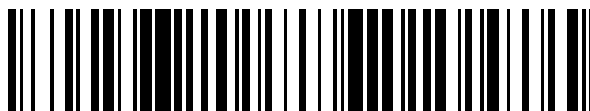


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 419**

51 Int. Cl.:

C10M 105/38 (2006.01)

C10M 129/74 (2006.01)

C10M 169/04 (2006.01)

C10N 30/10 (2006.01)

C10N 20/02 (2006.01)

C10N 40/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2009 E 09775311 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.02.2015 EP 2373768**

54 Título: **Aceite lubricante a base de ésteres de polioles**

30 Prioridad:

05.12.2008 FR 0806825

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

25.05.2015

73 Titular/es:

**TOTAL MARKETING SERVICES (100.0%)
24, Cours Michelet
92800 Puteaux, FR**

72 Inventor/es:

**GERMANAUD, LAURENT;
ALFOSS, KARINE;
TURELLO, PATRICK y
BATAILLE GRESSER, ELISE**

74 Agente/Representante:

IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 536 419 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).

Aceite lubricante a base de ésteres de polioles

Descripción

5 **ÁMBITO TÉCNICO**

La presente invención se refiere a aceites a base de ésteres de polioles, que se pueden obtener a partir de fuentes renovables y que se pueden utilizar como bases lubricantes o aditivos de lubricantes, sobre todo en aceites para motores de cuatro tiempos, aceites hidráulicos o transmisiones, así como lubricantes industriales.

10

CONTEXTO TÉCNICO ANTERIOR

Los aceites utilizados como bases lubricantes en motores u otros vehículos, o en la industria normalmente son aceites hidrocarbonados que provienen de fracciones de petróleo.

15

Los aceites de origen vegetal constituyen una alternativa renovable a estos productos. Éstos contienen mayoritariamente ésteres de glicerol u otros polioles y ácidos grasos naturales. Sin embargo, las malas propiedades en frío y la baja resistencia a la oxidación de estos productos limitan su uso, sobre todo en las formulaciones de aceite para motor. Es el caso, por ejemplo, del aceite de colza o del aceite de girasol alto oleico.

20

Los ésteres de ácidos grasos naturales líquidos a temperatura ambiente son compuestos insaturados y, por tanto, sensibles a la oxidación. Además, los ésteres de ácidos grasos naturales saturados como el ácido láurico, mirístico, palmítico o esteárico son sólidos a temperatura ambiente, lo que los hace inadecuados para un uso como base lubricante.

25

Por lo tanto hay una necesidad para disponer de compuestos de origen renovable que posean propiedades de resistencia a la oxidación y una viscosidad al frío que permitan su utilización en las composiciones lubricantes para vehículos, en particular en motores de combustión o para usos industriales.

30

La solicitud de patente WO9739086 describe composiciones que constan de un éster de un polioliol y de una mezcla de ácidos grasos, en la que al menos una parte (I) de los ácidos grasos esterificados tiene una longitud de cadena de 5 a 12 átomos de carbono y la otra parte (II) de ácidos grasos esterificados tiene una longitud de cadena de 16 a 22 átomos de carbono. Estas composiciones tienen buenas propiedades a baja temperatura, en particular una buena reología tras haberse conservado durante un período prolongado a baja temperatura. Estas composiciones son apropiadas para una utilización como fluido hidráulico en aplicaciones a bajas temperaturas.

35

40

RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención propone resolver este problema ofreciendo aceites que constan de uno o varios ésteres de polioles, llamados ésteres «mixtos», ya que, en la síntesis de estos compuestos, al menos una función alcohol de cada polioliol ha sido esterificada por un ácido graso natural y al menos una función alcohol del mismo polioliol ha sido esterificada por un ácido graso sintético.

45

Los ácidos grasos sintéticos suelen ser ácidos saturados de cadena corta (que suelen constar de menos de 12 átomos de carbono) y los ácidos grasos naturales suelen ser ácidos insaturados de cadena larga (que suelen constar de al menos 14 átomos de carbono).

50

Ventajosamente, los ácidos grasos sintéticos empleados para producir los aceites según la presente invención pueden obtenerse a partir de recursos renovables, como por ejemplo el ácido heptanoico obtenido por craqueo térmico del aceite de ricino, o de fracciones de ácidos grasos en C8-C10, fruto del refinado y de la destilación de aceites naturales como por ejemplo la copra.

55

La invención se refiere, pues, a un aceite que consta de al menos un tetraéster que responda a la fórmula general (I):

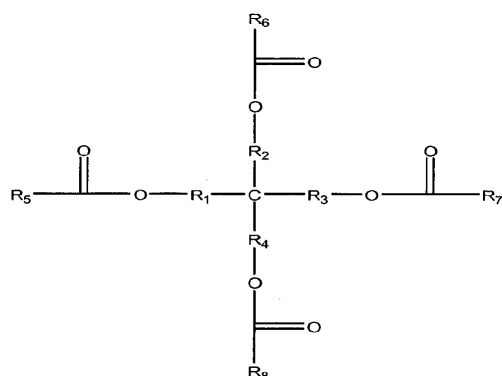
60

65

5

10

15



20 donde:

- los grupos R1, R2, R3, R4 son cadenas alifáticas que constan de 1 a 10 átomos de carbono;
- los grupos R5, R6, R7, R8 son o bien cadenas parafínicas cortas que constan de 6 a 11 átomos de carbono, o bien cadenas olefínicas largas que constan de 13 a 21 átomos de carbono;
- al menos uno de los grupos R5, R6, R7, R8 es una cadena parafínica corta que consta de 6 a 11 átomos de carbono y al menos uno de los grupos R5, R6, R7 o R8 es una cadena olefínica larga que consta de 13 a 21 átomos de carbono,

25 en la que,
la relación entre el número de moles de ácidos grasos largos que constan de 14 a 22 átomos de carbono y el número de moles de ácidos grasos cortos que constan de 7 a 12 átomos de carbono, está comprendido entre 0,3 y 2,5, ya que la relación está determinada por la composición en ésteres metílicos de ácido graso obtenido a partir de dicho aceite por la aplicación de las normas NF ISO 5509 y NF ISO 5508,

30 y en la que,

35 dicho aceite consta al menos de un 15 % en peso, preferentemente al menos de un 18 % en peso de tetraéster(es) de fórmula (I) donde 2 de los grupos R5, R6, R7, R8 son cadenas parafínicas cortas que constan de 6 a 11 átomos de carbono, y 2 de los grupos R5, R6, R7, R8 son cadenas olefínicas largas que constan de 13 a 21 átomos de carbono.

Preferentemente, R1, R2, R3, R4 son cadenas alifáticas que constan de 1 a 4 átomos de carbono.

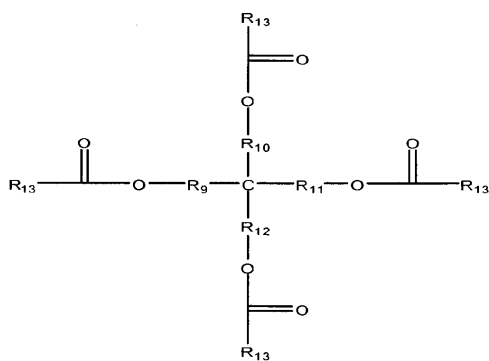
40 Preferentemente, los ésteres metílicos de ácidos grasos largos que constan de 14 a 22 átomos de carbono son mayoritariamente monoinsaturados, en la composición en ésteres metílicos de ácidos grasos, obtenida a partir de dicho aceite por la aplicación de las normas NF ISO 5509 y NF ISO 5508, de dicho aceite.

45 Preferentemente, el aceite consta al menos de un 30 % en peso, preferentemente un 35 % en peso de tetraésteres de fórmula (I), donde al menos dos de los grupos R5, R6, R7, R8 son cadenas olefínicas largas que constan de 13 a 21 átomos de carbono y/o de tetraésteres que responden a la fórmula general (II)

50

55

60



65

ES 2 536 419 T3

donde R9, R10, R11, R12 son cadenas alifáticas que constan de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, y R13 es una cadena olefínica larga que consta de 13 a 21 átomos de carbono.

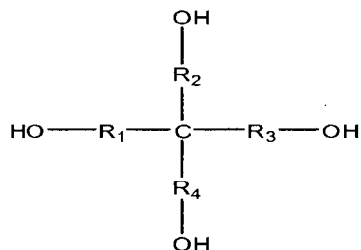
5 Preferentemente, el aceite consta a lo sumo de un 10 %, preferentemente como máximo de un 7 % en peso de tetraésteres de fórmula (II).

Preferentemente, el aceite consta a lo sumo de un 10 %, preferentemente como máximo de un 7 % en peso de tetraésteres de fórmula (II).

10

Preferentemente, el aceite consta como mucho de un 25 % en peso de tetraésteres de fórmula (I), donde 3 de los grupos R5, R6, R7, R8 son cadenas olefínicas largas que constan de 13 a 21 átomos de carbono. Preferentemente, el aceite consta al menos de un 85 % en peso de éster(es) total(es) o parcial(es) obtenido(s) por reacción de uno o varios polioles de fórmula (III)

15



20

25

(III)

30

donde R1, R2, R3, R4 son cadenas alifáticas que constan de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, con uno o varios ácidos grasos insaturados largos que constan de 14 a 22 átomos de carbono y/o uno o varios ácidos grasos saturados cortos que constan de 7 a 12 átomos de carbono.

35

Preferentemente, el aceite consta al menos de un 30 % en peso de tetraésteres de fórmula (I) que contienen de 40 a 70 átomos de carbono y al menos un 15 % en peso, preferentemente al menos un 20 % en peso de tetraésteres de fórmula (I) que contienen de 45 a 60 átomos de carbono.

40

Preferentemente, el aceite presenta un índice de hidroxilo, medido según la norma NF T60-231, inferior a 10 mg de KOH/g.

Preferentemente, el aceite presenta un índice de ácido, medido según la norma NF ISO-660, inferior a 1 mg de KOH/g.

45

Preferentemente, el aceite presenta un índice de yodo, medido según la norma NF ISO-3961, inferior a 50, preferentemente inferior a 40, incluso más preferentemente inferior a 30g I₂/100 g.

50

Preferentemente, la relación entre el número de moles de ácidos grasos largos que constan de 14 a 22 átomos de carbono y el número de moles de ácidos grasos cortos que constan de 7 a 12 átomos de carbono, está comprendida entre 1,5 y 2,5, preferentemente entre 1,6 y 2, ya que la relación está determinada por la composición en ésteres metílicos de ácido graso obtenida a partir de dicho aceite por la aplicación de las normas NF ISO 5509 y NF ISO 5508.

55

Preferentemente, la relación entre el número de moles de ácidos grasos largos que constan de 14 a 22 átomos de carbono y el número de moles de ácidos grasos cortos que constan de 7 a 12 átomos de carbono, está comprendida entre 0,4 y 1,1, preferentemente entre 0,42 y 1, ya que la relación está determinada por la composición en ésteres metílicos de ácido graso obtenida a partir de dicho aceite por la aplicación de las normas NF ISO 5509 y NF ISO 5508.

60

La presente invención también se refiere a las composiciones lubricantes que contienen dichos aceites. Ésta se refiere particularmente a composiciones lubricantes para motores de cuatro tiempos que contienen dichos aceites y todo tipo de aceite base y aditivos apropiados para esta utilización.

65

Preferentemente, la composición lubricante consta de un 10 a un 99 %, o de un 10 a un 70 %, o de un 10 a un 40 %, o incluso de un 10 a un 50 %, o de un 15 a un 30 %, o incluso más preferentemente de un 15 a un 25 % de un aceite tal como se define más arriba.

Preferentemente, la composición lubricante consta además de:

- de un 0 a un 70 %, o incluso de un 5 a un 70 %, o de un 30 a un 70 % de uno o varios aceites de base escogidos entre los aceites minerales del grupo III y/o los aceites sintéticos de los grupos IV, V y VI,
- de un 0 a un 30 %, o de un 2 a un 30 %, preferentemente de un 5 a un 20 % de uno o varios polímeros mejoradores de VI, preferentemente escogidos entre los polímeros y copolímeros de metacrilato, de olefinas, de estireno o de dienos,
- de un 0,2 a un 10 %, preferentemente de un 0,5 a un 5 %, de uno o varios aditivos antioxidantes, preferentemente de tipo amino y/o fenólico,
- de un 0,01 a un 5 % de uno o varios aditivos de depresores del punto de fluidez, preferentemente escogidos entre los polímeros y copolímeros de metacrilatos.

Preferentemente, la composición lubricante consta de un 30 a un 70 % de uno o varios aceites de base del grupo IV, de viscosidad cinemática a 100 °C comprendida entre 4 y 8 cSt.

Preferentemente, la composición lubricante tiene una viscosidad cinemática a 100 °C comprendida entre 5,6 y 9,3 Cst (grado 20).

Preferentemente, la composición lubricante tiene una viscosidad cinemática a 100 °C comprendida entre 9,3 y 12,5 Cst (grado 30).

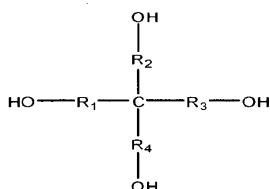
Preferentemente, la composición lubricante tiene un índice de viscosidad superior a 160, preferentemente superior a 175.

