



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 342 679**

51 Int. Cl.:
C10G 50/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06733848 .3**

96 Fecha de presentación : **25.01.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1866392**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.12.2007**

54 Título: **Mezcla que comprende fluidos base del grupo III y del grupo IV.**

30 Prioridad: **17.03.2005 US 662608 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.07.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.07.2010

73 Titular/es: **ExxonMobil Chemical Patents Inc.
5200 Bayway Drive
Baytown, Texas 77520-5200, US**

72 Inventor/es: **Bullock, Charles, L., Jr.;
Yang, Norman;
Cooper, Kathleen, K. y
Temme, Nicole, B.**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 342 679 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).

ES 2 342 679 T3

DESCRIPCIÓN

Mezcla que comprende fluidos base del grupo III y del grupo IV.

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a composiciones que comprenden una mezcla de fluidos base del Grupo III y fluidos base de tipo PAO de baja volatilidad y baja viscosidad. La mezcla es particularmente útil para preparar lubricantes acabados que cumplen o incluso sobrepasan los criterios para ser aceites multigrado, para motores, de calidad SAE 0W.

10 **Antecedentes de la invención**

La tecnología actual requiere o bien fluidos base del Grupo III descerados catalíticamente, basados en un isómero céreo, o bien polialfaolefinas (PAOs) como fluido base principal para lograr ciertos requisitos establecidos por organizaciones tales como ACEA (Association des Constructeurs d'Automobiles), ATIEL (Association Technique de L'Industrie Europeane des Lubrifiants), API (American Petroleum Institute), ILSAC (International Lubricant Standardization and Approval Committee), ASTM (American Society of Testing and Materials), EOLCS (Engine Oil Licensing and Certification System), SAE (Society of Automotive Engineers) para aplicaciones que requieren unas excelentes propiedades a baja temperatura así como estabilidad a alta temperatura. Un ejemplo son los aceites multigrado, para motores, de calidad SAE 0W y las especificaciones ILSAC GF-4. Actualmente hay un suministro limitado de estos dos fluidos base relativamente caros y es necesario desarrollar alternativas para satisfacer la creciente demanda. La tecnología que permite el uso de más fluidos base derivados del petróleo en tales formulaciones, está muy solicitada.

La patente de EE.UU. 5.693.598 describe un aceite de baja viscosidad que tiene una viscosidad cinemática de hasta aproximadamente 4 cSt a 100°C y una composición que tiene propiedades antidesgaste y que comprende dicho aceite. La alimentación comprende de aproximadamente 60 a aproximadamente 90% de compuestos C12.

La patente de EE.UU. 5.789.355 se refiere a aceites multigrado de calidad SAE 5W y superiores que incluyen un fluido base y un conjunto inhibidor de detergentes. El fluido base se selecciona de los Grupos I y II de API. El conjunto inhibidor de detergentes incluye un dispersante sin cenizas derivado de una etilalfaolefina (EAO).

La patente de EE.UU. 6.303.548 se refiere un aceite base para una composición lubricante de calidad SAE 0W40 que comprende una PAO y un lubricante de tipo éster sintético.

La patente de EE.UU. 6.824.671 describe una mezcla de aproximadamente 50 a 80% en peso de 1-deceno y aproximadamente 20 a 50% en peso de 1-dodeceno que son cooligomerizados en dos reactores con depósito continuamente agitado conectados en serie usando BF₃ con un promotor etanol:acetato de etilo. Los monómeros y los dímeros se toman como producto de cabeza y el producto de cola se hidrogena para saturar la trímeros/oligómeros para crear una PAO de 5 cSt. Este producto se destila adicionalmente y los cortes de destilación se mezclan para obtener una PAO de 4 cSt que contiene principalmente trímeros y tetrámeros, y una PAO de 6 cSt que contiene trímeros, tetrámeros y pentámeros. La lubricantes así obtenidos se caracterizan por una volatilidad Noack de aproximadamente 4% a 12%, un punto de fluencia de aproximadamente -40°C a -65°C. Véase también la solicitud de patente de EE.UU. en tramitación con la presente con número de serie 10/959544.

La solicitud de patente de EE.UU. 2004/0033908 describe un lubricante formulado que comprende PAOs, incluyendo una PAO preparada a partir de un proceso de oligomerización que comprende poner en contacto una alimentación de alfaolefina con un catalizador BF₃ y un sistema promotor (o cocatalizador) que incluye un alcohol y un éster.

Las solicitudes de patente de EE.UU. 2004/0129603; 2004/0154957; y 2004/0154958 describen formulación que usan materiales del Grupo III catalíticamente descerados.

El presente inventor ha descubierto sorprendentemente que se puede incluir una cantidad apreciable de fluidos base del Grupo III convencionales, hidrocraqueados en una mezcla que además comprende un nuevo tipo de PAO para satisfacer los cada vez más estrictos requisitos de los lubricantes.

Compendio de la invención

La invención se dirige a composiciones que comprenden una mezcla de (a) fluidos base del Grupo III, y (b) fluidos base de tipo PAO de baja volatilidad y baja viscosidad que se caracterizan por una baja viscosidad cinemática, una baja volatilidad Noack y un bajo punto de fluencia como en la reivindicación 1.

La invención también se refiere a una composición que comprende al menos un fluido base del Grupo III en una cantidad superior al 30% hasta el 80% en volumen que tiene un valor del ensayo del simulador de arranque en frío a -35°C, expresado en cP, superior a 2600; y (b) al menos un fluido base de tipo PAO caracterizado por un punto de fluencia de < - 54°C, y la siguiente relación:

ES 2 342 679 T3

en el intervalo de 3,5 a 3,95 cSt a 100°C la volatilidad Noack es igual o inferior a $(900)(KV)^{-3,2}$; y (iib) en el intervalo de más de 3,95 a 6 cSt a 100°C la volatilidad Noack es igual o inferior a $(175)(KV)^{-2}$. (a) En un aspecto adicional, la invención proporciona un producto que comprende (i) una composición de acuerdo con la invención y (b) al menos un aditivo seleccionado entre inhibidores de la oxidación, dispersantes metálicos y no metálicos, detergentes metálicos y no metálicos, inhibidores de la corrosión y la herrumbre, desactivadores de metales, agentes antidesgaste, aditivos para presión extrema, agentes antiataque, agentes que disminuyen el punto de fluencia, modificadores de ceras, modificadores de la viscosidad, agentes de compatibilidad con un sellado, modificadores de la fricción, agentes lubricantes, agentes antimanchas, agentes cromóforos, desespumantes, desemulsionantes, emulsionantes, espesantes, estabilizadores de combustible y agentes de pegajosidad.

En realizaciones preferidas, la PAO de acuerdo con la invención se caracteriza por que se puede obtener mediante un procedimiento que comprende poner en contacto al menos una alfaolefina con un catalizador de oligomerización en presencia de un sistema promotor doble que comprende al menos un alcohol y al menos un éster.

En realizaciones preferidas, la PAO de acuerdo con la invención se caracteriza por que se prepara mediante un procedimiento que comprende poner en contacto al menos una alfaolefina con un catalizador de oligomerización en presencia de un sistema promotor doble que comprende al menos un alcohol y al menos un éster.

La PAO de acuerdo con la invención se caracteriza por una relación entre punto de fluencia inferior a -54°C, y volatilidad Noack frente a KV, a 100°C tal que: (ia) en el intervalo de 3,5 a 3,95 cSt a 100°C la volatilidad Noack = $(900)(KV)^{-3,2}$; y (ib) en el intervalo de más de 3,95 a 6 cSt a 100°C la volatilidad Noack = $(175)(KV)^{-2}$.

En realizaciones preferidas, el fluido base del Grupo III usado en la composición o mezcla de acuerdo con la invención no es un fluido base del Grupo III obtenido mediante un procedimiento de isomerización de ceras.

En realizaciones preferidas, la PAO que se caracteriza por una viscosidad cinemática baja, baja volatilidad Noack y bajo punto de fluencia se usa sin mezclar con otras PAOs.

Un objeto de la invención es proporcionar un método conveniente de aumentar la calidad de los fluidos base convencionales derivados del petróleo, específicamente fluidos base del Grupo III, en aplicaciones lubricantes extra capaces de satisfacer los nuevos requisitos relacionados con el rendimiento a baja temperatura y la estabilidad a alta temperatura.

Un objetivo adicional de la invención es proporcionar una mezcla de fluido base lubricante mejorada, comprendiendo la mejora un punto de fluencia mejorado así como al menos una de las propiedades definidas en (i) a (vi) establecidas anteriormente.

Estos y otros objetivos, características y ventajas serán evidentes al referirse a la siguiente descripción detallada, realizaciones preferidas, ejemplos y reivindicaciones adjuntas. Estas y otras realizaciones, objetivos, características y ventajas serán evidentes al referirse a las siguientes figuras, descripción detallada, ejemplos y reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 ilustra la relación de la volatilidad Noack frente al ensayo del simulador de arranque en frío (CCS, por sus iniciales en inglés "Cold Crank Simulator") a -35°C para composiciones según la presente invención comparadas con composiciones de la técnica anterior.

La Figura 2 es similar a la Figura 3, excepto en que las curvas no están idealizadas y emplea un mayor conjunto de datos.

La Figura 3 ilustra la relación entre la volatilidad Noack frente a la Viscosidad Cinemática a 100°C para composiciones según la presente invención comparadas con composiciones de la técnica anterior.

En la siguiente descripción la curva superior de cada figura se denomina Curva A y la curva inferior se denomina Curva B.

Descripción detallada

De acuerdo con la invención, se proporciona una mezcla que comprende (a) al menos un fluido base del Grupo III, y (b) al menos un fluido base de tipo PAO de acuerdo con la invención, que se puede caracterizar como una PAO que tiene una viscosidad cinemática baja, una baja volatilidad Noack y un punto de fluencia bajo.

Fluido base del Grupo III

El primer componente de la composición según la presente invención se selecciona entre al menos un fluido base del Grupo III.

ES 2 342 679 T3

Como se emplea en esta memoria, el término “fluido base del Grupo III” se refiere a los fluidos base del Grupo III del API. Los fluidos base del Grupo III se caracterizan por un contenido de azufre inferior a 300 ppm, compuestos saturados por encima del 90% en peso y un índice de viscosidad (VI por sus iniciales inglesas “viscosity index”) de 120 cSt o más. Típicamente tales fluidos base serán derivados del petróleo, sin embargo, cualquier aceite natural que se pueda caracterizar como un fluido base del Grupo III se puede usar, incluyendo aceites animales y aceites vegetales (p. ej., aceite de tocino, aceite de ricino) así como aceites lubricates minerales tales como aceites de petróleo líquidos y aceites lubricates minerales tratados con disolventes o tratados con ácidos de tipo parafina, nafta o mezcla parafina/nafta que se pueden refinar adicionalmente mediante procedimientos de hidrocrqueo y/o hidroacabado y están descerados. Los fluidos base del Grupo III están disponibles a partir de un gran número de fuentes comerciales.

Fluidos base del Grupo III representativos, útiles en la mezcla según la invención incluyen los mencionados en las patentes de EE.UU. n° 6.503.872; 6.649.576; y 6.713.438.

Los fluidos base del Grupo III útiles en la presente invención también se pueden caracterizar como aceites minerales que se hidrotatan o hidrocrquean rigurosamente y tienen las características antes mencionadas especificadas por la API para los fluidos base del Grupo III. Estos procedimientos exponen los aceites minerales a presiones de hidrógeno muy elevadas a temperaturas elevadas en presencia de catalizadores de hidrogenación. Las condiciones típicas del proceso incluyen presiones de hidrógeno de aproximadamente 210 Kg/cm² (3000 libras por pulgada cuadrada (psi)) a temperaturas en el intervalo de 300°C a 450°C sobre un catalizador de tipo hidrogenación. Este proceso elimina el azufre y el nitrógeno del aceite lubricante y satura cualquier estructura de tipo alquileno o aromática de la materia prima. El resultado es un aceite base con una resistencia a la oxidación y un índice de viscosidad extremadamente buenos. Un beneficio secundario de estos procedimientos es que los constituyentes de bajo peso molecular de la materia prima, tales como ceras, se pueden isomerizar de estructuras lineales a otras ramificadas, proporcionando así aceites base acabados con propiedades a baja temperatura significativamente mejores. Estos aceites base hidrotatados después se pueden descerar adicionalmente bien catalíticamente o bien mediante medios convencionales para reducir su punto de fluencia y mejorar su fluidez a baja temperatura.

