

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 921**

51 Int. Cl.:

C10M 107/10 (2006.01)

C10M 143/08 (2006.01)

C10G 50/02 (2006.01)

C10N 30/02 (2006.01)

C10N 20/04 (2006.01)

C10N 20/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2008 E 08855755 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013 EP 2222823**

54 Título: **Proceso para fabricar productos oleosos oligoméricos de baja viscosidad**

30 Prioridad:

29.11.2007 US 4741

20.12.2007 US 8378

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

27.02.2014

73 Titular/es:

**INEOS USA, LLC (100.0%)
3030 WARRENVILLE ROAD, SUITE 650
LISLE, IL 60532, US**

72 Inventor/es:

**BAGHERI, VAHID;
MOORE, LIONEL, D.;
DIGIACIANTO, PETER, M. y
SANCHEZRIVAS, MICHEL**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 444 921 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

Proceso para fabricar productos oleosos oligoméricos de baja viscosidad

Campo de la invención

5 Los oligómeros de las alfa olefinas (también conocidos como alfa olefinas lineales o vinil olefinas), y su uso en la formulación de lubricantes sintéticos y semisintéticos son conocidos en la técnica.

10 Tradicionalmente, los oligómeros de alfa olefina que han mostrado ser útiles como fluidos de bases sintéticos se preparan principalmente a partir de olefinas terminales lineales que contienen aproximadamente 8-14 átomos de carbono tales como 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno y mezclas de los mismos. Una de las alfa olefinas más ampliamente usadas es el 1-deceno el cual puede ser utilizado solo o en una mezcla con otras alfa olefinas. Cuando se emplean alfa olefinas lineales, los productos oligoméricos comprenden mezclas que incluyen cantidades variables de dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros y oligómeros más altos. Los productos oligoméricos se hidrogenan típicamente para mejorar la estabilidad térmica y oxidativa y deben ser fraccionados posteriormente para ser lo más útiles posibles. Los productos oligoméricos hidrogenados y fraccionados son conocidos por su rendimiento superior, vida de uso larga, baja volatilidad, bajos puntos de vertimiento, y altos índices de viscosidad. Esto los convierte en las reservas de base primordiales para muchas aplicaciones en lubricantes.

Antecedentes de la invención

20 Existen numerosos métodos convencionales para producir composiciones de polialfaolefinas (PAO). Sin embargo, estos métodos sufren de ineficiencias y persiste una necesidad por métodos más efectivos para hacer polialfaolefinas. También persiste una necesidad por polialfaolefinas (PAO) que tienen propiedades mejoradas.

En un proceso de polialfaolefinas convencional, las viscosidades cinemáticas del producto pueden ser ajustadas bien sea retirando o agregando oligómeros superiores o inferiores para proveer una composición que tenga la viscosidad deseada para una aplicación particular. Son útiles las viscosidades en el rango de 2 a 100 cSt, de 2 a 10 cSt y de 4 cSt a 100°C.

25 Existe un mercado particularmente grande para reservas de base de lubricantes sintéticos que tienen viscosidades cinemáticas de 4 cSt a 100°C especialmente si esta propiedad esta combinada con una baja volatilidad Noack, bajo punto de vertimiento, viscosidad útil a baja temperatura, y alto índice de viscosidad. El PAO 4 cSt hecho en la oligomerización del deceno provee un balance útil de propiedades. Desafortunadamente, el material 4 cSt (principalmente el trímero del deceno C30) debe ser destilado a partir de una mezcla de oligómeros compleja y generalmente está acompañado por un subproducto más pesado.

30 Es deseable producir composiciones de 4 cSt que tengan propiedades similares o mejores en comparación con los aceites basados en deceno a partir de materias primas diferentes al deceno-debido al suministro limitado de deceno. También es deseable producir la composición 4 cSt antes mencionada de manera selectiva y sin coproductos.

35 La presente invención se relaciona con una composición de polialfaolefina (PAO) de baja viscosidad caracterizada por una volatilidad no baja, bajo punto de vertimiento, viscosimetría de baja temperatura de la invención índice de viscosidad alto, y bajas tendencias a formación de lodos y más particularmente se relaciona con una composición de PAO que tiene una viscosidad cinética a 100°C en el rango de aproximadamente 4 cSt. La invención también se relaciona con un proceso mejorado para la producción selectiva de la composición antes mencionada sin formación de coproductos más pesados. Además, la invención también se relaciona con un proceso mejorado para la producción selectiva de la composición antes mencionada sin formación de ningún coproducto más pesado que comprende un contenido muy alto de (co) dímero con cantidades mínimas de trímero y oligómeros más pesados utilizando un catalizador de BF₃ junto con un sistema promotor que contiene al menos un éster y una realización que consiste de un sistema de alcohol y un éster en reacción que involucra al menos una alfa olefina con al menos una olefina de vinilideno (una alfa olefina ramificada con sustitución alquilo en la posición del carbono 2).

45 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 ilustra esquemáticamente el diagrama de proceso del lubricante de la presente invención.

La figura 2 ilustra esquemáticamente el punto de vertimiento versus la composición de la presente invención.

La figura 3 ilustra esquemáticamente la viscosidad Brookfield de la presente invención.

La figura 4 ilustra esquemáticamente los carbonos terciarios por NMR GASPE C13 de la presente invención.

50 Descripción de la técnica anterior

Los oligómeros de las alfa olefinas (PAO) y su uso como lubricantes sintéticos son bien conocidos. Las siguientes patentes ilustran solo algunos de los muchos métodos descritos para producir oligómeros PAO. Véase por ejemplo, los números de Patente de los Estados Unidos: 3,682,823; 3,763,244; 3,769,363; 3,780,123; 3,798,284; 3,884,988; 3,097,924; 3,997,621; 4,045,507 y 4,045,508.

5 En muchas aplicaciones se prefiere que el oligoméromo tenga una baja viscosidad, por ejemplo, por debajo de aproximadamente 5cSt y por debajo de aproximadamente 4 cSt a 100°C. Estos fluidos de baja viscosidad son especialmente útiles en aplicaciones de ahorro de energía tales como aceites de lubricación de motores para minimizar la fricción y así mejorar la economía del combustible. Usados bien sea solos como mezclas con aceite mineral pueden proveer, por ejemplo, aceites lubricantes con viscosidades que califican como aceites SAE 0W 30 o
10 SAE 5W30 para cárter.

En el pasado, se han producido oligómeros útiles que tienen propiedades deseadas oligomerizando 1-deceno utilizando un catalizador Friedel-Crafts tal como BF₃ con un promotor tal como un alcohol. Sin embargo, el 1-deceno está en suministro limitado porque es un coproducto que se hace junto con un amplio rango de otras alfa olefinas. Por lo tanto es beneficioso proveer más flexibilidad en la manufactura de reservas de base sintética utilizando un
15 rango más amplio de alfa olefinas a la vez que se producen oligómeros que tienen propiedades viscométricas sustancialmente similares. Adicionalmente, un problema asociado con la producción de aceites oligoméricos a partir de 1-deceno u otras alfa olefinas es que la mezcla de producto oligomérico usualmente debe ser fraccionada en diferentes porciones para obtener aceites de una viscosidad dada (por ejemplo 2, 4, 6 u 8 cSt a 100°C). La producción comercial provee una mezcla de productos oligomérico la cual, cuando se fracciona, produce las
20 cantidades relativas de cada producto de viscosidad que corresponde a la demanda del mercado. Por lo tanto, necesariamente, se produce un exceso de un producto con el fin de obtener la cantidad necesaria del otro.

Shubkin et al., Patente de los Estados Unidos No. 4, 172,855 divulga un proceso para hacer un oligómero de baja viscosidad que comprende dimerizar una alfa olefina C6-C12, en el cual el dímero resultante se hace reaccionar con una alfa olefina C6-C18 en presencia de un catalizador de Friedel-Crafts, destilando los componentes volátiles e hidrogenando el producto residual. El fluido sin embargo tiene un punto de vertimiento de -45°C conteniendo una
25 cantidad medible de los componentes de oligómero más pesados de C42-48 reportado en 7.26%.

