

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 464**

51 Int. Cl.:

C10M 107/04 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.06.2014** **PCT/US2014/042890**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.12.2014** **WO14209712**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2014** **E 14736256 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017** **EP 3013926**

54 Título: **Proceso para la preparación de poliolefinas ramificadas para aplicaciones lubricantes**

30 Prioridad:

28.06.2013 US 201361840770 P

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

22.03.2018

73 Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, Michigan 48674, US

72 Inventor/es:

ELOWE, PAUL, R.;
YU, WANGLIN;
BAILEY, BRAD, C.;
ARRIOLA, DANIEL, J.;
KLOSIN, JERZY, J.;
HAN, SUH, JOON;
LYSENKO, ZENON y
GREAVIS, MARTIN, R.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 660 464 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).

DESCRIPCION

Proceso para la preparación de poliolefinas ramificadas para aplicaciones lubricantes

Campo de la invención

La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una poliolefina ramificada y los hidrocarburos saturados correspondientes, y su aplicación como lubricantes.

Antecedentes

Un tipo de lubricante comercial es un lubricante de polialfaolefina (PAO). Las PAOs pueden prepararse vía la oligomerización de alfa-olefinas (típicamente 1-deceno, a veces 1-octeno y 1-dodeceno). Otra química relevante incluye lubricantes de PAO de Índice de Viscosidad Ultra-Alto de ExxonMobil. Actualmente, las PAOs se sintetizan mediante una secuencia de reacciones de dos etapas a partir de alfa-olefinas lineales, que derivan del etileno. La primera etapa es la síntesis de una mezcla de oligómeros, que son polímeros de peso molecular relativamente bajo. Esta primera etapa se cataliza usando como catalizador trifluoruro de boro junto con un catalizador prótico como agua, alcohol o un ácido carboxílico débil. Sin embargo, se ha observado que la catálisis con trifluoruro de boro causa una excesiva ramificación del esqueleto durante el procedimiento de oligomerización. Un aumento en la cantidad de ramificación del esqueleto está directamente relacionado con un aumento en el número de hidrógenos terciarios en la molécula, que es proclive a la oxidación, y por lo tanto presenta una estabilidad baja cuando se usa en lubricantes. La segunda etapa del proceso de fabricación implica la hidrogenación del oligómero insaturado.

Sin embargo, con el fin de generar las PAOs, se requiere un procedimiento de cuatro etapas: 1) oligomerización de etileno, 2) separación de la alfa-olefina (p.ej. 1-deceno), 3) oligomerización de la alfa-olefina, y 4) hidrogenación). Por lo tanto, existe la necesidad de un procedimiento para generar un lubricante basado en hidrocarburo ramificado con un coste menor de fabricación comparado con los productos PAO existentes preparados por oligomerización de alfa-olefinas. Además, existe la necesidad de un lubricante basado en hidrocarburo ramificado que otorgue prestaciones mejoradas respecto a los lubricantes de PAOs, como un índice de viscosidad mayor.

La solicitud de patente de Estados Unidos US 2006/0199744 A1 describe una composición de un lubricante que comprende un interpolímero etileno/alfa-olefina como un aceite base y al menos un aditivo de aceite. También describe un método para preparar el mismo que implica el uso de un catalizador.

Breve resumen

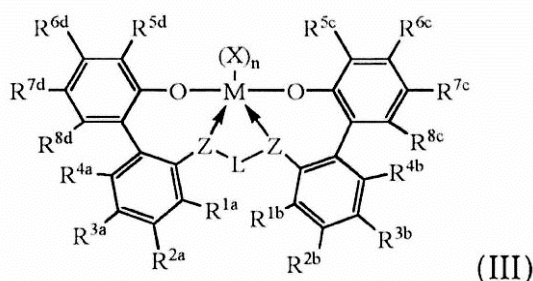
La presente invención proporciona un procedimiento para preparar un producto lubricante como se expone en las reivindicaciones adjuntas.

En un aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar un producto lubricante que comprende:

- (1) combinar al menos una olefina y al menos un catalizador de coordinación-inserción, donde al menos una olefina es etileno, y

donde al menos un catalizador de coordinación-inserción es un complejo metal-ligando,

donde el complejo metal-ligando es un compuesto de fórmula III



donde M es titanio, circonio, o hafnio, estando cada uno independientemente en un estado formal de oxidación de +2, +3, ó +4;

n es un número entero de 0 a 3, donde cuando n es 0, X está ausente;

cada X es independientemente un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico, o dianiónico, o dos X se toman juntos para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico, o dianiónico;

X y n se seleccionan de modo que el complejo metal-ligando de fórmula (I) es, en conjunto, neutro;

cada Z es independientemente O, S, N(C₁-C₄₀)hidrocarbilo, o P(C₁-C₄₀)hidrocarbilo; L es (C₁-C₄₀)hidrocarbilenilo o (C₁-C₄₀)heterohidrocarbilenilo, donde el (C₁-C₄₀)hidrocarbilenilo tiene una porción que comprende un esqueleto enlazador de 2 átomos de carbono que une los átomos Z en la fórmula (I) y el (C₁-C₄₀)heterohidrocarbilenilo tiene una porción que comprende un esqueleto enlazador de 2 átomos de carbono que une los átomos Z en la fórmula (I), donde cada átomo del enlazador de 2 átomos del (C₁-C₄₀)heterohidrocarbilenilo es independientemente un átomo de carbono o un heteroátomo, donde cada heteroátomo es independientemente O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^P), o N(R^N), donde cada R^C independientemente es (C₁-C₁₈)hidrocarbilo no sustituido o los dos R^C se toman juntos para formar un (C₂-C₁₉)alquileo, cada R^P es (C₁-C₁₈)hidrocarbilo no sustituido; y cada R^N es (C₁-C₁₈)hidrocarbilo no sustituido, un átomo de hidrógeno o ausente; R^{1a}, R^{2a}, R^{1b}, y R^{2b} es independientemente un hidrógeno, (C₁-C₄₀)hidrocarbilo, (C₁-C₄₀)heterohidrocarbilo, N(R^N)₂, NO₂, OR^C, SR^C, Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, CN, CF₃, F₃CO, átomo de halógeno; y cada uno de los otros R^{1a}, R^{2a}, R^{1b}, y R^{2b} es independientemente un hidrógeno, (C₁-C₄₀)hidrocarbilo, (C₁-C₄₀)heterohidrocarbilo, N(R^N)₂, NO₂, OR^C, SR^C, Si(R^C)₃, CN, CF₃, F₃CO, o átomo de halógeno; cada R^{3a}, R^{4a}, R^{3b}, R^{4b}, R^{6c}, R^{7c}, R^{8c}, R^{6d}, R^{7d}, y R^{8d} es independientemente un átomo de hidrógeno; (C₁-C₄₀)hidrocarbilo; (C₁-C₄₀)heterohidrocarbilo; Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, RCS(O)-, RCS(O)₂-, (RC)₂C=N-, RCC(O)O-, RCOC(O)-, RCC(O)N(R)-, (RC)₂NC(O)-, o átomo de halógeno;

cada R^{5c} y R^{5d} es independientemente un (C₆-C₄₀)arilo o (C₁-C₄₀)heteroarilo;

cada uno de los grupos mencionados anteriormente arilo, heteroarilo, hidrocarbilo, heterohidrocarbilo, hidrocarbilenilo, e heterohidrocarbilenilo está independientemente no sustituido o sustituido con 1 a 5 sustituyentes más R^S; y

cada R^S es independientemente un átomo de halógeno, sustitución polifluoro, sustitución perfluoro, (C₁-C₁₈)alquilo no sustituido, F₃C-, FCH₂O-, F₂HCO-, F₃CO-, R₃Si-, R₃Ge-, RO-, RS-, RS(O)-, RS(O)₂, R₂P-, R₂N-, R₂C=N-, NC-, RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)-, o R₂NC(O)-, o dos de los R^S se toman juntos para formar un (C₁-C₁₈)alquileo no sustituido, donde cada R es independientemente un (C₁-C₁₈)alquilo no sustituido;

y el catalizador de coordinación-inserción tiene una relación de reactividad etileno/octeno de hasta 20, a una temperatura de operación del reactor, y una longitud de cadena cinética de hasta 20 unidades de monómero;

bajo condiciones de modo que al menos se forma un producto oligómero;

(2) fraccionar el producto oligómero para producir un producto oligómero fraccionado, de modo que el número medio de carbonos del producto oligómero fraccionado es 20 o mayor; e

(3) hidrogenar el producto oligómero fraccionado para formar el producto lubricante.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un dibujo de una fórmula de un catalizador de coordinación-inserción de fórmula 2',2'''-(etano-1,2-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol)-dimetilcirconio.

