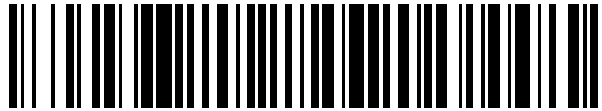


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 600 132**

51 Int. Cl.:

C07C 67/03 (2006.01)

C07C 67/04 (2006.01)

C11C 3/04 (2006.01)

C11C 3/10 (2006.01)

C11C 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.06.2013 PCT/EP2013/062588**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.12.2013 WO13189915**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2013 E 13733237 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.07.2016 EP 2861705**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de estructuras oligoméricas complejas**

30 Prioridad:

19.06.2012 IT MI20121070

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

07.02.2017

73 Titular/es:

NOVAMONT S.P.A. (100.0%)

Via G. Fauser 8

28100 Novara, IT

72 Inventor/es:

BORSOTTI, GIAMPIETRO y

DIGIOIA, FRANCESCA

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 600 132 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de estructuras oligoméricas complejas.

5 La presente invención se refiere al procedimiento para la preparación de estructuras oligoméricas complejas obtenidas a partir de aceites vegetales, comprendiendo dichas estructuras ésteres que contienen grupos ácidos que a su vez se esterifican.

10 Estas estructuras, caracterizadas por una alta estabilidad frente a la hidrólisis y oxidación térmica, así como por presentar una alta viscosidad, se usan como sustituto para derivados de materiales de origen fósil y encuentran aplicación como aceites diluyentes y aditivos para cauchos, lubricantes de alta estabilidad de bajo punto de fluidez, plastificantes para plásticos convencionales y bioplásticos, componentes de poliuretano, componentes detergentes y agentes blanqueantes, componentes de tinta, y unidades monoméricas en polímeros termoplásticos y termoendurecibles.

15 El prospecto de una disponibilidad cada vez más limitada de materiales de origen fósil en la naturaleza tales como el petróleo hace ahora que resulte urgente sustituir sus derivados por otros compuestos de origen natural. El requisito de usar materias primas a partir de fuentes renovables para garantizar la ecosostenibilidad de las producciones industriales resulta particularmente evidente en la producción de productos consumibles, especialmente en los
20 sectores de plásticos, caucho y lubricantes.

Respecto a la industria de los plásticos, por ejemplo, están desarrollándose bioplásticos en los que monómeros convencionales derivados del petróleo se sustituyen por materias primas de fuentes renovables. Para aumentar la sostenibilidad medioambiental, cuando se sustituyen los monómeros es necesario buscar una conversión cada vez
25 más exhaustiva de las formulaciones de polímeros actuales, incluyendo los aditivos utilizados para su procesamiento.

En el campo de los elastómeros resulta práctica común utilizar aceites diluyentes que presentan una acción plastificante derivada del procesamiento del petróleo para aumentar el volumen de cauchos y por tanto reducir los
30 costes de producción. La utilización de estos aceites diluyentes de origen mineral presenta desventajas asociadas con la alta toxicidad y carcinogenicidad de sus componentes, tales como hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH).

Incluso en lo que se refiere a los lubricantes, desde hace mucho tiempo ha habido una necesidad cada vez más
35 rigurosa de sustituir lubricantes minerales por lubricantes de origen renovable.

Un ejemplo de productos de origen natural que no presentan las desventajas descritas anteriormente y que al mismo tiempo pueden proporcionar propiedades funcionales que son sustancialmente similares a las de productos convencionales de origen no renovable son las estructuras oligoméricas complejas descritas en la solicitud de
40 patente internacional PCT/EP2011/073492.

Estas estructuras complejas, de tipo éster, se preparan a partir de mezclas de triglicéridos que contienen ácidos dicarboxílicos saturados en presencia de monoalcoholes mediante reacciones de esterificación catalizadas por ácidos fuertes. En particular, las reacciones de esterificación descritas en la solicitud de patente mencionada
45 anteriormente se catalizan por ácido sulfúrico o ácidos sulfónicos.