La presente invención también se refiere a la utilización de estos aceites a base de ésteres mixtos o mezclas de ésteres mixtos como aceite de base o modificador de fricción en composiciones lubricantes, sobre todo lubricante para motor, lubricante hidráulico, para transmisiones y lubricantes industriales. Se refiere a la utilización de estos aceites como base lubricante única para motores, lubricante hidráulico y transmisión de vehículos de obras públicas o vehículos agrícolas o incluso como lubricante para motores de cuatro tiempos, preferentemente para motores de vehículos automóviles ligeros o pesos pesados, preferentemente para motores de gasolina o diésel.

Finalmente, la presente invención se refiere a un procedimiento de producción de aceites a base de ésteres mixtos según la invención.

El procedimiento de producción de un aceite según la invención consta de:

(i) una primera etapa de transesterificación, de un poliol de fórmula (III):



(III)

donde los grupos R1 a R4 son cadenas alifáticas que constan de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, por uno o varios ésteres metílicos de ácidos grasos cortos saturados que contienen de 7 a 12 átomos de carbono

en presencia de un catalizador básico de transesterificación homogénea o heterogénea, preferentemente escogido entre el metilato de sodio, el hidróxido de potasio, el hidróxido de sodio, el óxido de manganeso o el óxido de zinc,

preferentemente con flujo de nitrógeno, preferentemente del orden de 30 ml/minuto a presión atmosférica, preferentemente en una relación molar inicial alcohol/éster metílicos ácidos grasos cortos saturados comprendidos entre 1/5 y 1/2,5;

Esta primera etapa consta de las siguientes etapas:

i.1.: introducción a una temperatura del orden de 20 a 25 °C, en la mezcla de la reacción compuesta por el poliol y el o los ésteres metílicos de ácidos grasos cortos saturados, de una cantidad de catalizador que representa preferentemente entre un 1 y un 2 % en masa de la cantidad de ésteres metílicos de ácidos grasos cortos saturados,

i.2.: aumento de la temperatura de la mezcla de la reacción hasta una temperatura superior a los 150 °C, comprendida preferentemente entre los 160 y los 180 °C,

i.3.: preferentemente extracción continua del metanol producido por el flujo de nitrógeno y condensación de éste,

5 i.4.: conservación a una temperatura superior a los 150 °C, preferentemente comprendida entre los 160 y los 180 °C, de la mezcla de la reacción hasta que se detenga la reacción, preferentemente materializada por la parada de la formación de condensados en el flujo de nitrógeno.

El resultado de esta primera etapa de transesterificación (i) es un producto de reacción constituido por ésteres parciales de polioli,

10 (ii): Una segunda etapa de transesterificación de uno o varios productos de reacción obtenidos en la primera etapa (i), por uno o varios ésteres metílicos de ácidos grasos insaturados largos que constan de 14 a 22 átomos de carbono y que preferentemente sólo constan de una insaturación.

Esta segunda etapa se realiza en presencia de un catalizador básico de transesterificación homogénea o heterogénea, preferentemente escogido entre el metilato de sodio, el hidróxido de potasio, el hidróxido de sodio, el óxido de manganeso o el óxido de zinc, preferentemente idéntico al de la primera etapa (i),

15 preferentemente en presencia de un antiespumante, por ejemplo el polidimetilsiloxano (PDMS), a una proporción de unos 10 ppm en el medio reactivo, preferentemente a un vacío medio del orden de 30 milibares.

Esta segunda etapa consta de las siguientes etapas:

20 ii.1: medida, según la norma NF T 60–231 del índice de hidroxilo del medio de partida constituido por una cantidad determinada de uno o varios productos de la primera etapa (i), y cálculo del número de moles de hidroxilo no esterificados de polioli, n OH, presentes en dicho medio,

25 ii.2: introducción en dicho medio, a una temperatura del orden los 20 a 25 °C, de N moles del o de los ésteres metílicos de ácidos grasos insaturados largos, a una relación molar N/nOH comprendida entre 0,8 y 1,2, preferentemente igual a 1,

30 ii.3: introducción en dicho medio, a una temperatura del orden los 20 a 25 °C, de una cantidad de catalizador que representa entre un 0,5 y un 1,5 % en masa, preferentemente del orden del 0,75 % en masa, de la cantidad de ésteres metílicos de ácidos grasos insaturados largos introducidos en la etapa ii.2,

35 ii.4: dado el caso, introducción en dicho medio a una temperatura del orden de los 20 a 25 °C, de una cantidad de agente antiespumante que representa alrededor de 10 ppm de la mezcla de la reacción total,

ii.5.: aumento de la temperatura de la mezcla de la reacción así constituida hasta una temperatura superior a los 150 °C, comprendida preferentemente entre los 160 y los 170 °C.

ii.6: conservación a esta temperatura de la mezcla de la reacción durante más de 3 horas.

35 Preferentemente, el procedimiento consta además de una tercera etapa de neutralización mediante anhídrido acético de los grupos hidroxilos sin reaccionar.

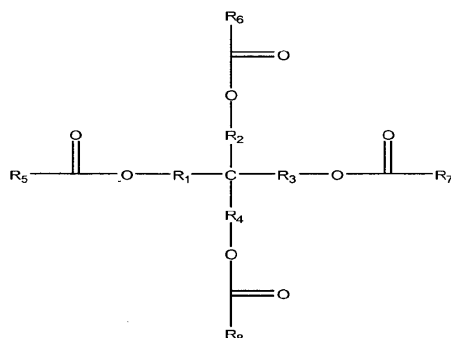
Preferentemente, la mezcla de ésteres de ácidos grasos largos insaturados que constan de 14 a 22 átomos de carbono utilizados en la etapa (i) para transesterificar el polioli consta al menos de un 85 %, preferentemente al menos de un 90 % en peso, incluso más preferentemente de al menos un 95 % en peso de ésteres metílicos de cadena grasa monoinsaturada, dicho porcentaje está determinado por la norma NF ISO 5508.

45 Preferentemente, los ésteres metílicos monoinsaturados contienen de 16 a 22 átomos de carbono, preferentemente 18 átomos de carbono.

Preferentemente, los polioles se escogen entre el pentaeritritol y el neopentilglicol.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

50 La presente invención se refiere a **aceites** que contienen al menos un tetraéster que responda a la fórmula general (I):



(I)

ES 2 536 419 T3

donde:

- los grupos R1, R2, R3, R4 son cadenas alifáticas que constan de 1 a 10 átomos de carbono,
- los grupos R5, R6, R7, R8 son o bien cadenas parafínicas cortas que constan de 6 a 11 átomos de carbono, o bien cadenas olefínicas largas que constan de 13 a 21 átomos de carbono,
- al menos uno de los grupos R5, R6, R7, R8 es una cadena parafínica corta que consta de 6 a 11 átomos de carbono y al menos uno de los grupos R5, R6, R7 o R8 es una cadena olefínica larga que consta de 13 a 21 átomos de carbono,

en las que,

la relación entre el número de moles de ácidos grasos largos que constan de 14 a 22 átomos de carbono y el número de moles de ácidos grasos cortos que constan de 7 a 12 átomos de carbono, está comprendido entre 0,3 y 2,5, preferentemente comprendido entre 0,4 y 2, ya que la relación está determinada por la composición en ésteres metílicos de ácido graso obtenida a partir de dicho aceite por la aplicación de las normas NF ISO 5509 y NF ISO 5508.

y en las que,

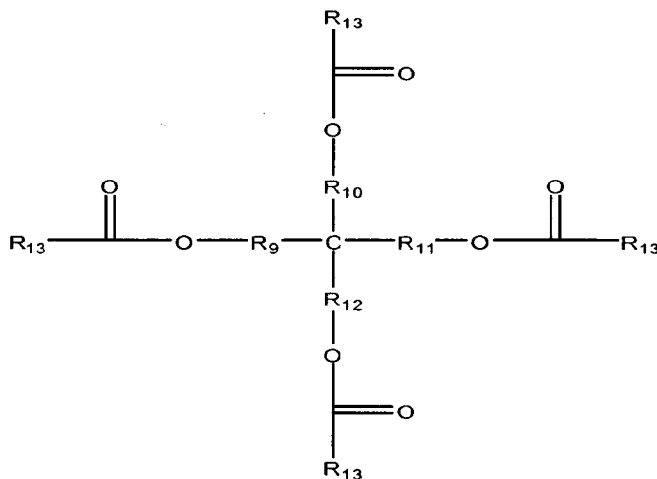
dichos aceites constan al menos de un 15 % en peso, preferentemente al menos de un 18 %, o incluso más preferentemente al menos de un 20 % en peso de tetraéster(es) de fórmula (I) donde 2 de los grupos R5, R6, R7, R8 son cadenas parafínicas cortas que constan de 6 a 11 átomos de carbono, y 2 de los grupos R5, R6, R7, R8 son cadenas olefínicas largas que constan de 13 a 21 átomos de carbono.

Los grupos R1, R2, R3, R4 preferentemente son cadenas alifáticas que constan de 1 a 4 átomos de carbono.

Preferentemente, los ésteres metílicos de ácidos grasos largos que constan de 14 a 22 átomos de carbono son mayoritariamente monoinsaturados, en la composición en ésteres metílicos de ácidos grasos, determinada según las normas NF ISO 5509 y NF ISO 5508, de dicho aceite.

Los ácidos grasos largos insaturados tienen, a diferencia de sus homólogos saturados sólidos a temperatura ambiente, propiedades fisicoquímicas que permiten a los aceites que los contienen poder utilizarse en composiciones lubricantes. Sin embargo, el hecho de limitar el contenido en ácidos grasos largos di, tri insaturados o más, confiere a dichos aceites una mejor resistencia a la oxidación.

Preferentemente, los aceites según la invención contienen al menos un 30 % en peso, preferentemente un 35 % o incluso más preferentemente un 40 % en peso de tetraésteres de fórmula (I), donde al menos dos de los grupos R5, R6, R7, R8 son cadenas olefínicas largas que constan de 13 a 21 átomos de carbono y/o de tetraéster que responde a la fórmula general (II)



donde R9, R10, R11, R12 son cadenas alifáticas que constan de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, y R13 es una cadena olefínica larga que consta de 13 a 21 átomos de carbono.

En efecto, una cantidad mínima de tetraésteres de este tipo otorga una viscosidad suficientemente elevada para poder utilizar los aceites que los contienen como composición lubricante, sobre todo para las aplicaciones particularmente contempladas por la presente invención, a saber: lubricantes industriales y lubricantes automóbiles, en particular para motor, lubricante hidráulico y transmisiones.

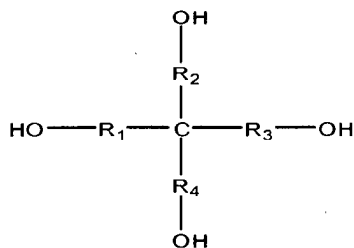
Según un modo de realización, los aceites según la invención contienen como mucho un 10 %, preferentemente como máximo un 9 %, preferentemente como mucho un 7 %, preferentemente como

mucho un 6 %, o incluso aún más preferentemente como mucho un 5 % en peso de tetraésteres de fórmula (II).

En efecto, este tipo de éster, si bien permite garantizar una viscosidad suficiente, conlleva al menos 4 insaturaciones. Una cantidad demasiado elevada en este tipo de ésteres puede provocar una débil resistencia a la oxidación, lo que puede condenar su utilización en composiciones lubricantes, sobre todo en los lubricantes para motores.

Por los mismos motivos, los aceites según la invención contienen como mucho un 25 %, o incluso como máximo un 20 % o como mucho un 15 % en peso de tetraésteres de fórmula (I), donde 3 de los grupos R5, R6, R7, R8 son cadenas olefínicas largas que constan de 13 a 21 átomos de carbono.

Los aceites según la invención que constan preferentemente de al menos un 85 % o incluso de al menos un 90 % en peso de éster(es) total(es) o parcial(es) obtenido(s) por reacción de uno o varios polioles de fórmula (III).



(III)

donde R1, R2, R3, R4 son cadenas alifáticas que constan de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, con uno o varios ácidos grasos insaturados largos que constan 14 a 22 átomos de carbono y/o de ácidos grasos saturados cortos que constan de 7 a 12 átomos de carbono.

La presencia, en una cantidad demasiado grande, de polioles no esterificados, y más generalmente de funciones hidroxilo no esterificadas, en los aceites según la invención, en efecto puede tener un impacto negativo en su utilización en composiciones lubricantes. Concretamente se podría observar un gran aumento de la viscosidad inducida por la formación de enlaces de hidrógeno entre las funciones hidroxilo no esterificadas, lo que las haría inadecuadas para esta utilización de composiciones lubricantes.

Los porcentajes de la masa de los diferentes ésteres y tetraésteres de polioles presentes en los aceites según la invención están determinados a partir de su análisis GC (cromatografía de gases).

Preferentemente, los aceites según la invención constan al menos de un 30 % en peso de tetraésteres de fórmula (I) que contienen de 40 a 70 átomos de carbono y al menos un 15 % en peso, preferentemente al menos un 20 % en peso de tetraésteres de fórmula (I) que contienen de 45 a 60 átomos de carbono.

El porcentaje de la masa de tetraésteres con un número determinado de átomos de carbono está determinado por el análisis GC (cromatografía de gases) de los aceites según la invención, según el método descrito en los ejemplos de más abajo.