La Figura 2 es un dibujo de una fórmula de un catalizador de coordinación-inserción de fórmula (3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-2'-(2-((3'-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5-fluoro-2'-hidroxi-5'-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)etoxi)-3',5'-difluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol)-dimetilcirconio.

La Figura 3 es un dibujo de una fórmula de un catalizador de coordinación-inserción de fórmula 3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-2'-(2-((3'-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-3,5-difluoro-2'-hidroxi-5'-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)etoxi)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol)-dimetilcirconio.

La Figura 4 es un dibujo de una fórmula de un catalizador de coordinación-inserción de fórmula 2',2'''-(etano-1,2-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-3',5'-difluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol)-dimetilhafnio.

La Figura 5 es un dibujo de una fórmula de un catalizador de coordinación-inserción de fórmula 2',2'''-(etano-1,2-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol)-dimetilhafnio.

La Figura 6 es un dibujo de una fórmula de un catalizador de coordinación-inserción de fórmula 6',6'''-(etano-1,2-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-3'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol)-dimetilhafnio.

La Figura 7 es un dibujo de una fórmula de un catalizador de coordinación-inserción de fórmula 2',2'''-(etano-1,2-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-3',5'-difluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol)-dimetilcirconio.

Descripción detallada

- 5 Una poliolefina ramificada se prepara vía oligomerización de etileno, generando una mezcla de olefinas ramificadas, que luego se convierten en hidrocarburo saturado por hidrogenación. Antes de la hidrogenación, los subproductos de peso molecular bajo (menos de C20) se separan. El procedimiento incluye (1) formación del oligómero ramificado, (2) separación de la fracción de bajo peso molecular, y (3) hidrogenación de la fracción deseada. Las etapas opcionales incluyen un fraccionamiento(s) posterior(es) de la fracción deseada en grados específicos más refinados, como viscosidad específica, volatilidad, etc.

- 10 La preparación del oligómero comprende (1) la oligomerización de la olefina de partida o la mezcla de olefinas usando un catalizador y unas condiciones del proceso adecuadas, y (2) fraccionamiento(s) para obtener la(s) fracción(es) deseada(s) para generar el precursor del lubricante (insaturado), de modo que el número medio de carbonos de la fracción es mayor de C20. Cuando se da un número de carbonos, significa una distribución de moléculas que tienen de media este número de carbonos. Por ejemplo C20 significa una distribución de moléculas que tienen de media veinte átomos de carbono.

- 15 El oligómero se hidrogena posteriormente para obtener un producto mayormente saturado que se usa en las aplicaciones como lubricante. El lubricante es una alternativa directa a los lubricantes de PAO comerciales. La invención es ventajosa por el hecho de presentar propiedades mejoradas del lubricante, como un índice de viscosidad mayor, y tiene un menor coste de fabricación que los lubricantes de PAO existentes preparados a partir de la oligomerización de 1-deceno (ó 1-C8 y 1-C12). En los procedimientos previos, se usan alfa-olefinas caras. La invención actual usa etileno de bajo coste para preparar una mezcla/distribución de alfa-olefinas *in situ* que luego co-oligomerizan con etileno en un único reactor con retromezcla y velocidades de terminación/propagación optimizadas. El lubricante de la presente invención puede obtenerse en tres etapas a partir de una olefina como etileno: (1) oligomerización, 2) separación de productos de bajo peso molecular, y 3) hidrogenación, mientras las PAOs se obtienen a partir de un procedimiento en cuatro etapas: (1) oligomerización de etileno, 2) separación de la alfa-olefina (p.ej. 1-deceno), 3) oligomerización de la alfa-olefina, y 4) hidrogenación).

La etapa de oligomerización de preparación de un producto lubricante puede comprender combinar al menos una olefina de partida y al menos un catalizador de coordinación-inserción.

- 30 La olefina de partida puede ser etileno solo, o se puede incluir una proporción de un comonómero de alfa-olefina con el etileno. La olefina de partida puede ser también cualquier olefina terminal, por ejemplo, olefinas lineales. Si se va a incluir una alfa-olefina, se puede seleccionar entre, como ejemplo no limitante, alfa-olefinas lineales que tienen 3 a 12 carbonos, como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, y sus combinaciones.

- 35 En el procedimiento de la inventiva la olefina u olefinas de partida seleccionadas, está/están en contacto con un catalizador de coordinación-inserción adecuado. Tal como se usa en este texto la expresión, "coordinación-inserción" significa que los catalizadores son capaces de insertar consecutivamente monómeros insaturados, con el resultado de que los carbonos insaturados previamente en los monómeros y el oligómero se conviertan en el esqueleto de un nuevo oligómero. Este catalizador puede seleccionarse, en una realización, dentro de una amplia variedad de complejos metal-ligando. Aquellos expertos en la técnica se darán cuenta de que la eficacia del catalizador varía con la temperatura del proceso y también puede variar con la composición y conversión de la mezcla de reacción. Los catalizadores preferidos son aquellos que muestran un nivel de actividad de 100000 gramos de oligómero por gramo de metal catalizador (g/g cat). También son preferidos los catalizadores capaces de producir una velocidad en la terminación de la cadena que dé como resultado un oligómero producto de un peso molecular deseado y que tiene una fracción alta, preferiblemente al menos 25%, más preferiblemente al menos 50%, y la más preferida al menos 75% de grupos vinilos.

- La longitud de cadena cinética es importante también en la identificación de catalizadores particularmente adecuados para la presente invención. La longitud de cadena cinética se define como el número medio de unidades monoméricas repetidas incorporadas por un catalizador antes de una reacción de transferencia de cadena o de terminación de crecimiento de la cadena.

El procedimiento usa como catalizadores un subconjunto particular de compuestos de bis-fenilfenoxi descritos en el documento US 2011/0282018.

- La expresión "átomos de halógeno" significa un radical átomo de flúor (F), un radical átomo de cloro (Cl), un radical átomo de bromo (Br), o un radical átomo de yodo (I). Preferiblemente cada átomo de halógeno es independientemente un radical Br, F, o Cl, y más preferiblemente un radical F o Cl.

El metal M se selecciona entre circonio (Zr), hafnio (Hf), y titanio (Ti), y preferiblemente es bien Zr o Hf.

Los miembros de la familia de catalizadores definidos son convenientes generalmente para preparar y pueden funcionar eficazmente y dentro de un amplio intervalo térmico de operación, en algunas realizaciones no limitantes que soportan temperaturas que exceden los 200°C. Tales catalizadores pueden, por ellos mismos, tener cualquier peso molecular de manera eficaz (M_w), pero en algunas realizaciones no limitantes varían preferiblemente entre 200 Daltons (Da) y 5000 Da. La preparación puede incluir, en realizaciones no limitantes, la construcción de una estructura de ligando adecuada seguido de su reacción con una sal del metal de transición deseado, que efectúa la complejación metal-ligando deseada. La información adicional y ampliamente detallada sobre la preparación puede encontrarse en, p.ej., el documento previamente referenciado US 2011/0282018; número de solicitud de patente de EE.UU. PCT/US2012/0667700, fecha de presentación 28 de Noviembre de 2012, reivindicación de la prioridad de la solicitud de patente provisional de EE.UU. 61/581 418, fecha de presentación 29 de Diciembre de 2011; y número de solicitud de patente en EE.UU. 13/105 018, fecha de presentación 11 de Mayo de 2011, número de publicación 2011/0282018, reivindicación de la prioridad en la solicitud de patente provisional en EE.UU. 61/487 627, fecha de presentación 25 de Marzo de 2011. Los expertos en la técnica reconocerán que se pueden usar procedimientos similares y análogos para preparar otros compuestos bis-fenilfenoxi útiles que entran dentro de la definición general dada.

