

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 559**

51 Int. Cl.:
C10L 1/08 (2006.01)
C10G 73/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04102821 .8**
- 96 Fecha de presentación: **13.06.2002**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1498469**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.01.2005**

54 Título: **Cera microcristalina**

30 Prioridad:
15.06.2001 EP 01202313

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.07.2012

73 Titular/es:
**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V.
CAREL VAN BYLANDTLAAN 30
2596 HR DEN HAAG, NL**

72 Inventor/es:
**Hoek, Arend y
Schadenberg, Hendrik**

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

ES 2 384 559 T3

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

DESCRIPCIÓN

Cera microcristalina

5 La presente invención se refiere a una nueva cera microcristalina.

Se conoce la preparación de un producto de cera microcristalina por medio de desparafinado con disolvente de una fracción de petróleo que ebulle en el intervalo de aceite de base. Ejemplos de dichos procesos se describen en The Petroleum Handbook, 6ª edición, Elsevier, 1983, Capítulo 5, página 265.

10 También se conoce la preparación de cera a partir del producto obtenido del proceso de Fischer-Tropsch como por ejemplo se describe en Naidoo P., Watson M.D., Manufacturing and quality aspects of producing hard waxes from natural gas and the resulting HMA performance obtained when using such a wax, 1994 Hot Melt Symposium, TAPPI Proceedings, páginas 165-170.

15 El documento de US-4.239.546 proporciona un ejemplos de cera microcristalina.

Una desventaja de dicha cera basada en un producto de Fishcher-Tropsch es que resulta demasiado dura para ser usada en aplicaciones como por ejemplo adhesivos de fusión en caliente, como lubricante en la fabricación de PVC, chicles, gel de petróleo, productos farmacéuticos, productos cosméticos, impregnación de materiales textiles y aplicaciones de revestimiento para papel. La dureza de la cera se puede medir por medio del método IP 376. Los valores PEN típicos a 43 °C obtenidos usando el presente método en ceras procedentes de Fischer-Tropsch disponibles comercialmente se encuentran entre 0,2 y 0,6 mm.

25 Los solicitantes han encontrado la siguiente cera nueva. Cera microcristalina que presenta un punto de congelación de entre 85 y 120 °C y un PEN a 43 °C determinado por medio de IP 376 de más que 0,8 mm.

La cera derivada de Fischer-Tropsch presenta un punto de congelación determinada por medio de ASTM D 938 de entre 85 y 120 y más preferentemente entre 95 y 120 °C y un PEN a 43 °C determinado por medio de IP 376 de más que 0,8 mm y preferentemente más que 1 mm. La cera además se caracteriza por que preferentemente comprende menos que 1 % en peso de compuestos aromáticos y menos que 10 % en peso de compuestos nafténicos, más preferentemente menos que 5 % en peso de compuestos nafténicos. El porcentaje en moles de parafinas ramificadas en la cera se encuentra por encima de 33 y más preferentemente por encima de 45 y por debajo de 80 % en moles según se determina por medio de RNM C₁₃. Este método determina el peso molecular medio para la cera y posteriormente determina el porcentaje en moles que presenta una ramificación de metilo, el porcentaje en moles de moléculas que presenta una ramificación etilo, el porcentaje en moles de moléculas que presenta ramificación C₃ y el porcentaje en moles que presenta ramificación C₄⁺, asumiendo que cada molécula no presenta más que una ramificación. El % en moles de parafinas ramificadas es el total de estos porcentajes individuales. El presente método calculó el % en moles de la cera de una molécula media que presenta una única ramificación. En realidad, pueden estar presentes moléculas de parafina que presentan más que una ramificación. De este modo, el contenido de parafinas ramificadas determinado por medio un método diferente puede dar lugar a un valor diferente.

El contenido de aceite determinado por medio de ASTM D 721 se encuentra por debajo de 2 % en peso. El límite inferior no resulta crítico. Se pueden esperar valores por encima de 0,5 % en peso, pero se puede conseguir valores más bajos dependiendo del método por el cual se obtenga la cera. De la manera más probable el contenido de aceite se encuentra entre 1 y 2 % en peso. La viscosidad cinemática a 150 °C de la cera es preferentemente más elevada que 8 cSt y más preferentemente mayor que 12 y menor que 18 cSt.