Según una modalidad preferida, los aceites según la invención presentan un índice de hidroxilo, medido según la norma NF T60-231, inferior a 10 mg de KOH/g. El índice de hidroxilo permite cuantificar las funciones hidroxilo no esterificadas en los aceites.

Una cantidad limitada de estas funciones hidroxilo libres, correlacionadas con un bajo índice de hidroxilo, permite obtener aceites con propiedades viscosimétricas adecuadas para un uso en composiciones lubricantes. Particularmente, se minimiza la formación del enlace de hidrógeno entre las moléculas citadas anteriormente lo cual produce aumentos muy fuertes de la viscosidad.

Preferentemente, los aceites según la invención presentan un índice de ácido, medido según la norma NF ISO-660, inferior a 1 mg de KOH/g. El índice de ácido en mg de KOH/gramo de producto, permite cuantificar los ácidos grasos sin reaccionar (cuanto más alto es el índice, mayor es la cantidad de ácidos grasos sin reaccionar).

Por lo tanto, un bajo índice de ácido revela también una cantidad limitada de hidroxilo sin reaccionar y permite, pues, obtener aceites con propiedades viscosimétricas más apropiadas para un uso en la composición de lubricantes.

ES 2 536 419 T3

Preferentemente, los aceites según la invención tienen un índice de yodo medido según la norma NF ISO 3961, inferior a 50, preferentemente inferior a 40, incluso más preferentemente inferior a 30, o inferior a 15, o incluso inferior a 10 gramos de 12 por 100 gramos de aceite.

5 El índice de yodo está relacionado con la presencia de insaturaciones y, por tanto, a la sensibilidad a la oxidación. Cuanto más bajo sea el índice y menos insaturaciones haya, mejor será la resistencia a la oxidación. Los aceites con un bajo índice de yodo se podrán utilizar, por tanto, en aplicaciones en las que el parámetro de resistencia a la oxidación sea importante, por ejemplo, en composiciones de lubricantes para motor.

10 Según una variante, los aceites según la invención tienen una relación entre el número de moles de ácidos grasos largos que contienen de 14 a 22 átomos de carbono y el número de moles de ácidos grasos cortos que contienen de 7 a 12 átomos de carbono, comprendidos entre 1,50 y 2,50, preferentemente entre 1,60 y 2,00, incluso más preferentemente entre 1,61 y 1,90. Esta relación está determinada por la composición en ésteres metílicos de ácidos grasos obtenida a partir de dicho aceite mediante la aplicación de las normas NF ISO 5509 y NF ISO 5508.

15 Los aceites según esta variante pueden utilizarse por ejemplo como bases lubricantes en aplicaciones lubricantes industriales.

20 Estos aceites presentan la viscosidad necesaria para una aplicación en el ámbito de los lubricantes industriales, así como buenas propiedades al frío. Sin embargo, su resistencia a la oxidación es limitada. Su viscosidad a 100 °C según la norma ASTM D 445, preferentemente está comprendida entre 4 y 10 mm²/s, preferentemente entre 6 y 9 mm²/s, incluso más preferentemente entre 8 y 9 mm²/s.

25 Su viscosidad dinámica a -25 °C, medida según la norma ASTM D5293 suele ser inferior a 4300, preferentemente inferior a 3500 mPa.s.

30 Según otra variante, los aceites según la invención tienen una relación, obtenida a partir de su composición en ésteres metílicos de ácidos grasos según la norma NF ISO 5509 y NF ISO 5508 entre el número de moles de ácidos grasos largos que contienen de 14 a 22 átomos de carbono y el número de moles de ácidos grasos cortos que contienen de 7 a 12 átomos de carbono, comprendidos entre 0,4 y 1,49, preferentemente entre 0,4 y 1,20, incluso más preferentemente entre 0,42 y 1,10 o incluso entre 0,42 y 1,00.

35 Por consiguiente, los aceites que presentan estos valores de relación molar ácidos grasos largos / ácidos grasos cortos tienen la propiedades termooxidativas necesarias para una aplicación como base lubricante en las composiciones lubricantes para motor. Los siguientes ejemplos detallan estas propiedades en test de oxidación a altas temperaturas ICOT y el test MCT, que cuantifica la tendencia a la formación de sedimentos en superficies calientes.

40 La viscosidad de dichos aceites también es apta para esta utilización, sobre todo para formular aceites de grado 20 ó 30 según la clasificación SAE (Society of Automotive Engineers).

45 Preferentemente tienen una viscosidad cinemática a 100 °C, medida según la norma ASTM D445, comprendida entre 4 y 8 mm²/s, preferentemente entre 4 y 6,5 mm²/s.

50 Su índice de viscosidad, según la norma ASTM D2270 preferentemente es superior o igual a 150, preferentemente superior o igual a 155.

Sus propiedades al frío pueden, en una formulación adaptada (sobre todo con aditivos depresores del punto de fluidez y polímeros mejoradores de VI adaptados), permitir la formulación de aceites para motor multigrados 5W incluso 0W, sobre todo aceites 5W30 y 0W30 según la clasificación SAE.

55 El objetivo de la presente invención también son las **composiciones lubricantes** incluyendo un aceite según la invención tal como se describe más arriba.

Más particularmente, tiene como objetivo las composiciones lubricantes que contengan aceites según la invención que tienen una relación entre el número de moles de ácidos grasos largos que contienen de 14 a 22 átomos de carbono y el número de moles de ácidos grasos cortos que contienen de 7 a 12 átomos de carbono, comprendidos entre 0,4 y 1,49, preferentemente entre 0,4 y 1,20, incluso más preferentemente entre 0,42 y 1,10, o incluso entre 0,42 y 1,00. Esta relación está determinada por la composición en ésteres metílicos de ácidos grasos obtenida a partir de dicho aceite mediante la aplicación de las normas NF ISO 5509 y NF ISO 5508.

65

ES 2 536 419 T3

Dichas composiciones lubricantes constan preferentemente de un 10 a un 99 %, o de un 10 a un 70 %, o incluso de un 10 a un 40 %, de un 10 a un 50 %, o de un 15 a un 30 %, incluso más preferentemente de un 15 a un 25 % de dichos aceites.

- 5 Además, éstas pueden constar de:
- de un 0 a un 70 %, o incluso de un 5 a un 70 %, o de un 30 a un 70 % de uno o varios aceites de base escogidos entre los aceites minerales del grupo III y/o los aceites sintéticos de los grupos IV, V y VI,
 - de un 0 a un 30 %, o de un 2 a un 30 %, preferentemente de un 5 a un 20 % de uno o varios polímeros mejoradores de VI, preferentemente escogidos entre los polímeros y copolímeros de metacrilato, de olefinas, de estireno o de dienos,
 - de un 0,2 a un 10 %, preferentemente de un 0,5 a un 5 %, de uno o varios aditivos antioxidantes, preferentemente de tipo amino y/o fenólico,
 - de un 0,01 a un 5 % de uno o varios aditivos de depresores del punto de fluidez, preferentemente escogidos entre los polímeros y copolímeros de metacrilatos.

Según un modo particularmente preferido, dichas composiciones constan de un 30 a un 70 % de uno o varios aceites base del grupo IV, de viscosidad cinemática a 100 °C comprendida entre 4 y 8 mm²/s.

- 20 Según un modo de realización, estas composiciones tienen una viscosidad a 100 °C comprendida entre 5,6 y 9,3 mm²/s, lo que corresponde a aceites de grado 20 según la clasificación SAE.

- 25 Según otro modo de realización, estas composiciones lubricantes tienen una viscosidad cinemática a 100 °C comprendida entre 9,3 y 12,5 mm²/s, lo que corresponde a aceites de grado 30 según la clasificación SAE.

Su índice de viscosidad es preferentemente superior a 160, incluso más preferentemente superior a 175. El objetivo de la presente invención también es **la utilización de los aceites** descritos anteriormente como aditivo **modificador de fricción** y como **base lubricante** en composiciones lubricantes.

- 30 Particularmente, su objetivo es la utilización de aceites según la invención que tienen una relación entre el número de moles de ácidos grasos largos que contienen de 14 a 22 átomos de carbono y el número de moles de ácidos grasos cortos que contienen de 7 a 12 átomos de carbono, comprendidos entre 1,50 y 2,50, preferentemente entre 1,60 y 2,00, incluso más preferentemente entre 1,61 y 1,90, como base lubricante, para lubricantes hidráulicos, transmisiones y para lubricantes industriales. Esta relación está determinada por la composición en ésteres metílicos de ácidos grasos obtenida a partir de dicho aceite mediante la aplicación de las normas NF ISO 5509 y NF ISO 5508.

- 40 Particularmente, su objetivo también es la utilización de aceites según la invención que tienen una relación entre el número de moles de ácidos grasos largos que contienen de 14 a 22 átomos de carbono y el número de moles de ácidos grasos cortos que contienen de 7 a 12 átomos de carbono, comprendidos entre 0,4 y 1,49, incluso más preferentemente entre 0,4 y 1,20, incluso más preferentemente entre 0,42 y 1,10, o incluso entre 0,42 y 1,00, como base lubricante para lubricantes para motores, hidráulicos, transmisiones y para lubricantes industriales. Esta relación está determinada por la composición en ésteres metílicos de ácidos grasos obtenida a partir de dicho aceite mediante la aplicación de las normas NF ISO 5509 y NF ISO 5508.

- 50 Preferentemente su objetivo es la utilización de estos últimos aceites como base lubricante para la formulación de un lubricante único que pueda emplearse al mismo tiempo en motores, como lubricante hidráulico y en la transmisión de vehículos de obras públicas o vehículos agrícolas.

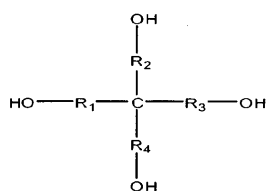
La presente invención también se refiere a **la utilización de composiciones lubricantes** tal como se describen más arriba como **lubricante para motores de cuatro tiempos**, preferentemente para motores de vehículos ligeros o pesos pesados.

- 55 **PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN DE LOS ACEITES**

Por último, el objetivo de la presente invención es un **procedimiento de producción de aceites** tal como se describe más arriba, que consta de:

- 60 i) una primera etapa de transesterificación, de un poliol de fórmula (III):

65



(III)

donde los grupos R1 a R4 son cadenas alifáticas que constan de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, por uno o varios ésteres metílicos de ácidos grasos cortos saturados que contienen de 7 a 12 átomos de carbono en presencia de un catalizador básico de transesterificación homogénea o heterogénea, preferentemente escogido entre el metilato de sodio, el hidróxido de potasio, el hidróxido de sodio, el óxido de manganeso o el óxido de zinc, con flujo de nitrógeno, preferentemente del orden de 30 ml/minuto a presión atmosférica, en una relación molar inicial alcohol / ésteres metílicos de ácidos grasos cortos saturados comprendidos entre 1/5 y 1/2,5;

Que consta de las etapas de:

- i.1. introducción a una temperatura del orden de 20 a 25 °C, en la mezcla de la reacción compuesta por el polioliol y el o los ésteres metílicos de ácidos grasos cortos saturados, de una cantidad de catalizador que representa entre un 1 y un 2 %, y suele representar un 1,4 % en masa de la cantidad de ésteres metílicos de ácidos grasos cortos saturados,
- i.2. aumento de la temperatura de la mezcla de la reacción hasta una temperatura superior a los 150 °C, comprendida preferentemente entre los 160 y los 180 °C, y más preferentemente del orden de los 170 °C,
- i.3. preferentemente extracción continua del metanol producido por el flujo de nitrógeno y condensación de éste,
- i.4. preferentemente conservación de la mezcla de la reacción a una temperatura entre los 160 y los 180 °C, preferentemente del orden de los 170 °C, hasta que la reacción se detenga, materializada por la parada de la formación de condensados en el flujo de nitrógeno.

El resultado de esta primera etapa de transesterificación (i) es un producto de reacción constituido por ésteres parciales de polioliol,

(ii) una segunda etapa de transesterificación de uno o varios productos de reacción obtenidos en la primera etapa (i), por uno o varios ésteres metílicos de ácidos grasos insaturados largos que constan de 14 a 22 átomos de carbono y que preferentemente sólo constan de una insaturación, en presencia de un catalizador básico de transesterificación homogénea o heterogénea, preferentemente escogido entre el metilato de sodio, el hidróxido de potasio, el hidróxido de sodio, el óxido de manganeso o el óxido de zinc, preferentemente idéntico al de la primera etapa (i), preferentemente en presencia de un antiespumante, por ejemplo el polidimetilsiloxano (PDMS), a una proporción de unos 10 ppm en el medio reactivo, preferentemente a un vacío del orden de 30 milibares, que consta de las etapas de:

- ii.1: medida, según la norma NF T 60-231 del índice de hidroxilo del medio de partida constituido por una cantidad determinada de uno o varios productos de la primera etapa (i), y cálculo del número de moles de hidroxilo no esterificados de polioliol, n OH, presentes en dicho medio,
- ii.2: introducción en dicho medio, a una temperatura del orden los 20 a 25 °C, de N moles del o de los ésteres metílicos de ácidos grasos insaturados largos, a una relación molar N/nOH comprendida entre 0,8 y 1,2, preferentemente entre 0,9 y 1,1, más preferentemente igual a 1,
- ii.3: introducción en dicho medio, a una temperatura del orden los 20 a 25 °C, de una cantidad de catalizador que representa entre un 0,5 y un 1,5 % en masa, preferentemente del orden del 0,75 % en masa, de la cantidad de ésteres metílicos de ácidos grasos insaturados largos introducidos en la etapa ii.2,
- ii.4: preferentemente introducción en dicho medio a una temperatura del orden de los 20 a 25 °C, de una cantidad de agente antiespumante que representa alrededor de 10 ppm de la mezcla de la reacción total,

ii.5: preferentemente aumento de la temperatura de la mezcla de la reacción así constituida hasta una temperatura comprendida entre los 160 y los 170 °C, preferentemente del orden de los 165 °C, y,
 ii.6: conservación a esta temperatura de la mezcla de la reacción durante un periodo comprendido entre 3 y 7 horas.

