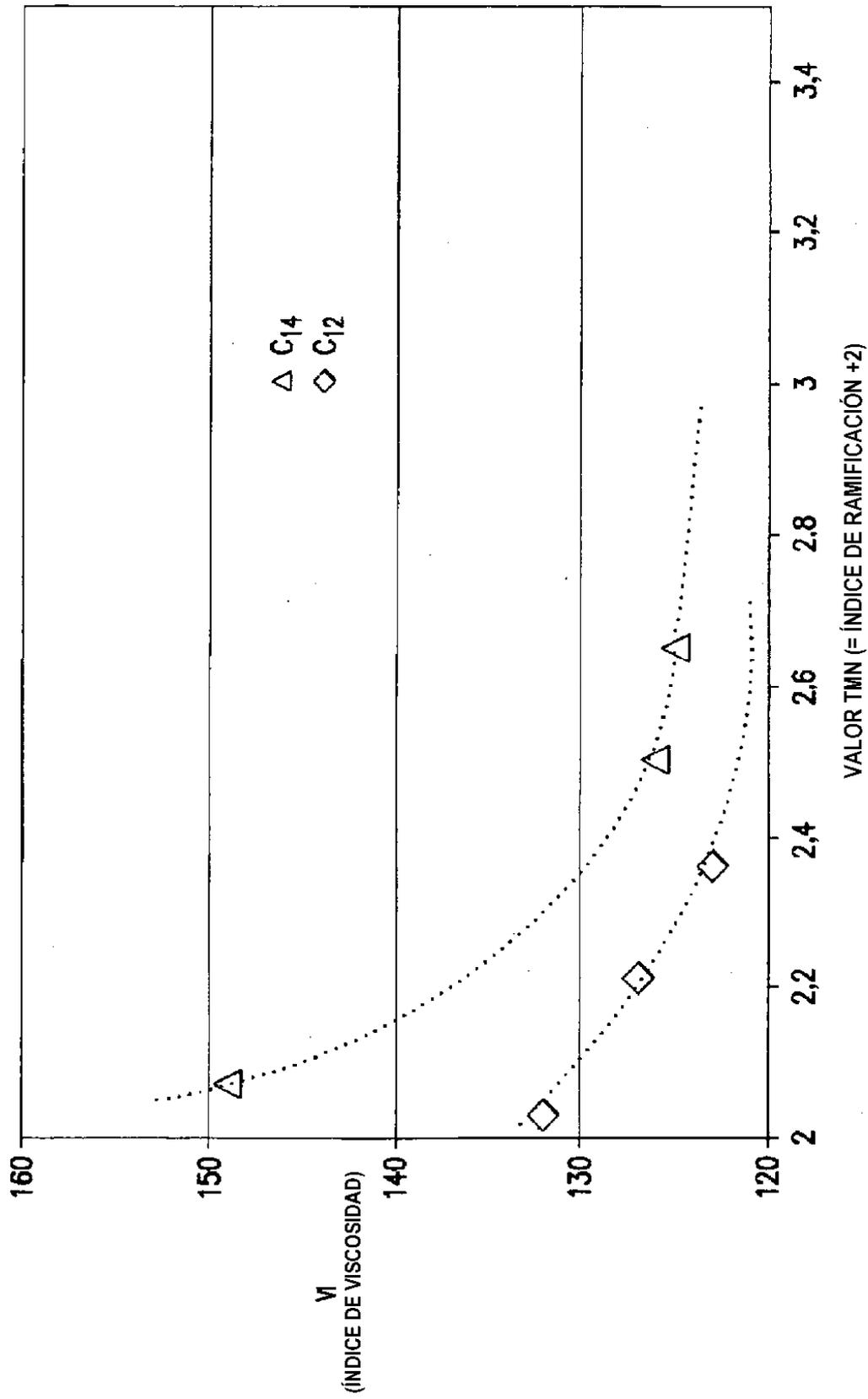


FIG.3