Schaerfl et al., Patente de los Estados Unidos No. 5, 284,988 divulga un proceso que comprende (a) isomerizar al menos una porción de una materia prima de olefina de viniliden olefina en presencia de un catalizador de isomerización para formar un intermediario que contiene olefina trisustituida y (b) hacer reaccionar dicho intermedio y al menos una vinil olefina en presencia de un catalizador. Esto requiere una etapa adicional de isomerización; también, el grado de oligómeros más pesados indeseados C42+ es todavía demasiado alto y reportado en 6.5%.
30

Schaerfl et al., Patente de los Estados Unidos No. 5,498,815 divulga un proceso multietapas para producir un aceite sintético que requiere una etapa inicial de (a) hacer reaccionar una viniliden olefina en presencia de un catalizador para formar una mezcla intermediaria la cual contiene al menos aproximadamente 50% de dímero de la viniliden olefina. Esto agrega complejidad requiriendo una dimerización inicial del vinilideno a al menos aproximadamente 50% en peso del dímero.
35

Theriot et al. Patente de los Estados Unidos 5,650,548 divulga un proceso poniendo en contacto un alfa olefina con un sistema catalizador que comprende BF₃, un promotor prótico, una sulfona orgánica, sulfóxido, carbonato, tiocarbonato o sulfonato produciendo un oligómero que contiene tanto como 50% o más de dímero del alfa olefina. La EP 0 467 345 A2 divulga un proceso para hacer dímeros de alfa olefinas con un catalizador que comprende BF₃ y un alcoxilato de alcohol. La Patente de los Estados Unidos 3,997,621 divulga un proceso para oligomerización de alfa olefinas que maximiza el rendimiento del trímero como producto dominante catalizado por BF₃ en combinación con un alcohol y un éster, adicionalmente, la Patente de los Estados Unidos 6,824,671 divulga un proceso para oligomerización de alfa olefinas que contienen una mezcla de aproximadamente de 50 a 80% en peso de 1-deceno y aproximadamente 20 a 50% de 1-dodeceno en un modo continuo utilizando BF₃ con un sistema promotor alcohol/éster minimizando también el rendimiento de trímero. Estos entre muchos ejemplo de modificaciones de catalizador con el objetivo de controlar el grado de oligomerización en la técnica anterior con foco en las alfa olefinas a la vez que describimos un proceso altamente selectivo que involucra la combinación de vinilideno olefinas y otras alfa olefinas.
40
45

50 Descripción detallada de la invención

La presente invención describe un proceso para la producción selectiva de fluidos sintéticos que tiene una viscosidad de 3.8 a 4.1 cSt a 100°C sin la formación de ningún subproducto más pesado con una pérdida de peso de volatilidad Noack de menos de 15%, un índice de viscosidad de más de 120, un punto de vertimiento inferior a -50°C y una viscosidad a -40°C de menos de 3000 cSt mediante:

55 (a) hacer reaccionar una primera alfa olefina, excluyendo 1-deceno, en presencia de un primer catalizador para formar una viniliden olefina que tiene un contenido de vinilideno de al menos 70%;

(b) hacer reaccionar la viniliden olefina con una segunda alfa olefina, excluyendo 1-deceno, en presencia de catalizador de BF_3 y un sistema promotor que comprende al menos un compuesto aprótico con al menos un compuesto prótico;

(c) retirar los monómeros residuales que no hayan reaccionado;

5 (d) hidrogenar el producto de fondos para producir un fluido sintético y

(e) recuperar dicho fluido sintético.

10 Como una realización del presente proceso la primera alfa olefina utilizada para formar vinilideno olefina puede ser seleccionada del grupo consistente de 1-olefina C_{4-20} y combinaciones de los mismos. El primer catalizador puede comprender un catalizador de alquil aluminio tal como un catalizador de trialquil aluminio, un catalizador de metaloceno especialmente uno donde el metal es seleccionado de la Tabla Periódica grupo IVB, un catalizador de metal de transición tardío de ligando voluminoso, y combinaciones de los mismos.

En realizaciones de la presente invención la segunda alfa olefina puede ser seleccionada del grupo consistente de 1-olefina lineal C_{4-20} y combinaciones de las mismas.

15 El sistema promotor de la invención comprende al menos un promotor aprótico combinado con al menos un promotor prótico. El promotor prótico puede ser seleccionado de alcoholes C_{1-20} tales como 1-propanol o 1-butanol. El promotor aprótico puede ser seleccionado del grupo consistente de aldehídos, anhídridos, cetonas, ésteres orgánicos tales como acetatos de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ tales como n-butil acetato, éteres y combinaciones de los mismos.

Los monómeros sin reaccionar pueden ser retirados incluyendo destilación.

20 La viniliden olefina de la presente invención puede ser obtenible por dimerización de 1-octeno a C16 vinilideno. La viniliden olefina puede ser de al menos 80%. También, dicha viniliden olefina es obtenible haciendo reaccionar vinilideno C16 con 1-tetradeceno (C14). El 1-tetradeceno (C14) puede tener una pureza terminal lineal de al menos 70%. La pureza de la viniliden olefina es preferiblemente al menos 80%.

En una realización, la composición tiene una relación molar de C16 vinilideno a 1-tetradeceno de entre 1 y 2 tal como 1.5.

25 El fluido sintético puede ser mezclado con el fluido seleccionado del grupo consistente de aceite mineral, dispersante, antioxidante, agente antidesgaste, agente antiespumante, inhibidor de la corrosión, detergente, agente sellante de crecimiento, mejorador de la viscosidad y combinaciones de los mismos.

30 Las viscosidades PAO útiles están en el rango de viscosidad de 3.8 a 4.1 cSt (de aquí en adelante denominada como "4cSt") a 100°C. Es un objeto de esta invención producir composiciones 4 cSt que tienen similares o mejores propiedades en comparación con el aceite basado en deceno de otras materias primas puesto que el suministro de deceno es limitado. También es un objetivo de la invención producir el antes citado 4 cSt selectivamente y sin coproductos. Existe un mercado particularmente grande para reservas de base de lubricantes sintéticos que tengan una viscosidad cinemática de 4cSt a 100°C especialmente si esta combinado con baja volatilidad Noack, bajo punto de vertimiento, viscosidad útil a temperatura baja y alto índice de viscosidad.

35 Las realizaciones de la invención proveen fluidos hechos selectivamente por reacción de C16 vinilideno (2-n-hexil-1-deceno) con un tetradeceno utilizando un catalizador de BF_3 junto con un sistema promotor que contiene un sistema de dos promotores que consisten de un alcohol y un éster. El C16 vinilideno (C16vd) es producido por dimerización de un octeno que tiene una pureza de vinilideno superior a 70% y es independiente del método de preparación o fuente. El C16vd puede ser preparado por los métodos descritos en US 5,625,105 y las referencias allí citadas o por los métodos descritos en US 5,087,788; US 4,658,078, o US 6,548,723. En general, el contenido de trímero y fracciones oligoméricas más altas de la presente invención se mantiene por debajo de 5%.

Se han llevado a cabo pruebas comparativas extensas que comparan la presente invención con productos disponibles comercialmente.

45 Tal como se utiliza aquí, el término "aproximadamente" modificando cualquier cantidad se refiere a la variación de esa cantidad encontrada en condiciones del mundo real para producción de lubricantes, composiciones de aceites lubricantes o producción de sus precursores, por ejemplo, en el laboratorio, planta piloto o instalaciones de producción. Por ejemplo, una cantidad de ingrediente empleado en una mezcla cuando se modifica por "aproximadamente" incluye la variación y grado de cuidado empleado típicamente en la medición en un lubricante, composiciones de aceite lubricante o en la producción de sus precursores en una planta o laboratorio. Por ejemplo, la cantidad de un componente de un producto cuando se modifica por "aproximadamente" incluye la variación entre lotes de lubricante, composiciones de aceites lubricantes o en la producción de sus precursores en la planta de producción o laboratorio y la variación inherente en el método analítico. Si está o no modificado por

“aproximadamente”, las cantidades incluyen equivalentes a estas cantidades. Cualquier cantidad establecida aquí modificada por “aproximadamente” también puede ser empleada en la presente invención como la cantidad no modificada por “aproximadamente”.

EJEMPLOS

- 5 Se utilizó 1-tetradeceno (C14) producido comercialmente por INEOS Oligomers; pueden utilizarse otras versiones de 1-tetradeceno. El C16 vinilideno (C16vd) es producido por dimerización de 1-octeno con una pureza de vinilideno superior a 70% y es independiente del método de preparación o fuente.