5

Según un modo de realización, el procedimiento según la invención consta además de una tercera etapa de neutralización mediante anhídrido acético de los grupos hidroxilos sin reaccionar.

10

Preferentemente, en el procedimiento según la invención, la mezcla de ésteres de ácidos grasos largos insaturados que constan de 14 a 22 átomos de carbono utilizados en la etapa (i) para transesterificar el polioliol consta al menos de un 85 %, preferentemente de al menos de un 90 % en peso, incluso más preferentemente de al menos un 95 % en peso de ésteres metílicos monoinsaturados, dicho porcentaje está determinado por la norma NF ISO 5508.

15

Preferentemente, la mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos largos insaturados utilizada en la etapa i para transesterificar el polioliol supone al menos un 80 %, preferentemente al menos un 85 %, preferentemente al menos un 90 % en peso, incluso más preferentemente al menos un 95 % en peso de ésteres metílicos monoinsaturados que constan de 16 a 22 átomos de carbono, preferentemente 18 átomos de carbono, dicho porcentaje está determinado por la norma NF ISO5508.

20

Preferentemente, los polioles se escogen entre el pentaeritritol y el neopentilglicol.

El objetivo de la presente invención también son los **productos que se puedan obtener** mediante los procedimientos descritos más arriba.

25

CARACTERÍSTICAS DE LOS ACEITES

Los **aceites** según la invención se caracterizan principalmente a partir de dos tipos de análisis.

30

1. Su composición en ésteres metílicos de ácidos grasos, y más particularmente por la relación entre el número de moles de ésteres metílicos de ácidos grasos de cadena larga y el número de moles de ésteres metílicos de ácidos grasos de cadena corta que se deduce de ello (que es equivalente a la relación entre el número de moles de ácidos grasos largos que constan de 14 a 22 átomos de carbono y el número de moles de ácidos grasos cortos que constan de 7 a 12 átomos de carbono).

35

Esta relación está determinada por la composición en ésteres metílicos de ácido graso obtenida a partir de dicho aceite mediante la aplicación de las normas NF ISO 5509 y NF ISO 5508 como sigue:

40

La composición en ésteres metílicos de ácidos grasos de un aceite se hace en dos etapas:

- se preparan ésteres metílicos de ácidos grasos a partir de dicho aceite según la norma EN ISO 5509,

- a continuación, se analiza la mezcla de ésteres metílicos obtenidos por cromatografía de gases según la norma EN ISO 5508.

45

Entonces se obtiene el porcentaje de la masa de los diferentes ésteres metílicos de ácidos grasos en el aceite. Conociendo la masa molar de estos diferentes ésteres metílicos, se pueden calcular las relaciones molares entre estos diferentes ésteres presentes en el aceite analizado.

50

Los aceites según la invención contienen ésteres de polioles, esterificados por dos tipos de ácidos grasos: Los ácidos grasos llamados «largos», definidos como ácidos grasos que constan de 14 a 22 átomos de carbono. Estos ácidos grasos largos en principio son insaturados, pero las mezclas utilizadas en la práctica para sintetizar los aceites pueden contener cantidades minoritarias de saturados (cf. ejemplo 1 más abajo). Para el cálculo de la relación molar característica de los aceites según la invención, se tendrán en cuenta los ésteres metílicos de todos los ácidos grasos que constan de 14 a 22 átomos de carbono.

55

Los ácidos grasos llamados «cortos», definidos como ácidos grasos que constan de 7 a 12 átomos de carbono. Estos ácidos grasos cortos en principio son exclusivamente saturados. Para el cálculo de la relación molar característica de los aceites según la invención, se tendrán en cuenta los ésteres metílicos de todos los ácidos grasos que constan de 7 a 12 átomos de carbono.

60

A partir de la composición obtenida por la norma NF ISO5509/5508 también se puede determinar si los ésteres metílicos de ácidos grasos largos que constan de 14 a 22 átomos de carbono son en su mayoría aceites monoinsaturados según la invención. En caso de que uno o varios ésteres metílicos monoinsaturados sea/sean la(s) especie(s) más abundante(s), en moles de éster(es) metílico(s) monoinsaturado(s) / moles de especies cromatografiables, según dicha composición según la norma NF ISO5509/5508.

65

2. Su composición de la masa en ésteres de poliol obtenida por el análisis GC (cromatografía de gases), y por el número de carbono medio de ésteres de poliol que éstas contienen, que se obtienen también a partir del análisis GC.

5 El método empleado, que se detalla en el ejemplo 1 anterior, retoma las características del método IUPAC 2.323 utilizado para la determinación de los triglicéridos.

10 La separación de las diferentes especies se hace por el número de carbono creciente. Según el método IUPAC, la columna se calibra pasando una mezcla de triglicéridos de referencia, de composición conocida. Los ésteres de poliol de los aceites según la invención salen al mismo tiempo de retención que los triglicéridos del mismo número de carbono.

Este método permite distinguir los tetraésteres de poliol que contienen:

- 15
- Cuatro cadenas ácidas «largas» (de aquí en adelante, designadas por ésteres 4C18)
 - Tres cadenas de ácidos largos y una cadena de ácidos cortos (de aquí en adelante designadas por ésteres 3C181C8)
 - Dos cadenas de ácidos largos y dos cadenas cortas (de aquí en adelante designadas por ésteres 2C182C8)

La definición de los términos ácidos largos y ácidos cortos es termes se detalla más arriba.

20 Los ésteres llamados «parciales» es decir los ésteres que constan de una o varias funciones OH no esterificada, los tetraésteres que constan de tres cadenas cortas y una cadena larga (3C81C18), los tetraésteres que constan de cuatro cadenas cortas (4C8), no pueden separarse mediante este método debido a sus números de carbono demasiado cercanos.

25 Los resultados se dan en porcentaje de la masa con respecto al total de las especies cromatografiables. Éstas constan de:

- 30
- Los productos de reacción sin reaccionar (poliol, ésteres metílicos de ácidos grasos cortos en C7 a C12, ésteres metílicos de ácidos grasos largos en C14 a C22),
 - Los ésteres «parciales» (para todos los productos según la invención, los ésteres parciales incluyen los tetraésteres de tres cadenas cortas y una cadena larga, así como los tetraésteres de cuatro cadenas cortas y los ésteres sobre los que permanece una o varias funciones OH libres),
 - Los tetraésteres (distintos a los que están incluidos en los ésteres parciales).

35 Este método identifica las diferentes especies presentes en función de su número de carbono. Se empleará pues este método para calcular el porcentaje de la masa en ésteres de poliol que consten de 40 a 70 átomos de carbono, o incluso de 45 a 60 átomos de carbono, en los aceites según la invención.

40 Para ello, se calculará el porcentaje de la masa de las especies con un tiempo de retención comprendido entre los de los triglicéridos de referencia de 40 y de 70 átomos de carbono, o de 45 y 60 átomos de carbono, con respecto al total de las especies cromatografiables.

COMPOSICIONES LUBRICANTES

45 El objetivo de presente invención también son las **composiciones lubricantes** que contienen aceites a base de ésteres de polioles según la presente invención, sea cual sea su aplicación, ya estén destinadas, por ejemplo, a aplicaciones para motores, lubricante hidráulico, transmisión o aplicaciones industriales.

50 Más particularmente, la presente invención se refiere a composiciones lubricantes para motores de cuatro tiempos, incluyendo los aceites según la presente invención y todo tipo de aditivos o aceites de base apropiados para su utilización.

55 Particularmente, la presente invención se refiere a las composiciones lubricantes para motores de cuatro tiempos que constan preferentemente de un 10 a un 99 %, o de un 10 a un 70 %, o incluso de un 10 a un 40 %, de un 10 a un 50 %, o de un 15 a un 30 %, incluso más preferentemente de un 15 a un 25 % de dichos aceites.

Además, éstas pueden constar de:

- 60
- de un 0 a un 70 %, o incluso de un 5 a un 70 %, o de un 30 a un 70 % de uno o varios aceites de base escogidos entre los aceites minerales del grupo III y/o los aceites sintéticos de los grupos IV, V y VI,
 - de un 0 a un 30 %, o de un 2 a un 30 %, preferentemente de un 5 a un 20 % de uno o varios polímeros mejoradores de VI, preferentemente escogidos entre los polímeros y copolímeros de metacrilato, de olefinas, de estireno o de dienos,
 - de un 0,2 a un 10 %, preferentemente de un 0,5 a un 5 %, de uno o varios aditivos antioxidantes, preferentemente de tipo amino y/o fenólico,
 - 65 • de un 0,01 a un 5 % de uno o varios aditivos de depresores del punto de fluidez, preferentemente escogidos entre los polímeros y copolímeros de metacrilatos.

Según un modo particularmente preferido, dichas composiciones constan de un 30 a un 70 % de uno o varios aceites base del grupo IV, de viscosidad cinemática a 100 °C comprendida entre 4 y 8 mm²/s.

- 5 Según un modo aún más preferido, las composiciones lubricantes para motores de cuatro tiempos según la presente invención también constan de:
- de un 0 a un 45 % de uno o varios aceites base del grupo IV, de viscosidad 6 mm²/s a 100 °C,
 - de un 0 a un 45 % de uno o varios aceites base del grupo IV, de viscosidad cinemática 4 mm²/s a 100 °C,
 - 10 - de un 5 a un 10 % de uno o varios polímeros mejoradores de VI,
 - de un 0,2 a un 5 % de uno o varios aditivos antioxidantes,
 - de un 0,01 a un 5 % de uno o varios aditivos depresores del punto de fluidez,

15 A continuación se muestran ejemplos, no limitativos, de aditivos que pueden entrar en las composiciones lubricantes según la invención.

ADITIVOS ANTIOXIDANTES

20 Estos aditivos retrasan la degradación de los aceites en uso, que puede traducirse en la formación de residuos, la presencia de sedimentos o un aumento de la viscosidad del aceite. Éstos actúan como inhibidores radicalarios o descomponedores de hidroperóxidos. Entre los antioxidantes que se suelen emplear, se encuentran los antioxidantes de tipo fenólico, amínicos. Algunos de estos aditivos, por ejemplo los fosfato azufrados, pueden ser generadores de cenizas.

25 Los antioxidantes fenólicos pueden ser sin cenizas, o bien en forma de sales metálicas neutras o básicas. Normalmente, son compuestos que contienen un grupo hidroxilo estéricamente obstruido, por ejemplo, cuando dos grupos fenoles están en posición O o P uno con respecto al otro, o cuando el fenol se sustituye por un grupo alquilo que contiene al menos 6 átomos de carbono.

30 Los compuestos aminas son otra clase de antioxidantes que se pueden usar, dado el caso, combinados con los fenólicos. Son típicos los ejemplos de las aminas aromáticas, de fórmula R8R9R10N, donde R8 es un grupo alifático, o un grupo aromático que puede sustituirse, R9 es un grupo aromático que puede sustituirse, R10 es el hidrógeno, o un grupo alquilo o arilo, o un grupo de fórmula R11S(O)xR12, donde R11 es un grupo alquileo, alquencileno, o aralquileo, y x es igual a 0, 1 ó 2.

35 También se emplean como antioxidantes los alquilfenoles sulfurizados o sus sales de metales alcalinos y alcalinotérreos.

40 Los derivados orgánicos del boro como los ésteres o succinimidias también pueden utilizarse como antioxidantes.

Otra clase de antioxidantes son los compuestos del cobre solubles en el aceite, por ejemplo los tio o ditioposfosatos de cobre, las sales de cobre y de ácidos carboxílicos, los ditiocarbamatos, sulfonatos, fenatos, acetilacetatos de cobre. Se emplean sales de cobre I y II, de ácido o de anhídrido succínico.

LOS ADITIVOS DEPRESORES DEL PUNTO DE FLUIDEZ

Mejoran el comportamiento en frío de los aceites, ralentizando la formación de cristales de parafina.

50 Son por ejemplo los polimetacrilatos de alquilo, los poliácridatos, los polímeros de ésteres del ácido fumárico o maleico y de alcoholes pesados, los copolímeros de diferentes ésteres del ácido acrílico, metacrílico, fumárico o maleico, o incluso de copolímeros de ésteres del ácido fumárico y de ésteres vinílicos de ácidos grasos, los copolímeros de fumaratos, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos, y de alquivinilo éteres, o su mezcla.

55 En esta categoría de aditivos, sobre todo se encuentran y sin excluir otros, las poliácridamidas, polialquilfenoles, polialquilnaftaleno, poliestireno alquilo, etc., productos de condensación de parafinas o ceras halógenas y compuestos aromáticos como el benceno, naftaleno, antraceno, fenoles.