Una ventaja particular de la presente invención es que no es necesario que los materiales del Grupo III isómeros céreos estén presentes en una composición de acuerdo con la invención para lograr ciertas especificaciones discutidas en la sección de antecedentes. Por consiguiente, en una realización, el componente (i) excluye los materiales isómeros céreos. Sin embargo, tales materiales se contemplan como realizaciones de los fluidos base del Grupo III útiles para mezclar con la PAO de acuerdo con la invención. De la misma manera, una composición según la presente invención puede incluir o puede excluir materiales del Grupo III catalíticamente descerados y también puede incluir o puede excluir materiales disolventes del Grupo III descerados.

Fluidos base del Grupo III representativos son materiales tal como Visom, que se puede obtener en el mercado en ExxonMobil Lubricants and Specialties, y XHVI disponible en Shell, o materiales tales como los descritos en las solicitudes de patente de EE.UU. 2004/0129603; 2004/0154957 y 2004/0154958.

De acuerdo con la invención, los fluidos base del Grupo III se caracterizan por tener un comportamiento en el ensayo del simulador de arranque en frío (CCS), como se describe en detalle más adelante. Un aceite para motores de calidad SAE 0W totalmente formulado tiene que tener un CCS a -35°C de 6200 o inferior. Hasta este momento un aceite 0W para motores totalmente formulado que empleara una cantidad apreciable de fluido base del Grupo III (p. ej., más del 30% en volumen) requería un fluido base del Grupo III que tuviera un CCS a -35°C de 2600 o menos. En la técnica anterior este requisito se podría cumplir con materiales basados en isómeros céreos tales como el fluido base VisomTM discutido en la presente memoria. Sin embargo, usando la PAO de acuerdo con la invención, se pueden añadir a la mezcla concentraciones apreciables de fluidos base del Grupo III que tienen CCS a -35°C superiores a 2600, o superiores a 2700, o superiores a 2800, o incluso superiores, para conseguir aceites para motores de calidad SAE 0W. Esta es una gran ventaja de la presente invención.

Fluidos base del Grupo III preferidos incluyen Yubase 4 (con un contenido de compuestos saturados de 99,5%) y Yubase 6 (con un contenido de compuestos saturados de 97,5%), disponible en S. K. Corporation.

También se prefieren los materiales del Grupo III que se caracterizan por tener una viscosidad de 3 cSt o superior, o más preferiblemente superior a 3 cSt.

Otros fluidos base del Grupo III preferidos son los disponibles en Fortum, S-Oil, Petro-Canada, ChevronTexaco y Motiva.

Fluidos base de tipo PAO de baja volatilidad y baja viscosidad

El segundo componente de una composición según la presente invención es al menos un fluido base de tipo PAO caracterizado por una baja viscosidad cinemática, una baja volatilidad Noack y un bajo punto de fluencia como en la reivindicación 1.

Las PAOs y métodos para preparar PAOs útiles en la presente invención se han descrito recientemente en la patente de EE.UU. n° 6.824.671; y en la solicitud de patente de EE.UU. 2004/0033908 y también se describen en la solicitud

ES 2 342 679 T3

cedida comúnmente con la presente, en tramitación con la presente con nº de serie 11/338.231, publicación de solicitud de patente de EE.UU. número 2006/211.904 (nº de expediente del agente 2005B031).

5 En una realización, las PAOs útiles en la presente invención se preparan mediante un procedimiento que comprende poner en contacto una alimentación que comprende al menos una alfaolefina con un catalizador de oligomerización y un sistema promotor doble (o cocatalizador) que comprende un alcohol y un éster, y oligomerizar dicha al menos una alfaolefina para obtener un producto que comprende esencialmente un trímero de dicha al menos una alfaolefina.

10 Una PAO preferida de acuerdo con la invención es al menos un oligómero rico en trímeros producido controlando el grado de polimerización con el uso de un sistema promotor doble que comprende un éster y un alcohol. El procedimiento comprende poner en contacto una alimentación que comprende al menos una α -olefina con un catalizador que comprende BF_3 en presencia de un promotor que comprende un alcohol y un ácido o un éster formado a partir de ellos, en dos o más reactores continuamente agitados conectados en serie, en condiciones de oligomerización. Los productos más ligeros que los trímeros se separan del depósito del segundo reactor por destilación después de la polimerización y el producto de cola se hidrogena. El producto de hidrogenación se destila después para dar un producto enriquecido en trímero. En una realización los productos son PAOs con un corte estrecho (distribución de peso molecular estrecha), baja viscosidad, y baja volatilidad Noack. En otra realización el producto de cola obtenido se usa sin mezclar con una segunda PAO.

20 En una realización el producto es una PAO con un corte estrecho (distribución de peso molecular estrecha), baja viscosidad, y baja volatilidad Noack. Como se emplea en esta memoria, el término "corte estrecho" significa un intervalo de peso molecular estrecho. En su realización más preferida, para la presente invención, PAOs con un corte estrecho, baja viscosidad, baja volatilidad Noack comprenderán un porcentaje muy elevado de trímeros de al menos la alimentación de alfaolefina, preferiblemente al menos 85% en peso, más preferiblemente al menos 90% en peso, todavía más preferiblemente al menos 95% en peso, todavía más preferiblemente al menos 99% en peso de trímero. Un experto en la materia puede entender el significado del término "intervalo de peso molecular estrecho" en vista de lo anterior.

30 La alimentación comprende al menos una α -olefina. Los términos " α -olefina" y "alfaolefina" se usan en la presente memoria de manera intercambiable. Las alfaolefinas se pueden seleccionar entre una o más de alfaolefinas C3 a C21, preferiblemente alfaolefinas C6 a C16 y más preferiblemente al menos una especie seleccionada de 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno y 1-tetradeceno. Se prefiere que las alfaolefinas sean alfaolefinas lineales (LAOs). También se pueden usar mezclas de cualquiera de estas alfaolefinas mencionadas.

35 En una realización preferida, al menos dos especies seleccionados de 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno y 1-tetradeceno se usan en la alimentación. En otra realización preferida, la alimentación comprende 40% en peso o más de 1-deceno, o más del 40% de 1-deceno, o el 50% o más de 1-deceno.

40 En otra realización preferida, la alimentación de olefina consiste esencialmente en 40% en peso o más de 1-deceno, o más del 40% en peso de 1-deceno, o 50% en peso o más de 1-deceno, y el resto de la alimentación de olefina consiste esencialmente en una o más especies seleccionadas de 1-octeno, 1-dodeceno y 1-tetradeceno.

45 En otra realización preferida la alimentación de olefina consiste esencialmente en 1-deceno, en otra realización preferida la alimentación de olefina consiste esencialmente en 1-deceno y 1-dodeceno, todavía en otra realización preferida la alimentación de olefina consiste esencialmente en 1-dodeceno y 1-tetradeceno, y todavía en otra realización preferida la alimentación de olefina consiste esencialmente en 1-dodeceno.

50 En una realización, la alimentación comprende 1-deceno. En una realización preferida, la alimentación consiste esencialmente en 1-deceno y un promotor de acuerdo con la invención, alimentado conjuntamente en el reactor que comprende un catalizador de oligomerización, y el producto del procedimiento de acuerdo con la invención comprende un corte de destilación caracterizado por una viscosidad de aproximadamente 3,6 cSt a 100°C.

55 En otra realización, la alimentación consiste esencialmente en 1-deceno 1-dodeceno, y un promotor de acuerdo con la invención, alimentado conjuntamente en el reactor que comprende un catalizador de oligomerización, y el producto del procedimiento de acuerdo con la invención comprende un corte de destilación caracterizado por una viscosidad de aproximadamente 3,9 cSt a 100°C.

60 En una realización, las olefinas usadas en la alimentación son alimentadas conjuntamente en el reactor. En otra realización, las olefinas se alimentan por separado en el reactor.

Además de un catalizador de oligomerización BF_3 convencional, están presentes al menos dos promotores diferentes (o cocatalizadores). Según la presente invención, los dos promotores diferentes se seleccionan entre (i) alcoholes y (ii) ésteres, estando presentes al menos un alcohol y al menos un éster.

65 Alcoholes útiles en el procedimiento de la invención se seleccionan entre alcoholes C1-C10, más preferiblemente alcoholes C1-C6. Pueden ser alcoholes de cadena lineal o ramificada. Los alcoholes preferidos son metanol, etanol, n-propanol, n-butanol, n-pentanol, n-hexanol y mezclas de los mismos.

ES 2 342 679 T3

Los ésteres útiles en el procedimiento de la invención se seleccionan entre el(los) producto(s) de reacción de al menos un alcohol y un ácido. Los alcoholes útiles para producir ésteres de acuerdo con la invención se seleccionan preferiblemente entre los mismos alcoholes establecidos anteriormente, aunque el alcohol usado para hacer el éster para el promotor usado en (ii) puede ser diferente del alcohol usado como promotor en (i), o puede ser el mismo alcohol. El ácido preferiblemente es ácido acético, aunque puede ser cualquier ácido carboxílico monobásico de bajo peso molecular, tal como ácido fórmico, ácido propiónico y similares.

Un experto en la materia reconocerá que en el caso en el que el alcohol de (i) sea diferente al alcohol usado en (ii) puede haber algo de disociación del éster de (ii) de manera que puede ser difícil decir exactamente cuáles son las especies de alcohol(es) y éster(es) con precisión. Además, (i) y/o (ii) se pueden añadir por separado entre sí o juntos, y por separado o junto con una o más de la(s) alimentación(es) de olefina. Se prefiere que BF_3 y el ácido/éster se añadan en la alimentación junto con la o las alfaolefinas.

En este procedimiento, se prefiere que la relación de cocatalizadores del grupo (i) a cocatalizadores del grupo (ii) (esto es, (i) : (ii)) esté en el intervalo de aproximadamente 0,2:1 a 15:1, siendo el preferido 0,5:1 a 7:1.

Se prefiere introducir el trifluoruro de boro en el reactor simultáneamente con los cocatalizadores y la alimentación de olefina. En el caso de más de un reactor continuamente agitado conectado en serie, se prefiere que el BF_3 , el cocatalizador y la alimentación de olefina se introduzcan sólo en el primer reactor, y preferiblemente simultáneamente. Además se prefiere que la(s) zona(s) de reacción contengan un exceso de trifluoruro de boro, que se controla mediante la presión y presión parcial del trifluoruro de boro. A este respecto, se prefiere mantener el trifluoruro de boro en la zona de reacción a una presión de aproximadamente 0,14 (2) a aproximadamente 35 kg/cm^2 (500 psig), preferiblemente aproximadamente 0,14 (2) a 3,5 kg/cm^2 (50 psig) (1 psi = 703 kg/m^2). Alternativamente, el trifluoruro de boro se puede burbujear en la mezcla de reacción, con otros métodos conocidos para introducir el trifluoruro de boro en la zona de reacción.

Temperaturas adecuadas para la reacción también son convencionales y pueden variar de aproximadamente -20°C a aproximadamente 90°C , prefiriéndose un intervalo de aproximadamente 15° a 70°C . Tiempos de residencia adecuados en cada reactor, y otros detalles adicionales del proceso, están dentro de la práctica del experto en la materia que posea la presente descripción.

En una realización, después de que se alcanzan las condiciones de estado estacionario en el reactor final, el producto del reactor final o último se envía a una primera columna de destilación, en donde los monómeros sin reaccionar y promotores se separan por destilación. Un experto en la materia que posea la presente descripción puede establecer las condiciones del estado estacionario, p. ej., cuando el QI (como se discute más adelante) de las muestras tomadas del reactor final no cambia. El producto de cola se envía después a una segunda columna de destilación en la que se separan los dímeros por destilación. En las realizaciones en las que los dímeros son un producto deseado, el producto de cola preferiblemente se hidrogena primero antes de la destilación de los dímeros. Un producto dímero útil puede ser, por ejemplo, una PAO que tenga una viscosidad nominal de 2 cSt. En una alternativa, los dímeros primero se separan por destilación y después se hidrogena el producto de cola del segundo producto de destilación.