Ejemplo 1

- 10 Un reactor Parr de 3.78 l (1 galón) equipado con camisa de calentamiento y enfriamiento interno fue cargado con 515.0 g de 1-tetradeceno y 885.0 de C16 vinilideno (olefina con 89% de vinilideno, olefina interna 8% y 3% de olefina trisustituida por HNMR), 1.4 g de 1-butanol y 1.4 g de acetato de butilo y se llevó a 30°C con agitación. Se introdujo trifluoruro de boro y se ajustó a una presión en estado de equilibrio de 145 kPa (20 psi). Se observó una exoterma inmediata hasta 43°C la cual fue controlada al cabo de 3 minutos. La reacción se agito durante 30 minutos. La
- 15 reacción de oligomerización también se llevó a cabo de manera que la porción o todos los reactivos fueron agregados lentamente al reactor par para un mejor control de la exoterma; también puede llevarse a cabo en un modo continuo empleando 2-5 reactores continuos de tanque con agitación (CST) en serie o en paralelo. La mezcla de reacción se detuvo con 400 ml de NaOH al 8% y se lavó con agua destilada. La eliminación de los fluidos sin reaccionar y volátiles bajo presión reducida (200°C, 0.1 mmHg) dieron como resultado el aislamiento de 1244.6 g de un fluido claro el cual fue hidrogenado bajo un conjunto de condiciones de hidrogenación estándar (a 170°C, 2.76
- 20 MPa (400 psi) de hidrógeno, utilizando catalizador de Ni sobre Kieselguhr) para producir una reserva de base sintética que tiene las siguientes propiedades:

Tabla 1

Análisis	Método	Unidades	Propiedades
KV 100°C	ASTM D-445	mm ² /S	3.93
KV 40°C	ASTM D-445	mm ² /S	17.3
VI	ASTM D-2270	-	124
KV -40°C	ASTM D-445	mm ² /S	2435
Punto de vertimiento	ASTM D-97	°C	-63
Punto de inflamación	ASTM D-92	°C	208
Noack	DIN 51581	% peso	13.6
Apariencia	Visual		Claro
Visc. Brookfield @-40 °C	IP 267	mPaS	2160
Índice de refracción @20°C	ASTM D-1218	-	1.4554
CCS -30°C	ASTM D-5293	mPa.S	<700
CCS -35°C	ASTM D-5293	mPa.S	1220
TAN	ASTM D-974	mgKOH/g	0.003
Densidad 15°C	ASTM D-4052	g/ml	0.8198
Número de bromo	IP-129	g/100g	0.2

La tabla anterior muestra que una vez que los monómeros no reaccionados residuales han sido eliminados, el PAO resultante tiene un balance de invención de propiedades viscométricas (esto es propiedades que coinciden con muchas de las de los PAO de 4 cSt basados en deceno convencionales) y pueden ser utilizadas como una receta

ES 2 444 921 T3

sencilla de recorrido recto de 4 cSt fluidos sin destilación adicional. Es un fluido de 4 cSt con índice de viscosidad útil, volatilidad Noack baja y punto de vertimiento de la invención.

La composición oligomérica del PAO anterior por GC muestra la siguiente composición:

C24: 1.9% del área

5 C28-C32: 95.0% del área

C42-C48 (trímero y superiores): 3.1% del área

10 Minimizando el trímero más pesado de las fracciones más altas (C42-C48) hasta aproximadamente menos de 5% es una característica clave de esta invención que conlleva propiedades deseadas mencionadas anteriormente eliminando la necesidad de una destilación adicional y combina propiedades viscométricas útiles incluyendo un punto de vertimiento muy bajo en una receta individual de PAO 4 cSt en la cual no se forman coproductos más pesados.

Condiciones de GC

Columna: 15m x 0.53 mm id x 0.1µm película, DB-1

Programa de temperatura del horno: 90°C a 330°C a 8º/minutos. Mantener 330°C durante 10 minutos.

15 Temperatura del inyector: Apagado
Tipo de inyector: Sobre columna
Presión de cabeza de columna: 20.6 kPag a 103 kPag a 3.4 kPag Mantener 103 kPag durante 16 min (3 psig a 15 psig a 0.5 psig/min. Mantener 15 psig durante -16 min.)
Tipo de detector: Ionización de llama (FID)

20 Temperatura del detector: 300°C
Flujo de columna: 7ml/min (90°C/20.6kPag (3psig))
Flujo de columna: 21 ml/min (300°C/103kPag (15psig))
Flujo auxiliar: 15 ml/min
Atenuación por rango: 7 x 1

25 Muestra inyectada: 1.0 µl (aguja de sílica fundida)
Instrumento: Cromatógrafo de gases HP 5890 serie II

Preparación de la muestra

30 Las muestras fueron preparadas para análisis pesando 40 mg de PAO en un vial de 15 ml (4-fracciones). Se agrego un mililitro de solución estándar interna (1.2 mg/ml nC 15 en n-heptano) al vial de muestras y la muestra se diluyo con 10 ml de n-heptano. Se utilizó un factor de respuesta de 1.0 en todos los cálculos para la muestra. Puede requerirse una normalización de los resultados al 100%.

Tiempos de retención

Los tiempos de retención de los componentes son como sigue:

Dímero: 10-15 minutos

35 Trímero: 15-21 minutos

Tetrámero: 21-26 minutos

Pentámero: 26-29 minutos

Hexámero +: 29-33 minutos

El análisis estructural de este fluido por el método de GASPE NMR mostro un contenido de carbono terciario significativamente inferior que un fluido de viscosidad igual disponible comercialmente basado en deceno (como Durasyne 164 de INEOS): 7.9% vs 9.1%. Se sabe en la técnica que la parte estable menos oxidativa de la molécula son las posiciones de carbono terciario, esto es, el punto donde hay ramificaciones en las cadenas de carbono. Esto hace que el fluido PAO de esta invención sea especialmente útil para aplicaciones que requieren o se benefician de una estabilidad oxidativa mejorada.

Análisis de *Gated Spin Echo* (GASPE)

GASPE (*gated spin echo*) es una técnica de NMR que utiliza desacoplamiento interrumpido para determinar el porcentaje de átomos de carbono primarios, secundarios, terciarios y cuaternarios presentes en una molécula. En un experimento típico, después de excitar núcleos de ^{13}C durante un periodo especificado, se desconecta brevemente el desacoplamiento de protones. Los C cuaternarios no se afectan pero los picos de CH, CH₂ y CH₃ oscilan hacia arriba y hacia abajo a diferentes velocidades. Se adquieren diversos espectros con periodos cuidadosamente seleccionados de desacoplamiento interrumpido, más un espectro con desacoplamiento completo. Algunos espectros tienen todos los picos positivos, otros tienen negativo los picos de CH, CH₂, y/o CH₃. Los espectros se agregan juntos en proporciones predefinidas para dar subespectros C, CH, CH₂ y CH₃ puros. Los subespectros se integran para dar el tipo de distribución de carbono directamente.

Procedimiento

El procedimiento utilizado en este experimento está basado en el trabajo publicado de McKenna et al., (McKenna, S. T., Casserino, M., and Ratliff, K., "Comparing the Tertiary Carbon Content of PAOs and Ineral Oils", presented at STLE Annual Meeting, May 23, 2002). Véase también Cookson, D. J., and Smith, B. E., "Improved Methods for Assignment of Multiplicity in ^{13}C NMR Spectroscopy with Application to the Analysis of Mixtures", *Org. Magn. Reson.*, 16, 111-6 (1981); Cookson, D. J., and Smith, B. E., "Determination of Carbon C, CH, CH₂, and CH₃ Group Abundances in Liquids Derived from Petroleum and Coal Using Selected Multiplet ^{13}C NMR Spectroscopy", *Fuel*, 62, 34-8 (1983); Cookson, D. J., and Smith, B. E., "Quantitative Estimation of CH_n Group Abundances in Fossil Fuel Materials Using ^{13}C NMR Methods", *Fuel*, 62, 986-8 (1983); Snape, C. E., "Comments on the Application of Spin-Echo ^{13}C NMR Methods to fossil Fuel-Derived Materials", *Fuel*, 62, 988-9 (1983); Gallacher, J., Snape, C. E., Dennison, P. R., Bales, J. R., and Holder, K. A., "Elucidation of the Nature of Naphtheno-Aromatic Groups in Heavy Petroleum Fractions by Carbon-13 NMR and Catalytic Dehydrogenation", *Fuel*, 70, 1266-70 (1991); Sarpal, A. S., Kapur, G. S., Chopra, A., Jain, S. K., Srivastava, S. P., and Bhatnagar, A. K., "Hydrocarbon Characterization of Hydrocracked Base Stocks by One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy", *Fuel*, 75, 483-90 (1996); Montanari, L., Montani, E., Corno, C., and Fattori, S., "NMR Molecular Characterization of Lubricating Base Oils: Correlation with Their Performance", *Appl. Magn. Reson.*, 14, 345-56 (1998); and Sahoo, S. K., Pandey, D. C., and Singh, I. D., "Studies on the Optimal Hydrocarbon Structure in Next Generation Mineral Base Oils", *Int. Symp. Fuels Lubr., Symp. Pap.*, 2, 273-8 (2000).