POLÍMEROS QUE MEJORAN LA VISCOSIDAD

60 Éstos permiten garantizar una buena resistencia al frío y una viscosidad mínima a altas temperaturas, para formular sobre todo aceites multigrados. La introducción de estos compuestos en las composiciones lubricantes les permiten alcanzar valores de índice de viscosidad (VI) que les otorgan buenas propiedades como economizadores de combustibles o de carburantes.

65

Así, las composiciones lubricantes según la invención tienen valores de VI, medidos según la norma ASTM D2270, superiores o iguales a 160, preferentemente superiores a 175, preferentemente superiores a 180.

5 Entre estos compuestos que mejoran el índice de viscosidad se pueden citar, por ejemplo, los ésteres polímeros, los copolímeros de olefina (COC), los homopolímeros o copolímeros de estireno, de butadieno o de isopreno, los polimetacrilatos (PMA). Normalmente están presentes a niveles del orden del 0 al 40 %, preferentemente del 0,01 al 15 % en peso, en las composiciones lubricantes para motores de cuatro tiempos.

10 Los polímeros mejoradores de VI preferidos se escogen entre los polímeros y copolímeros de metacrilatos, de olefinas, de estireno o de dienos.

OTROS ADITIVOS

15 Las composiciones lubricantes para motor según la invención pueden contener también todo tipo de aditivos adaptados a su uso, por ejemplo:

- agentes antidesgaste y extrema presión que proteja las superficies de rozamiento por reacción con la superficie metálica,
- 20 • aditivos modificadores de rozamiento que forman una película protectora adsorbida en las superficies de rozamiento y entre las que se encuentran, por ejemplo, las aminas grasas, los alcoholes grasos, los ésteres grasos,
- dispersantes que garantizan la conservación en suspensión y la evacuación de los contaminantes sólidos insolubles,
- 25 • detergentes sobrepasados o no, que reducen la formación de residuos en la superficie de las piezas metálicas por disolución de los productos secundarios de oxidación y de combustión,
- aditivos antióxido y anticorrosión
- aditivos antiespumantes, ...

30 Estos aditivos pueden introducirse por separado en las composiciones lubricantes o en forma de paquetes de aditivos o concentrados de aditivos.

35 La naturaleza y las proporciones de los diferentes aceites de base y aditivos en las composiciones lubricantes según la presente invención se ajustan preferentemente para que dichas composiciones lubricantes sean de grado 20 ó 30 según la clasificación SAE, con una viscosidad cinemática a 100 °C comprendido entre 5,6 y 9,3 o comprendido entre 9,3 y 12,5 Cst, y su índice de viscosidad elevado, que puede ser superior o igual a 160 para los aceites de grado 20, y superior o igual a 175 para los aceites de grado 30.

40 Incluso más preferentemente, estas composiciones lubricantes son aceites multigrado, por ejemplo 5W o 0W, por ejemplo de grado 5W/30, o 0W/30 según la clasificación SAE.

UTILIZACIÓN:

45 La presente invención se refiere también a la utilización de un aceite según la invención como aditivo modificador de fricción en composiciones lubricantes.

50 Su utilización como modificador de fricción aprovecha la propiedad que tienen los ésteres de ácidos grasos, como los presentes en los aceites según la invención, de formar en la superficie de las piezas de rozamiento, películas que permiten mantener un régimen hidrodinámico cuando las cargas son elevadas.

55 Cuando se utilizan como modificadores de fricción, los aceites según la invención se suelen incorporar en unas cantidades inferiores al 10 % o incluso inferior al 5 %, normalmente comprendidas entre el 1 y el 2 %.

La presente invención también se refiere a la utilización de un aceite según la invención como base lubricante, solo o mezclado con aceites de origen natural, animal o vegetal, mineral o sintéticos.

60 Particularmente, la presente invención se refiere a la utilización de un aceite según la invención como base lubricante para motores, lubricante hidráulico, transmisiones y lubricantes industriales.

65 La utilización del aceite según la invención como base lubricante es apropiada particularmente para aplicaciones al aire libre y de recreo, como máquinas agrícolas, de obras, vehículos de recreo, o en los que se prefiere un carácter biodegradable, pero los aceites según la presente invención pueden utilizarse para múltiples aplicaciones, incluidos los lubricantes industriales.

Los aceites según la invención pueden servir de base lubricante única para motores, lubricantes hidráulicos y transmisión de vehículos, sobre todo para formular lubricantes que pueden emplearse indiferentemente en motores, como lubricante hidráulico o transmisión de un mismo vehículo. Este tipo de lubricante único se aplica particularmente en vehículos de obras públicas o vehículos agrícolas.

5

PROCEDIMIENTO DE PRODUCCIÓN DE LOS ACEITES:

Estos aceites se suelen obtener mediante transesterificación de polioles por ésteres metílicos de ácidos grasos sintéticos de cadena corta que constan de 7 a 12 átomos de carbono, seguido de una transesterificación por ésteres metílicos de ácidos grasos naturales de cadena larga, que constan de 14 a 22 átomos de carbono, en presencia de catalizadores básicos de transesterificación.

10

Estos catalizadores se pueden escoger, por ejemplo, entre los catalizadores homogéneos como el metilato de sodio, el hidróxido de potasio, el hidróxido de sodio, o heterogéneos como el óxido de manganeso o el óxido de zinc.

15

Se puede incluir una etapa suplementaria de esterificación en presencia de anhídrido acético para neutralizar las funciones hidroxilos restantes y obtener un mejor rendimiento en tetraésteres, lo cual mejora las características físicas de los aceites obtenidos, sobre todo la viscosidad y el punto de fluidez.

20

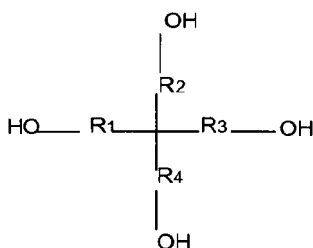
El protocolo operativo de estas síntesis se detalla en el siguiente ejemplo 1.

POLIOLES

Los polioles utilizados para obtener los compuestos según la invención son tetraalcoholes. Preferentemente, los tetraalcoholes utilizados para la preparación de los aceites según la invención responden a la fórmula (III) siguiente donde R1, R2, R3, R4 son cadenas alifáticas que constan de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono.

25

30



35

40

(III)

Los tetraalcoholes preferidos son el pentaeritritol ($\text{R1}=\text{R2}=\text{R3}=\text{R4}=\text{C2H4}$) y el neopentilglicol ($\text{R1}=\text{R2}=\text{R3}=\text{R4}=\text{CH2}$).

45

Los aceites según la presente invención tienen la particularidad de contener tetraésteres de polioles esterificados a la vez por ácidos grasos largos insaturados y ácidos grasos cortos saturados.

ÁCIDOS GRASOS LARGOS INSATURADOS:

Se designan como «largos», los ácidos grasos que constan de 14 a 22 átomos de carbono. Los ácidos largos saturados son sólidos a temperatura ambiente, y por tanto, inadecuados para su uso en la síntesis de lubricantes. Por lo tanto, aquí se utilizan ácidos largos insaturados.

50

Para dar a los aceites según la invención una resistencia a la oxidación que se adapte a los usos contemplados, sobre todo en los lubricantes para motores, se preferirán los ácidos largos monoinsaturados. Se preferirán los ácidos palmitoleico, oleico, eicosenoico, erúxico, particularmente el ácido oleico.

55

El interés de estos ácidos largos es que pueden obtenerse de recursos naturales. Para sintetizar los aceites según la invención, se utilizan preferentemente, por tanto, ácidos grasos largos insaturados de origen natural. Están presentes, en forma de sus ésteres metílicos, en los aceites de origen vegetal o animal como el aceite de palma, de girasol, de colza, el aceite de oliva, de cacahuete, etc., que pueden ser refinados, enriquecidos, genéticamente modificado, etc. para aumentar su cantidad de ácidos grasos de interés.

60

65

Para realizar la síntesis de los compuestos según la invención, se utilizará ventajosamente el aceite de girasol enriquecido con enoleato de metilo o aceite de colza.

Estas materias primas naturales son mezclas, que generalmente también contienen cantidades más o menos importantes de ésteres metílicos de ácidos grasos poliinsaturados (linoleico, linoléico por ejemplo), así como algunos saturados (mirístico, palmítico, esteárico, behénico, por ejemplo).

5 ÁCIDOS GRASOS CORTOS SATURADOS:

Se designan como «cortos», los ácidos grasos que constan de 7 a 12 átomos de carbono. Estos ácidos saturados resultan de interés por reforzar la resistencia a la oxidación de los aceites según la invención sin efectos adversos en sus propiedades lubricantes.

10 Destacan los ácidos caproicos, heptanoicos, caprílicos, pelargónicos y cápricos. Los ácidos grasos que constan de 7 y 8 átomos de carbono son particularmente preferidos.

15 Sin embargo, a diferencia de los ácidos largos descritos más arriba, no están disponibles en el estado natural. Por tanto, se utilizan ácidos grasos cortos saturados sintéticos. Éstos se pueden obtener, por ejemplo, a partir de fracciones de petróleo. El uso del ácido heptanoico obtenido por craqueo térmico del aceite de ricino puede resultar beneficioso. El empleo de las fracciones en C8–C10 también puede resultar beneficioso, principalmente las fracciones pobres en C10.

Ejemplos:

20 Ejemplo 1: síntesis y características de los aceites a base de ésteres mixtos

Procedimiento de preparación:

Se prepararon varios aceites transesterificando pentaeritritol (PET) en una primera etapa mediante ésteres metílicos de ácidos grasos C8–C10 saturados (EMHV), y luego transesterificando en una segunda etapa el producto resultante mediante ésteres metílicos de ácidos grasos largos insaturados (EMTO). Los aceites resultantes PET 9–1, PET 12–1, PET 25–3, PET 28–2, PET 29–1 son aceites según la invención.

Materias primas:

Poliol: se utiliza como tetraalcohol del pentaeritritol (PET), de fórmula $C(CH_2OH)_4$, con una pureza del 98 %, comercializado por Aldrich (n° de CAS 115–77–5, F.G : 136).

30 Ésteres metílicos de ácidos grasos cortos saturados: se utiliza una mezcla de caprato y de caprilato de metilo comercializada por Oléon (EMHV), que contiene un 55 % en peso de éster caprílico y un 40 % en peso de éster cáprico, y de masa molar media 169 g/mol

Ésteres metílicos de ácidos grasos largos insaturados: se utiliza una mezcla de ésteres metílicos de aceite de girasol alto (EMTO), rico en oleato de metilo monoinsaturado. Su composición (NF ISO 5509/5508) se detalla en la tabla siguiente. Su masa molar media es de $M = 295,5$ g/mol.

35

Naturaleza del éster metílico	Composición (%)
C 14: 0	0,0
C 16: 0	3,8
C 16: 1	0,1
C 18: 0	3,2
C 18: 1	78,6
C 18: 2	11,0
C 18: 3	0,7
C 20: 0	0,3
C 20: 1	0,4
C 22	0,9
C 24	0,3

40

45

50

55

Tabla 1: composición de la mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos largos insaturados

Protocolo operativo para la primera etapa:

60 – En un reactor de 250 ml equipado con un montaje de calentamiento a reflujo y con un Dean–Stark, X equivalente de PET se mezclan con Y equivalente de EMHV. (X e Y son números de moles calculados a partir de las masas molares medias de los reactivos). La mezcla se coloca bajo un flujo constante de N_2 , para extraer poco a poco el metanol formado, y bajo agitación (600 revoluciones/min).

65 – En ciertos casos, se precalienta la mezcla de la reacción a una temperatura de 145 °C, en otros casos, se mantiene a temperatura ambiente (20 °C).

- El burbujeo de N₂ y la agitación se detienen para introducir en el medio de la reacción el catalizador MeONa (1,4 % con respecto a la masa de EMHV inicialmente introducida). Una vez terminada la adición, se reinicia el burbujeo de N₂ y la agitación.
- A continuación, se lleva la mezcla a la temperatura de reacción, comprendida entre 145 y 5 170 °C.
- Esta temperatura se mantiene hasta que la reacción finalice, que se comprueba por la parada de producción de destilado de metanol en el efluente. (el tiempo de reacción es el tiempo de conservación a esta temperatura).
- Se recupera el destilado (metanol extraído poco a poco por el flujo de N₂) y se analiza la 10 reacción bruta.
- ✓ No se ha constatado ninguna formación de espuma.
- ✓ La mayor parte del metanol se destila durante la 1ª hora de reacción.
- ✓ Al final de la reacción se mide el índice de hidroxilo IOH (mg KOH/g de producto, según la norma 15 NF T 60-231) del producto bruto final para juzgar el progreso de la reacción. Se calcula la cantidad de moles de hidroxilos sin reaccionar del polirol de partida, nOH. En x gramos de producto final, tenemos: nOH = x.(IOH/56100) moles de OH sin reaccionar.
- ✓ Se calcula la masa Y del equivalente de oleato de metilo que se introducirá en la segunda etapa, que corresponde a N moles de equivalente de oleato de metilo.
- ✓ se fija $N/nOH = 1$, donde $y = M.N = M.x.(IOH/56100)$, con M masa molar media (g/mol) de la 20 mezcla de oleato de metilo (EMTO) utilizada para la segunda etapa de transesterificación.