Preferentemente, el siguiente proceso obtiene la cera de acuerdo con la presente invención. Un proceso para preparar una cera microcristalina poniendo en contacto bajo condiciones de hidro-isomerización una materia prima, que comprende al menos 80 % en peso de parafinas normales y que presenta un punto de congelación por encima de 60 °C, con un catalizador que comprende un metal noble y un vehículo de sílice-alúmina poroso.

Preferentemente, las condiciones de hidro-isomerización se escogen de manera que preferentemente menos que 10 % en peso y más preferentemente menos que 5 % en peso, de los compuestos de la material prima que ebulen por encima de 370 °C sean convertidos en productos que ebulen por encima de 370 °C. De manera apropiada, la presente temperatura se encuentra entre 200 y 400 °C y preferentemente entre 250 y 350 °C. De manera apropiada, la presión parcial de hidrogel se encuentra por encima de 10 y 100 bar y preferentemente entre 30 y 60 bar. De manera apropiada la velocidad espacial horaria en peso se encuentra entre 0,5 y 5 kg l/h.

60 El metal noble tal y como se encuentra presente en el catalizador es preferentemente platino, paladio o una combinación de dichos metales. El contenido de metal noble en el catalizador, de manera apropiada, se encuentra entre 0,1 y 2 % en peso, y preferentemente entre 0,2 y 1 % en peso.

El vehículo de catalizador puede comprender cualquier sílice-alúmina amorfa apropiada. Preferentemente, el compuesto de alúmina-sílice amorfa contiene alúmina en una cantidad dentro del intervalo de 2 a 75 % en peso, más preferentemente de 10 a 60 % en peso. Un producto de sílice-alúmina amorfo muy apropiado para el uso en la preparación del vehículo de catalizador comprende 45 % en peso de sílice y 55 % en peso de alúmina y se encuentra disponible comercialmente (ex. Criterion Catalyst Company, EE.UU.).

Más preferentemente, el vehículo de sílice-alúmina presenta cierto grado de poros macroporosos. De manera apropiada, la macroporosidad del vehículo se encuentra dentro del intervalo de 5 % en volumen hasta 50 % en volumen, en el que la macroporosidad se define como el porcentaje en volumen de los poros que presentan un diámetro mayor que 100 nm. Más preferentemente, el vehículo presenta una macroporosidad de al menos 10 % en volumen, incluso más preferentemente de al menos 15 % en volumen y más preferentemente de al menos 20 % en volumen. Catalizador especialmente preferidos para su uso en el proceso comprenden un vehículo que presenta una macroporosidad de al menos 25 % en volumen. Los catalizadores que comprenden vehículos que presenta macroporosidad elevada puede sufrir la desventaja de que el catalizador presente una baja resistencia al daño por medio de trituración. Por consiguiente, preferentemente la macroporosidad no es mayor que 40 % en volumen, más preferentemente no es mayor que 38 % en volumen, incluso más preferentemente no es mayor que 35 % en volumen. De manera apropiada la resistencia a la trituración secundaria del catalizador se encuentra por encima de 75 N/cm, más preferentemente por encima de 100 N/cm. De manera apropiada, la resistencia a la trituración en volumen del catalizador se encuentra por encima de 0,7 MPa, más preferentemente por encima de 1 MPa.

Referencias al volumen total de poroso son el volumen de poros determinado usando el Método de Ensayo Estándar para Determinación de la Distribución de Volumen Total de Poros de los Catalizadores por medio de Porosimetría por Intrusión de Mercurio, ASTM D 4284-88, a una presión máxima de 4000 bar, asumiendo una tensión superficial de mercurio de 484 dinas/cm y un ángulo de contacto con sílice-alúmina amorfa de 140 °. El volumen total de poros medido por medio del método anterior, se encuentra típicamente dentro del intervalo de 0,6 a 1,2 ml/g, preferentemente dentro del intervalo de 0,7 a 1,0 mg/g, más preferentemente dentro del intervalo de 0,8 a 0,95 ml/g.