Pueden estar presentes una gran variedad de sustituciones adicionales en todos los otros carbonos de al menos cuatro anillos fenilo incluidos en el catalizador de fórmula (III) o puede tener simplemente hidrógeno. Algunos ejemplos sustituyentes preferidos R^{5c} y R^{5d} incluyen 3,5-di(tertiari-butil)fenilo; 3,5-difenilfenilo; 1-naftilo; 2-metil-1-naftilo; 2-naftilo; 1,2,3,4-tetrahidronaftilo; 1,2,3,4-tetrahidronaft-5-ilo; 1,2,3,4-tetrahidronaft-6-ilo; 1,2,3,4-tetrahidroantraceno; 1,2,3,4-tetrahidroantracen-9-ilo; 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroantraceno; 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroantracen-9-ilo; fenantren-9-ilo; 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrofenantren-9-ilo; 2,3-dihidro-1*H*-inden-6-ilo; naftalen-2-ilo; 1,2,3,4-tetrahidronaftalen-6-ilo; 1,2,3,4-tetrahidronaftalen-5-ilo; antracen-9-ilo; 1,2,3,4-tetrahidroantracen-9-ilo; 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidroantracen-9-ilo; 2,6-dimetilfenilo; 2,6-dietilfenilo; 2,6-bis(1-metiletil)-fenilo; 2,6-difenilfenilo; 3,5-dimetilfenilo; 3,5-bis(tri-fluorometil)fenilo; 3,5-bis(1-metiletil)fenilo; 3,5-bis(1,1-dimetiletil)fenilo; 3,5-difenilfenilo; 2,4,6-trimetilfenilo; y 2,4,6-tris(1-metiletil)fenilo; 1-metil-2,3-dihidro-1*H*-inden-6-ilo; 1,1-dimetil-2,3-dihidro-1*H*-inden-6-ilo; 1-metil-1,2,3,4-tetrahidro-naftalen-5-ilo; 1,1-dimetil-1,2,3,4-tetrahidronaftalen-5-ilo; 1,2,3,4-tetrahidroquinolinilo; isoquinolinilo; 1,2,3,4-tetrahidroisoquinolinilo; carbazolilo; 1,2,3,4-tetrahidrocarbazolilo; 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrocarbazolilo; 3,6-di(tertiari-butil)-carbazolilo; 3,6-di(tertiari-octil)-carbazolilo; 3,6-difenilcarbazolilo; 3,6-bis(2,4,6-trimetilfenil)-carbazolilo; 3,6-di(tertiari-butil)-carbazol-9-ilo; 3,6-di(tertiari-octil)-carbazol-9-ilo; 3,6-difenilcarbazol-9-ilo; 3,6-bis(2,4,6-trimetilfenil)-carbazol-9-ilo; quinolin-4-ilo; quinolin-5-ilo; quinolin-8-ilo; 1,2,3,4-tetrahidro-quinolin-1-ilo; isoquinolin-1-ilo; isoquinolin-4-ilo; isoquinolin-5-ilo; isoquinolin-8-ilo; 1,2,3,4-tetrahidro-isoquinolin-2-ilo; 1*H*-indol-1-ilo; 1*H*-indolin-1-ilo; 9*H*-carbazol-9-ilo; 1,2,3,4-tetrahidrocarbazolil-9-ilo; 1,2,3,4,5,6,7,8-octahidrocarbazolil-9-ilo; 4,6-bis(1,1-dimetiletil)piridin-2-ilo; 4,6-difenilpiridin-2-ilo; 3-fenil-1*H*-indol-1-ilo; 3-(1,1-dimetiletil)-1*H*-indol-1-ilo; 3,6-difenil-9*H*-carbazol-9-ilo; 3,6-bis[2',4',6'-tris(1,1-dimetilfenil)]-9*H*-carbazol-9-ilo; 3,6-bis-(1,1-dimetiletil)-9*H*-carbazol-9-ilo.

En más realizaciones particulares, el catalizador puede seleccionarse entre los compuestos representados por las fórmulas (IV) a (X), mostradas en las Figuras 1-7. Los restos adicionales designados con las abreviaturas incluyen Me (metil) y t-Bu (terc-butil).

Al llevar a cabo el procedimiento de la invención, es deseable que el contacto entre la(s) olefina(s) y el catalizador de coordinación-inserción ocurra en una zona del reactor con retromezcla de alimentación continua. Tal como se usa en este texto la expresión, "zona del reactor con retromezcla" se refiere a un entorno en el que un producto de reacción se entremezcla con la alimentación del reactor sin transformar. Se prefiere un reactor continuo de tanque agitado para este propósito, mientras hay que señalar que reactores de flujo de pistón están específicamente diseñados para prevenir el remezclado. Sin embargo, un reactor de bucle puede efectuar un grado variable de remezclado al reciclar una porción del efluente del reactor para alimentar la zona de flujo de pistón, con una relación de reciclado moderando el grado de remezclado. De este modo, los reactores de flujo de pistón no son preferidos, mientras que un reactor de bucle con una zona de flujo de pistón es preferido. En el procedimiento de la inventiva el remezclado asegura la reacción de los oligómeros ya producidos con una nueva alimentación, p.ej. etileno. Es este contacto continuo que permite que los oligómeros sean ramificados vía la inserción repetida de olefina.

Las condiciones bajo las que ocurre el contacto en la zona del reactor con retromezcla con alimentación continua puede incluir una temperatura que varía deseablemente de 0°C a 250°C, más deseablemente de 25°C a 200°C, y el más deseable de 50°C a 180°C; una presión parcial de etileno que varía deseablemente de 103 kPa (15 psi, libra por pulgada cuadrada) a 3450 kPa (500 psi), más deseablemente de 207 kPa (30 psi) a 2070 kPa (300 psi), y la más deseada 345 kPa (50 psi) a 1380 kPa (200 psi); y un tiempo de residencia que varía deseablemente de 1 minuto (min) a 120 min, más deseablemente de 5 min a 60 min, y el más deseado de 10 min a 30 min. Un sistema de reactor puede comprender muchas zonas de reacción de bajo tiempo de residencia o pocas zonas de reacción de alto tiempo de residencia. Sin embargo, los expertos en la técnica entenderán fácilmente que se pueden alterar los parámetros por razones de conveniencia, alteración del rendimiento, evitar subproductos no deseables o degradación, y similares.

Con el fin de preparar los homo-oligómeros o co-oligómeros de la invención, la olefina de partida y/o el(los) monómero(s) de alfa-olefina seleccionado(s) se incorpora(n) a un reactor adecuado, para una producción discontinua, semicontinua o continua, donde tal(es) olefina(s) se pondrá(n) en contacto con el catalizador. En el caso

de la preparación de un co-oligómero, hay que señalar que la relación de reactividad etileno/alfa-olefina es distinta para cualquier catalizador dado y proporciona una metodología para determinar la cantidad de alfa-olefina que será necesaria para alcanzar una composición de co-oligómero pretendida. Las relaciones de reactividad pueden determinarse usando técnicas teóricas bien conocidas o derivadas empíricamente de datos de polimerización actuales. Las técnicas teóricas adecuadas están descritas, por ejemplo en B. G. Kyle, *Chemical and Process Thermodynamics*, 3ª ed., Prentice-Hall (1999) y en Soave, Giorgio. "Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state", *Chemical Engineering Science*, Vol. 27, Issue 6, Junio 1972, pag. 1197-1203. Los programas informáticos disponibles comercialmente pueden usarse para ayudar en las relaciones de reactividad resultantes derivadas de datos experimentales. Un ejemplo de tal programa es *Aspen Plus* de Aspen Technology. Inc., Ten Canal Park, Cambridge, Massachussets 02141-2201, EE.UU.

Si se usa una alfa-olefina, frecuentemente se prefiere en muchas composiciones de co-oligómeros que la cantidad de alfa-olefina incluida sea menos de la cantidad de la olefina de partida, simplemente por razones de coste relativo de los monómeros. De este modo, frecuentemente, aunque no siempre, se prefiere que la cantidad pretendida de alfa-olefina en un co-oligómero varíe de 1 a 30 por ciento molar (mol%); más preferiblemente de 1 a 25 % molar; y todavía más preferiblemente de 0 a 20% molar.

El complejo metal-ligando comentado anteriormente se vuelve activo catalíticamente al ponerlo en contacto con, o combinándolo con, el co-catalizador activante o usando una técnica de activación tal como las conocidas en la técnica para usar en reacciones de polimerización de olefinas basada en metal. Los co-catalizadores activantes adecuados para su uso en este texto incluyen alquil-aluminios; alumoxanos poliméricos u oligoméricos (también conocidos como aluminoxanos); ácidos de Lewis neutros; y compuestos que forman iones no coordinantes y no poliméricos, incluido, sin estar limitado al uso de tales compuestos bajo condiciones oxidantes. Una técnica de activación adecuada puede ser la coulombimetría potencioestática. También se contemplan las combinaciones de uno o más de los co-catalizadores activantes y/o técnicas anteriores. La expresión "alquil-aluminio" significa un dihidruro de monoalquil-aluminio o dihaluro de monoalquil-aluminio, un hidruro de dialquil-aluminio o haluro de dialquil-aluminio, o un trialquil-aluminio. Los alumoxanos y sus preparaciones se describen en, para mayor comprensión, en el documento US 6 103 657. Los ejemplos de los alumoxanos poliméricos u oligoméricos preferidos son metilalumoxano, metilalumoxano modificado con triisobutilaluminio, e isobutilalumoxano. Estos pueden emplearse de modo que la relación del número total de moles del o más complejos metal-ligando de fórmula (III) entre el número total de moles del co-catalizador activante es preferiblemente de 1:10000 a 100:1.