Protocolo operativo para la segunda etapa:

- En un reactor de 250 ml equipado con un montaje de destilación al vacío, se mezclan X 25 gramos de ésteres de PET resultantes de la primera etapa con Y gramos de EMTO previamente secados a 90 °C a un vacío de 10 mbares durante una hora.
- Se agita el medio de la reacción (600 revoluciones/min) y dado el caso se calienta: en ciertos casos, se precalienta la mezcla de la reacción a una temperatura de 80 °C, en otros casos, se mantiene a temperatura ambiente (20 °C). A continuación se introduce el MeONa (catalizador) y el DMPS (agente 30 antiespumante, dimetil polisiloxano), y el medio se coloca a un vacío de 30 mbares.
- Después se calienta la mezcla de la reacción hasta una temperatura de reacción comprendida entre 130 °C (con precalentamiento) y 165 °C (sin precalentamiento).
- Después de 2 a 6 h. de conservación a esta temperatura, se detienen el vacío, el calentamiento y la agitación. (el tiempo de reacción es el tiempo de conservación a esta temperatura).
- ✓ Se trabaja en vacío para reducir la temperatura de reacción.
- ✓ Se suprime el burbujeo de N₂: en efecto, si se realiza esta etapa bajo un flujo de N₂, se observa 35 una formación de espuma cuya consecuencia es el arrastre del medio de la reacción fuera del reactor y, por tanto, la imposibilidad de que finalice la reacción.

Neutralización de los OH residuales (opcional):

- 40 Se han realizado ensayos para reducir la cantidad de funciones hidroxilos sin reaccionar presentes en el medio. En efecto, las funciones hidroxilos libres tienen la particularidad de formar enlaces hidrógenos intermoleculares, lo que aumenta la viscosidad del medio. Para evitar este fenómeno, el producto final 45 puede esterificarse por un ácido o incluso por un anhídrido acético al final de la reacción.

Tratamiento:

- 50 La mezcla bruta de la reacción se lava 3 veces con agua salada, y luego 3 veces con agua desmineralizada. Durante el 1º lavado puede ser necesario un centrifugado para aumentar la velocidad de decantación.

La fase orgánica se seca a 100 °C en vacío de 10 mbares para eliminar el agua residual.

- 55 La tabla 2 siguiente agrupa las diferentes condiciones experimentales en las que se ha operado para estas dos (o tres) etapas sucesivas.

60

65

ES 2 536 419 T3

Tabla 2: condiciones de síntesis de los ésteres de PET

Tabla 2	PET 9-1	PET 12-1	PET 15-3	PET 25-3	PET28-2	PET 29-1
5	1ª etapa: transesterificación del PET por ENHV					
	PET Trans C8C10 9	PET Trans C8C10 12	PET Trans C8C10 15			
10	M PET (g)	138,7	160,1	45		
	n PET / n ENHV (relaciones molares)	1/2,4	1/2,4	1/3.7	1/3.7	1/2.9
15	% Catalizador MeONa (masas MeONa, con respecto a la masa de ENHV introducida)	1,4 % (m/m ENHV)	1,4 % (m/m ENHV)	1,4 % (m/m ENHV)	1,4 % (m/m ENHV)	1,4 % (m/m ENHV)
	(Introducción del catalizador)	a 145 °C	a 145 °C	a 145 °C	a 20 °C	a 20 °C
20	Temperatura de reacción (°C)	145	175	175	170	170
	Flujo N ₂	~25ml/min	~25ml/min	~30ml/min	~30ml/min	~30ml/min
25	Tiempo de reacción (horas)	7 h	7 h	6 h	1h a 2h (final destilación)	1h a 2h (final destilación)
	IOH final (mg KOH/g medio de la reacción, NF T 60-231)	271,9	268,8	90,3	202,1	88,7
30	2ª etapa: transesterificación del producto de reacción por EMTO					
	n OH/n EMTO	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
35	% Catalizador (MeONa) (masas MeONa, con respecto a la masa de EMTO introducida)	0,5 % m/m EMTO	0,5 % m/m EMTO	0,5 % m/m EMTO	0,72 % m/m EMTO	0,72 % m/m EMTO
	T° introducción del catalizador	a 80 °C	a 80 °C	a 90 °C	a 20 °C	a 20 °C
40	% DMPS	10 ppm	10 ppm	10 ppm	10 ppm	10 ppm
	Temperatura de reacción (°C)	de 90 a 130 °C	de 90 a 130 °C	de 90 a 130 °C	20 a 165 °C	20 a 165 °C
45	Presión mbar	30 mbar	30 mbar	47 mbares	30 mbares	30 mbares
	Tiempo de reacción (h)	7 h	7 h	2 h	4 h	6 h
50	IOH final (mg KOH/g medio de la reacción, NF T 60-231)			9,4	8,9	3,1
	Neutralización de los OH residuales					
	Naturaleza del ácido añadido	Ácido acético	Anhídrido acético			
55	Nº moles ácido / (nº moles OH libre + nº MeONa introducido en 1ª y 2ª etapa)	1/1	1/1			
60	Tiempo de reacción (h)	5 h	1 h			
	Temperatura de reacción (°C)	120 °C	140 °C			
65	IOH final (mg KOH/g medio de la reacción, NF T 60-231)	37,0	3,3	9,4	8,9	3,1

Características de las muestras:

Las muestras de ésteres de PET preparadas como se describe anteriormente se caracterizan por los métodos siguientes:

5

1.1 Composición en ésteres metílicos de ácidos grasos (EMAG): NF ISO 5509 (preparación de ésteres metílicos de ácidos grasos a partir de las muestras), seguida de NF ISO 5508 (análisis CPG de los EMAG preparados).

10

NF ISO 5508 da los porcentajes de las masas de los diferentes EMAG presentes en las muestras. A partir de esta composición de la masa, y conociendo las masas molares de los diferentes EMAG, se pueden calcular los porcentajes molares respectivos de n1 en ésteres metílicos de ácidos grasos y de n2 en ésteres metílicos de ácidos grasos largos, con respecto al número total de moles de EMAG presentes en la muestra.

15

A continuación, se calcula la relación entre el número de moles de ácidos grasos largos y el número de moles de ácidos grasos cortos, característico de los aceites según la invención, n2/n1.

20

Un éster metílico de ácido graso «corto» de fórmula RCOO CH₃, con R cadena olefínica o parafínica que consta de 6 a 11 átomos de carbono (designado por C8–C10).

Un éster metílico de ácido graso «largo» de fórmula RCOO CH₃, con R cadena olefínica o parafínica que consta de 13 a 21 átomos de carbono (designado por C18).

25

1.2: Composición en ésteres GC: se trata de determinar los porcentajes de la masa con respecto al peso total de la muestra de las diferentes categorías de ésteres de poliol (aquí PET) presentes.

30

El método empleado es un método por Cromatografía de Gases (CPG), que retoma las características del método IUPAC 2.323 utilizado para la determinación de los triglicéridos.

Las características distintivas del método GC que dan la composición en ésteres de PET de los aceites según la invención se detallan a continuación:

Se utiliza una columna apolar corta de tipo DB1 HT (longitud: 15 m, diámetro interno: 0,32 mm y espesor de la película: 0.1 µm).

35

El inyector es de tipo *on-column* y el detector FID.

40

Por lo tanto, la separación sólo se hace por el número de carbono creciente. Para determinar los tiempos de retención de los diferentes ésteres, se pasa como referencia una mezcla de triglicéridos de composición conocida y se identifica los compuestos de número de carbono equivalentes.

La referencia utilizada aquí es una mezcla: MGLA referenciada por la CEE, que cubre los compuestos de 24 a 56 átomos de carbono.

45

Es necesaria una siilación previa para distinguir los ésteres parciales de los ésteres totales en las muestras no siiladas, la presencia de grupos OH en los ésteres parciales provoca surcos más arriba de los picos. Este surco desaparece una vez siiladas las muestras.

50

Se realizan dos mediciones respectivamente en las muestras no siiladas y siiladas, y las cantidades respectivas de ésteres parciales y totales obtenidas por la diferencia.

55

La siilación se hace en las condiciones siguientes: 10 mg de la muestra se mezclan con 200 µL de una mezcla BSTFA (bis trimetilsilil etrifluoroacetamida) /TMSCl (cloro trimetilsilil) (80/20 en volumen). Se coloca todo en el horno de secado a 65 °C durante 1 hora y se mezcla con el agitador vórtex de vez en cuando. A continuación se diluye la muestra en el isooctano para obtener una concentración de 1mg/ml.

Las condiciones de los análisis GC son las siguientes:

✓ 50 a 370 °C / min a 10 °C / min, franja de 10 min.

✓ inyección de 1 µl.

60

✓ 1,2 bares en H₂.

Este método permite distinguir los tetraésteres de poliol (PET en los ejemplos) que contienen: Cuatro cadenas largas (de aquí en adelante designadas por 4C18 en los ejemplos).

65

Tres cadenas largas y una cadena corta (de aquí en adelante designadas por 3C181C8 en los ejemplos). Dos cadenas largas y dos cadenas cortas (de aquí en adelante designadas por 2C182C8 en los ejemplos).

ES 2 536 419 T3

Los ésteres «parciales» que contienen a la vez los ésteres con una o varias funciones OH no esterificadas, los tetraésteres que contienen tres cadenas cortas y una cadena larga (3C81C18 en los ejemplos), los tetraésteres que contienen cuatro cadenas cortas (4C8 en los ejemplos). Estos tres tipos de compuestos no se pueden separar los unos de los otros debido a sus números de carbono demasiado cercanos.

Los resultados se dan en porcentaje de la masa con respecto al total de las especies cromatografiables. Éstas constan de:

Los productos de reacción sin reaccionar (poliol, ésteres metílicos de ácidos grasos cortos en C7 a C12, ésteres metílicos de ácidos grasos largos en C14 a C22),

Los ésteres parciales (para todos los productos según la invención, los ésteres parciales incluyen los tetraésteres de tres cadenas cortas y una cadena larga, así como los tetraésteres de cuatro cadenas cortas y los ésteres con una o varias funciones OH no esterificadas),

Los tetraésteres (distintos a los que están incluidos en los ésteres parciales).

Los tiempos de retención de las diferentes especies analizadas en los ejemplos se detallan en la siguiente tabla 3). Estos tiempos de retención son susceptibles de ligeras variaciones según el estado de la columna. Conforme a las indicaciones IUPAC, el especialista deberá tener en cuenta estas evoluciones recalibrando la columna volviendo a pasar la referencia.

Además, el especialista también deberá calibrar la columna con una mezcla de triglicéridos de referencia adecuado e identificar las especies por número de carbonos equivalentes, para cualquier producto según la invención y en función de la naturaleza de las materias primas empleadas (ésteres metílicos y poliol).

Tabla 3: tiempo de retención de las especies cromatografiables en el análisis CG en las muestras

Especies cromatografiables	Tiempo de retención (min.)
Ésteres metílicos cortos (C7H15COOCH3)	0,8
Ésteres metílicos cortos (C10H21COOCH3)	2,2
Pentaeritritol	5,0
Ésteres metílicos largos (C15H31COOCH3)	8,0
Ésteres metílicos largos (C18H37COOCH3)	De 9,5 a 10,5
Ésteres parciales	De 10,7 a 27,7
Tetraéster 2C182C8	De 28 a 29,9
Tetraéster 3C181C8	De 30,3 a 31,7
Tetraéster 4C18	De 32,9 a 35,6

Las demás características medidas son:

- El índice de ácido (NF EN ISO 660) en mg de KOH/gramo de producto, que permite cuantificar los ácidos grasos sin reaccionar (cuanto más alto es el índice, mayor es la cantidad de ácidos grasos sin reaccionar).

- El índice de yodo (NF EN ISO 3961), en g I₂/gramos de producto, que está relacionado con la presencia de insaturación y, por tanto, a la sensibilidad a la oxidación (cuanto más elevado es el índice y más insaturaciones hay, peor es la resistencia a la oxidación);

- El índice de hidroxilo (NF T 60-231) en mg de KOH/gramo de producto, que permite cuantificar los ácidos grasos sin reaccionar (cuanto más alto es el índice, mayor es la cantidad de hidroxilos sin reaccionar en el medio).

- Viscosidad cinemática a 40 °C (KV40) y a 100 °C (KV100), (ASDTM D445), en mm²/s, cálculo del VI (ASTM D2270).

- Viscosidad dinámica a baja temperatura (CCS a -25 °C, ASTM D5293), en mP.

Las composiciones y las características fisicoquímicas de los aceites preparados se agrupan en la siguiente tabla 4.

Los aceites PET 9-1, PET 12-1, PET 25-3, PET 28-2, PET 29-1 son aceites según la invención. El aceite PET 15-3 es ajeno a la invención.