No obstante, el procedimiento de preparación de dichas estructuras oligoméricas complejas requiere que se alcancen altas temperaturas. En estas condiciones de temperatura, a pesar del hecho de que el agua formada se elimina del reactor durante la reacción, la utilización de ácido sulfúrico puede dar lugar a problemas de corrosión
50 apreciables en reactores de metal.

Los ácidos sulfónicos, tales como ácido paratoluenosulfónico o ácido metanosulfónico, que pueden usarse como alternativas al ácido sulfúrico, también dan lugar a problemas de corrosión. Además, pueden reaccionar con los alcoholes de cadena corta presentes en la mezcla de reacción, uniéndose a los mismos y formando ésteres sulfónicos, que retiran el catalizador del entorno de reacción. Al ser volátiles, estos ésteres de cadena corta, en particular ésteres de ácido metanosulfónico, se evaporan durante la separación del alcohol en exceso y los ésteres volátiles, y constituyen una impureza en esta última fracción.

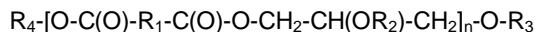
Por tanto, es necesario encontrar un procedimiento para la síntesis de dichas estructuras oligoméricas que haga
60 posible evitar estas desventajas.

Con respecto a esto, se ha descubierto sorprendentemente que la realización de la reacción de esterificación en ausencia de catalizador o en presencia de catalizadores ácidos que consisten en uno o más compuestos de fósforo es posible para evitar tanto los problemas de corrosión como la formación de impurezas en la fracción volátil.
65 Además, sorprendentemente, las estructuras oligoméricas complejas preparadas según esta invención presentan una temperatura de transición vítrea (T_g) que hace que sean particularmente adecuadas como aceites diluyentes en

composiciones elastoméricas como sustituto para aceites de origen fósil.

En particular, un objeto de esta invención es un procedimiento para la preparación de mezclas de triglicéridos que comprenden una o más de las siguientes estructuras oligoméricas:

5



en la que

10

R_1 se selecciona de alquilenos C_2-C_{22} ,

R_2 se selecciona de uno o más de los siguientes grupos que consisten en residuos ácido dicarboxílico C_6-C_{24} esterificado con monoalcoholes y residuos ácido monocarboxílico C_6-C_{24} ,

15

R_3 se selecciona de uno o más de los siguientes grupos que consisten en H, residuos ácido dicarboxílico C_6-C_{24} esterificado con monoalcoholes y residuos ácido monocarboxílico C_6-C_{24} ,

R_4 es un grupo alquilo,

20

n es un número entero igual o superior a 2,

estando dichos ácidos dicarboxílicos C_6-C_{24} de R_2 y R_3 esterificados con monoalcoholes y presentando dicha mezcla de triglicéridos un peso molecular promedio en número (Mn) de entre 800 y 10000 Da,

25

que comprende la etapa de esterificación de una mezcla de uno o más triglicéridos que contiene ácidos dicarboxílicos saturados con alcoholes a temperaturas de entre 50 y 250°C y que se produce en ausencia de catalizador o en presencia de un catalizador ácido que consiste en uno o más compuestos de fósforo.

30

Haciendo referencia a la estructura anterior, R_1 es preferentemente un alquileo C_6-C_{11} , prefiriéndose particularmente alquilenos C_6 , C_7 y/o C_{11} . Los dos o más R_1 en la estructura pueden ser diferentes unos de otros.

R_2 representa residuos ácido dicarboxílico C_6-C_{24} o residuos ácido monocarboxílico C_6-C_{24} o una mezcla de los mismos. Los dos o más R_2 en la estructura pueden ser diferentes unos de otros.

35

R_3 representa residuos ácido dicarboxílico C_6-C_{24} o residuos ácido monocarboxílico C_6-C_{24} . Cuando R_2 y/o R_3 representan residuos ácido dicarboxílico C_6-C_{24} , los grupos ácido libre en los residuos ácido dicarboxílico C_6-C_{24} se esterifican con monoalcoholes C_1-C_{12} lineales o ramificados.

40

Se prefieren particularmente monoalcoholes de cadena corta tales como por ejemplo alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol propílico y alcohol butílico. Alcohol etílico y alcohol butílico son particularmente ventajosos.