Se apreciará que la parte principal del volumen total de poros se encuentra ocupada por poros que presentan un diámetro de poro menor que 100 nm, es decir meso- y microporos. Típicamente, la parte principal de esos meso- y microporos presenta un diámetro de poro dentro del intervalo de 3,75 a 10 nm. Preferentemente, de 45 a 65 % en volumen del volumen total de poros se encuentra ocupado por poros que presentan un diámetro de poro dentro del intervalo de 3,75 a 10 nm.

Además de sílice-alúmina amorfa, el vehículo también puede comprender uno o más materiales de aglutinante. Materiales de aglutinante apropiados incluyen óxidos orgánicos. Se pueden aplicar aglutinantes tanto amorfos como cristalinos. Ejemplos de materiales de aglutinante comprenden sílice, alúmina, arcillas, magnesia, titania, circonia y sus mezclas. Se prefieren aglutinantes de sílice y alúmina, siendo alúmina especialmente preferida. El aglutinante, si se incorpora en el catalizador, se encuentre presente preferentemente en una cantidad de 5 a 50 % en peso, más preferentemente de 15 a 40 % en peso, sobre la base del peso total del vehículo. Se prefieren catalizadores que comprenden un vehículo sin un aglutinante para su uso en el proceso de la presente invención. El catalizador anterior preferido se puede obtener por medio del proceso que se describe por ejemplo en EP-A-666894. Otros ejemplos de catalizadores apropiados se describen en los documentos WO-A-200014179, EP-A-587246, EP-A-532116, EP-A-537815 y EP-A-776959.

La materia prima comprende al menos 80 % en peso, y preferentemente al menos 85 % en peso de parafinas normales. La materia prima presenta un punto de congelación por encima de 60 °C y preferentemente por encima de 90 °C e incluso más preferentemente por encima de 95 °C. El límite superior de la temperatura de fusión y punto de congelación, de manera apropiada, se encuentra por encima de 125 °C. El valor PEN determinado por medio de IP 376 a 43 °C es preferentemente menor que 0,7 mm. El contenido de aceite determinado según ASTM D 721 típicamente es bajo, por ejemplo menor que 1 % en peso y más típicamente menor que 0,5 % en peso. La viscosidad cinemática a 150 °C de la materia prima, preferentemente, se encuentra por encima de 7 cSt. De manera apropiada, la materia prima contiene menos que 0,1 ppm de azufre con el fin de desactivar el catalizador.

De manera apropiada, dicha materia prima preferida se obtiene por medio de síntesis de Fischer-Tropsch. Dicho proceso puede preparar fracciones que presenta un contenido elevado de parafinas normales. Ejemplos de dichos procesos son el denominado proceso Sasol comercial, el Proceso de Destilado Medio Shell comercial o el proceso Exxon no comercial. Por ejemplo, estos y otros procesos se describen con más detalle en los documentos EP-A-776959, EP-A-668342, US-A-4943672, US-A-5059299, WO-A-9920720. Un proceso de Fischer-Tropsch para preparar la materia prima del presente proceso se describe en WO-A-9934917. El presente proceso es preferido debido a que da lugar a un producto Fischer-Tropsch que comprende una cantidad suficiente de la fracción que presenta un punto de congelación por encima de 60 °C y mayor.

Ejemplos de productos céreos procedentes de Fischer-Tropsch disponibles comercialmente que se pueden usar como materias primas son SX 100 como se describe en "The Markets of Shell Middle Distillate Synthesis Products", Presentation of Peter J.A. Tijm, Shell International Gas Ltd., Alternative Energy '95, Vancouver, Canadá, 2-4 mayo de 1995 y Praflint H1 comercializado por Schüman Sasol Ltd. (SA).

Preferentemente, el producto de síntesis obtenido directamente del proceso de Fischer-Tropsch se hidrogena con el fin de eliminar cualesquiera oxigenatos y saturar cualesquiera compuestos olefínicos presentes en dicho producto. Dicho hidrotreamiento se describe por ejemplo en EP-B-668342. Se puede obtener la materia prima del presente producto separando los compuestos de bajo punto de ebullición y de manera opcional los compuestos de alto punto de ebullición del producto de Fischer-Tropsch por medio de destilación o cualquier otra técnica de separación disponible.