Los productos de cabeza que se separan de este producto de cola hidrogenado, en una tercera columna de destilación, preferiblemente serán un corte estrecho, lo que significa un alto porcentaje de trímero. En una realización, el producto comprende al menos 85% en peso de trímero. En otra realización, el producto comprende al menos 95% en peso de trímero. Todavía en otra realización, el producto comprende aproximadamente 99% en peso de trímero y aproximadamente 1% en peso de tetrámero. El intervalo real de peso molecular dependerá de la alimentación. Así, con una alimentación que consista esencialmente en 1-deceno, un producto preferido tendrá un corte estrecho, y tendrá, por ejemplo, 85% en peso de PAO C30. En el caso de una alimentación que consista esencialmente en 1-deceno y 1-dodeceno, un producto preferido tendrá un corte estrecho y tendrá, por ejemplo, 85% en peso de PAO C30, C32, C34, C36. Un experto en la materia que posea la presente descripción, puede disminuir los porcentajes de cada número de carbonos específico.

El producto de cola de esta tercera columna de destilación también rinde un producto de tipo PAO útil, p. ej., una PAO que tiene una viscosidad nominal de 6 cSt.

En una realización, una ventaja particular de la presente invención es el sorprendente descubrimiento de que la viscosidad puede ser controlada mediante la relación de alcohol a éster, con la mayor viscosidad alcanzada al tener una relación alcohol:éster superior. El grado de polimerización también se puede disminuir más finamente controlando la concentración del alcohol y del éster. Esto, de nuevo, está dentro de la práctica del experto en la materia que posea la presente descripción.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos la mejora en la selectividad del rendimiento de trímero se indica con el parámetro QI, que es la relación de % en peso de trímero frente a la suma del % en peso de trímeros, tetrámeros y oligómeros superiores. Los resultados se exponen en las Tablas 1 y 2. Las propiedades de los trímeros y coproductos de corte estrecho producidos en el mismo procedimiento se muestran en las Tablas 3 y 4. Estos se comparan con las PAOs convencionales que tienen una viscosidad similar. Se pretende que los ejemplos ilustren la presente invención, y un

ES 2 342 679 T3

experto en la materia que posea la presente descripción reconocerá que son posibles numerosas modificaciones y variaciones. Por lo tanto, debe entenderse que dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas, la invención se puede poner en práctica de otras formas que las específicamente descritas en la presente memoria.

5 Ejemplo 1

Comparativo

Se oligomerizó 1-deceno en dos reactores con depósito continuamente agitado en serie a 18°C y 5 psig usando una alimentación que consistía esencialmente en olefina, BF₃ y BF₃ · butanol (complejo del catalizador y el alcohol). La concentración de BF₃ libre era 0,1% en peso (1,8 mmol/100 partes de alimentación de olefina); la relación de peso de BF₃ al complejo BF₃ · alcohol en la alimentación era 0,2:1. Los tiempos de residencia en los reactores primario y secundario fueron de 1,4 h y 1 h, respectivamente. Cuando el sistema alcanzó el estado estacionario, se tomó una muestra del segundo reactor y se determinó la composición del polímero bruto por cromatografía de gases (GC). El % de conversión y QI, mostrados en la Tabla 1, se calcularon a partir de los resultados de GC. El QI obtenido fue 0,375, lo que quiere decir que sólo el 37,5% de la mezcla de oligómeros (trímeros y superiores) eran trímeros.

Ejemplo 2

Como el Ejemplo 1, excepto que el sistema promotor tenía BF₃ · butanol y BF₃ · acetato de butilo y los tiempos de residencia en los reactores primario y secundario fueron 0,5 h y 1,3 h, respectivamente. La relación molar de butanol a acetato de butilo fue 7 a 1; la relación de peso de BF₃ libre y formando complejo es 0,1:1. Con la adición de BF₃ · acetato de butilo en el sistema promotor, la conversión fue menor y se produjeron más trímeros como indica el mayor QI del Ejemplo 2 comparado con el del Ejemplo 1, como se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo 3

Igual que el Ejemplo 2, excepto que la concentración del complejo BF₃ · acetato de butilo se aumentó de manera que el sistema promotor tenía una relación BF₃ · butanol : BF₃ · acetato de butilo de 4:1; la relación de peso de BF₃ libre y formando complejo es 0,08:1. Con la incorporación de más acetato en el sistema promotor, la conversión es similar a la del Ejemplo 2, mientras que la QI del polímero, también mostrada en la Tabla 1, aumenta hasta 0,651.

Ejemplo 4

Igual que el Ejemplo 2, excepto que el sistema promotor tenía todavía un aumento adicional de BF₃ · acetato de butilo de manera que la relación de BF₃-butanol a BF₃-acetato de butilo era 2,5:1, la temperatura de reacción era 21°C, y los tiempos de residencia en los reactores primario y secundario fueron 1,7 h y 0,7 h, respectivamente. De nuevo, como se muestra en la Tabla 1, QI aumentaba todavía más con el aumento simultáneo de temperatura y contenido de acetato, a pesar de la más elevada conversión obtenida.

TABLA 1

Alimentación 1-Deceno

Ej.	Sistema promotor	Temperatura de reacción	Tiempo de residencia en los reactores primario/secundario (en horas)	% de conversión	QI
1	BF ₃ -butanol	18°C	1,4/1	80	0,375
2	7:1 BF ₃ -butanol/ BF ₃ -acetato de butilo	18°C	0,5/1,3	76	0,575
3	4:1 BF ₃ -butanol/ BF ₃ -acetato de butilo	18°C	0,5/1,3	76	0,651
4	2,5:1 BF ₃ -butanol/ BF ₃ -acetato de butilo	21°C	1,7/0,7	90	0,733

ES 2 342 679 T3

Ejemplo 5

Comparativo

5 Igual que el Ejemplo 1, excepto que la alimentación era una mezcla que contenía 70% en peso de 1-deceno y 30% en peso de 1-dodeceno, el sistema promotor era $\text{BF}_3 \cdot \text{etanol}$ y los tiempos de residencia en los reactores primario y secundario fueron de 1,3 h y 0,94 h, respectivamente. La conversión y QI del polímero se muestran en la Tabla 2. Usando una mezcla de 1-deceno y 1-dodeceno y un alcohol de peso molecular menor que el usado en el Ejemplo 1, la QI aumentó hasta 0,51.

10

Ejemplo 6

15 Igual que el Ejemplo 5, excepto que se usó un sistema promotor doble o $\text{BF}_3 \cdot \text{etanol}$ y $\text{BF}_3 \cdot \text{acetato de etilo}$, en una relación de 12:1. La adición de BF_3 acetato de etilo al sistema promotor dio como resultado una QI que era mayor que la del Ejemplo 5, como se muestra en la Tabla 2, más adelante, aunque la conversión del Ejemplo 5 era inferior.

Ejemplo 7

20 Igual que el Ejemplo 5, excepto que el sistema promotor usado fue 3,5:1 de $\text{BF}_3 \cdot \text{butanol}$: $\text{BF}_3 \cdot \text{acetato de butilo}$. La QI todavía aumentó incluso cuando se empleó un sistema alcohol-acetato de alcilo de mayor peso molecular. Sin embargo, la conversión fue menor.

Ejemplo 8

25 Igual que el Ejemplo 7 excepto que la mezcla de alimentación de olefina contenía 60% en peso de 1-deceno y 40% en peso de 1-dodeceno. Cuando la mezcla de alimentación contenía más 1-dodeceno, la QI se redujo incluso cuando la conversión era similar a la del Ejemplo 7.

30

TABLA 2

Alimentación 1-deceno/1-dodeceno

35

Ej.	Relación C10/C12 peso/peso	Sistema promotor	Temperatura de reacción	Tiempo de residencia en los reactores primario/secundario (en horas)	% de conversión	QI
5	70:30	BF_3 -etanol	18°C	1,3/0,94	88	0,51
6	70:30	12:1 BF_3 -etanol/ BF_3 acetato de etilo	18°C	1,3/0,94	93	0,582
7	70:30	3.5:1 BF_3 -butanol/ acetato de butilo	18°C	1,3/0,94	85	0,682

60

65

ES 2 342 679 T3

Ej.	Relación C10/C12 peso/peso	Sistema promotor	Temperatura de reacción	Tiempo de residencia en los reactores primario/secundario (en horas)	% de conversión	QI
8	60:40	3,5:1 BF3- butanol/acetato de butilo	18°C	1,3/0,94	86	0,671

20 Ejemplo 9

Comparativo

Se preparó una mezcla de baja viscosidad que contenía 7,2% en peso de PAO con una viscosidad nominal de 2 cSt y 92,8% en peso de PAO con viscosidad nominal de 4 cSt, a partir de muestras comerciales. Las propiedades se muestran en la Tabla 3, más adelante. Aunque la viscosidad de la mezcla era baja, la volatilidad Noack era elevada debido al alto contenido de dímero.

En la Tabla 3 se muestran también dos referencias - Referencia A (SpectraSyn™ 4 PAO) y Referencia B (Synfluid® 4 PAO). Ambos son PAOs comercialmente disponibles en ExxonMobil Chemical Company y Chevron Phillips, respectivamente, con una viscosidad nominal de 4 cSt. Ambas referencias tienen una distribución de peso molecular ancha como indica la distribución de oligómeros.

35 Ejemplo 10

Este Ejemplo usa el producto obtenido en el Ejemplo 4. En el Ejemplo 4, se tomó una muestra del segundo reactor cuando se había conseguido el estado estacionario. Esta muestra se destiló para eliminar el monómero y el dímero. La corriente de cola se hidrogenó para saturar el trímero y oligómeros superiores. El producto hidrogenado se destiló y se obtuvieron dos cortes de PAO, uno (de cabeza) con una viscosidad nominal de 4 cSt, mostrado como Ejemplo 10A en la Tabla 3, más adelante, y otro (producto de cola) con una viscosidad nominal de 6 cSt, mostrado como Ejemplo 10B en la Tabla 4, un poco más adelante.

Del Ejemplo 10A, la PAO que tenía una viscosidad nominal de 4 cSt obtenida en este procedimiento estaba constituida principalmente por trímeros - más del 95% de trímeros. Tenía una distribución de peso molecular estrecha y tenía unas viscosidades a 100°C y -40°C que eran menores que las de las referencias. También tenía una buena volatilidad Noack.

El subproducto, mostrado en la Tabla 4, tenía una viscosidad nominal de 6 cSt y una volatilidad Noack y viscosidad a baja temperatura mejores que la PAO basada en 1-deceno convencional, que se puede obtener en el mercado, que tienen una viscosidad nominal de 6 cSt (Referencia C, PAO de 6 cSt nominales, que se puede obtener en el mercado, de ExxonMobil Chemical Company).

Ejemplo 11

Igual que el Ejemplo 10, excepto que usa el producto obtenido en el Ejemplo 8 en lugar de el del Ejemplo 4. La PAO producida que tenía una viscosidad nominal de 4 cSt, que se muestra como Ejemplo 11A en la Tabla 3, tenía un corte más estrecho y tenía una viscosidad a baja temperatura y una volatilidad Noack mejores que las PAOs convencionales que tienen una viscosidad nominal de 4 cSt (Referencias A y B).

El corte del subproducto, Ejemplo 11B, tenía una viscosidad nominal de 6 cSt y también era superior a las referencias C y D, basada en C10 y la mezcla basada en olefinas (C8/C10/C12) respectivamente, que se pueden obtener en el mercado. La Referencia D está disponible comercialmente, también una PAO de 6 cSt nominales, en ExxonMobil Chemical Company.