35 Ejemplos 2 – 4

Las relaciones molares de los ejemplos de C16/C14 proveen que las relaciones molares fueron utilizadas para obtener PAO con propiedades viscométricas potenciadas; un carácter de C14 alto en el producto impacta adversamente el punto de vertimiento (alto punto de vertimiento). La tabla a continuación muestra ejemplos que resaltan el impacto de las relaciones molares C16vd/C14 sobre las propiedades de punto de vertimiento de los fluidos resultantes bajo condiciones similares:

Tabla 2

Ejemplos	Relación molar C16vd/C14	Punto de vertimiento °C
1	1.5	-63
2	1.2	-45
3	1.0	-42
4	0.8	-39

Ejemplo 5

El reactor de oligomerización Parr de 3.781 (1 galón) fue cargado bajo una atmósfera inerte de N₂ con 515.0 g de 1-tetradeceno (INEOS C14), 885.0 g de C16 vinilideno (89% de vinilideno olefina, 8% de olefina interna y 3% de

ES 2 444 921 T3

- olefina trisustituida por H NMR), 2.8 g de acetato de butilo y se llevó a 30°C con agitación. Se introdujo trifluoruro de boro y se ajustó hasta una presión en estado de equilibrio de 138 kPa (20 psi); se observó una exoterma inmediata a 38°C la cual fue controlada durante 3 minutos mediante la acción de un enfriador y llevada de nuevo a 30°C. La reacción fue agitada a esta temperatura durante 30 minutos, se expelió el exceso de BF₃ a través del limpiador cáustico y el medio de reacción fue purgado adicionalmente durante 15 minutos con N₂. La mezcla de reacción cruda fue enfriada con 400 ml de NaOH al 8% y la fase orgánica separada fue lavada adicionalmente con agua destilada. La eliminación de los fluidos sin reaccionar y volátiles bajo presión reducida (200°C, 0.1 mmHg) dio como resultado el aislamiento de 1092.2 g de un fluido claro que fue hidrogenado bajo un conjunto de condiciones de hidrogenación estándar (a 170°C, 2.758 MPa (400 psi) de hidrógeno, utilizando Ni sobre catalizador Kieselguhr) para producir una base sintética que tiene las siguientes propiedades:

Tabla 3

Análisis	Método	Unidades	Fluido de la invención
KV 100°C	ASTM D-445	mm ² /S	3.91
KV 40°C	ASTM D-445	mm ² /S	17.3
VI	ASTM D-2270	-	121
KV -40°C	ASTM D-445	mm ² /S	2434
Punto de vertimiento	ASTM D-97	°C	-57

La tabla anterior muestra que el PAO resultante tiene un balance de invención de propiedades viscométricas y puede ser utilizado en una receta de fluido de 4 cSt sencilla sin destilación adicional.

- 15 La composición oligomérica del PAO anterior por GC mostró la siguiente composición:

C28-C32: 97.8% de área

C42-C48 (trímero y superiores): 2.0 % de área

Ejemplo comparativo (No pertenece a la invención reivindicada)

- 20 El experimento de oligomerización anterior fue llevado a cabo empleando la receta convencional utilizando 1-butanol como único sistema promotor con BF₃ (con exclusión de acetato de butilo como única excepción a las de otra forma similares condiciones de reacción). El fluido resultante tendría las siguientes propiedades después de la hidrogenación estándar:

Tabla 4

Análisis	Método	Unidades	Propiedades
KV 100°C	ASTM D-445	mm ² /S	4.20
KV 40°C	ASTM D-445	mm ² /S	18.9
VI	ASTM D-2270	-	128
KV -40°C	ASTM D-445	mm ² /S	2936
Punto de vertimiento	ASTM D-97	°C	-45
Noack	DIN 51587	% peso	13.9

- 25 El producto del ejemplo comparativo anterior tenía un punto de vertimiento significativamente superior (-45°C vs -63°C) y se considera fuera de la especificación cuando se compara con el PAO basado en deceno 4 cSt disponible comercialmente, tal como el INEOS Durasyn 164. Otras diferencias incluyen tanto la viscosidad a 100°C (Durasyn 164 cuya especificación máxima es 4.1 cSt) y la viscosidad a -40°C (especificación máxima de Durasyn 164 es 2800

cSt). Adicionalmente, la composición de este fluido de ejemplo comparativo por GC muestra un porcentaje significativamente más alto de oligómeros más pesados (trímero y superior):

C24: 1.4% de área

C28-C32: 89.6% de área

5 C42-C48 (trímero y superiores): 9.0% de área

Un punto de vertimiento más alto y viscosidades más altas (a 100°C y a -40°C respectivamente de este sistema fluido en parte del porcentaje más alto de trímeros y oligómeros más pesados del ejemplo comparativo el cual carece de la selectividad mayor del proceso de la invención cuando se emplea acetato de butilo como modificador secundario además de 1-butanol.

10 Ejemplo 6

La formación lenta de lodos del producto de la presente invención en comparación con el fluido con contenido más alto de trímeros

15 La estabilidad térmica del fluido limpio de la invención, que tiene una viscosidad cinemática a 100°C de 3.93 cSt, una viscosidad a 40°C de 17.26 cSt y un contenido de C42-C48 (trímeros y superiores de 2.9% fue evaluada en la prueba ASTM D2070 (Cincinnati Milacron Thermal Stability Test, Procedure A) junto con un fluido, preparado con el procedimiento del ejemplo comparativo detallado más arriba, que tiene una viscosidad cinemática a 100°C de 4.20 cSt, una viscosidad a 40°C de 18.79 cSt y un contenido de C42-C48 (trímero y superiores) de 7.0%.

20 En la prueba de Cincinnati Milacron, se evalúan barras de cobre y acero en contacto con los fluidos de prueba en cuanto a la aparición y pérdida de peso después de 168 horas a 135°C. Los lodos se evalúan filtrando el aceite de prueba y pesando el residuo de acuerdo con el procedimiento establecido. En la comparación más abajo, el fluido de la invención tiene lodos más bajos que el fluido C14/C16 comparativo en un factor de más de seis.

Tabla 5

	Método	Fluido de la invención	Fluido comparativo
Viscosidad a 100°C	ASTM D-445	3.93	4.20
Viscosidad a 40°C	ASTM D-445	17.26	18.79
Porcentaje de C42-C48 (trímero y superior)	GC	2.9%	7.0%
Estabilidad térmica Cincinnati Milacron procedimiento A (ASTM D-2070)			
Lodos totales relativos (mg)		1	6.3
Calificación de barra de Cu		2	6
Calificación de barra de Fe		3	2

Ejemplo 7:

25 La estabilidad oxidativa del fluido de la presente invención en comparación con el comparador comercial de polialfa olefina 4 cSt basado en 1-deceno hidrogenado (Durasyn 164)

30 Los oligómeros hidrogenados de alfa olefina son susceptibles de deterioro oxidativo especialmente cuando se exponen a altas temperaturas en presencia de hierro u otros metales catalíticos. La oxidación, si no se controla, puede contribuir a la formación de productos ácidos corrosivos, lodos y barnices que pueden interferir con el funcionamiento apropiado de un lubricante formulado completamente que contiene los oligómeros. Mientras que es común incluir antioxidantes a los lubricantes formulados completamente para mitigar la oxidación, es de algún valor confirmar que los oligómeros alfa olefina hidrogenados de partida son inherentemente estables. Con este propósito, el producto de la invención fue probado en varias pruebas de estabilidad a la oxidación estándar de la industria junto con una polialfa olefina 4 cSt basada en 1-deceno hidrogenado (Durasyn 164) como comparador.

5 La estabilidad de oxidación del fluido de la invención y su comparador fueron medidos utilizando la prueba de oxidación en recipiente de presión rotativo (RPVOT; ASTM D 2272). Este método de prueba utiliza un recipiente presurizado con oxígeno para evaluar la estabilidad a la oxidación de fluidos en presencia de agua y un alambre catalizador de cobre a 150°C. El fluido de la invención tiene un tiempo de inducción de la oxidación que es 9% más largo que el de la PAO de deceno 4 cSt. Un aceite que da un tiempo de inducción a la oxidación más largo se considera generalmente como más resistente a la oxidación.

10 La prueba de consumo de oxígeno en película delgada (TFOUT) fue llevada a cabo de acuerdo con el método de prueba especificado en ASTM D 4742. La prueba utiliza un recipiente de presión rotativa en un baño de aceite caliente. El recipiente es cargado con oxígeno a 621 kPag (90 psig) y se lleva hasta que la presión de oxígeno disminuye. Cuanto más largo sea el recorrido de la prueba (en minutos), mejor la resistencia oxidativa del fluido. El fluido de la invención tiene un tiempo de inducción de oxidación que es 13% más largo que el del PAO del deceno 4 cSt.

El método de prueba 48 del Institute of Petroleum (el IP-48) fue usado a continuación para evaluar la estabilidad oxidativa del fluido de la invención versus el PAO de deceno 4 cSt.

15 En esta prueba, se burbujea aire a través del fluido que se mantiene a temperatura alta. La viscosidad de la muestra al final de la prueba se compara con la de una muestra de referencia que tiene la misma exacta composición pero que se burbujea con nitrógeno. El incremento neto en viscosidad (expresado como incremento en porcentaje) es una indicación de la estabilidad a la oxidación de un lubricante. Cuanto menor sea el incremento en viscosidad, mejor. El fluido de la invención muestra una relación de viscosidad (viscosidad de aceite usado/viscosidad de aceite nuevo de 20 2.98 versus 3.48 para el PAO de deceno 4 cSt.