Se pueden emplear una variedad de condiciones de homo-oligomerización o co-oligomerización y sus combinaciones, según los materiales de partida, naturaleza de la reacción (discontinua, semicontinua, o continua), parámetros del equipo, productos deseados, etc. Sin embargo, en general, los oligómeros o co-oligómeros adecuados de la invención pueden producirse usando uno o más de las selecciones de catalizadores específicos a una temperatura que varía de 20 grados Celsius (°C) a 220°C, y preferiblemente 100°C a 200°C, por un tiempo que varía preferiblemente de 10 minutos (min) a 300 min. Otros parámetros, como la presión, pueden controlarse dentro de los intervalos conocidos por el experto en la técnica y generalmente no se consideran críticos para la práctica de la presente invención, pero pueden variar según los deseos o necesidades del técnico. Habitualmente se prefiere llevar a cabo el procedimiento como un proceso en continuo, usando al menos un reactor de tanque agitado en continuo (CSTR por sus siglas en inglés) u otro(s) recipiente(s) adecuado(s).

El procedimiento puede comprender además el fraccionamiento del producto oligómero para producir un producto oligómero fraccionado. El número medio de carbonos del producto oligómero fraccionado puede ser 20 o mayor. Finalmente, el procedimiento puede comprender la hidrogenación del producto oligómero fraccionado para formar el producto lubricante. El producto lubricante puede ser un hidrocarburo saturado. El producto lubricante puede comprender también 20 o más átomos de carbono y/o una cadena de carbonos con más de una ramificación.

La hidrogenación del oligómero etileno/octeno puede llevarse a cabo usando Pd, Rh, Pt, Ni, Ru, u otros catalizadores que son tolerantes a trazas del catalizador usado para la preparación del oligómero de olefina. Los catalizadores de Pd son preferidos ya que habitualmente muestran la mayor actividad. Los catalizadores pueden usarse sobre diferentes soportes incluidos carbón activo, alúmina, sílice o sus mezclas o sin un soporte como Ni Raney. El carbón activo es un soporte preferido para los catalizadores del grupo del platino. Las cantidades de catalizador depositadas sobre el soporte pueden ser de 0,1 por ciento en peso a 20 por ciento en peso con porcentajes preferidos de 1 por ciento en peso a 10 por ciento en peso. Las cargas de catalizador relativas a la olefina pueden ser de 0,01 por ciento en peso a 10 por ciento en peso con un intervalo preferido de 0,1-2 por ciento en peso. La reacción puede llevarse a cabo en cualquier disolvente que disuelva el material de partida, que no se hidrogene, y no desactive el catalizador, por ejemplo, alcanos como hexano, heptano u octano, tetrahidrofuran, 2-propanol o tolueno. Sin embargo, preferiblemente, la hidrogenación del oligómero etileno/octeno transcurre sin un disolvente. La hidrogenación puede realizarse en modo discontinuo o en continuo. En el modo discontinuo, el catalizador puede filtrarse y reciclarse después de cada reacción consecutiva mientras su actividad sea suficientemente alta y permita realizar un proceso. Si la actividad del catalizador disminuye significativamente, se puede aplicar un protocolo de reactivación del catalizador para restaurar las propiedades del catalizador.

El producto lubricante puede tener una viscosidad cinemática a 40 grados Celsius de más de 4,5 cSt. El producto lubricante puede tener una viscosidad cinemática a 100 grados Celsius de más de 1,5 cSt. La viscosidad cinemática

puede determinarse según la norma ASTM D445 (método de ensayo estándar para la viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos). La viscosidad cinemática puede determinarse a partir del tiempo (en segundos) que tarda un volumen fijo de una muestra de aceite en fluir por gravedad a través del capilar de un viscosímetro calibrado a una temperatura constante. La conversión del tiempo de flujo medido y la constante de calibración del viscosímetro proporcionan el valor de la viscosidad cinemática.

Opcionalmente, el lubricante puede prepararse vía oligomerización de etileno y un co-monómero, como 1-octeno, 1-hexeno o 1-butenio. Aunque es probablemente más caro comparado con el procedimiento con etileno solo, se pueden obtener otras ventajas en los resultados también. Por ejemplo, mayores niveles de incorporación de co-monómero pueden permitir puntos de fluidez más bajos y prestaciones mejoradas a temperatura baja.

Ejemplos

Se muestran varios ejemplos.

Ejemplo 1: oligomerización etileno-octeno

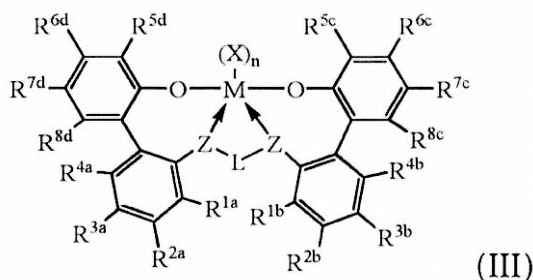
Las oligomerizaciones se llevaron a cabo en un reactor discontinuo de tanque agitado de 2L Parr™. El reactor se calentó con una manta calefactora eléctrica, y se enfrió con un refrigerante de serpentín interno que contenía agua refrigerada. Ambos sistemas de reactor y calentador/refrigerante se controlaron y monitorizaron mediante un ordenador de proceso Camile™ TG. El fondo del reactor se equipó con una válvula de descarga, que vaciaba los contenidos del reactor a un recipiente para vertido de acero inoxidable, que se rellenó primero con una solución desactivadora del catalizador (típicamente 5 mL de una mezcla Irgafos™/Irganox™/tolueno).

El recipiente para vertido se descargó a un tanque de purga de 113,4 litros (30 galones), purgados con N₂ ambos recipiente para vertido y tanque. Todos los compuestos químicos usados para la oligomerización o rellenado del catalizador se utilizan pasándolos por columnas de purificación para retirar cualquier impureza que pueda afectar a la oligomerización. La alimentación líquida como la alfa-olefina y disolventes se pasaron a través de dos columnas, la primera contenía alúmina Al₂O₃, la segunda contenía Q5, que es un reactivo de cobre para atrapar el oxígeno. La alimentación de etileno se pasó a través de dos columnas, la primera contenía alúmina Al₂O₃ y tamiz molecular de tamaño medio de partícula de 4 Angstroms (Å) para retirar el agua, la segunda contenía reactivo Q5. El N₂, usado para transferir, se pasó a través de una única columna que contenía alúmina Al₂O₃, tamiz molecular de tamaño medio de partícula de 4 Å, y reactivo Q5.

El reactor se cargó primero del reactor discontinuo de tipo depósito que contenía alfa-olefina, dependiendo de la carga de reactor deseada. El reactor discontinuo de tipo depósito se rellenó hasta los parámetros de carga usando una balanza de laboratorio sobre la que se montó el reactor discontinuo de tipo depósito. Se añadió disolvente tolueno o Isopar™ E de la misma manera que la alfa-olefina. Después de la adición de la alimentación líquida, el reactor se calentó hasta el parámetro de temperatura de oligomerización. Se añadió etileno al reactor a la temperatura de reacción para mantener el parámetro de presión de reacción. Las cantidades de adición de etileno se monitorizaron con un medidor de flujo micro-motion y se incorporaron para dar el consumo total de etileno después de la inyección del catalizador.

Se mezclaron el catalizador y el activador bis(octadecil)metilamonio-tetrakis(pentafluorofenil)borato ([HNMe(C₁₈H₃₇)₂][B(C₆F₅)₄]) (BOMATPB) con una cantidad apropiada de tolueno purificado para conseguir una solución de molaridad deseada. El catalizador y activador se manejaron en una caja inerte, se cogieron con jeringa, y se transfirieron por presión al reactor discontinuo de tipo depósito con catalizador. A esto le siguieron tres enjuagues con tolueno, de 5 mL cada uno. Inmediatamente después de la adición del catalizador se inicia el temporizador. Luego se añadió etileno continuamente mediante el Camile™ para mantener el parámetro de la presión de reacción en el reactor. Si la velocidad de consumo de etileno era baja, entonces se purgó el espacio vacío, se añadió más catalizador y activador, y se restableció la presión de etileno. Después de un tiempo designado o de consumo de etileno, el agitador se paró y la válvula de descarga del fondo se abrió para vaciar el contenido del reactor en el recipiente para vertido. El contenido del recipiente para vertido se vertió en tres bandejas situadas en una campana de laboratorio donde se evaporó el disolvente durante toda la noche. Las bandejas que contenían el oligómero restante se transfirieron luego a una estufa de vacío, donde se calentaron hasta 140°C a vacío para retirar cualquier especie volátil restante. Después las cubetas se enfriaron hasta temperatura ambiente, se pesó el producto para el rendimiento/eficiencia, se sometieron a ensayo.