Tabla 4: características y propiedades de los ésteres de PET

Muestra	PET 9-1	PET 12-1	PET 15-3 <i>ajeno a la invención</i>	PET 25-3	PET 28-2	PET 29-1	
Índice de ácido (mg KOH/g)	0.38	3.32	1.30	0.74	0.48	0.20	
Índice de yodo (g I ₂ /100g)	n.d	n.d	57.1	34.0	43.0	21.0	
Índice de hidroxilo (mg KOH/g)	37.0	3.3	9.4	8.9	3.1	7.8	
Composición en EMAG (% molar), según NF ISO 5509/5508	n1 C8C10 "corto"	35.0	38.0	49.4	61.4	50.1	70.4
	n2 C18 "largo"	65.0	62.0	47.1	38.6	49.9	29.6
	n2/n1	1,86	1,63	0,95	0,63	0,99	0,42
Composición en ésteres (% de la masa) CG	Tetraésteres (total)	55.6	61.8	36.1	33.9	59.2	40.7
	2C18 2C8	26.1	21.6	6.1	22.4	26.6	20.9
	3C18 1C8	20.4	30.6	15.9	9.7	22.8	14.2
	4C18	9.1	9.6	14.1	1.8	9.8	5.6
	Ésteres parciales	37.7	34.2	60.5	57.8	39.2	49.2
Comentarios		OH neutralizado por el ácido acético	OH neutralizado por el anhídrido acético	58.9 % de C18 libres			
KV 100 mm ² /s	8,6	8,4	2,7	7,3	9,2	6,2	
KV40 mm ² /s	43,9	41,9	9,1	36,6	50,2	30,3	
VI	178	184	148	167	169	159	
CCS -25 °C, mPa/s	4250	3300	nd	9950	10600	10180	
Estabilidad almacenaje 60 °C	t= 0	límpido	límpido	límpido	ligeramente turbio	límpido	límpido
	1 semana	límpido	límpido	límpido	ligeramente turbio	límpido	límpido
	1 mes	límpido Color inalterado	límpido Color inalterado	límpido Color inalterado	ligeramente turbio Color inalterado	límpido Color inalterado	límpido Color inalterado
Estabilidad almacenaje a 0 °C	t= 0	límpido	límpido	límpido	ligeramente turbio	ligeramente turbio	ligeramente turbio
	1 semana	sedimento	Ligera floculación	ligeramente turbio	Ligera floculación	Ligeramente turbio	sedimento
	1 mes	sedimento	Ligera floculación	Ligera floculación	Ligera floculación	Ligera floculación	sedimento

Las muestras PET 9-1 y PET 12-1, que experimentaron una etapa de neutralización de las funciones hidroxilos residuales por el ácido acético o el anhídrido acético, tienen una viscosidad compatible con una utilización como aceites lubricantes. Sin embargo, son demasiado viscosos para una aplicación en motores: su viscosidad a 100 °C está comprendida entre 8 y 9 cSt, mientras que las mezclas de aceites de base en las fórmulas de tipo 5W30 están comprendidas alrededor de 4 a 5 cst. Sin embargo, su viscosidad es muy adecuada para la aplicación en lubricantes industriales.

Las propiedades en frío (CCS a -25 °C) son buenas para los aceites según la invención, mientras que para el aceite PET 15-3, estas propiedades son tan malas que no pudieron medirse.

ES 2 536 419 T3

La muestra PET 15-3 tiene una viscosidad de 2.7cSt a 100 °C, lo cual la hace demasiado débil con respecto a las aplicaciones en motores o industriales.

5 Las muestras PET 25-3, PET 28-2, PET 29-1 son aceites según la invención. Su viscosidad a 100 °C se aproxima al objetivo, de 6 cSt y es adecuado para una aplicación en motores.

10 Se comprueba que las propiedades a baja temperatura son menos buenas que para las muestras PET 9-1, 12-1 y 15-3: las viscosidades CCS a -25 °C de PET 25-3, PET 28-2 y PET 29-1 son comparables a las de los aceites minerales del Grupo I. Sin embargo, en vista de estos valores es posible formular aceites de grado viscosimétrico adecuados para un uso motor, incluyendo en las fórmulas polímeros y aditivos de punto de fluidez (ppd) adaptados;

Se puede contar con que estos aceites presentan una baja volatilidad, como en el caso del aceite de colza.

15 Estabilidad:

10 Los ensayos de estabilidad se realizan en tubos de ensayo en una cámara climática. La mayor parte de las muestras son límpidas y estables a temperatura ambiente y a 60 °C. Se observa una tendencia a la formación de residuos tras el almacenamiento prolongado a 0 °C, que probablemente resulta de la presencia de compuestos o impurezas con un punto de fluidez elevado. Este punto podría mejorarse mediante una mejor purificación del producto.

Ejemplo 2: propiedades termooxidativas de los aceites a base de éster de PET.

25 Se han evaluado las propiedades termooxidativas de los ésteres de PET descritos en el ejemplo 1 en una fórmula de cribado que constan de un 91,9 % de dichos aceites y de un 8,1 % en peso de un paquete de aditivos de rendimiento clásico para aceites para motores, comercializado por Lubrizol bajo la referencia 7819H. A modo comparativo, también se han preparado estas fórmulas de cribado a partir de dos aceites vegetales ampliamente disponibles, el aceite de girasol alto oleico al 85 % en ácido oleico y el aceite de colza.

30 Esta evaluación se realiza mediante los test de laboratorio ICOT y MCT.

30 Evaluación en ICOT:

35 El test ICOT (Iron Catalysed Oxydation Test) se describe en la norma ASTM D4871-06 (o ASTM D4871). Consiste en llevar el lubricante a una temperatura comprendida entre 50 a 375 °C, en presencia de aire, oxígeno, nitrógeno u otro gas a un flujo de 1,3 a 131/h, con o sin catalizador de hierro. A continuación, se mide la variación relativa de viscosidad a 40 °C, RKV40 (%) obtenida tras el test ICOT.

Los ensayos se realizaron a 170 °C, durante 72 horas, en ausencia de hierro.

Los resultados se agrupan en la tabla 5:

40 Tabla 5: aumento del KV 40 (RKV40 %) tras el test de oxidación ICOT

	RKV40 %
PET 9-1	+ de 5000
PET 12-1	+ de 5000
PET 25-3	2400
PET 29-1	950
Colza refinado	+ de 5000
Girasol alto oleico 85 %	+ de 5000

55 En comparación con los aceites vegetales estándar, los aceites 25-3 y 29-1 según la invención presentan una resistencia a la oxidación claramente mejorada, lo que se traduce en un menor aumento de la viscosidad a 40 °C tras el test ICOT.

Evaluación en MCT:

60 El MCT (Micro Coking Test) es un ensayo que permite evaluar la tendencia a la formación de sedimentos en una superficie caliente (coquificación).

El test MCT evalúa la estabilidad térmica de un lubricante en capa fina, sometido a condiciones de temperaturas similares a las que se encuentran en las partes más calientes del motor (230 a 280 °C). Los residuos y barnices se miden con un videocotateur. El resultado se expresa mediante una nota sobre 10, llamada mérito.

65 Las condiciones de ensayo son las siguientes:

- 600 µl de aceite (+ 10 ppm de antiespumante).
- duración: 90 min.

- placa inclinada de 1 a 2 % con una cubeta.
- gradiente de temperatura de 230 a 280 °C.
- videocotación de los barnices de la placa método 2 llamada «división de cuadrados (/10)»: nota de 0 a 10, siendo el mejor resultado 10.

5 En esta evaluación, también se incluye una comparación con las bases bien conocidas por el especialista, minerales o sintéticas, PAO8 (grupo IV), 330 NS (grupo I), Priolube 1976 (monoéster, grupo V), y Priolube 3985 (diéster, grupo V).

Los resultados de esta relación se agrupan en la tabla 6:

10 El aspecto de las placas tras el test MCT con los aceites 330 NS, PET 9-1, PET 29-1, destaca la evidente mejora obtenida con el PET 29-1.

Tabla 6: relación tras test MCT

Muestras	Test MCT mérito/10 videocotación método 2
PET 9-1	5,8
PET 12-1	5,5
PET 28-2	6,9
PET 25-3	6,5
PET 29-1	8,4
Colza refinado	6,5
Girasol alto oleico 85 %	5,5
PAO8	7,5
330 NS	7,5
Priolube 1976	7,2
Priolube 3985	8,6

35 Los ésteres mixtos 9-1 y 12-1 presentan un comportamiento muy mediocre con respecto a las bases minerales (33 Ns) y sintéticas (PAO8, Priolube 3985). Su comportamiento es análogo al de los aceites vegetales, con una importante formación de sedimentos.

40 En cambio, los ésteres mixtos según la invención 28-2, 25-3 y 29-1 ofrecen buenos rendimientos, incluso, en el caso del aceite 29-1, rendimientos superiores o equivalentes a los de bases minerales y sintéticas comerciales.

Ejemplo 3: composiciones lubricantes para motores de cuatro tiempos

Composiciones y características fisicoquímicas:

45 Los aceites a base de ésteres de PET obtenidos en el ejemplo 1 se incluyeron en un 20 % en dos fórmulas de composiciones lubricantes para motores de cuatro tiempos.

50 En ambas fórmulas, los aceites base de ésteres mixtos se evalúan en comparación con un éster comercial, el Priolube 3970, y con aceites vegetales muy conocidos: aceite de colza y aceite de girasol alto oleico al 85 %.

55 Estos aceites a base de ésteres se emplean como bases lubricantes, combinados con bases comerciales del grupo IV (polialfaolefinas): PAO4 Durasyn (viscosidad cinemática de 4 cSt a 100 °C) PAO6 Durasyn (viscosidad cinemática de 6 cSt a 100 °C), y PAO 8 Durasyn (viscosidad cinemática de 8 cSt a 100 °C). Las cantidades de estas bases comerciales se adaptaron para formular aceites de grado 30 (composiciones A a I), y de grado 20 (composiciones J a P).

60 Las composiciones A a I, y J a P respectivamente también se diferencian por la naturaleza de los aditivos empleados, la tabla siguiente muestra las características de los aditivos de ambas fórmulas realizadas.

60

65

Tabla 7: aditivos de las fórmulas de aceite para motor de 4 tiempos

Composiciones A a I (Fórmula G05162A) (Fórmula 1)		
Nombre comercial	Tipo de aditivo	Tipo de molécula
IDN3276	Modificador de rozamiento (MR)	
Irganox L57	antioxidante	
Viscoplex 1-256	depresor del punto de fluidez (ppd)	
IDN3269F	Paquete (Infineum) para aceite para motor de 4 tiempos	
SV206	Polímero mejorador de VI (VII)	OCP
Composiciones J a P (Fórmula G02300F) (Fórmula 2)		
Nombre comercial	Tipo de aditivo	Tipo de molécula
XOA3041C	Paquete (Oronite) para aceite para motor de 4 tiempos	
SV261	Polímero mejorador de VI (VII)	OCP
PI156S	depresor del punto de fluidez (ppd)	
Irganox L57	antioxidante	

Las composiciones y propiedades fisicoquímicas de las diferentes composiciones lubricantes obtenidas, así como los resultados de los test ICOT y MCT se detallan en las tablas 8 y 9.

Las composiciones D, E, F, son composiciones lubricantes según la invención, así como las composiciones K, L, M.

Las composiciones A, B, C, así como la composición J se realizaron con aceites a base de ésteres mixtos que no eran aceites según la invención.

Las composiciones G, H, así como las composiciones O, P, se realizaron con aceite vegetales conocidos: aceite de colza y aceite de girasol alto oleico al 85 %.

Las composiciones I y N se realizaron con el éster comercial Priolube 3970.

Test de oxidación ICOT (T°170 °C, duración del ensayo 72 horas, 40 ppm Fe).

Las composiciones lubricantes según la invención con aditivos según la fórmula 1 resisten mejor a la oxidación que las que llevan aditivos según la fórmula 2.

En cualquier caso, las composiciones lubricantes según la invención, formuladas a partir de aceites a base de ésteres de PET, muestran un comportamiento claramente mejorado con respecto a las composiciones formuladas a partir de bases vegetales clásicas (girasol alto oleico a un 85 % y aceite de colza). La composición F tiene un comportamiento que se acerca al de la composición I, a base de un éster comercial.

Test MCT: condiciones del ensayo

- 600 µl de aceite (+ 10 ppm de antiespumante).
- duración: 90 min.
- placa inclinada de 1 a 2 % con una cubeta.
- gradiente de temperatura de 230 a 280 °C.
- videocotación de los barnices de la placa método 2 llamada «división de cuadrados (/10)».

Todas las composiciones lubricantes realizadas con aceites a base de ésteres mixtos se posicionan entre las bases vegetales (aceite de colza y aceite de girasol alto oleico) y el éster sintético comercial Priolube 3970.

En particular, las composiciones con aditivos según la fórmula 2 tienen rendimientos claramente superiores a los de bases vegetales. En ambos tipos de aditivación, las composiciones lubricantes según la invención, F y M son equivalentes a las composiciones preparadas con el éster comercial Priolube 3970.

Propiedades viscosimétricas:

ES 2 536 419 T3

Se pudieron formular a partir de los aceites PET 28-2, PET 25-3, PET 29-1 según la invención lubricantes de grado 30 (composiciones D, E, F), y de grado 20 (composiciones K, L, M).

5 En vista de los valores de CCS a -35 °C de las composiciones D, E, F, la formulación de lubricantes para motor de grado 5W30 la clasificación SAE es posible.

10 En cambio, estos valores CCS a -35 °C no respetan las especificaciones exigidas para los lubricantes para motores de grado 0W30 según la clasificación SAE. Sin embargo, en vista de estos mismos valores, parece posible formular estos lubricantes de grado 0W30 adaptando los aditivos, sobre todo en lo relativo a la naturaleza del polímero y del aditivo depresor del punto de fluidez (ppd).