65

ES 2 342 679 T3

TABLA 3

Propiedades de trímeros de corte estrecho (cabeza)

Ej.	Alimentación	K.V. a 100°C (cSt)	K.V. a - 40°C (cSt)	IV	Volatilidad Noack (% en peso)	Distribución de Oligómeros Dímeros/Trímeros/Tetrámeros/Pentámeros (% en peso)
Ref A	C10	4,00	2728	123	12,4	0,8/77,8/18,3/3,1
Ref B	C10	3,81	2387	122	14,2	0,8/87/11,6/0,6
9	C10	3,86	2383	125	17,8	7,5/67,8/20,4/4,3
10A	C10	3,62	2057	121	15,5	0/95,2/4,8/0
11A	60:40 C10: C12	3,86	2499	126	11,3	0,8/96,7/2,5/0

TABLA 4

Propiedades de los subproductos de los trímeros de corte estrecho (producto de cola)

Ej.	Alimentación	K.V. a 100°C (cSt)	K.V. a - 40°C (cSt)	IV	Volatilidad Noack (% en peso)
Ref C	C10	5,80	7800	136	7,5
10B	C10	5,86	7959	137	6,6
Ref D	10:60:30 C8:C10:C12	5,86	7712	138	6,6
11B	60:40 C10:C12	5,90	7200	143	6,0

Mezclas de acuerdo con la invención

La composición de acuerdo con la invención comprende: (a) al menos un fluido base del Grupo III; y (b) al menos una PAO de acuerdo con la invención.

El componente (a) de la composición está presente en una cantidad superior al 30% hasta el 80% en volumen. En una realización, el componente (b) está presente en una cantidad de aproximadamente 20% en vol. a menos del 70% en vol. Realizaciones adicionales previstas incluyen cantidades desde cualquier límite inferior dado hasta cualquier límite superior dado. Los porcentajes se basan en el volumen de la composición total.

ES 2 342 679 T3

La mezcla de al menos un material del Grupo III y una PAO de acuerdo con la invención se puede usar por sí sola como un fluido funcional, tal como vehículo o diluyente, o se puede mezclar adicionalmente con otros fluidos base y/o aditivos, tales como uno o más aditivos seleccionados entre detergentes, aditivos antidesgaste, aditivos para presión extrema, mejoradores del índice de viscosidad, antioxidantes, dispersantes, aditivos para disminuir el punto de fluencia, inhibidores de la corrosión, agentes de compatibilidad con un sellado, agentes antiespumantes, y similares, que se discuten con detalle más adelante. Lubricantes totalmente formulados son útiles para lubricar motores, juegos de engranajes industriales y de automóviles, y similares.

Se sintetizaron PAOs adecuadas para usar en la presente invención y se muestran las relaciones entre la volatilidad Noack frente a CCS a -35°C (Figura 1) y la volatilidad Noack frente a KV a 100°C (Figuras 2 y 3) en relación con las de productos comerciales existentes. Las curvas mostradas se generaron empleando una función gráfica de Excel, para ilustrar las funciones barrera aproximadas para las PAOs según la presente invención.

En la Figura 1, “trímero C10” es una PAO de baja volatilidad y baja viscosidad de acuerdo con la invención, tomada como producto de cabeza de la tercera columna de destilación (esto es, después de una primera destilación para eliminar los monómeros sin reaccionar y los promotores, una etapa de hidrogenación, y una segunda destilación para eliminar dímeros). El “trímero C10/C12 (1)” se toma de la misma manera, pero usando una alimentación de 55% en vol. de C10, el resto de C12, y que tiene una KV100 = 3,9 cSt. El “trímero C10/C12 (2)” se toma de la misma manera, del producto de cabeza, pero usando una alimentación de 60% en vol. de C10, el resto de C12, y que tiene una KV100=4,1 cSt; el “oligómero C10/C12(3)” es el producto de cola usando esta alimentación y tiene una KV100 de 5,9 cSt. “oligómero C10/C12 (3)” se denomina en las figuras “trímero C10/C12 (3)”.

También se muestran en las Figuras 1 y 2 productos comerciales que se han identificado y también una mezcla “2/4” de PAOs convencionales preparada sin el sistema promotor doble, que tiene una viscosidad nominal de 2 cSt y 4 cSt, respectivamente. La curva superior (A) de cada gráfico se ha trazado con datos que representan productos existentes y la curva inferior (B) se ha trazado con datos que representan productos según la presente invención. Estas curvas son las que se obtienen directamente con las funciones de ajuste gráficas de Excel. Debería notarse que aunque ciertos productos comerciales existentes aparecen por debajo de las curvas “B”, tales productos no tienen puntos de fluencia inferiores a -54°C.

La Figura 3 es similar a la Figura 2 y se usa para demostrar que hay una relación matemática entre la volatilidad Noack y la viscosidad cinemática a 100°C (KV100) para ambas PAO convencionales de baja viscosidad y para las PAO de baja volatilidad y baja viscosidad según la presente invención. En ambos grupos de datos de PAO (curvas A y B), la curva está dividida entre 3,5 y 3,95 cSt en una de las relaciones, y después se ha redefinido para productos entre 3,95 y 6 cSt. La curva A, trazada con datos de PAO convencionales se puede describir mediante la siguiente ecuación: (ia) dentro del intervalo de 3,5 a 3,95 cSt a 100°C la volatilidad Noack = $(50.000)(KV100)^{-6}$; y (ib) dentro del intervalo por encima de 3,95 a 6 cSt a 100°C la volatilidad Noack = $(182)(KV100)^{-1.9}$. La curva B, trazada con los datos que representan PAOs de acuerdo con la invención, se puede describir mediante la siguiente ecuación: (iia) dentro del intervalo de 3,5 a 3,95 cSt a 100°C la volatilidad Noack = $(900)(KV100)^{-3.2}$; y (iib) dentro del intervalo por encima de 3,95 a 6 cSt a 100°C la volatilidad Noack = $(175)(KV100)^{-2}$. Estas ecuaciones ajustan bien la relación real entre la volatilidad Noack y la viscosidad cinemática a 100°C para ambas clases de PAO. La evidente diferencia en la volatilidad Noack frente a la viscosidad cinemática a 100°C en las PAO de la presente invención, combinada con su punto de fluencia < -54°C proporciona una ventaja significativa al mezclarlas con muchos lubricantes acabados frente a las PAO de la técnica anterior.

La PAO de acuerdo con la invención se caracteriza por un punto de fluencia inferior a -54°C, y una relación entre la volatilidad Noack y la KV a 100°C (KV100) tal que dentro del intervalo de 3,5 a 3,95 cSt a 100°C la volatilidad Noack = $(900)(KV)^{-3.2}$; y dentro del intervalo por encima de 3,95 a 6 cSt a 100°C la volatilidad Noack = $(175)(KV)^{-2}$,

Parte experimental - Mezclas

Igual que los ejemplos anteriores, los siguientes pretenden ilustrar la presente invención y también proporcionar una comparación con otros métodos y los productos producidos con los mismos. Son posibles numerosas modificaciones y variaciones y ha de entenderse que dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas, la invención se puede poner en práctica de otras maneras que las específicamente descritas en esta memoria descriptiva.

Las Tablas 5a y 5b a continuación ilustran la formulación de PAOs de acuerdo con la invención con fluidos base del Grupo III que satisfacen los requisitos de aceites para motores multigrado de calidad SAE 0W.

ES 2 342 679 T3

TABLA 5a

5	Calidad de viscosidad	0W-30	0W-30	0W-40	Requisitos SAE	
10	Yubase 4	41,6	60,0	50,0		
	Trímero C10	27,7	18,8	26,3		
15	Infineum P6608 Adpak	13,7	13,7	13,7		
	Modificador de la viscosidad SV151,	17,0	0,0	0,0		
20	Modificador de la viscosidad SV301	0,0	7,5	10,0		
		100,0	100,0	100,0		
25	KV a 100°C, cSt	10,78	11,06		9,3 - <12,4	
	KV a 100°C, cSt			13,25	12,5-<16,3	
30	VI	177	185	181		
	Punto de Fluidez, °C	-45	-33	-36		
35	CCS a:					
	-35°C, cP	5.848	6.006	5.978	6.200 Max	
40	HTHS a 150°C					
	Viscosidad Aparente, cP	2,96	3,02	3,34	2,9-3,4	
45	MRV-TP1 a -40°C:					
	Viscosidad Aparente, cP	19,120	38,663	40,165	60.000 Max	
50	Noack predicho para el aceite base, %	15,6	15,9	15,8		

55

60

65

ES 2 342 679 T3

TABLA 5b

5	Calidad de Viscosidad	0W-30	0W-30	0W-30	0W-30	0W-30	Requisitos SAE	
10								
	Yubase 4				33,0	40,5		
15	Yubase 6	30,4	24,3	30,2				
	trímero C10			45,6				
20	C10/C12 (1)	45,6	56,7		14,3	30,0		
	C10/C12 (3)				28,5	5,0		
25	Infineum P6026- DDI	129	12,9	12,9	12,9	12,9		
	Modificador de la Fricción Infineum C9440	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5		
30	Infineum SV201-VII	5,7	5,7	5,7	5,7	6,0		
	Infineum V351 -PPD	-	-	0,2	0,2	0,2		
35	Esterex NP343	5,0	-	5,0	5,0	5,0		
		100,0	100,0	100,0	100,0	100,0		
40	KV a 100°C, cSt	10,14	9,82	9,77	10,18	9,60		9,3 - <12,4
	VI	172	179	171	172	178		
45	Punto de Fluidez, °C							
	CCS a:							
50	-35°C, cP	5.772	5.063	5.530	6.143	5.230	6.200 Max	
	HTHS a 150°C							
55	Viscosidad aparente, cP		2,93	2,90	3,10	2,90	2,9 - 3,4	
	MRV-TP1 a -40°C:							
60	Viscosidad aparente, cP						60.000 Max	
65	Noack predicho para el aceite base, %	7,4	8,2	9,1	7,8	9,5		

ES 2 342 679 T3

Las Tablas 5a y 5b ilustran claramente una mezcla de concentraciones significativas de Yubase 4 y/o Yubase 6 con las PAOs de baja volatilidad y baja viscosidad de acuerdo con la invención que se pueden utilizar para satisfacer los requisitos de viscosidad a baja temperatura y estabilidad a elevada temperatura de los aceites para motores multigrado de calidad SAE 0W. Al menos una ventaja de la presente invención es que la disponibilidad de los fluidos base del Grupo III convencionales es mucho mayor que la disponibilidad de las PAO y/o los isómeros céreos basados en fluidos del Grupo III. Los materiales “trímeros C10”, “C10/C12 (1)” y “C10/C12 (3)” son los mismos que se identificaron en las Figuras 1 y 2, discutidas anteriormente.

TABLA 6

	Visc Cinem. a 100C (cSt)	Volatilidad Noack	% de cada uno	Estimaciones para la mezcla de 5 cSt		
				Visc. Cinem. a 100c (cSt)	Volatilidad Noack	CCS a - 35C (cP)
Grp III 4 cSt	4,2	14,5	58%			
Grp III 6 cSt	6,4	7,3	42%			
Mezcla				5,1	11,9	4,491
PAO 4	3,9	13,0	44%			
PAO 6	5,9	6,8	56%			
Mezcla				5,0	9,0	2,525
Grp III 4 cSt	4,2	14,5	44%			
Grp IV+ 6 cSt	5,9	5,1	56%			
Mezcla				5,1	9,5	3,133
Grp IV+ 4 cSt	3,9	11,4	44%			
Grp III 6 cSt	6,4	7,3	56%			
Mezcla				5,1	8,9	2,030
Grp IV+ 3,6 cSt	3,6	15,2	44%			
Grp III 6 cSt	6,4	7,3	56%			
Mezcla				4,5	12,0	2,329

ES 2 342 679 T3

La Tabla 6 anterior ilustra cómo mezclas con más del 50% o fluidos base del Grupo III convencionales mezclados con esta nueva clase de PAO pueden rendir aproximadamente las mismas viscosidad a baja temperatura y volatilidad Noack que una PAO convencional al 100%. “Grp IV+” identifica los fluidos base de tipo PAO de baja volatilidad, baja viscosidad según la presente invención.