Se llevaron a cabo una serie de oligomerizaciones en semicontinuo con catalizadores con la fórmula general III:



donde M es titanio, circonio, o hafnio, estando cada uno independientemente en un estado de oxidación formal de +2, +3, ó +4; n es un número entero de 0 a 3; donde cuando n es 0, X está ausente; cada X es independientemente un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico, o dianiónico, o dos X se toman juntos para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico, o dianiónico; X y n se seleccionan de modo que el complejo metal-ligando de fórmula (III) es, en conjunto neutro; cada Z es independientemente O, S, N(C₁-C₄₀)hidrocarbilo, o P(C₁-C₄₀)hidrocarbilo; L es (C₁-C₄₀)hidrocarbilenos o (C₁-C₄₀)heterohidrocarbilenos, donde el (C₁-C₄₀)hidrocarbilenos tiene una porción que comprende un esqueleto enlazador de 2 átomos a 3 átomos de carbono que une los átomos Z en la fórmula (III) y el (C₁-C₄₀)heterohidrocarbilenos tiene una porción que comprende un esqueleto enlazador atómico de 2 átomos a 3 átomos que une los átomos Z en la fórmula (III) de carbono del enlazador de 2 átomos a 3 átomos que une los átomos Z en la fórmula (III), donde cada átomo del enlazador de 2 átomos a 3 átomos del (C₁-C₄₀)heterohidrocarbilenos es independientemente un átomo de carbono o un heteroátomo, donde cada heteroátomo es independientemente O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^P), o N(R^N), donde independientemente cada R^C es (C₁-C₁₈)hidrocarbilo no sustituido o los dos R^C se toman juntos para formar un (C₂-C₁₉)alquilenos, cada R^P es (C₁-C₁₈)hidrocarbilo no sustituido; y cada R^N es (C₁-C₁₈)hidrocarbilo no sustituido, un átomo de hidrógeno o ausente; R^{1a}, R^{2a}, R^{1b}, y R^{2b} es independientemente un hidrógeno, (C₁-C₄₀)hidrocarbilo, (C₁-C₄₀)heterohidrocarbilo, N(R^N)₂, NO₂, OR^C, SR^C, Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, CN, CF₃, F₃CO, átomo de halógeno; y cada uno de los otros R^{1a}, R^{2a}, R^{1b}, y R^{2b} es independientemente un hidrógeno, (C₁-C₄₀)hidrocarbilo, (C₁-C₄₀)heterohidrocarbilo, N(R^N)₂, NO₂, OR^C, SR^C, Si(R^C)₃, CN, CF₃, F₃CO, o átomo de halógeno; cada R^{3a}, R^{4a}, R^{3b}, R^{4b}, R^{6c}, R^{7c}, R^{8c}, R^{6d}, R^{7d}, y R^{8d} es independientemente un átomo de hidrógeno; (C₁-C₄₀)hidrocarbilo; (C₁-C₄₀)heterohidrocarbilo; Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, RCS(O)-, RCS(O)₂-, (RC)₂C=N-, RCC(O)O-, RCOC(O)-, RCC(O)N(R)-, (RC)₂NC(O)-, o átomo de halógeno; cada R^{5c} y R^{5d} es independientemente un (C₆-C₄₀)arilo o (C₁-C₄₀)heteroarilo; y cada uno de los grupos mencionados anteriormente arilo, heteroarilo, hidrocarbilo, heterohidrocarbilo, hidrocarbilenos, y heterohidrocarbilenos está no sustituido o sustituido independientemente con uno a 5 sustituyentes más R^S; y cada R^S es independientemente un átomo de halógeno, sustitución polifluoro, sustitución perfluoro, (C₁-C₁₈)alquilo no sustituido, F₃C-, FCH₂O-, F₂HCO-, F₃CO-, R₃Si-, R₃Ge-, RO-, RS-, RS(O)-, RS(O)₂, R₂P-, R₂N-, R₂C=N-, NC-, RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)-, o R₂NC(O)-, o dos de los R^S se toman juntos para formar un (C₁-C₁₈)alquilenos no sustituido, donde cada R es independientemente un (C₁-C₁₈)alquilo no sustituido;

En más realizaciones particulares, el catalizador puede seleccionarse entre los compuestos representados por las fórmulas (IV) a (X). Las oligomerizaciones en semi-continuo pueden llevarse a cabo con catalizadores como 2',2'''-(etano-1,2-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol)-dimetilcirconio (Fórmula IV), 3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-2'-(2-((3'-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5-fluoro-2'-hidroxi-5'-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)etoxi)-3',5'-difluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol)-dimetilcirconio (Fórmula V), 3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-2'-(2-((3'-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-3',5'-difluoro-2'-hidroxi-5'-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-il)oxi)etoxi)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol)-dimetilcirconio (Fórmula VI), 2',2'''-(etano-1,2-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-3',5'-difluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol)-dimetilhafnio (Fórmula VII), 2',2'''-(etano-1,2-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-5'-fluoro-3'-metil-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol)-dimetilhafnio (Fórmula VIII), 6',6'''-(etano-1,2-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-3'-fluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol)-dimetilhafnio (Fórmula IX), y 2',2'''-(etano-1,2-diilbis(oxi))bis(3-(3,6-di-terc-butil-9H-carbazol-9-il)-3',5'-difluoro-5-(2,4,4-trimetilpentan-2-il)-[1,1'-bifenil]-2-ol)-dimetilcirconio (Fórmula X) a 60° usando octeno como disolvente de reacción (Tablas 1 y 2 a continuación). La naturaleza semi-continua de la reacción es debida a la alimentación continua del gas etileno para mantener una presión constante, y el exceso de buteno se purga para permitir el consumo continuo del etileno. El número medio de los carbonos por oligómero producto se calcula asumiendo que todas las moléculas tienen una única insaturación. Los parámetros y viscosidades del procedimiento se muestran en las Tablas 1 y 2 a continuación.

Tabla 1

Exp	Temp	IsoparE	Octeno	M	Presión	Etileno int	Tiempo de exp	Catalizador			RIBS 2	MMAQ	Exoterm	Etileno	Rend	Eficacia	Viscosidad (sSg @ 40C)
#	(°C)	(g)	(g)	(20,7 kPa)	(kPa)	(g)	(min)	Nombre	µmoles	metal	µmoles	µmoles	(°C)	(g) añad	(g)	Gpoly/gMetal	
1	140	-	650	-	1034	19	10	Fórmula IX	1	Hf	1,2	15	8,3	22,0	242,9	1 360 861	1204,1
2	140	-	650	-	483	6,5	10	Fórmula IV	3	Zr	3,6	15	2,8	37,6	376,3	1 375 004	17,96
3	140	-	650	-	483	5,7	10	Fórmula VIII	3	Hf	3,6	15	3,6	12,6	349,5	279 194	65,49

Tabla 2

Muestra aceite	Observación (PM=peso molecular)	Viscosidad cinemática a 40°C, cSt	Viscosidad cinemática a 100°C, cSt	Índice de viscosidad (calculada usando ASTM D2270)	Punto de fluidez °C	Punto de combustión, °C (medidas en vaso abierto usando ASTM D92)
1	PM=2162	1204,1	108,5	185	-33	324
2	PM=602	18,0	4,2	140	-57	208
3	PM=434	65,5	11,1	162	-51	n/n
Aceite mineral (Total SN 150)		32	5,5	108	-12	n/n

Ejemplo 2: Oligomerizaciones solo con etileno en reactor de tanque agitado continuo en estado estacionario (CSTR por sus siglas en inglés)