Tabla 6

Prueba	Método	Medición	Invención	4 cStC10PAO
Estabilidad a la oxidación (RPVOT)	ASTM D2272	Tiempo de inducción de oxidación relativo, min	109%	100%
Estabilidad a la oxidación (TFOUT)	ASTM D4742	Tiempo de inducción relativo, min	113%	100%
Estabilidad a la oxidación	IP 48			
Relación de viscosidad (Usado/Nuevo)			2.98	3.48
Residuo Δ Ramsbottom (Usado vs Nuevo)			0.08	0.09
Pérdida evaporativa		Porcentaje en peso	16.26	17

En todas las pruebas anteriores, el fluido de la invención es equivalente a o direccionalmente superior al comparador de PAO de deceno 4 cSt.

25 **Ejemplo 8:**

Aceites para motor

El fluido 4 cSt de esta invención como el que tiene viscosidades bajas tal como se miden a 100°C y viscosidad -40 respectivamente combinado con un índice de viscosidad útil y un punto de vertimiento bajo (todo como se definió previamente) puede ser utilizado en muchas aplicaciones para lubricantes.

30 Se anticipa que los fluidos sintéticos de la presente invención se utilizaran siempre que se utilicen oligómeros de 1-deceno hidrogenados de viscosidad similar. Las aplicaciones incluyen, pero no se limitan a, fluidos hidráulicos para equipo de movimiento de tierras y aguas, aceites para cárteres de automóviles, aceites diesel de trabajo pesado, fluidos para transmisión automática, fluidos para transmisión variable continuamente, y aceites para engranajes industriales y de automóviles, aceites para compresores/turbina y particularmente aplicaciones que se benefician de 35 las características de ahorro de energía inherentes a los fluidos de viscosidad baja. Se han diseñado varias formulaciones de demostración para ilustrar la conveniencia del fluido de la invención para un cierto número de tipos de formulación.

Aceites para motor de coches para pasajeros

5 Los fluidos sintéticos hechos por la presente invención son idealmente adecuados para uso con componentes de aceites lubricantes sintéticos y/o semisintéticos completos usados en motores de combustión interna. El fluido de la invención puede ser utilizado como el lubricante base completo o puede ser mezclado con otros aceites lubricantes incluyendo aceites minerales del grupo I, II o III, aceites GTL (gas a líquido), aceites de éster sintético (por ejemplo di-2-etilhexil adipato, trimetilolpropano tripelargonato, etc.), aceites de alquil naftalenos (por ejemplo di-dodecil naftaleno, di-tetradecil naftaleno, etc.) y similares. Los aceites lubricantes usados en motores de combustión interna se formulan típicamente para contener aditivos para aceites lubricantes convencionales tales como aril sulfonatos de calcio, sulfonatos de calcio sobrebásificados, fenatos de calcio o bario, alquil bencenos sulfonatos de magnesio sobrebásificados, dialquil ditiofosfatos de zinc, mejoradores VI (por ejemplo copolímeros etileno-propileno, polialquil metacrilatos, etc.), dispersantes sin cenizas (por ejemplo poliisobutilensuccinimidias o tetraetilen pentamina, productos de condensación de Mannich de poliisobutilenfenol-formaldehído-tetraetilen pentamina, etc.), depresores del punto de vertimiento, modificadores de la fricción, inhibidores de la oxidación, desemulsificantes, antioxidantes solubles en aceite (por ejemplo fenoles impedidos o difenil aminas alquiladas), diversos componentes sulfurados, e inhibidores de espuma (antiespumantes).

Combinaciones únicas de tales aditivos, denominados paquetes de aditivos, se hacen a la medida para aceites y aplicaciones base específicos, y están comercialmente disponibles de varias fuentes incluyendo Lubrizol, Infineum y Afton Coporation. Los mejoradores del índice de viscosidad (VI) están disponibles en estos y otros proveedores.

20 El fluido de la invención puede ser utilizado para formular aceites para motor para vehículos para pasajeros de grado 0W y 5W de viscosidad que son deseables para sus calidades de conservación de energía (véase SAE artículo 871273, 4th International Pacific Conference, Melbourne, Australia, 1987).

Ejemplo 8A:

Aceite de demostración para automóvil de pasajeros

25 Los siguientes aceites para motor para automóviles para pasajeros 0W-30 y 0W-40 completa y parcialmente sintéticos fueron formulados conteniendo el fluido de la invención.

Tabla 7

0W-30 y 0W-40 PCMO				
ADITIVO	0W-30 Completamente sintético		0W-40 Parcialmente sintético	
	Aceite A	Aceite B	Aceite C	Aceite D
Paquete aditivo ¹ , % en peso	14.2	14.2	12.5	12.5
Aceite base grupo III, 6cSt ² , % en peso	---	---	20.0	20.0
C ₁₀ PAO 6 cSt ³ , % en peso	51.8	51.8	---	---
C ₁₀ PAO 4 cSt ⁴ , % en peso	20.0	---	48.5	---
3.9 cSt invención, % en peso	---	20.0	---	48.5
Modificador de viscosidad ⁵ , % en peso	4.0	4.0	9.0	9.0
Éster ⁶ , % en peso	10.0	10.0	10.0	10.0
KV @ 100°C (cSt)	10.9	10.8	13.4	13.2
KV @ 40°C (cSt)	64.9	65.0	76.9	78.7
Índice de viscosidad	159	158	179	168
Viscosidad simulador de cárter en frío, 35°C (cP)	5290	5250	4930	5010
Volatilidad Noack (% pérdida peso)	7.6	7.4	8.6	8.8

1. Paquete dispersante/inhibidor comercial de Lubrizol

2. Polialfa olefina de 1-deceno hidrogenada de INEOS; 5.97 cSt a 100°C

3. Polialfa olefina de 1-deceno hidrogenada de INEOS; 3.93 cSt a 100°C
4. Aceite mineral del grupo III de SK Corea; 6.52 cSt a 100°C, 129 VI, -15°C punto de vertimiento
5. 15% solución m/m de polímero de poliisopreno hidrogenado en PAO6 de Shell
6. Éster impedido de trimetilolpropano de Uniquema

5 **Ejemplo 8B:**

Aceites diesel de trabajo pesado – Aceite de demostración diesel de trabajo pesado

10 Los fluidos sintéticos de la invención son útiles para la formulación de aceites para motor diesel de trabajo pesado. Al igual que los aceites para motor para vehículos para pasajeros, los aceites diesel para trabajo pesado contienen varios diferentes tipos de aditivos, tales como, por ejemplo, dispersantes, antioxidantes, agentes antidesgaste, antiespumantes, inhibidores de la corrosión, detergentes, agentes para el sellamiento de crecimiento y mejoradores del índice de viscosidad. Estos tipos de aditivos son bien conocidos en la técnica. Algunos ejemplo específicos de aditivos útiles en aceites diesel para trabajo pesado incluyen dialquil-ditiofosfatos de zinc, aril sulfonatos de calcio, aril sulfonatos de calcio sobrebasificados, fenatos de bario, alquil fenoles impedidos, metilen-bis-dialquifenoles, alquil succinimidas de alto peso molecular de etilen poliaminas tales como tetraetilen poliamina, fenoles con puentes de azufre, ésteres y amidas de ácidos grasos sulfurados, siliconas y dialquil ésteres. Combinaciones únicas de tales aditivos, que se hacen a la medida para aceites y aplicaciones base específicos, están disponibles comercialmente a partir de varias fuentes incluyendo Lubrizol, Infineum y Afton Coporation. Los mejoradores del índice de viscosidad (VI) están disponibles separadamente a partir de estos y otros productores.

20 Los siguientes aceites diesel para trabajo pesado 5W-40 parcialmente sintéticos fueron formulados conteniendo el fluido de la invención.

Tabla 8

5W-40 HDDO		
ADITIVO	5W-40 Parcialmente sintético	
	Aceite E	Aceite F
Paquete aditivo ¹ , % en peso	20.0	20.0
C ₁₀ PAO 4 cSt ² , % en peso	46.0	---
Aceite base grupo III, 6 cSt ³ , % en peso	20.0	20.0
3.9 cSt invención, % en peso	---	46.0
Modificador de viscosidad ⁵ , % en peso	10.0	10.0
Éster ⁶ , % en peso	5.0	5.0
KV @ 100°C (cSt)	13.7	13.3
KV @ 40°C (cSt)	82.5	83.7
Índice de viscosidad	171	160
Viscosidad del simulador de cárter en frío, -30°C (cP)	4390	4450
Volatilidad Noack (% pérdida peso)	7.6	7.9

1. Paquete dispersante/inhibidor comercial de Afton
2. Polialfa olefina de 1-deceno hidrogenada de INEOS; 3.93 cSt a 100°C
- 25 3. Aceite mineral del grupo III de SK Corea; 6.52 cSt a 100°C, 129 VI, -15°C punto de vertimiento
4. Polímero de poliisopreno hidrogenado de Shell
5. Di-tridecil adipato de Exxon

Ejemplo 8C:

Aceite de demostración para compresor/turbina

5 Los fluidos sintéticos de la invención pueden ser utilizados en la formulación de aceites para compresor (junto con aditivos lubricantes seleccionados). El aceite para compresor preferido se formula típicamente utilizando el fluido sintético de la presente invención junto con un paquete de aditivos para aceite para compresor convencional. Los aditivos listados más abajo se utilizan típicamente en cantidades tales que provean sus funciones de asistencia normales. El paquete de aditivos puede incluir, pero no se limita a, inhibidores de la oxidación, solubilizadores aditivos, inhibidores de la corrosión/pasivadores de metales, agentes desemulsificantes y agentes antidesgaste.