La cera microcristalina de acuerdo con la presente invención y que se puede obtener por medio del proceso anterior, de manera opcional tras la etapa de des-aceitado, puede encontrar aplicación en las aplicaciones anteriormente mencionadas. Se puede usar la cera como lubricante para el procesado de PVC (poli(cloruro de vinilo)) por ejemplo para extrusión de PVC rígido. También se puede usar la cera como cera de vehículo para lotes maestros de polietileno. Además, se ha comprobado que el producto de cera presenta más compatibilidad con compuestos polares en comparación con la materia prima. Por ejemplo, el producto de cera es más compatible con pigmentos polares.

A continuación, se ilustra la invención con los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1

Se alimentó de forma continua una fracción de cera obtenida por medio de producto de síntesis de Fischer-Tropsch por medio del Ejemplo VII usando el catalizador del Ejemplo III del documento WO-A-9934917 en una etapa de hidro-isomerización. La Tabla 1 describe las propiedades de la materia prima.

En la etapa de hidro-isomerización se puso en contacto la fracción con un catalizador de hidro-isomerización del Ejemplo 1 del documento EP-A-532118. La etapa de hidro-isomerización se llevó a cabo a 30 bar y a una temperatura de 325 °C. Se escogieron las condiciones restantes de manera que la conversión de la materia prima en productos que ebullicen por debajo de 370 °C fue menor que 10 % en peso.

Se analizaron los productos obtenidos en la hidro-isomerización y los resultados se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1

	SX 100*	Parflint H1**	Materia prima	Producto
Punto de congelación (ASTM D 938; °C)	97,3	100	104,5	101,0
Disminución del punto de fusión (ASTM D 127) (°C)	110,0	113,5	116,7	113,4
PEN a 25 °C (IP 376) (mm)	0,1	0,1	0,1	0,8
PEN a 43 °C 0,4		0,4	0,2	1,6
PEN a 65 °C	1,1	1,7	0,7	4,0
Contenido de aceite (ASTM D 721; % en peso)	< 0,1	No medido	< 0,1	1,6
Viscosidad cinemática a 150 °C (ASTM D 445)	7,97	No medido	14	13,8
Estructura cristalina por medio de observación microscópica	Si	Si	Si	Si
% de ramificación (% en moles)	9	11,5	11,1	60***

* SX100 es una cera de Fischer-Tropsch comercializada por Shell Malasya bhp

** Parflint H1 es un cera procedente de Fischer-Tropsch comercializada por Shumann Sasol

*** 36 % moles de moléculas de parafina con ramificación de mono-metilo, 8 % en moles de moléculas de parafina con ramificación de mono-etilo, 4 % en moles de moléculas de parafina con ramificación de mono-propilo y molécula de parafina mono-ramificadas C₄⁺.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una cera microcristalina derivada de Fischer-Tropsch que presenta un punto de congelación entre 85 y 120 °C determinado según ASTM D 938 y PEN a 43 °C determinado por medio de IP 376 de más que 0,8 mm, en la que el contenido de parafinas ramificadas de la cera es mayor que 33 % en moles, determinado por medio de RMN 13C y en la que el contenido de aceite de la cera determinado por medio de ASTM D 721 se encuentra por debajo de 2 % en peso.
- 10 2. La cera de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el punto de congelación se encuentra entre 95 y 120 °C.
3. La cera de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-2, en la que PEN a 43 °C determinado por medio de IP 376 es mayor que 1,0 mm.
- 15 4. La cera de acuerdo con una de las reivindicaciones 1-3, en la que el contenido de compuestos aromáticos es menor que 1 % en peso y el contenido de compuestos nafténicos es menor que 10 % en peso.
5. El uso de la cera de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4 como componente de solidificación en un adhesivo de fusión en caliente.
- 20 6. El uso de la cera de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, como lubricante en el procesado de PVC.
7. El uso de la cera de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4 como coadyuvante de brillo en una composición cosmética.