- 5 Las oligomerizaciones en solución en flujo continuo a escala pequeña se llevaron a cabo en un reactor Autoclave Engineers™ controlado por ordenador equipado con un agitador interno y un único deflector estacionario que funcionaba aproximadamente a un tiempo de residencia medio de 9,5 minutos. El disolvente de alcanos mixtos purificados (Isopar™ E, disponible en ExxonMobil, Inc. que consistían en isoalcanos C₇-C₉ y etileno se suministraron a 1,00 gramos por minuto a un reactor de 0,10 litros equipado con una camisa para el control de la temperatura, serpentines refrigerantes internos, y un termopar. Para los diferentes ejemplos, los parámetros de la temperatura del reactor varían de 60 a 132 grados Celsius y se mantienen circulando aceite caliente a través de la camisa y enfriando con agua a través de los serpentines refrigerantes internos. Se usó un controlador del flujo de masa para suministrar etileno al reactor.
- 10
- 15 Los ejemplos usan varios catalizadores de coordinación-inserción que se activan con bis(octadecil)metilamonio-tetrakis(pentafluorofenil)borato ([HNMe(C₁₈H₃₇)₂][B(C₆F₅)₄]) (BOMATPB). Se usa metilaluminoxano modificado (MMAO) como un secuestrador que modera los efectos de las impurezas polares sobre la eficacia del catalizador. Los catalizadores se transfieren al reactor como una solución 0,0001 mol/L en tolueno; el activador del catalizador, BOMATPB, se transfiere al reactor como una solución 0,00012 mol/L en Isopar™ E; y el secuestrador MMAO se transfiere al reactor como una solución 0,01 mol/L en Isopar™ E.
- 20 El disolvente Isopar™ y las soluciones de catalizador, activador, y secuestrador se incorporaron al reactor con bombas de jeringa, con una relación de 1,2 molar de BOMATPB y una relación molar 20:1 de MMAO por metal del catalizador como Hf o Zr. Las corrientes de alimentación se introdujeron en el fondo del reactor vía dos tubos educutores. El reactor se puso en marcha lleno de líquido a 2,1 a 2,7 megapascuales, MPa (300 a 400 libras por pulgada cuadrada, psig) con agitación vigorosa, mientras los productos se retiraban mediante una línea de salida en la parte superior del reactor. El efluente del reactor se calentó eléctricamente y se termoaisló según pasaba a través de una celda de un espectrofotómetro óptico que monitorizaba la concentración de etileno (en gramos por decilitro, g/dL). La oligomerización se paró con la adición de una pequeña cantidad de agua y 2-propanol en la línea de salida con una mezcla 2:1 de los estabilizantes Irgafos™ 168 e Irgafos™ 1010, que se añadieron a un nivel total de 2000 partes por millón (ppm) basado en la masa de la alimentación de etileno. Esto significa que se añadió 0,2 gramos de estabilizante por cada 100 gramos de alimentación de etileno. El producto se desvolatilizó para retirar las "olefinas ligeras", es decir, el "producto oligómero hiper-ramificado secundario" que tenía un número medio de carbonos de 20 o menos, y un "primer", u objetivo, producto, que era un aceite oligomérico, se colectó luego bajo una atmósfera inerte de nitrógeno y se secó en un horno a vacío con una rampa de temperatura de aproximadamente 10 horas, con un parámetro de temperatura alta final de 140 grados Celsius.
- 25
- 30
- 35 Se ensayaron varios catalizadores en el reactor de flujo continuo como se muestra en las Tablas 3 y 4 a continuación. La Tabla 4 muestra los datos de viscosidad para dos muestras de etileno solo preparadas en el CSTR. (A modo de comparación se muestra un aceite mineral de viscosidad alta también (Paralux 6001 – Chevron)). Para cada temperatura de reacción designada la velocidad de alimentación de catalizador varía hasta que se alcanza una conversión de etileno específica en estado estacionario o una velocidad de producción de oligómero. Se define una situación de estado estacionario cuando se ha conseguido que hayan pasado seis tiempos de residencia bajo una alimentación constante con un cambio despreciable en la conversión o presión de etileno. La velocidad de alimentación del catalizador se da en ppm, que una relación del peso del metal del catalizador por peso del contenido total del reactor. Las cantidades C_n y B_n se calculan a partir del espectro de ¹³C de RMN de los aceites recuperados, donde C_n es la relación de carbonos total por insaturación y B_n es la relación de carbonos de etano por insaturación. Como no se añaden agentes de transferencia de cadena como hidrógeno o metales alcalinos, se
- 40
- 45

asume que cada molécula de aceite tiene una única insaturación y por lo tanto C_n se asume que es el número medio de carbonos por molécula y B_n se asume que es el número medio de puntos de ramificaciones de etano por molécula. La cantidad P_v es el porcentaje de grupos insaturados que son vinilos y también se espera que el porcentaje de grupo terminal vinilo, ya se asume que cada molécula de aceite tiene un único grupo terminal insaturado.

5

Tabla 3

Número de exp	Temp (deg C)	Catalizador		Catalizador (ppm)	Oligómero (g/min)	Etileno (g/dL)	Etileno (% de conversión)	Datos de 13C de RMN por 1000 carbonos				Viscosidad a 25°C	Punto de ignición (medidas en vaso cerrado usando ASTM D93)	Cálculos de RMN de 13C		
		Nombre	Fórmula					metinos	vinilo	vinileno	vinilideno			Cn	Bn	Pv
4	60	Fórmula IV		0,12	0,78	~0	<99	77,86	14,54	4,81	3,56	93	202	43,6	3,4	63,5
5	60	Fórmula VII		0,19	0,45	0,37	96,2	86,78	24,56	3,83	5,93	18	n.d.	29,1	2,53	71,6

Tabla 4

Muestra de aceite	Observación	Viscosidad cinemática a 40C, cSt	Viscosidad cinemática a 100C, cSt	Índice de viscosidad
4		51,2	9,1	161
5		34,9	6,6	147
Paralux 6001	Aceite mineral comercial	102,2	12,0	107

Medidas de viscosidad cinemática

5 Las muestras se ensayaron según se recibieron siguiendo la norma ASTM D445 (método de ensayo estándar para la viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos). La viscosidad cinemática se determina a partir del tiempo (en segundos) que tarda un volumen fijo de una muestra de aceite en fluir por gravedad a través del capilar de un viscosímetro calibrado a temperatura constante. La conversión del tiempo de flujo medido y la constante de calibración del viscosímetro da el valor de la viscosidad cinemática.

10 Para la medida de RMN de ^{13}C , las muestras de producto se disolvieron en tubos de resonancia magnética nuclear (RMN) de 10 mililitros en cloroformo- d_1 (cloroformo deuterado) al que se añadió acetilacetato de cromo 0,02 molar, $\text{Cr}(\text{acac})_3$. La concentración típica es 0,50 gramos por 2,4 mililitros. Luego los tubos se calentaron en un bloque calentador ajustado a 50°C. Los tubos de las muestras se agitaron repetidamente y se calentaron para conseguir un fluido que fluyera homogéneamente. Para las muestras con cera visible presente, se usó tetracloroetano- d_2 (tetracloroetano deuterado) como disolvente en lugar de cloroformo- d_1 , y la temperatura de preparación de la muestra fue 90°C. Los espectros de RMN de ^{13}C se tomaron en un espectrofotómetro de 400 megaherzios (MHz) Bruker Avance equipado con una criosonda de 10 mm. Se usaron los parámetros de adquisición siguientes: tiempo de relajación de 5 segundos, pulso de 90 grados y 13,1 milisegundos, 256 escaneos. El espectro se centró a 80 partes por millón (ppm) con una anchura de espectro de 250 ppm. Todas las medidas se tomaron sin giro de la muestra a 50°C (para soluciones de cloroformo- d_1) o 90°C (para soluciones de tetracloroetano- d_2). Los espectros de RMN de ^{13}C se referenciaron a 77,3 ppm para el cloroformo- d_1 o 74,5 ppm para el tetracloroetano- d_2 .

Ejemplo comparativo

Tabla 5. Productos Synfluid PAO de Chevron Phillips® (preparados usando el procedimiento comentado anteriormente)

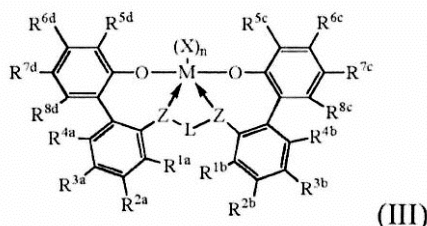
Producto	Viscosidad cinemática a 40°C, cSt	Viscosidad cinemática a 100°C, cSt	Índice de viscosidad
Synfluid PAO 4 cSt	16,8	3,9	124
Synfluid PAO 6 cSt	30,5	5,8	138
Synfluid PAO 7 cSt	37,5	6,95	148
Synfluid PAO 8 cSt	46,7	7,8	137
Synfluid PAO 9 cSt	54,2	9,0	146

25 Ejemplo 3: Hidrogenación

Se colocó una muestra de oligómero etileno/octeno (101,35 g) y 1,0 g de catalizador de Pd/C al 5% de Johnson Matthew, lot# C-9587 en un reactor Parr de 250 mL. La mezcla se purgó de oxígeno cargando 689 kPa (100 psi) de hidrógeno, agitando el sistema durante 2 minutos, y liberando la presión. Este ciclo se repitió tres veces después de lo cual se cargaron 2758 kPa (400 psi) de hidrógeno y el material se hidrogenó a temperatura ambiente con agitación a 800 rpm durante 1 hora. El espectro de RMN de ^1H de la muestra tomado después de 1 hora reveló que todos los protones olefínicos del material de partida a aproximadamente 2 ppm y 4,5-6 ppm desaparecieron por completo. La mezcla se filtró usando un filtro embebido para dar el producto como un líquido claro con un rendimiento cuantitativo mientras el catalizador usado se mantenía dentro del reactor. La hidrogenación se repitió en seis experimentos adicionales bajo condiciones de reacción idénticas. Las mezclas se filtraron después de las reacciones y el mismo catalizador se recicló para una reacción posterior. El catalizador no mostró pérdida de actividad catalítica en las siete reacciones consecutivas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un producto lubricante que comprende:
- (4) combinar al menos una olefina y al menos un catalizador de coordinación-inserción,
- donde la al menos una olefina es etileno, y
- 5 donde el al menos un catalizador de coordinación-inserción es un complejo metal-ligando,
- donde el complejo metal-ligando es un compuesto de fórmula III



donde M es titanio, circonio, o hafnio, estando cada uno independientemente en un estado de oxidación formal de +2, +3, ó +4;

n es un número entero de 0 a 3, donde cuando n es 0, X está ausente;

cada X es independientemente un ligando monodentado que es neutro, monoaniónico, o dianiónico, o dos X se toman juntos para formar un ligando bidentado que es neutro, monoaniónico, o dianiónico;