También se anticipan otros aceites base.

10

Tabla 9

Aceite compresor/Turbina ISO 22		
ADITIVOS	Aceite G	Aceite H
Antioxidante ¹ , % en peso	0.50	0.50
Paquete de aditivo ² , % en peso	0.87	0.87
Agente de sello crecimiento ³ , % en peso	10.00	10.00
Antiespumante ⁴ , % en peso	0.01	0.01
C ₁₀ PAO 6 cSt ⁵ , % en peso	35.45	35.45
C ₁₀ PAO 4 cSt ⁶ , % en peso	53.17	---
3.9 cSt de invención, % en peso	---	53.17
KV @ 40°C (cSt)	19.97	20.02
KV @ 100°C (cSt)	4.40	4.43
Índice de viscosidad	134	135
Punto de vertimiento, °C	<-62	<-60
Punto de inflamación, °C	210	214
Gravedad específica	0.8314	0.8317
Corrosión en banda de cobre, ASTM D 130	1a	1a
Desemulsibilidad, ASTM D 1401	40/40/0	40/40/0
Tiempo de inducción relativo de RPVOT, minuto (ASTM D 2272)	100	104

1. Antioxidante de alquil fenol y aril amina comerciales de Afton

2. Paquete rendimiento comercial que contiene alquil fosfonato, aril amina, aril triazol y otros componentes de Afton

3. Agente de sellamiento crecimiento comercial, 3.6 cSt a 100°C, 14.6 cSt a 40°C de Afton

15 4. Acrilato comercial antiespumante de Afton

5. Polialfa olefina de 1-deceno hidrogenada de INEOS; 5.97 cSt a 100°C

6. Polialfa olefina de 1-deceno hidrogenada de INEOS; 3.93 CsT A 100°C

Ejemplo 8D:

Aceites para engranajes

5 Los fluidos sintéticos para la invención pueden ser utilizados en la formulación de aceites para engranajes de transporte e industriales. Las formulaciones de aceites para engranajes típicas contienen (1) uno o más espesantes poliméricos tales como polialfa olefinas, poliisoprenos líquidos hidrogenados, polibutenos, ésteres de acrilato de alto peso molecular y copolímeros de etile-propileno o etileno- alfa olefina de alta viscosidad; (2) aceites minerales de baja viscosidad tales como aceites minerales del grupo I, II o III, o aceites sintéticos de baja viscosidad (por ejemplo naftaleno dialquilado o polialfa olefinas de baja viscosidad); y/o opcionalmente, (3) ésteres de baja viscosidad, tales como monoésteres, diésteres, poliésteres y (4) un paquete de aditivos que contiene antioxidantes, dispersantes, agentes de presión extrema, inhibidores del desgaste, inhibidores de la corrosión, antiespumantes y similares.

10 Paquetes aditivos disponibles comercialmente contienen varios, y a veces todos los tipos de aditivos anteriores.

15 Los aceites para engranajes pueden ser de grado sencillo o multigrados (esto es, que satisface los requerimientos de viscosidad de la SAE tanto a temperaturas altas como bajas. Por ejemplo un aceite para engranajes 75W-90 multigrado necesitaría tener una viscosidad mínima a 100 °C de 13.5 cSt y una viscosidad de 150,000 cP o menos a -40°C.

Ejemplo 8E:

Aceite de demostración para engranajes

Tabla 10

Aceite para engranaje Industrial ISO 32		
ADITIVO	Aceite I	Aceite J
Paquete de aditivo para engranajes EP ¹ , % en peso	1.50	1.50
Agente de sellamiento crecimiento ² , % en peso	10.00	10.00
Inhibidor de espuma ³ , % en peso	0.01	0.01
C ₁₀ PAO, 40 cSt ³ , % en peso	22.12	22.12
C ₁₀ PAO 4 cSt ³ , % en peso	66.37	---
3.9 cSt invención, % en peso	---	66.37
Viscosidad a 100°C, cSt	6.33	6.38
Viscosidad a 40°C, cSt	31.78	32.01
Punto de inflamación, ASTM D-92	216	214
Carga de falla relativa Timken, lbs (ASTM D-2782)	100	113
Etapas de carga FZG	11	11
Carga de Raspado FZG relativa, g(SAE AIR 4978)	100	104
Carga de engranaje Ryder relativa, lb/in	100	103
Corrosión en banda de cobre (ASTM D-130)	1b	1b
Prevención de corrosión (ASTM D-665B)	Pasa	Pasa
Desenmulsibilidad (ASTM D-1401)	40/40/0	40/40/0

20 1. Paquete de aceite de engranaje EP comercial de Afton

2. Agente de sellamiento crecimiento, comercial, 3.6 cSt a 100°C, 14.6 cSt a 40°C de Afton

4. Antiespumante comercial de Afton
5. Polialfa olefina de 1-deceno hidrogenada de INEOS; 5.97 cSt a 100°C
6. Polialfa olefina de 1-deceno hidrogenada de INEOS; 3.93 cSt a 100°C

Tabla 11

Aceite para engranaje para transporte 75W-90	
ADITIVO	Aceite K
Paquete de aditivo para engranaje EP ¹ , % en peso	7.50
Agente para sellamiento crecimiento ² , % en peso	10.00
Modificador/espesante de viscosidad ³ , % en peso	31.00
Depresor de punto de vertimiento ⁴ , % en peso	1.00
3.9 cSt invención, % en peso	50.50
Viscosidad cinemática @ 100°C, cSt	15.3
Viscosidad Brookfield @ -40°C, cP	106,900

5

1. Paquete de aceite para engranaje EP comercial de Afton
2. Agente de sellamiento crecimiento comercial de Afton
3. Modificador de viscosidad comercial de Afton
4. Depresor de punto de vertimiento comercial de Afton

10 **Ejemplo 8F:**

Fluidos para transmisión

15 Los fluidos para transmisión se utilizan en transmisión de automóviles, transmisiones de trabajo pesados para autobuses y transportes militares y en las transmisiones de vehículos para caminos y fuera de caminos. Los aceites base con propiedades de temperaturas bajas útiles se requiere para formular fluidos de transmisión que satisfagan las últimas especificaciones. A la vez que no es absolutamente necesario utilizar fluidos sintéticos para muchas aplicaciones en fluidos de transmisión, los fluidos sintéticos permiten que los fluidos sean formulados con propiedades mejoradas a temperatura baja, volatilidad y estabilidad oxidativa.

20 Los fluidos sintéticos de la invención pueden ser utilizados en la formulación de fluidos de transmisión. Se encontró que un aceite de demostración paso el rendimiento global en la prueba de oxidación en recipiente de aluminio MERCOR[®].

Tabla 12

Aceite de demostración en fluidos de transmisión automática		
ADITIVO	Aceite L	Aceite M
Paquete de aditivo ¹ , % en peso	20.08	20.08
C ₁₀ PAO 6 cSt ² , % en peso	38	38
C ₁₀ PAO 4 cSt ³ , % en peso	41.89	---
3.9 cSt de la invención, % en peso	---	41.89
Colorante rojo ⁴ , % en peso	0.03	0.03

KV @ 40°C, D 445	26.79	26.64
KV @ 100°C, D 445	5.75	5.74
Índice de viscosidad, D 2270	165	165
Viscosidad Brookfield @ -35°C, D 5293	2510	2390
Punto de vertimiento, °C, D97	<-60	-57
Punto de inflamación. °C, D92	224	226
Densidad a 15°C, D4052	0.8402	0.8402
Prueba de oxidación en recipiente de aluminio		
Δ Viscosidad a 40°C (EOT, 300 horas)	---	1.4%
Δ Pérdida de peso (EOT, 300 horas)	---	3.3%
Δ TAN (mg KOH/g, 300 horas)	...	1.0
Δ FTIR (EOT, 300 horas)	---	12
Insolubles en pentano, % en peso	---	0.16
Lodos	---	Ninguno
Tira de aluminio	---	Sin barniz

1. Paquete de aditivos únicos que satisfacen los requerimientos Dexron VI
2. Polialfa olefina de 1-deceno hidrogenada de INEOS; 5.97 cSt a 100°C
3. Polialfa olefina de 1-deceno hidrogenada de INEOS; 3.93 cSt a 100°C

5 4. C.I. rojo solvente 164

Ejemplo 9:

10 La presente invención provee un método para elevar las restricciones de disponibilidad sobre PAO basado deceno. Adicionalmente, la presente invención apunta a incrementar el acortamiento en el PAO 4 cSt tradicional utilizado en la formulación de aceites de alto rendimiento. Como una realización a la presente invención el LAO de materia prima comprende materia prima de PAO. La presente invención comprende el uso de materia prima de alfa olefinas para generar un PAO 4 cSt complementario que comprende propiedades críticas similares o mejores a los productos comerciales existentes.