5 En una realización, la mezcla de fluidos base del Grupo III y del Grupo IV de acuerdo con la invención se usan con componentes lubricantes adicionales en cantidades eficaces para formar composiciones lubricantes. Ingredientes adicionales pueden incluir, por ejemplo, otras materias primas base lubricantes polares y/o no polares (tales como los Grupos I, II, V de API, y mezclas de los mismos), y aditivos para mejorar el rendimiento, tales como, por ejemplo, pero
10 no limitado a, inhibidores de la oxidación, dispersantes metálicos y no metálicos, detergentes metálicos y no metálicos, inhibidores de la corrosión y la herrumbre, desactivadores de metales, agentes antidesgaste (de tipo metálicos y no metálicos, que contienen fósforo y que no contienen fósforo, que contienen azufre y que no contienen azufre), aditivos de presión extrema (de tipo metálicos y no metálicos, que contienen fósforo y que no contienen fósforo, que contienen azufre y que no contienen azufre), agentes antiataque, agentes que disminuyen el punto de fluencia, modificadores de ceras, modificadores de la viscosidad, agentes de compatibilidad con un sellado, modificadores de la fricción, agentes
15 lubricantes, agentes antimanchas, agentes cromóforos, desespumantes, desemulsionantes, emulsionantes, espesantes (a veces también denominados mejoradores VI, ejemplificados por PIB, algunas PMAs y similares), estabilizadores de combustible, agentes de pegajosidad, y otros, dependiendo del uso al que se va a destinar la composición.

20 Por ejemplo, los estabilizadores de combustible se añaden a los motores de doble ciclo en los que el combustible y el lubricante se entremezclan. Los desemulsionantes se añaden a composiciones lubricantes que se espera que entren en contacto con agua, mientras que los emulsionantes se usan principalmente para trabajar metales.

25 Como revisión de muchos de los aditivos comunmente utilizados véase Klamann en *Lubricants and Related Products*, Verlag Chemie, Deerfield Beach, FL; ISBN 0-89573-177-0, que proporciona una buena discusión de varios de los aditivos para lubricantes discutidos mencionados más adelante. También se hace referencia a “*Lubricant Additives*” de M. W. Ranney, publicado por Noyes Data Corporation of Parkridge, N.J. (1973).

30 En realizaciones preferidas, una composición lubricante según la presente invención comprenderá la mezcla Grupo III/Grupo IV de acuerdo con la invención y al menos un ingrediente seleccionado entre los siguientes.

Detergentes

35 Detergentes adecuados incluyen una o más de sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de sulfatos, fenatos, carboxilatos, fosfatos y salicilatos.

40 Los sulfonatos se pueden preparar a partir de ácidos sulfónicos que típicamente se obtienen por sulfonación de hidrocarburos aromáticos sustituidos con alquilo. Ejemplos de hidrocarburos incluyen los obtenidos alquilando benceno, tolueno, xileno, naftaleno, bifenilo y sus derivados halogenados (clorobenceno, clorotolueno y cloronaftaleno, por ejemplo). Los agentes alquilantes típicamente tienen aproximadamente de 3 a 70 átomos de carbono. Los alcaril sulfonatos típicamente contienen de aproximadamente 9 a aproximadamente 80 carbonos o más átomos de carbono, más típicamente de aproximadamente 16 a 60 átomos de carbono.

45 Ranney en “*Lubricant Additives*” op. cit. describe varias sales de metales de distintos ácidos sulfónicos que son útiles como detergentes y dispersantes en lubricantes. El libro titulado “*Lubricant Additives*”, C. V. Smallheer y R. K. Smith, publicado por Lezius-Hiles Co. de Cleveland, Ohio (1967), describe de manera similar varios sulfonatos, que son útiles como dispersantes/detergentes.

50 Los fenatos alcalinotérreos son otra clase de detergentes útiles. Estos detergentes se preparan haciendo reaccionar un hidróxido u óxido de metal alcalinotérreo [CaO, Ca(OH)₂, BaO, Ba(OH)₂, MgO, Mg(OH)₂, por ejemplo] con un alquilfenol o alquilfenol sulfurizado. Grupos alquilo útiles incluyen grupos alquilo C1-C30 lineales o ramificados, preferiblemente C4-C20. Ejemplos de fenoles adecuados incluyen isobutilfenol, 2-etilhexilfenol, nonilfenol, 1-etildecilfenol y similares. Debería notarse que los alquilfenoles de partida pueden contener más de un sustituyente alquilo que son independientemente entre sí de cadena lineal o ramificada. Cuando se usa un alquilfeno no sulfurizado, el
55 producto sulfurizado se puede obtener por métodos bien conocidos en la técnica. Estos métodos incluyen calentar una mezcla de alquilfenol y un agente sulfurizante (incluyendo azufre elemental, haluros de azufre tales como dicloruro de azufre y similares) y después haciendo reaccionar el fenol sulfurizado con una base de metal alcalinotérreo.

60 También se pueden usar como detergentes sales metálicas de ácidos carboxílicos distintos de ácido salicílico. Estos detergentes de ácido carboxílico se preparan mediante un método análogo al empleado para los salicilatos.

También se pueden usar como detergentes los fosfatos de metal alcalinotérreo.

65 Los detergentes puede ser detergentes simples o lo que se conoce como detergentes híbridos o complejos. Los últimos detergentes pueden proporcionar las propiedades de dos detergentes sin la necesidad de mezclar dos materiales separados. Véase por ejemplo la patente de EE.UU. 6.034.039. En una realización preferida, la concentración total de detergente es aproximadamente 0,01 a aproximadamente 6,0 por ciento en peso, preferiblemente, 0,1 a 0,4 por ciento en peso, basado en el peso de la composición completa.

ES 2 342 679 T3

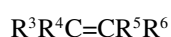
Aditivos antidesgaste y de presión extrema (EP)

Los aceites para lubricar motores de combustión interna típicamente incluyen la presencia de aditivos antidesgaste y/o de presión extrema para proporcionar al motor una protección antidesgaste adecuada. Las especificaciones de características para los aceites de motores cada vez más muestran la tendencia de mejorar las propiedades antidesgaste del aceite. Los aditivos antidesgaste y EP representan su papel reduciendo la fricción y el desgaste de las partes metálicas.

Aunque hay muchos tipos diferentes de aditivos antidesgaste, durante muchas décadas el principal aditivo anti-desgaste para aceites para motores de combustión interna ha sido un alquiltiofosfato metálico y más particularmente un dialquiltiofosfato metálico en donde el constituyente metálico principal es cinc o dialquiltiofosfato de cinc (ZDDP). Los compuestos ZDDP generalmente tienen la fórmula $Zn[SP(S)(OR1)(OR2)]_2$ en la que R1 y R2 son grupos alquilo C1-C18, preferiblemente grupos alquilo C2-C12. Estos grupos alquilo pueden ser de cadena lineal o ramificada y pueden ser derivados de alcoholes primarios y/o secundarios y/o grupos alquilarilo tales como alquifenoles. El ZDDP típicamente se usa en cantidades de aproximadamente 0,4 a 1,4 por ciento en peso del total de la composición de aceite lubricante, aunque también se puede utilizar más o menos de forma ventajosa.

Sin embargo, se ha encontrado que el fósforo de estos aditivos tiene un efecto perjudicial en el catalizador en los convertidores catalíticos y también en los sensores de oxígeno de los automóviles. Una forma de minimizar este efecto es reemplazar algunos o todos de los ZDDP con aditivos antidesgaste exentos de fósforo.

También se han empleado distintos aditivos sin fósforo como aditivos antidesgaste. Las olefinas sulfurizadas son útiles como aditivos antidesgaste y EP. Las olefinas que contienen azufre se pueden preparar por sulfurización de distintos materiales orgánicos incluyendo hidrocarburos olefínicos alifáticos, arilalifáticos o alicíclicos que contienen de aproximadamente 3 a 30 átomos de carbono, preferiblemente aproximadamente 3 a 20 átomos de carbono. Los compuestos olefínicos contienen al menos un doble enlace no aromático. Tales compuestos se definen mediante la fórmula



en la que cada R^3 , R^4 , R^5 , R^6 son independientemente entre sí hidrógeno o un radical hidrocarbonado. Radicales hidrocarbonados preferidos son radicales alquilo o alqueniilo. Cualesquiera dos R^3 , R^4 , R^5 y R^6 pueden estar conectados para formar un anillo cíclico. Información adicional relacionada con olefinas sulfurizadas y su preparación se puede encontrar en la patente de EE.UU. 4.941.984, incorporada por referencia en la presente memoria en su totalidad.

El uso de aditivos lubricantes de tipo polisulfuros de ácidos tiofosforosos y ésteres de ácido tiofosforoso se describe en las patentes de EE.UU. 2.443.264; 2.471.115; 2.526.497; y 2.591.577. La adición de disulfuros de fosforotioilo como aditivos antidesgaste, antioxidantes y EP se describe en la patente de EE.UU. 3.770.854. El uso de compuestos de alquiltiocarbamoilo [bis(dibutil)tiocarbamoilo, por ejemplo] en combinación con un compuesto de molibdeno (sulfuro de oximolibdeno diisopropilfosforoditioato, por ejemplo) y un éster fosforoso (dibutil hidrógeno fosfito, por ejemplo) como aditivos antidesgaste en lubricantes se describe en la patente de EE.UU. 4.501.678. La patente de EE.UU. 4.758.362 describe el uso de un aditivo de tipo carbamato para proporcionar mejores propiedades de antidesgaste y presión extrema. El uso de tiocarbamato como aditivo antidesgaste se describe en la patente de EE.UU. 5.693.598. Los complejos de tiocarbamato/molibdeno tales como complejo trímero molib-azufre alquiltiocarbamato (R =alquilo C8-C18) también son útiles como agentes antidesgaste.

Se pueden usar ésteres de glicerol como agentes antidesgaste. Por ejemplo, se pueden usar mono-, di- y tri-oleatos, mono-palmitatos y mono-miristatos.

Se ha combinado ZDDP con otras composiciones que proporcionan propiedades antidesgaste. La patente de EE.UU. 5.034.141 describe que una combinación de un compuesto tiodixantogeno (octiltiodi-xantogeno, por ejemplo) y un tiofosfato metálico (ZDDP, por ejemplo) pueden mejorar las propiedades antidesgaste. La patente de EE.UU. 5.034.142 describe que el uso de un alquiloalquiltioxantato metálico (etoxi-etilxantato de níquel, por ejemplo) y un dixantogeno (dietoxietil dixantogeno, por ejemplo) en combinación con ZDDP mejora las propiedades antidesgaste.

Los aditivos antidesgaste preferidos incluyen compuestos de fósforo y azufre tales como ditiofosfatos de cinc y/o fosforoditioatos de azufre, nitrógeno, boro, molibdeno, también se pueden usar ditiocarbamatos de molibdeno y distintos derivados de organo-molibdeno incluyendo heterociclos (incluyendo dimercaptotia-diazoles, mercaptobenzotiazoles, triazinas y similares), alicíclicos, aminas, alcoholes, ésteres, dioles, trioles, amidas grasas y similares. En una realización preferida, tales aditivos se pueden usar en una cantidad de aproximadamente 0,01 a 6 por ciento en peso, preferiblemente aproximadamente 0,01 a 4 por ciento en peso, basado en el peso de la composición total.

Mejoradores del Índice de Viscosidad

Los mejoradores del índice de viscosidad (también conocidos como mejoradores VI, modificadores de la viscosidad, y mejoradores de la viscosidad) proporcionan lubricantes capaces de operar a alta y baja temperatura. Estos aditivos confieren estabilidad de cizalla a temperaturas elevadas y una viscosidad aceptable a bajas temperaturas.

ES 2 342 679 T3

Mejoradores del índice viscosidad adecuados incluyen hidrocarburos de peso molecular elevado, polímeros y copolímeros olefínicos, poliésteres y dispersantes mejoradores del índice de viscosidad que funcionan tanto como mejoradores del índice de viscosidad como dispersantes. Los pesos moleculares típicos de estos polímeros están en el intervalo de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 1.000.000, más típicamente aproximadamente 20.000 a aproximadamente 500.000, e incluso más típicamente entre aproximadamente 50.000 y aproximadamente 200.000.

Ejemplos de mejoradores del índice de viscosidad adecuados son polímeros y copolímeros de metacrilato, butadieno, olefinas o estirenos alquilados. Poliisobutileno (PIB) es un mejorador del índice de viscosidad que se usa comunmente. Otro mejorador del índice de viscosidad adecuado es PMA o polimetacrilato (copolímeros de alquilmetacrilatos con distintas longitudes de cadena, por ejemplo), algunas formulaciones de los cuales sirven también como agentes para disminuir el punto de fluencia. Otros mejoradores del índice de viscosidad adecuados incluyen copolímeros de etileno y propileno, copolímeros de bloques hidrogenados de estireno e isopreno, y poliácridatos (copolímeros de acrilatos con distintas longitudes de cadena, por ejemplo). Ejemplos específicos incluyen polímeros basados en estireno-isopreno o estireno-butadieno de aproximadamente 50.000 a 200.000 de peso molecular.