X y n se seleccionan de modo que el complejo metal-ligando de fórmula (I) es, en conjunto, neutro;

cada Z es independientemente O, S, N(C₁-C₄₀)hidrocarbilo, o P(C₁-C₄₀)hidrocarbilo; L es (C₁-C₄₀)hidrocarbilenos o (C₁-C₄₀)heterohidrocarbilenos, donde el (C₁-C₄₀)hidrocarbilenos tiene una porción que comprende un esqueleto enlazador de 2 átomos de carbono que une los átomos Z en la fórmula (I) y el (C₁-C₄₀)heterohidrocarbilenos tiene una porción que comprende un esqueleto enlazador de 2 átomos que une los átomos Z en la fórmula (I), donde cada átomo del enlazador de 2 átomos del (C₁-C₄₀)heterohidrocarbilenos es independientemente un átomo de carbono o un heteroátomo, donde cada heteroátomo es independientemente O, S, S(O), S(O)₂, Si(R^C)₂, Ge(R^C)₂, P(R^P), o N(R^N), donde cada R^C es independientemente (C₁-C₁₈)hidrocarbilo no sustituido o los dos R^C se toman juntos para formar un (C₂-C₁₉)alquilenos, cada R^P es (C₁-C₁₈)hidrocarbilo no sustituido; y cada R^N es (C₁-C₁₈)hidrocarbilo no sustituido, un átomo de hidrógeno o ausente; R^{1a}, R^{2a}, R^{1b}, y R^{2b} es independientemente un hidrógeno, (C₁-C₄₀)hidrocarbilo, (C₁-C₄₀)heterohidrocarbilo, N(R^N)₂, NO₂, OR^C, SR^C, Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, CN, CF₃, F₃CO, átomo de halógeno; y cada uno de los otros de R^{1a}, R^{2a}, R^{1b}, y R^{2b} es independientemente un hidrógeno, (C₁-C₄₀)hidrocarbilo, (C₁-C₄₀)heterohidrocarbilo, N(R^N)₂, NO₂, OR^C, SR^C, Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, CN, CF₃, F₃CO, o átomo de halógeno; cada R^{3a}, R^{4a}, R^{3b}, R^{4b}, R^{5c}, R^{6c}, R^{7c}, R^{8c}, R^{5d}, R^{6d}, R^{7d}, y R^{8d} es independientemente un átomo de hidrógeno; (C₁-C₄₀)hidrocarbilo; (C₁-C₄₀)heterohidrocarbilo; Si(R^C)₃, Ge(R^C)₃, P(R^P)₂, N(R^N)₂, OR^C, SR^C, NO₂, CN, CF₃, RCS(O)-, RCS(O)₂-, (RC)₂C=N-, RCC(O)O-, RCOC(O)-, RCC(O)N(R)-, (RC)₂NC(O)-, o átomo de halógeno;

cada R^{5c} y R^{5d} es independientemente un (C₆-C₄₀)arilo o (C₁-C₄₀)heteroarilo;

cada uno de los grupos mencionados anteriormente arilo, heteroarilo, hidrocarbilo, heterohidrocarbilo, hidrocarbilenos, e heterohidrocarbilenos está independientemente no sustituido o sustituido con 1 a 5 sustituyentes más R^S; y

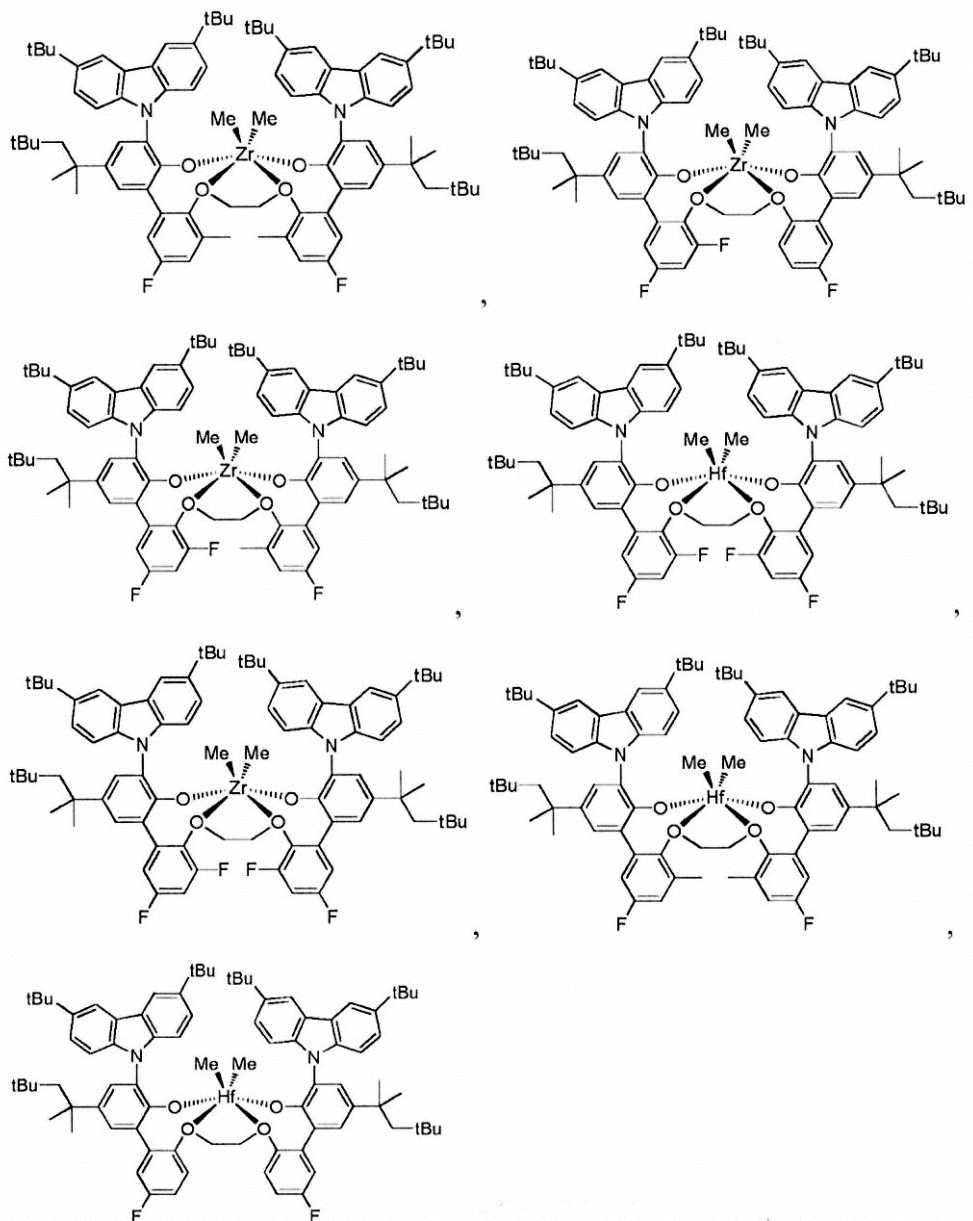
cada R^S es independientemente un átomo de halógeno, sustitución polifluoro, sustitución perfluoro, (C₁-C₁₈)alquilo no sustituido, F₃C-, FCH₂O-, F₂HCO-, F₃CO-, R₃Si-, R₃Ge-, RO-, RS-, RS(O)-, RS(O)₂, R₂P-, R₂N-, R₂C=N-, NC-, RC(O)O-, ROC(O)-, RC(O)N(R)-, o R₂NC(O)-, o dos de los R^S se toman juntos para formar un (C₁-C₁₈)alquilenos no sustituido, donde cada R es independientemente un (C₁-C₁₈)alquilo no sustituido;

y el al menos un catalizador de coordinación-inserción tiene una relación de reactividad etileno/octeno de hasta 20, a una temperatura de operación del reactor, y una longitud de cadena cinética de hasta 20 unidades de monómero;

bajo condiciones tales que al menos se forma un producto oligómero;