15 La presente invención provee la posibilidad de intercambiar con productos comerciales bajo el procedimiento ATIEL Read Across. Adicionalmente, como realización, la presente invención provee propiedades o rendimientos similares o mejores a los productos comerciales existentes:

Rendimiento VI y Noack, viscosidad en cárter frío, hidrógenos terciarios (estabilidad oxidativa, térmicamente estables, punto de inflamación, solubilidad aditiva, coeficiente de tracción, respuesta a aditivos.

La presente invención ha sido desarrollada a escala de prueba y comercial.

20 La presente invención provee propiedades optimizadas para un producto 4 cSt para satisfacer o exceder el estándar de la industria DS 164 para PAO. Como una realización, el producto 4 cSt puede comprender aceites base limpios y aceites formulados (incluir: engranajes, compresor, ATF, PCMO).

ES 2 444 921 T3

También la presente invención ofrece propiedades de invención o rendimiento para DS 164 incluyendo: punto de vertimiento, eficiencia de combustible, intervalos de drenaje, reemplazo de volumen DS 164, opciones de fuente de PAO 4 cSt para los clientes.

Véase las tablas 13-19 inmediatamente a continuación.

5

Tabla 13

La presente invención					
Propiedades generales					
Propiedad	Método prueba	Durasyn típico	164 espec.	Valor nuevo	Rango PAO4
Viscosidades cinemáticas					
Viscosidades					
100°C	ASTM D 445	4.0	3.8 – 4.0	3.8	4.1
40°C		17.6	16.0-18.0	16.5	18.5
-40°C		2700	3000 max	2550	2870
Índice viscosidad	ASTM D2270	122	120 min	122	124
Volatilidad Noack& peso	CEC L40A93	13.6	14 max	13.5	14.5
% peso					
Color APHA	ASTM D1209	<5	-	0	<5
Densidad @ 15°C	ASTM D4052	0.8278	0.81-0.84	0.821	0.827
Punto vertimiento °C	ASTM D 97	-65	-60 max	-63	-57
Índice refracción @20°C	-	1.4592	-	1.4586	1.4598
@ 20°C					
Punto inflamación PMC°C	ASTM D 93	210	190 min	206	215
°C					
CCS @ -35	ASTM D5293	1450	-	1220	1550
Contenido aguappm	ASTM D3401	<25	25 max	7	25
ppm					
TAN mgKOH/g	ASTM D974	<0.01	0.01 max	0.001	0.005
Número Br g/100g	IP 129	<0.4	0.4 max	0.02	0.4
100g					
Visc.Brookfield@ -40°C	ASTM D2983	2200	-	2100	2500
-40°C					

Tabla 14

Resultados de la presente invención		
Estabilidad oxidativa		
	Invención	Durasyn 164
RPVOT (Tiempo inducción oxidativa, min.)	25	23
TFOOT (Tiempo inducción, min.)	18	16
IP 48 (Prueba oxidación)		
Relación viscosidad aceite nuevo/usado	2.98	3.48
Residuo <i>Ransbottom</i> aceite nuevo/usado	0.08	0.09
Pérdida por evaporación	16.3	17.0
Rendimiento en ATFs		
Viscosidad cinemática @ 100°C (mm ² /S)		
	5.7	5.7
Viscosidad cinemática @ 40°C (mm ² /S)		
	26.6	26.8
VI		
	165	165
Punto vertimiento (°C)		
	-57	-60
Visc. Brookfield @ -35°C (mPa.S)		
	2390	2510

Tabla 15

Resultados de la presente invención				
Estudio de mezcla – Formulación PCMO				
	SAE 0W/30		SAE 0W/40	
Durasyn 166	51.8			
Durasyn 164	20.0		48.5	
Durasyn 126B		51.8		
Nuevo PA04 (presente invención)		20.0		48.5
Aceite base Grupo III			20.0	20.0
Paquete adicional	14.2	14.2	12.5	12.5
VM	4.0	4.0	9.0	9.0
Éster	10.0	10.0	10.0	10.0

ES 2 444 921 T3

KV @ 100°C (cSt)	10.9	10.8	13.4	13.6
KV @ 40°C (cSt)	64.9	65.0	77.2	78.9
VI	159	158	177	176
CCS -35°C (cP)	5290	5250	4930	5010
Noack (% pérdida peso)	7.6	7.4	8.6	8.8
Punto vertimiento	-54	-51	-51	-46

Tabla 16

Resultados de la presente invención		
Estudio de mezcla – formulación HDDO		
	SAE 5W40	
Durasyn 164	45.0	
Nuevo PA04 (presente invención)		45.0
Aceite base Grupo III (6 cSt)	20.0	20.0
Paquete adicional	20.0	20.0
VM	10.0	10.0
Éster	5.0	5.0
KV @ 100°C (cSt)	13.5	13.8
KV @ 40°C (cSt)	82.4	84.7
VI	168	168
CCS -30°C (cP)	4390	4450
Noack (% pérdida peso)	7.6	7.9
Punto vertimiento	-51	-48

Tabla 17

Resultados de la Presente Invencción Formulación de Aceite Industrial		ISO VG32 con Invencción		ISO VG32 con DS164	
Viscosidad Cinemática @ 100°C (mm2/S)	6.4		6.3		
Viscosidad Cinemática @ 40°C (mm2/S)	32.0		31.8		
VI		156		155	
Punto de Vertimiento (°C)	-57			-60	
Punto de Inflamación (°C)	214		216		
Carga Timken (D2782) Temp (°C)	38		38		
Carga OK (lbs)		80		70	
Valores de Fallo (lbs)		85		75	
Prueba de Cuatro Bolas (D1783)					
Carga Corregida (kgf)	72.3		73.3		
Punto de Soldadura (kgf)		200		200	
Prueba de Engranajes FZG (SAE 4978)					
Carga de Raspado (g)	1125		10750		
Etapa de Carga FZG		11		11	
Carga de Engranaje Ryder (lb/in)	4221		4110		
Corrosión en Banda de Cobre (D130)					
Temperatura (°C)	100		100		
Tiempo (horas)		3		3	
Clasificación		1 b		1 b	

Tabla 18

Resultados de la presente invención		
Rendimiento en turbina/Aceites para compresor		
	Con invención	con DS 164
Viscosidad cinemática @ 100°C (mm2/S)	4.4	4.4
Viscosidad cinemática @ 40°C (mm2/S)	20.0	20.0
VI	135	134
Punto vertimiento (°C)	-60	<-62
Punto inflamación (°C)	214	210
Corrosión tira de cobre (D130)		
Temp (°C)	100	100
Tiempo (horas)	3	3
Clasificación	1 a	1a
Prevención de corrosión (D665B) Agua de mar		
	Pasa	Pasa
Demulsibilidad (D1401)		
Temperatura (°C)	54	54
Capa de aceite	40	40
Capa de agua	40	40
Capa de emulsión	0	0
Tiempo	20	30

Tabla 19

Resultados de la presente invención		
Propiedades generales		
	Invención	"MultiSupplier" 4 cSt
• Viscosidad @ 100°C (cSt)	4.0	3.5-4.1
• Viscosidad @ 40°C (cSt)	18.0	18.4 típico
• Índice de viscosidad	122	120 típico
• Viscosidad @ -40°C (cSt)	2.660	3.000 max
• Punto vertimiento °C	-60	-54 max
• NOACK % pérdida peso)	14.7	16 max
• Punto inflamación	222	204 min
• Densidad	0.820	0.820 típico