En una realización de la presente invención, los mejoradores del índice de viscosidad se usan en una cantidad de aproximadamente 0,01 a 6 por ciento en peso, preferiblemente aproximadamente 0,01 a 4 por ciento en peso, basado en el peso de la composición total.

20 *Antioxidantes*

Los antioxidantes retardan la degradación oxidativa de las materias primas base durante el servicio. Tal degradación puede tener como resultado depósitos en las superficies metálicas, la presencia de fango o un incremento de la viscosidad en el lubricante. Son bien conocidos una amplia variedad de inhibidores de la oxidación que son útiles en composiciones de aceite lubricates. Véase, Klamann en *Lubricants and Related Products*, op. cit., y las patentes de EE.UU. 4.798.684 y 5.084.197, por ejemplo.

Antioxidantes útiles incluyen fenoles impedidos. Estos antioxidantes fenólicos pueden ser sin cenizas (exentos de metales) compuestos fenólicos o sales metálicas neutras o básicas de ciertos compuestos fenólicos. Compuestos antioxidantes fenólicos típicos son los fenoles impedidos que contienen un grupo hidroxilo estéricamente impedido, y estos incluyen los derivados de compuestos dihidroxi arilo en los que los grupos hidroxilo están en posición *o* ó *p*- uno respecto a otro. Antioxidantes fenólicos típicos incluyen fenoles impedidos sustituidos con grupos alquilo C₆₊ y los derivados de estos fenoles impedidos acoplados con alquileo. Ejemplos de materiales fenólicos de este tipo son 2-*t*-butil-4-heptil fenol; 2-*t*-butil-4-octil fenol; 2-*t*-butil-4-dodecil fenol; 2,6-di-*t*-butil-4-heptil fenol; 2,6-di-*t*-butil-4-dodecil fenol; 2-metil-6-*t*-butil-4-heptil fenol; y 2-metil-6-*t*-butil-4-dodecil fenol. Otros antioxidantes monofenólicos impedidos útiles pueden incluir, por ejemplo, derivados de éster propiónico 2,6-di-*o*-alquil-fenólicos. También se pueden usar antioxidantes bis-fenólicos de forma ventajosa combinados con la presente invención. Ejemplos de fenoles acoplados en *orto* incluyen: 2,2'-bis(6-*t*-butil-4-heptil fenol); 2,2'-bis(6-*t*-butil-4-octil fenol); y 2,2'-bis(6-*t*-butil-4-dodecil fenol). Bis fenoles acoplados en *para* incluyen, por ejemplo, 4,4'-bis(2,6-di-*t*-butil fenol) y 4,4'-metilen-bis(2,6-di-*t*-butil fenol).

Inhibidores de la oxidación no fenólicos que se pueden usar incluyen aminas aromáticas antioxidantes y se pueden usar como tales o combinados con compuestos fenólicos. Ejemplos típicos de antioxidantes no fenólicos incluyen: aminas aromáticas alquiladas y no alquiladas tales como las monoaminas aromáticas de fórmula R₈R₉R₁₀N en la que R₈ es un grupo alifático, aromático o aromático sustituido, R₉ es un grupo aromático o aromático sustituido, y R₁₀ es H, alquil, arilo or R₁₁S(O)XR₁₂ en donde R₁₁ es un grupo alquileo, alquienilo, o aralquienilo, R₁₂ es un grupo alquilo superior, o un grupo alquienilo, arilo, o alcarilo, y x es 0, 1 ó 2. El grupo alifático R₈ puede contener de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono, y preferiblemente contiene de 6 a 12 átomos de carbono. El grupo alifático es un grupo alifático saturado. Preferiblemente, ambos R₈ y R₉ son grupos aromáticos o aromáticos sustituidos, y el grupo aromático puede ser un grupo aromático de anillos condensados tal como naftilo. Los grupos aromáticos R₈ y R₉ pueden estar unidos entre sí mediante otros grupos tales como S.

Antioxidantes de tipo amina aromáticos típicos tienen grupos sustituyentes alquilo de al menos aproximadamente 6 átomos de carbono. Ejemplos de grupos alifáticos incluyen hexilo, heptilo, octilo, nonilo y decilo. Generalmente, los grupos alifáticos no contendrán más de aproximadamente 14 átomos de carbono. Los tipos generales de antioxidantes de tipo amina útiles en las presentes composiciones incluyen difenilaminas, fenil naftilaminas, fenotiazinas, imidodibencilos y difenil fenilen diaminas. También son útiles mezclas de dos o más aminas aromáticas. También se pueden usar antioxidantes de tipo amina poliméricos. Ejemplos particulares de antioxidantes de tipo amina aromática útiles en la presente invención incluyen: p,p'-diocildifenilamina; t-octilfenil-alfa-naftilamina; fenil-alfanaftilamina; y p-octilfenil-alfanaftilamina.

También son útiles como antioxidantes alquilfenoles sulfurizados y sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de los mismos. Los agentes para descomponer peróxido con bajo contenido de azufre son útiles como antioxidantes.

Otra clase de antioxidantes usada en las composiciones de aceite lubricante son los compuestos de cobre solubles en aceite. Cualquier compuesto de cobre soluble en aceite adecuado se puede mezclar con el aceite lubricate. Ejemplos de antioxidantes de cobre adecuados incluyen dihidrocarbilo o ditio-fosfatos de cobre y sales de cobre de ácido carboxílico (naturales o sintéticas). Otras sales de cobre adecuadas incluyen ditiocarbamatos, sulfonatos, fenatos y

ES 2 342 679 T3

acetilacetatos de cobre. Sales básicas, neutras o ácidas de cobre Cu(I) y o Cu(II) derivadas de ácidos o anhídridos alqueniilsuccínicos son conocidas por ser particularmente útiles.

5 Los antioxidantes preferidos incluyen fenoles impedidos, arilaminas, agentes que descomponen peróxidos con bajo contenido de azufre y otros componentes relacionados. Estos antioxidantes se pueden usar individualmente de un tipo o combinados entre ellos. En realizaciones preferidas, tales aditivos se pueden usar en una cantidad de aproximadamente 0,01 a 5 por ciento en peso, preferiblemente aproximadamente 0,01 a 1,5 por ciento en peso, basado en el peso de la composición total.

10 *Dispersantes*

Durante el funcionamiento del motor, se producen subproductos por oxidación que son insolubles en aceite. Los dispersantes ayudan a mantener estos subproductos en disolución, disminuyendo así su deposición sobre las superficies metálicas. Los dispersantes pueden ser sin cenizas o con cenizas. Preferiblemente, el dispersante es sin cenizas. Los denominados dispersantes sin cenizas son materiales orgánicos que esencialmente no forman cenizas en la combustión. Por ejemplo, los dispersantes que no contienen metales o exentos de metal boro se consideran sin cenizas. Por el contrario, los detergentes que contienen metales discutidos anteriormente forman ceniza en la combustión.

20 Dispersantes adecuados típicamente contienen un grupo polar unido a una cadena hidrocarbonada de peso molecular relativamente alto. El grupo polar típicamente contiene al menos un elemento entre nitrógeno, oxígeno o fósforo. Cadenas hidrocarbonadas típicas contienen aproximadamente de 50 a 400 átomos de carbono.

Químicamente muchos dispersantes se pueden caracterizar como fenatos, sulfonatos, fenatos sulfurizados, salicilatos, naftenatos, estearatos, carbamatos, tiocarbamatos y derivados fosforosos. Una clase particularmente útil de dispersantes son los derivados de alqueniilsuccínico, típicamente producidos por la reacción de un compuesto alqueniilsuccínico sustituido con una cadena larga, normalmente un anhídrido succínico sustituido, con un compuesto polihidroxilado o poliamino. El grupo de cadena larga constituye la parte oleofílica de la molécula, lo que le confiere solubilidad en el aceite, normalmente un grupo poliisobutileno. Muchos ejemplos de este tipo de dispersante son bien conocidos comercialmente y en la bibliografía. Patentes de EE.UU. ejemplares que describen tales dispersantes son 3.172.892; 3.2145.707; 3.219.666; 3.316.177; 3.341.542; 3.444.170; 3.454.607; 3.541.012; 3.630.904; 3.632.511; 3.787.374; y 4.234.435. Otros tipos de dispersantes se describen en las patentes de EE.UU. 3.036.003; 3.200.107; 3.254.025; 3.275.554; 3.438.757; 3.454.555; 3.565.804; 3.413.347; 3.697.574; 3.725.277; 3.725.480; 3.726.882; 4.454.059; 3.329.658; 3.449.250; 3.519.565; 3.666.730; 3.687.849; 3.702.300; 4.100.082; y 5.705.458. Una Descripción adicional de dispersantes se puede encontrar, por ejemplo, en la solicitud de patente europea 471 071.

35 Compuestos de ácido succínico sustituido con hidrocarbilo son dispersantes populares. En particular, succinimida, ésteres de succinato o amidas de éster succinato preparadas mediante la reacción de un compuesto de ácido succínico sustituido con hidrocarburo preferiblemente que tiene al menos 50 átomos de carbono en el sustituyente hidrocarbonado, con al menos un equivalente de una alquilenamina son particularmente útiles.

40 Las succinimidias se forman mediante la reacción de condensación entre anhídridos succínicos de alqueniilo y aminas. Las relaciones molares pueden variar dependiendo de la poliamina. Por ejemplo, la relación molar de anhídrido alqueniil succínico frente a TEPA puede variar de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 5:1. Ejemplos representativos se muestran en las patentes de EE.UU. 3.087.936; 3.172.892; 3.219.666; 3.272.746; 3.322.670; 3.652.616; 3.948.800; y en la patente de Canadá 1.094.044.

50 Ésteres de succinato se forman mediante la reacción de condensación entre anhídridos alqueniil succínico y alcoholes o polioles. Las relaciones molares pueden variar dependiendo del alcohol o poliol usado. Por ejemplo, el producto de condensación de un anhídrido alqueniil succínico y pentaeritritol es un dispersante útil.

55 Amidas de éster de succinato se forman mediante la reacción de condensación entre anhídridos alqueniil succínicos y alcohol aminas. Por ejemplo, alcohol aminas adecuadas incluyen polialquilpoliaminas etoxiladas, polialquilpoliaminas propoxiladas y polialqueniilpoliaminas tales como polietileno poliaminas. Un ejemplo es hexametilendiamina propoxilada. Ejemplos representativos se muestran en la patente de EE.UU. 4.426.305.

60 El peso molecular de los anhídridos alqueniil succínicos usados en los párrafos precedentes estará en el intervalo entre aproximadamente 800 y 2.500 o más. Los grupos hidrocarbilo pueden ser, por ejemplo, un grupo tal como poliisobutileno que tiene un peso molecular de aproximadamente 500 a 5.000 o una mezcla de tales grupos. A los productos anteriores se les puede hacer reaccionar posteriormente con distintos reactivos tales como azufre, oxígeno, formaldehído, ácidos carboxílicos tales como ácido oleico, ácidos o anhídridos dibásicos de hidrocarbilo, y compuestos de boro tales como ésteres borato o dispersantes con una alta proporción de boro. En una realización según la presente invención, los dispersantes se boran con de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 moles de boro por mol de producto de la reacción dispersante, incluyendo los derivados de mono-succinimida, bis-succinimida (también conocidos como disuccinimidias) y mezclas de los mismos.

65 Los dispersantes de tipo base de Mannich se preparan mediante la reacción de alquilfenoles, formaldehído y aminas. Véase la patente de EE.UU. 4.767.551.

ES 2 342 679 T3

Los ácidos y catalizadores del proceso, tales como ácido oleico y ácidos sulfónicos, también pueden ser parte de la mezcla de reacción. Los pesos moleculares de los alquilfenoles están en el intervalo de 800 a 2.500. Ejemplos representativos se muestran en las patentes de EE.UU. 3.697.574; 3.703.536; 3.704.308; 3.751.365; 3.756.953; 3.798.165; y 3.803.039.