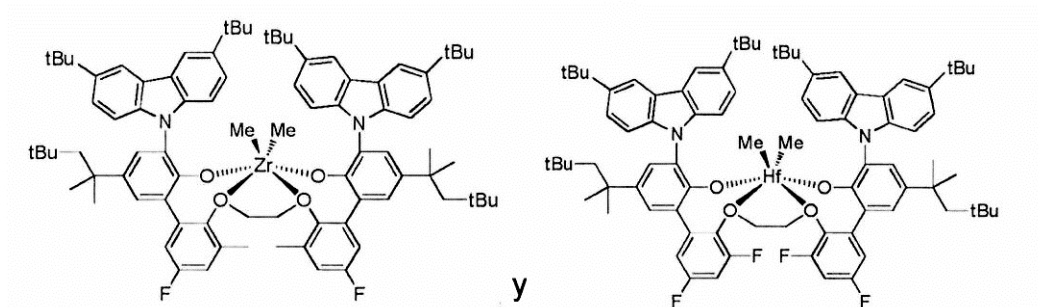
- (5) fraccionar el producto oligómero para producir un producto oligómero fraccionado, de modo que el número medio de carbonos del producto oligómero fraccionado es 20 o mayor; e
- (6) hidrogenar el producto oligómero fraccionado para formar el producto lubricante.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la al menos una olefina y al menos un catalizador de coordinación-inserción se combinan en un reactor discontinuo.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la al menos una olefina y al menos un catalizador de coordinación-inserción se combinan en un sistema de reactor en continuo o semi-continuo.
4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde el al menos un catalizador de coordinación-inserción se selecciona entre el grupo que consiste en

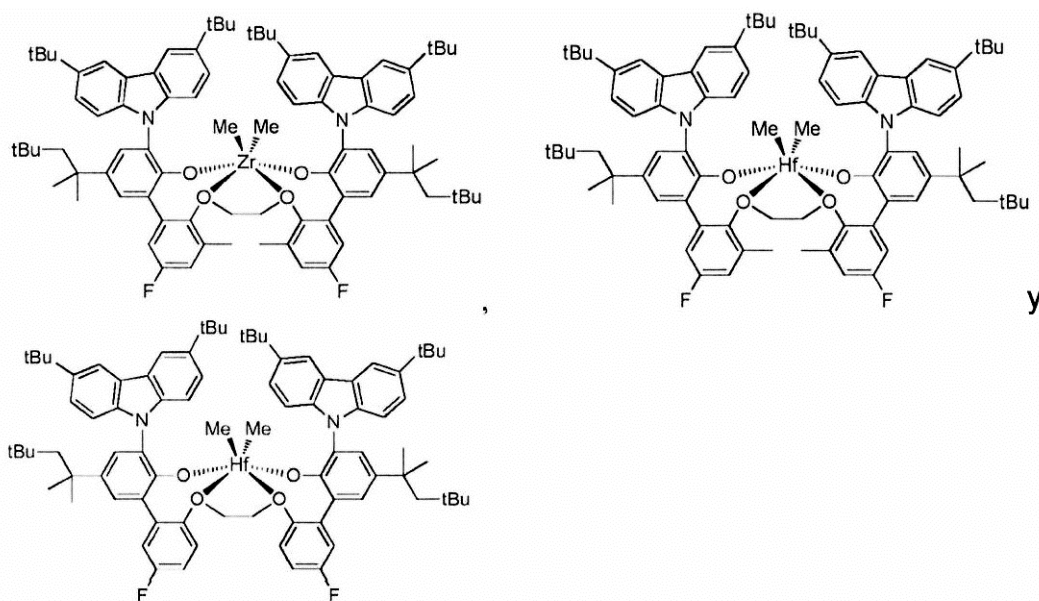


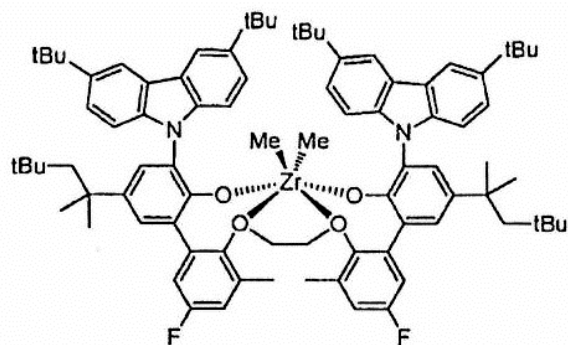
y sus combinaciones.

5. Un procedimiento según la reivindicación 4, donde el complejo metal-ligando se selecciona entre el grupo que consiste en



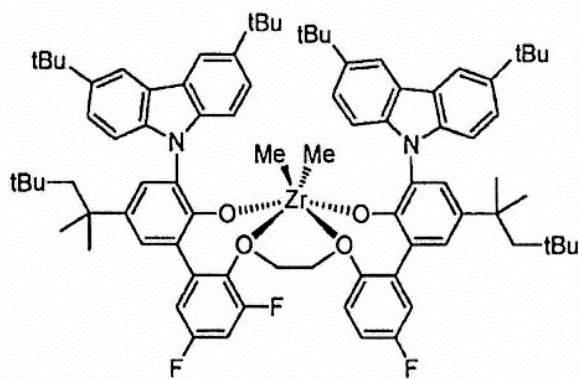
6. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde la al menos una olefina comprende etileno y un co-monómero.
7. Un procedimiento según la reivindicación 6, donde el co-monómero se selecciona entre el grupo que consiste en propileno, 1-buteno, 1-hexeno, y 1-octeno.
8. Un procedimiento según la reivindicación 6, donde la al menos una olefina es etileno y un co-monómero que es 1-octeno, y el al menos un catalizador de coordinación-insertión es un complejo metal-ligando se selecciona entre el grupo que consiste en





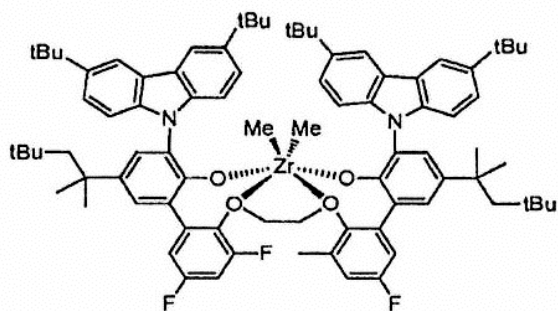
fórmula (IV)

Figura 1



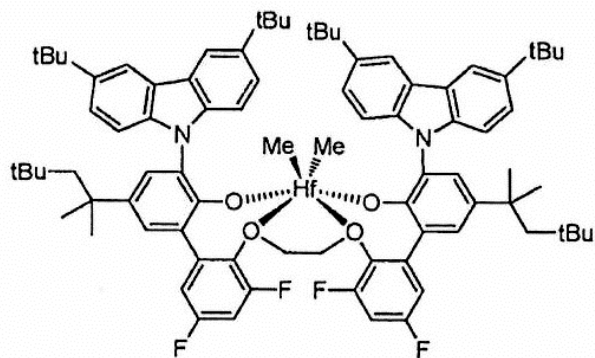
fórmula (V)

Figura 2



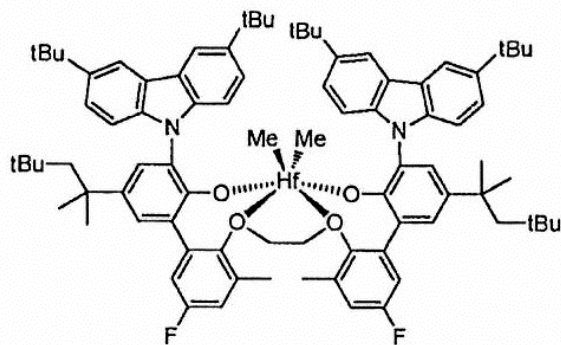
fórmula (VI)

Figura 3



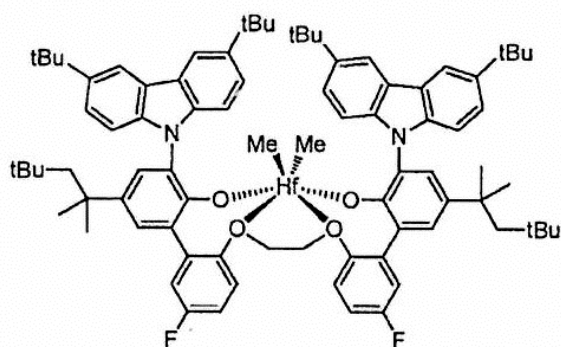
fórmula (VII)

Figura 4



fórmula (VIII)

Figura 5



fórmula (IX)

Figura 6