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la producción selectiva de un fluido sintético que tiene de 3.8 a 4.1 cSt de viscosidad a 100°C sin la formación de cualquier coproducto más pesado con una pérdida en peso por volatilidad Noack de menos de 15%, un índice de viscosidad de más de 120, un punto de vertimiento inferior a -50°C y una viscosidad a -40°C de menos de 3000 cSt mediante:
- (a) hacer reaccionar una primera alfa olefina, excluyendo 1-deceno, en la presencia de un primer catalizador para formar una viniliden olefina que tiene un contenido de vinilideno de al menos 70%;
- 10 (b) hacer reaccionar la viniliden olefina con una segunda alfa olefina, excluyendo 1-deceno, en la presencia de un catalizador BR3 y un sistema promotor que comprende al menos un compuesto aprótico con al menos un compuesto prótico;
- (c) remover monómeros residuales sin reaccionar;
- (d) hidrogenar el producto de fondos para producir fluidos sintéticos y
- (e) recuperar dicho fluido sintético.
- 15 2. El proceso de la reivindicación 1 en donde la primera alfa olefina usada para formar viniliden olefina es seleccionada del grupo consistente de 1-olefina C4-20 lineal y combinaciones de las mismas.
3. El proceso de la reivindicación 1 en donde dicho primer catalizador comprende un catalizador de alquil aluminio por ejemplo un catalizador de trialkil aluminio, un catalizador de metaloceno por ejemplo un catalizador de metaloceno seleccionado del grupo periódico IVB metálico, un catalizador metálico de transición tardía de ligando voluminoso y combinaciones de los mismos.
- 20 4. El proceso de la reivindicación 1 en donde la segunda alfa olefina es seleccionada del grupo consistente de 1-olefina lineal C4-20 y combinaciones de las mismas.
5. El proceso de la reivindicación 1 en donde el promotor prótico es seleccionado de alcoholes C₁-C₂₀ por ejemplo 1-propanol o t-butanol.
- 25 6. El proceso de la reivindicación 1 en donde el promotor aprótico comprende un acetato de alquilo por ejemplo acetato de n-butilo.
7. El proceso de la reivindicación 1 en donde la eliminación de los monómeros residuales sin reaccionar comprende destilación.
8. El proceso de la reivindicación 1 en donde dicha viniliden olefina tiene una pureza de al menos 80% y comprende la dimerización de 1-octano a un vinilideno C16.
- 30 9. El proceso de la reivindicación 8 en donde dicha viniliden olefina se puede obtener haciendo reaccionar viniliden C16 con 1-tetradeceno (C14) en donde dicho 1-tetradeceno (C14) tiene preferiblemente una pureza terminal lineal de al menos 70%.
- 35 10. El proceso de la reivindicación 1 en donde el fluido sintético tiene una relación molar de viniliden C16 a 1-tetradeceno de entre 1 a 2 preferiblemente una relación molar de viniliden C16 a 1-tetradeceno de aproximadamente 1.5.
- 40 11. El proceso de la reivindicación 1 en donde el fluido sintético se mezcla con fluido seleccionado del grupo consistente de aceite mineral, dispersante, antioxidante, agente antidesgaste, agente antiespumante, inhibidor de la corrosión, detergente, agente para sellamiento crecimiento, mejorador de la viscosidad y combinaciones de los mismos.

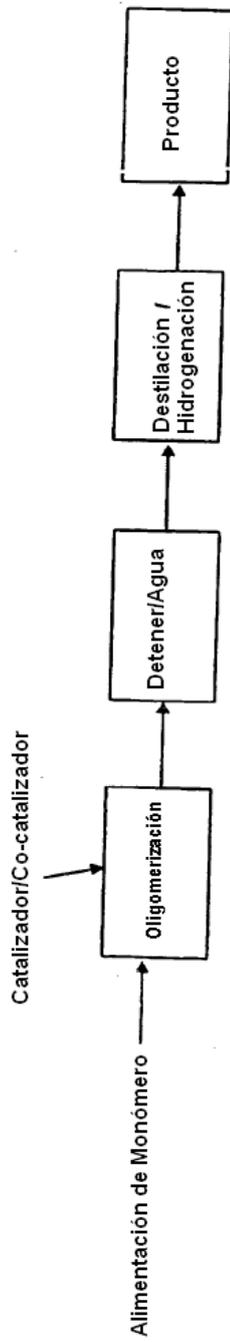


Figura 1

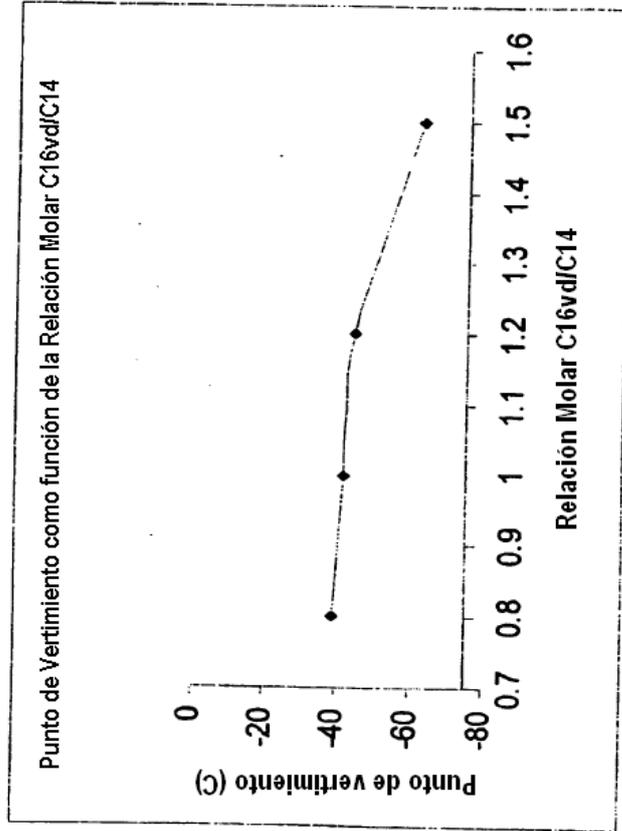


Figura 2

Viscosidad Brookfield @ -40°C para Aceites Base 4 cST

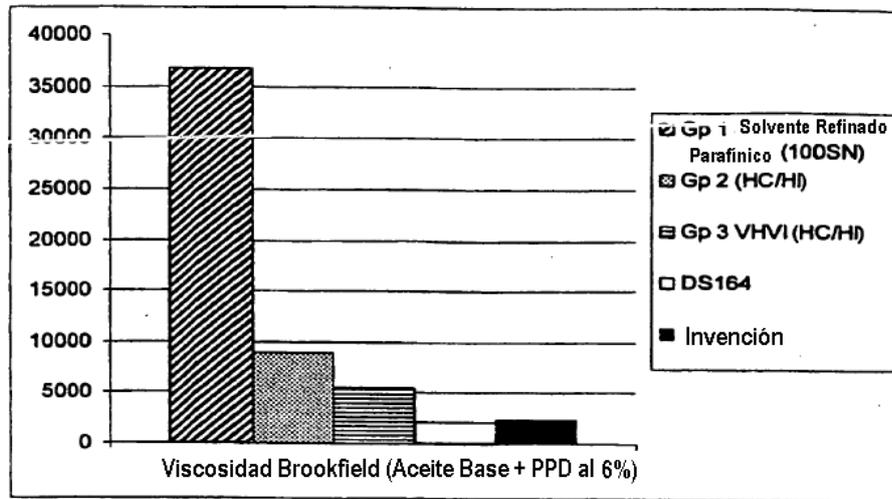


Figura 3

Carbonos Terciarios por NMR GASPE C13

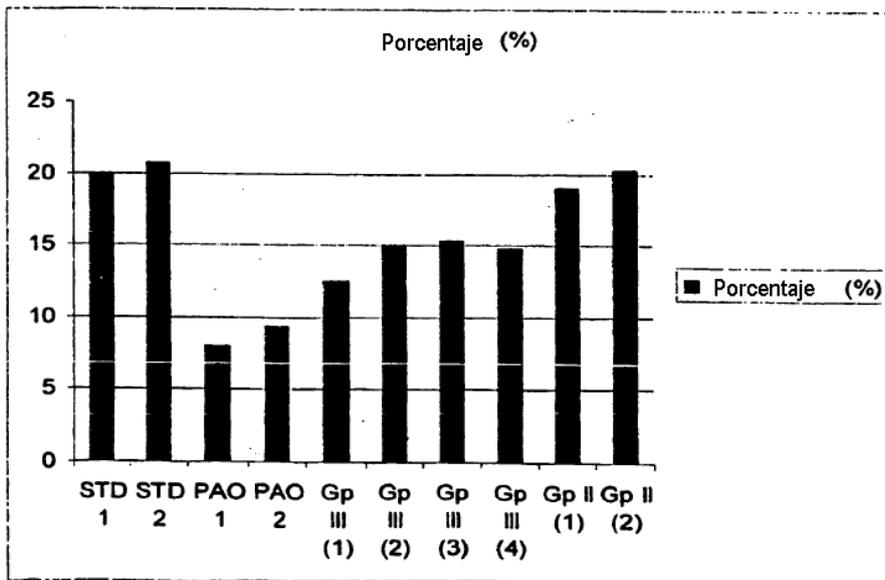


Figura 4