Ácidos alifáticos de elevado peso molecular típicos modificados con productos de condensación de Mannich útiles en esta invención se pueden preparar a partir de compuestos hidroxiaromáticos sustituidos con alquilo de elevado peso molecular o reactivos que contienen un grupo HN(R)₂.

Ejemplos de compuestos hidroxiaromáticos sustituidos con alquilo de elevado peso molecular son polipropilfenol, polibutilfenol y otros polialquilfenoles. Estos polialquilfenoles se pueden obtener mediante alquilación, en presencia de un catalizador de alquilación, tal como BF₃, de fenol con compuestos polipropileno, polibutileno y otros polialquilenos de elevado peso molecular para dar sustituyentes alquilo en el anillo bencénico del fenol que tiene en promedio de aproximadamente 600 a aproximadamente 100.000 de peso molecular.

Ejemplos de reactivos que contienen el grupo HN(R)₂ son alquilenpoliaminas, principalmente polietilenpoliaminas. Otros compuestos orgánicos representativos que contienen al menos un grupo HN(R)₂ adecuados para usar en la preparación de productos de condensación de Mannich son bien conocidos e incluyen mono- y di-amino alcanos y sus análogos sustituidos, p. ej., etilamina y dietanol amina; diaminas aromáticas, p. ej., fenilendiamina, diamino naftalenos; aminas heterocíclicas, p. ej., morfolina, pirrol, pirrolidina, imidazol, imidazolidina y piperidina; melamina y sus análogos sustituidos.

Ejemplos de reactivos alquilenpoliamida incluyen etilenediamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentaamina, pentaetilenhexamina, hexaetilenheptaamina, heptaetilenoctaamina, octaetilennonaamina, nonaetilendecamina y decaetilenundecamina y mezclas de tales aminas que tienen un contenido de nitrógeno que corresponde a las alquilenpoliaminas, de fórmula H₂N-(Z-NH-)_nH, mencionadas anteriormente, Z es un etileno divalente y n es de 1 a 10 en la fórmula anterior. Las correspondientes propilendiaminas tales como propilendiamina y di-, tri-, tetra-, pentapropil tri-, tetra-, penta- y hexaaminas también son reactivos adecuados. Las alquilen poliaminas usualmente se obtienen mediante la reacción de amoniaco y dihalo alcanos, tales como dicloro alcanos. Así, las alquilen poliaminas obtenidas por la reacción de 2 a 11 moles de amoniaco con 1 a 10 moles de dicloro alcanos que tienen de 2 a 6 átomos de carbono y los cloros en diferentes carbonos son reactivos de tipo alquilenpoliaminas adecuados.

Los reactivos aldehído útiles en la preparación de productos de elevado peso molecular útiles en esta invención incluyen aldehídos alifáticos tales como formaldehído (tal como paraformaldehído y formalina), acetaldehído y aldol (b-hidroxibutiraldehído, por ejemplo). Se prefiere formaldehído o un reactivo que rinda formaldehído.

Aditivos dispersantes sin cenizas de tipo amina sustituida con hidrocarbilo son bien conocidos para un experto en la técnica; véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 3.275.554; 3.438.757; 3.565.804; 3.755.433; 3.822.209; y 5.084.197.

Dispersantes preferidos incluyen succinimidas con boro y sin boro, incluyendo aquellos derivados de mono-succinimidas, bis-succinimida, y/o mezclas de mono- y bis-succinimidas, en los que la hidrocarbilo succinimida se deriva de un grupo hidrocarbilo tal como poliisobutileno que tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de aproximadamente 500 a aproximadamente 5.000 o una mezcla de tales grupos hidrocarbilo. Otros dispersantes preferidos incluyen ésteres y amidas de ácido succínico, alquilfenol-poliamina acoplada con aductos de Mannich, sus derivados terminalmente protegidos, y otros componentes relacionados. En una realización, tales aditivos se usan en una cantidad de aproximadamente 0,1 a 20 por ciento en peso, preferiblemente aproximadamente 0,1 a 8 por ciento en peso.

Agentes que disminuyen el punto de fluencia

Si se desea se pueden añadir a las composiciones de la presente invención agentes que disminuyen el punto de fluencia convencionales (también conocidos como mejoradores de la fluidez de aceites lubricantes). El agente que disminuye el punto de fluencia se puede añadir a las composiciones lubricantes de la presente invención para disminuir la temperatura mínima a la que el fluido fluye o se puede verter. Ejemplos de agentes adecuados que disminuyen el punto de fluencia incluyen polimetacrilatos, poliácridatos, poliarilamidas, productos de condensación de ceras haloparafínicas y compuestos aromáticos, polímeros carboxilato de vinilo, y terpolímeros de dialquilmumaratos, ésteres de vinilo de ácidos grasos y éteres de alilo y vinilo. Las patentes de EE.UU. 1.815.022; 2.015.748; 2.191.498; 2.387.501; 2.655.479; 2.666.746; 2.721.877; 2.721.878; y 3.250.715, describen agentes útiles para disminuir el punto de fluencia y/o la preparación de los mismos. En una realización de la presente invención, tales aditivos se usan en una cantidad de aproximadamente 0,01 a 5 por ciento en peso, preferiblemente aproximadamente 0,01 a 1,5 por ciento en peso.

ES 2 342 679 T3

Inhibidores de la corrosión

Los inhibidores de la corrosión se usan para reducir la degradación de partes metálicas que están en contacto con la composición de aceite lubricante. Inhibidores de la corrosión adecuados incluyen tiadiazoles y triazoles. Véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. 2.719.125; 2.719.126; y 3.087.932. En una realización de la presente invención, tales aditivos se usan en una cantidad de aproximadamente 0,41 a 5 por ciento en peso, preferiblemente aproximadamente 0,01 a 1,5 por ciento en peso.

10 *Aditivos de compatibilidad con un sellado*

Los agentes de compatibilidad con un sellado ayudan a hinchar sellos elastómeros provocando una reacción química en el fluido o un cambio físico en el elastómero. Agentes adecuados de compatibilidad con sellados para aceites lubricantes incluyen fosfatos orgánicos, ésteres aromáticos, hidrocarburos aromáticos, ésteres (butilbencil ftalato, por ejemplo), y anhídrido polibutenil succínico. Aditivos de este tipo se pueden obtener en el mercado. En una realización de la presente invención, tales aditivos se usan en una cantidad de aproximadamente 0,01 a 3 por ciento en peso, preferiblemente aproximadamente 0,01 a 2 por ciento en peso.

20 *Agentes antiespumantes*

Es ventajoso añadir agentes antiespumantes a la composición lubricante. Estos agentes retardan la formación de espumas estables. Las siliconas y polímeros orgánicos son agentes antiespumantes típicos. Por ejemplo, polisiloxanos, tales como aceite de silicio o polidimetil siloxano, proporcionan propiedades antiespumantes. Agentes antiespumantes se pueden obtener en el mercado y se pueden usar en cantidades secundarias junto con otros aditivos tales como desemulsionantes. Usualmente la cantidad de estos aditivos combinados es menos del 1 por ciento y con frecuencia menos del 0,1 por ciento.

30 *Inhibidores y aditivos antiherrumbre*

Los aditivos antiherrumbre (o inhibidores de la corrosión) son aditivos que protegen las superficies de metal lubricadas contra el ataque químico del agua u otros contaminantes. En el mercado se puede obtener una amplia variedad de ellos; también son mencionados por Klamann en *Lubricants and Related Products*, op. cit.

Un tipo de aditivo antiherrumbre es un compuesto polar que moja la superficie del metal preferentemente, protegiéndolo con una película de aceite. Otro tipo de aditivo antiherrumbre absorbe agua incorporandola a una emulsión de agua-en-aceite de manera que sólo el aceite toca la superficie metálica. Aún otro tipo de aditivo antiherrumbre se adhiere químicamente al metal para producir una superficie no reactiva. Ejemplos de aditivos adecuados incluyen ditiofosfatos de cinc, fenolatos metálicos, sulfonatos metálicos básicos, ácidos grasos y aminas. En una realización de la presente invención, tales aditivos se usan en una cantidad de aproximadamente 0,01 a 5 por ciento en peso, preferiblemente aproximadamente 0,01 a 1,5 por ciento en peso.

45 *Cantidades de aditivos típicas*

Cuando las composiciones de aceite lubricante contienen uno o más de los aditivos discutidos anteriormente, el(los) aditivo(s) se mezcla(n) con la composición en una cantidad suficiente para que desarrolle la función que se pretende. Cantidades típicas de tales aditivos útiles en la presente invención se muestran en la Tabla 7 más adelante.

Nótese que muchos de los aditivos son enviados por el fabricante y usados con cierta cantidad de disolvente aceite de proceso en la formulación. Por consiguiente, las cantidades en peso de la Tabla 7, así como otras cantidades mencionadas en esta patente, se refieren a la cantidad de ingrediente activo (esto es la parte que no es disolvente del ingrediente). Los porcentajes en peso indicados más adelante se basan en el peso total de la composición de aceite lubricante.

60

65

ES 2 342 679 T3

TABLA 7

Cantidades típicas de distintos componentes lubricantes		
Compuesto	Porcentaje en peso aproximado (útil)	Porcentaje en peso aproximado (preferido)
Detergente	0.01-6	0.01-4
Dispersante	0.1-20	0.1-8
Reductor de la fricción	0.01-5	0.01-1.5
Mejorador del índice de viscosidad	0.01-40	0,01-30, preferiblemente 0,01-15
Antioxidante	0.01-5	0.01-2.0
Inhibidor de la corrosión	0.01-5	0.01-1.5
Aditivo antidesgaste	0.01-6	0.01-4
Agente que disminuye el punto de fluencia	0.01-5	0.01-1.5
Agente antiespumante	0.001-3	0.001-0.20
Materia prima base	Resto	Resto

Propiedades físicas importantes establecidas en la presente memoria se determinaron de acuerdo con los siguientes métodos.

La viscosidad cinemática (K.V.) se midió según ASTM D445 a la temperatura indicada (p. ej., 100°C o -40°C).

El índice de viscosidad (IV) se determinó por ASTM D -2270.

La volatilidad Noack se determinó de acuerdo con el método ASTM D5800, con la excepción de que la calibración del termómetro se realiza anualmente en lugar de bianualmente.

El punto de fluencia se determinó de acuerdo con ASTM D5950.

El ensayo del simulador de arranque en frío (CCS) se determinó de acuerdo con ASTM D5293.

Los nombres comerciales usados en la presente memoria se indican con el símbolo TM o el símbolo [®], indicando que los nombres pueden estar protegidos por ciertos derechos de marca, p. ej., pueden ser marcas comerciales registradas en distintas jurisdicciones.

ES 2 342 679 T3

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

5 (a) al menos un fluido base del Grupo III en una cantidad superior al 30% hasta el 80% en volumen que tiene un valor del ensayo del simulador de arranque en frío a -35°C , expresado en cP, superior a 2600; y

(b) al menos un fluido base de tipo PAO **caracterizado** por un punto de fluencia de $< -54^{\circ}\text{C}$, y la siguiente relación:

10 (i) en el intervalo de 3,5 a 3,95 cSt a 100°C la volatilidad Noack es igual o inferior a $(900)(\text{KV})^{-3,2}$; y (ii) en el intervalo de más de 3,95 a 6 cSt a 100°C la volatilidad Noack es igual o inferior a $(175)(\text{KV})^{-2}$.

15 2. La composición según la reivindicación 1, en donde (a) se selecciona entre fluidos base disolventes desecrados del Grupo III de API, fluidos base del Grupo III del API catalíticamente desecrados, y fluidos base del Grupo III del API isómeros céreos.

20 3. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en la que (a) se excluyen los fluidos base del Grupo III del API que son isómeros céreos.

25 4. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que (b) está adicionalmente **caracterizada** por que se puede obtener mediante un procedimiento que comprende oligomerizar al menos una alfaolefina en presencia de un catalizador de oligomerización y un sistema promotor doble que comprende un alcohol y un éster.