Tabla 8: composición y propiedades de lubricantes para motores de cuatro tiempos: fórmula

		A	B	C	D	E	F	G	H	I
15	éster testado	PET 9-1	PET 12-1	PET 15-3	PET 28-2	PET 25-3	PET 29-1	Colza refinado	Girasol alto oleico 85 %	Priolube 3970
20		Composición (% de la masa)								
	Bases									
	Éster	20,0 %	20,0 %	20,0 %	20,0 %	20,0 %	20,0 %	20,0 %	20,0 %	20,0 %
	PAO 6 Durasyn	4,7 %	4,7 %	29,5 %	0,0 %	10,5 %	24,0 %	6,0 %	4,7 %	31,3 %
25	PAO 8 Durasyn	55,9 %	55,9 %	31,0 %	60,5 %	50,0 %	36,5 %	54,5 %	55,9 %	29,2 %
	Aditivos naturaleza									
30	IDN3276 MR	1,0 %	1,0 %	1,0 %	1,0 %	1,0 %	1,0 %	1,0 %	1,0 %	1,0 %
	Irganox L57 antiox	1,0 %	1,0 %	1,0 %	1,0 %	1,0 %	1,0 %	1,0 %	1,0 %	1,0 %
	Viscoplex 1-256 ppd	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %
35	IDN3269F Paquete (Infineum)	9,7 %	9,7 %	9,7 %	9,7 %	9,7 %	9,7 %	9,7 %	9,7 %	9,7 %
	SV206 VII	7,7 %	7,7 %	7,7 %	7,7 %	7,7 %	7,7 %	7,7 %	7,7 %	7,7 %
		Propiedades físico-químicas								
40	KV 100 mm ² /s, ASTM D445	12,12	12,20	10,85	11,48	11,87	12,04	12,19	12,17	11,75
	KV 40 mm ² /s, ASTM D445	65,11	65,14	56,27	62,01	64,91	66,41	65,44	64,79	65,34
	VI, ASTM D2270	186	188	188	182	182	180	187	189	178
45	CCS a -35 °C, ASTM D5293 en mPa/s	6144	7197		6287	8251	9135	4860	4954	5368
	ICOT 72H 60 ppm Fe RKV 40 (%)	94/145	139	33/80	8/43	14	-4	Espesamiento	117	-19,4/ - 19,5
50	MCT mérito/10 (videocotación método 2)	6,6	7,8	7,9	7,2	7,4	8,8	6,4	5,2	9,5
	Temperatura principio MCT (°C)	230	230	232	230	235	249	230	230	252

55

60

65

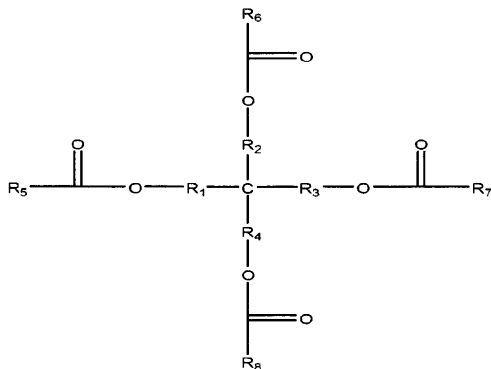
ES 2 536 419 T3

Tabla 9: composición y propiedades de lubricantes para motores de cuatro tiempos: fórmula 2

		J	K	L	M	N	O	P
5	éster testado	PET 9-1	PET 28-2	PET 25-3	PET 29-1	Priolube 3970	Colza refinado	Girasol alto oleico 85 %
		Composición (% de la masa)						
	Bases							
	Éster	20,0 %	20,0 %	20,0 %	20,0 %	20,0 %	20 %	20,0 %
10	PAO 6 Durasyn	21,0 %	17,0 %	40,4 %	42,0 %	50,0 %	21,0 %	21,0 %
	PAO 4 Durasyn	39,0 %	43,0 %	19,6 %	18,0 %	10,0 %	39,0 %	39,0 %
	Aditivos naturaleza							
15	XOA3041 C Paquete (Oronite)	13,3 %	13,3 %	13,3 %	13,3 %	13,3 %	13,3 %	13,3 %
	SV261 VII	4,4 %	4,4 %	4,4 %	4,4 %	4,4 %	4,4 %	4,4 %
	PI156S ppd	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %	0,1 %
20	Irganox L57 antiox	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %
		Propiedades físico-químicas						
	KV 100 mm ² /s, ASTM D445	9,90	8,65	9,77	9,63	9,96	10,05	10,12
25	KV 40 mm ² /s, ASTM D445	54,16	46,30	54,91	53,45	55,18	53,12	53,70
	VI, ASTM D2270	172	168	165	167	169	180	179
	ICOT 72H 60 ppm Fe RKV 40 (%)	Espesamiento	73	179	185	28	Espesamiento	Espesamiento
30	MCT mérito/10 (videocotación método 2)	7,0	6,6	7,3	8,5	8,3	5,4	4,5
	Temperatura principio MCT (°C)	230	231	230	246	245	230	230

Reivindicaciones

1. Aceite que consta al menos de un tetraéster que responde a la fórmula general (I):



donde:

- los grupos R1, R2, R3, R4 son cadenas alifáticas que constan de 1 a 10 átomos de carbono;
- los grupos R5, R6, R7, R8 son o bien cadenas parafínicas cortas que constan de 6 a 11 átomos de carbono, o bien cadenas olefínicas largas que constan de 13 a 21 átomos de carbono;
- al menos uno de los grupos R5, R6, R7, R8 es una cadena parafínica corta que consta de 6 a 11 átomos de carbono y al menos uno de los grupos R5, R6, R7 o R8 es una cadena olefínica larga que consta de 13 a 21 átomos de carbono,

en la que,

la relación entre el número de moles de ácidos grasos largos que constan de 14 a 22 átomos de carbono y el número de moles de ácidos grasos cortos que constan de 7 a 12 átomos de carbono, está comprendido entre 0,3 y 2,5, ya que la relación está determinada por la composición en ésteres metílicos de ácido graso obtenido a partir de dicho aceite por la aplicación de las normas NF ISO 5509 y NF ISO 5508,

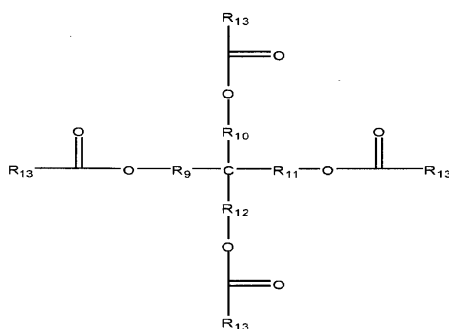
y en la que,

dicho aceite consta al menos de un 15 % en peso, preferentemente al menos de un 18 % en peso de tetraéster(es) de fórmula (I) donde 2 de los grupos R5, R6, R7, R8 son cadenas parafínicas cortas que constan de 6 a 11 átomos de carbono, y 2 de los grupos R5, R6, R7, R8 son cadenas olefínicas largas que constan de 13 a 21 átomos de carbono.

2. Aceite según la reivindicación 1 donde R1, R2, R3, R4 son cadenas alifáticas que constan de 1 a 4 átomos de carbono.

3. Aceite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que los ésteres metílicos de ácidos grasos largos que constan de 14 a 22 átomos de carbono son mayoritariamente monoinsaturados, en la composición en ésteres metílicos de ácidos grasos, obtenida a partir de dicho aceite por la aplicación de las normas NF ISO 5509 y NF ISO 5508.

4. Aceite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que consta al menos de un 30 % en peso, preferentemente un 35 % en peso de tetraésteres de fórmula (I), donde al menos dos de los grupos R5, R6, R7, R8 son cadenas olefínicas largas que constan de 13 a 21 átomos de carbono y/o de tetraéster que responde a la fórmula general (II):



donde R9, R10, R11, R12 son cadenas alifáticas que constan de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, y R13 es una cadena olefínica larga que consta de 13 a 21 átomos de carbono.

5

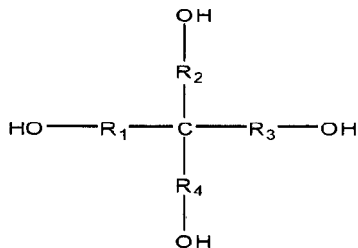
5. Aceite según la reivindicación 4, que consta a lo sumo de un 10 %, preferentemente como máximo de un 7 % en peso de tetraésteres de fórmula (II).

6. Aceite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que consta como mucho de un 25 % en peso de tetraésteres de fórmula (I), donde 3 de los grupos R5, R6, R7, R8 son cadenas olefínicas largas que constan de 13 a 21 átomos de carbono.

10

7. Aceite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que consta al menos de un 85 % en peso de éster(es) total(es) o parcial(es) obtenido(s) por reacción de uno o varios polioles de fórmula (III):

15



20

25

(III)

30

donde R1, R2, R3, R4 son cadenas alifáticas que constan de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, con uno o varios ácidos grasos insaturados largos que constan 14 a 22 átomos de carbono y/o uno o varios ácidos grasos saturados cortos que constan de 7 a 12 átomos de carbono.

35

8. Aceite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que consta al menos de un 30 % en peso de tetraésteres de fórmula (I) que contienen de 40 a 70 átomos de carbono y al menos un 15 % en peso, preferentemente al menos un 20 % en peso de tetraésteres de fórmula (I) que contienen de 45 a 60 átomos de carbono.

40

9. Aceite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la relación entre el número de moles de ácidos grasos largos que constan de 14 a 22 átomos de carbono y el número de moles de ácidos grasos cortos que constan de 7 a 12 átomos de carbono, está comprendido entre 1,5 y 2,5, preferentemente comprendido entre 1,6 y 2, ya que la relación está determinada por la composición en ésteres metílicos de ácido graso obtenido a partir de dicho aceite por la aplicación de las normas NF ISO 5509 y NF ISO 5508.

45

10. Aceite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la relación entre el número de moles de ácidos grasos largos que constan de 14 a 22 átomos de carbono y el número de moles de ácidos grasos cortos que constan de 7 a 12 átomos de carbono, está comprendido entre 0,4 y 1,1, preferentemente comprendido entre 0,42 y 1, ya que la relación está determinada por la composición en ésteres metílicos de ácido graso obtenido a partir de dicho aceite por la aplicación de las normas NF ISO 5509 y NF ISO 5508.

50

55

11. Composición lubricante que consta de un aceite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

12. Composición lubricante según la reivindicación 11 que consta de un 10 a un 99 %, o de un 10 a un 70 %, o de un 10 a un 40 %, o incluso de un 10 a un 50 %, o de un 15 a un 30 %, o incluso más preferentemente de un 15 a un 25 % de un aceite según una de las reivindicaciones 1 a 10.

60

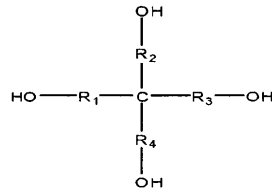
13. Utilización de un aceite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 como aditivo modificador de fricción.

65

14. Utilización de un aceite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 como base lubricante.

15. Procedimiento de producción de un aceite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 que consta de:

i) una primera etapa de transesterificación, de un polioliol de fórmula (III):



(III)

donde los grupos R1 a R4 son cadenas alifáticas que constan de 1 a 10 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, por uno o varios ésteres metílicos de ácidos grasos cortos saturados que constan de 7 a 12 átomos de carbono,

en presencia de un catalizador básico de transesterificación homogénea o heterogénea, preferentemente escogido entre el metilato de sodio, el hidróxido de potasio, el hidróxido de sodio, el óxido de manganeso o el óxido de zinc,

en una relación molar inicial alcohol / ésteres metílicos ácidos grasos cortos saturados comprendidos entre 1/5 y 1/2,5,

que consta de las etapas de:

i.1.: introducción a una temperatura del orden de los 20 a 25 °C, en la mezcla de la reacción constituida por el polioliol y el o los ésteres metílicos ácidos grasos cortos saturados, del catalizador,

i.2.: aumento de la temperatura de la mezcla de la reacción hasta una temperatura superior a los 150 °C, seguida de:

(ii) una segunda etapa de transesterificación de uno o varios productos de reacción obtenidos en la primera etapa (i), por uno o varios ésteres metílicos de ácidos grasos insaturados largos que constan de 14 a 22 átomos de carbono, y que preferentemente constan de una sola insaturación,

en presencia de un catalizador básico de transesterificación homogénea o heterogénea, preferentemente escogido entre el metilato de sodio, el hidróxido de potasio, el hidróxido de sodio, el óxido de manganeso o el óxido de zinc, preferentemente idéntica a la primera etapa (i),

que consta de las etapas de:

ii.1: medida, según la norma NF T 60–231 del índice de hidroxilo del medio de partida constituido por una cantidad determinada de uno o varios productos de la primera etapa (i), y cálculo del número de moles de hidroxilo no esterificados de polioliol, n OH, presentes en dicho medio,

ii.2: introducción en dicho medio, a una temperatura del orden los 20 a 25 °C, de N moles del o de los ésteres metílicos de ácidos grasos insaturados largos, a una relación molar N/nOH comprendida entre 0,8 y 1,2, preferentemente igual a 1,

ii.3: introducción en dicho medio, a una temperatura del orden los 20 a 25 °C, de una cantidad del catalizador que representa entre un 0,5 y un 1,5 % en masa, de la cantidad de ésteres metílicos de ácidos grasos insaturados largos introducidos en la etapa ii.2,