30 5. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que (b) además está **caracterizada** por que comprende una alfaolefina oligomerizada que se ha sometido a hidrogenación, en donde dicha alfaolefina oligomerizada se prepara a partir de una alimentación de olefina que comprende de 50 a 80% en peso de 1-deceno y de 50 a 20 por ciento en peso de 1-dodeceno, y en donde dicha alfaolefina oligomerizada se ha oligomerizado en presencia de BF_3 y un promotor doble que comprende al menos un alcohol y al menos un acetato de alquilo:

35 6. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que (b) además se **caracteriza** por que comprende una PAO de 5 cSt que comprende aproximadamente de 40 a 80 por ciento en peso de 1-deceno y de aproximadamente 60 a aproximadamente 20 por ciento en peso de 1-dodeceno basado en el peso de dicha PAO de 5 cSt.

40 7. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que (b) además se **caracteriza** por estar preparada mediante un procedimiento que comprende la oligomerización de alfaolefinas que comprende:

(a) poner en contacto al menos una alfaolefina, un catalizador de oligomerización de alfaolefinas, un alcohol promotor, y un éster promotor en al menos un reactor continuamente agitado en condiciones de oligomerización durante un tiempo suficiente para producir un trímero de dicha al menos una alfaolefina;

(b) separar por destilación la alfaolefina sin reaccionar y dímeros de dicha alfaolefina para obtener un producto de cola que comprende dicho trímero;

45 (c) hidrogenar dicho producto de cola para obtener un producto de cola hidrogenado; y después

(d) fraccionar dicho producto de cola para obtener al menos un corte que comprende un producto trímero.

50 8. La composición según la reivindicación 7, en donde la etapa (a) comprende poner en contacto al menos una alfaolefina seleccionada de alfaolefinas C8, C10, C12, C14, y C16, y mezclas de las mismas

55 9. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que (b) se **caracteriza** adicionalmente por que se puede obtener o preparar mediante un procedimiento mejorado que comprende poner en contacto al menos una alfaolefina, un catalizador para oligomerización de alfaolefinas, un alcohol promotor, y un éster promotor en al menos un reactor continuamente agitado en condiciones de oligomerización durante un tiempo suficiente para producir un trímero de dicha al menos una alfaolefina, comprendiendo la mejora separar por destilación los monómeros sin reaccionar y los promotores en una primera columna de destilación, tomando el producto de cola de dicha primera columna de destilación y separando por destilación los dímeros en una segunda columna de destilación, tomando el producto de cola de dicha segunda columna de destilación e hidrogenando dicho producto para producir un producto hidrogenado, enviar dicho producto hidrogenado a una tercera columna de destilación, y obtener al menos un producto o bien de cabeza o bien de cola de dicha tercera columna de destilación.

60 10. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que (b) se selecciona entre al menos uno de (i) una PAO que comprende al menos 85% en peso de trímeros de 1-deceno y que tiene una viscosidad de aproximadamente 3,6 cSt a 100°C ; y (ii) una PAO que comprende al menos 85% en peso de trímeros de 1-deceno y 1-dodeceno y que tiene una viscosidad de aproximadamente 3,9 cSt a 100°C .

ES 2 342 679 T3

11. Un producto que comprende:

(a) una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10; y

5 (b) al menos un aditivo seleccionado de inhibidores de la oxidación, dispersantes metálicos y no metálicos, detergentes metálicos y no metálicos, inhibidores de la corrosión y la herrumbre, desactivadores de metales, agentes antidesgaste, aditivos de presión extrema, agentes antiataque, agentes que disminuyen el punto de fluencia, modificadores de ceras, modificadores de la viscosidad, agentes de compatibilidad con un sellado, modificadores de la fricción, agentes de lubricidad, agentes antimanchas, agentes cromóforos, desespumantes, desemulsionadores, emulsionantes, espesantes, estabilizadores de combustible y agentes de pegajosidad.

12. Un producto según se reivindica en la reivindicación 11, que es un fluido de transmisión automática, aceite de motor de automóvil o industrial, o fluido hidráulico.

15 13. Un producto según se reivindica en la reivindicación 12, que es un lubricante multigrado de calidad SAE 0W totalmente formulado.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

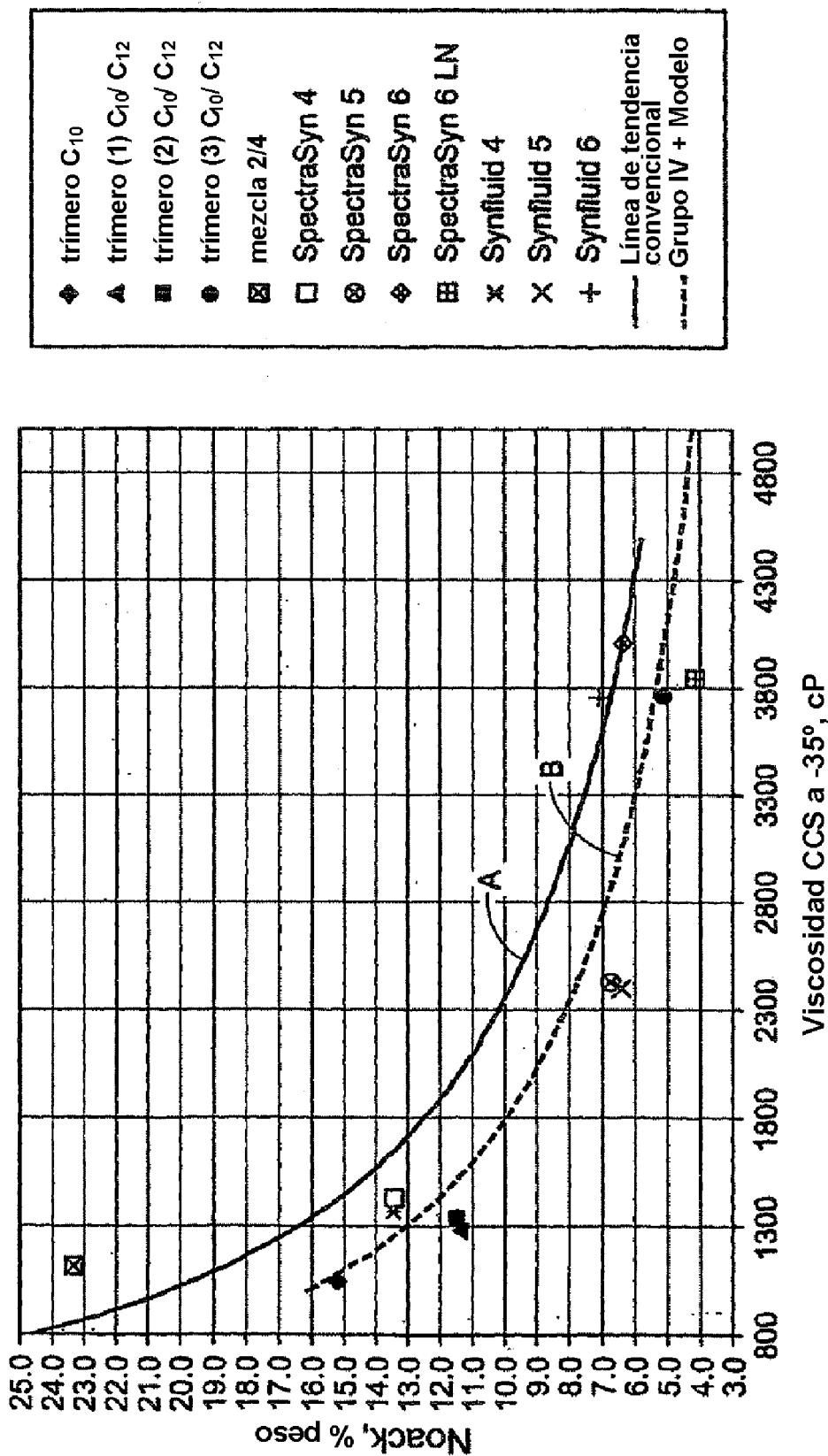


Fig. 2

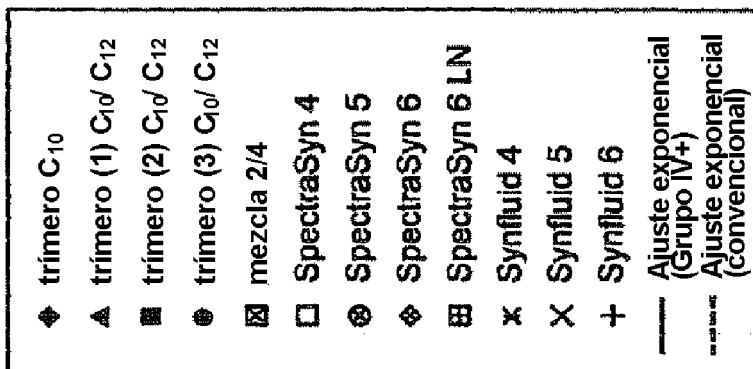
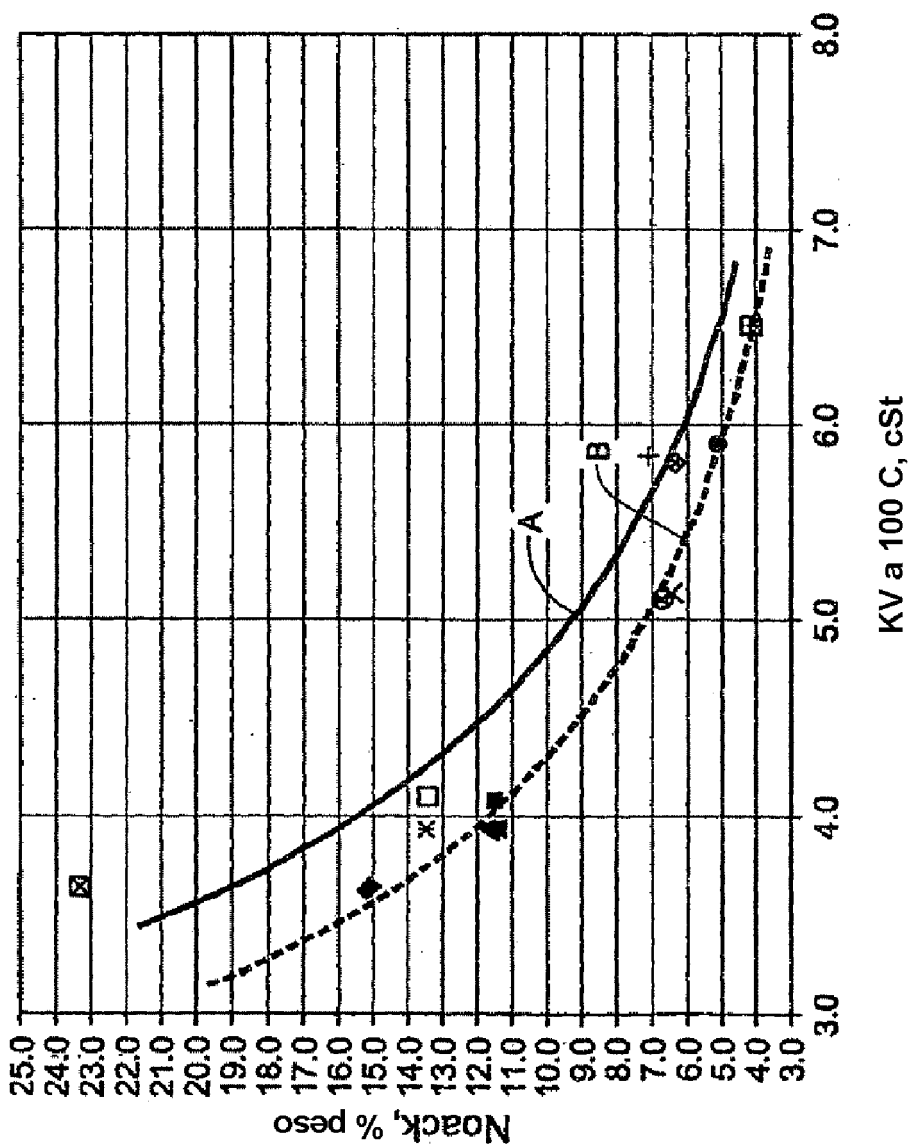


Fig. 3