R_4 es preferentemente un grupo alquilo C_1-C_{12} lineal o ramificado, más preferentemente un grupo alquilo C_2 o C_4 .

45

Por ácidos dicarboxílicos C_6-C_{24} , quiere decirse diácidos alifáticos, preferentemente de tipo alfa-omega. Se prefieren particularmente ácido subérico, ácido azelaico, ácido Brasilico y sus mezclas.

Por ácidos monocarboxílicos C_6-C_{24} , quiere decirse monoácidos, que pueden presentar una o más insaturaciones a lo largo de la cadena, y que pueden estar sustituidos o no.

50

Ácidos monocarboxílicos no sustituidos preferidos son monoácidos que presentan una longitud de cadena de C_9-C_{24} ; se prefieren particularmente ácidos palmítico, esteárico, oleico, araquídico, behénico o lignocérico. Ácidos monocarboxílicos sustituidos preferidos son ácidos monocarboxílicos de cadena larga con uno o más grupos cetona o grupos hidroxilo en una posición no terminal, y entre ellos se prefieren particularmente ácidos carboxílicos $C_{12}-C_{24}$ que contienen por lo menos un grupo cetona o hidroxilácidos $C_{12}-C_{24}$ que contienen por lo menos un grupo hidroxilo secundario. Ejemplos de ácidos monocarboxílicos sustituidos preferidos son ácido 9-hidroxiesteárico, ácido 9-cetoesteárico, ácido 10-cetoesteárico y ácido 10-hidroxiesteárico.

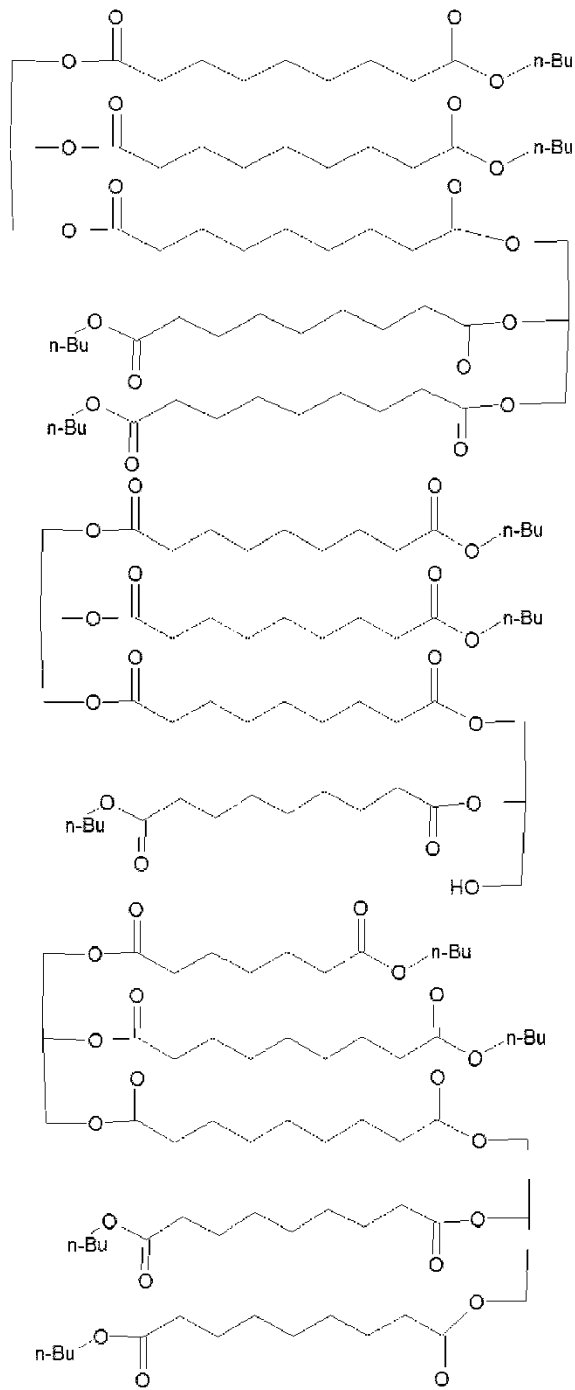
55

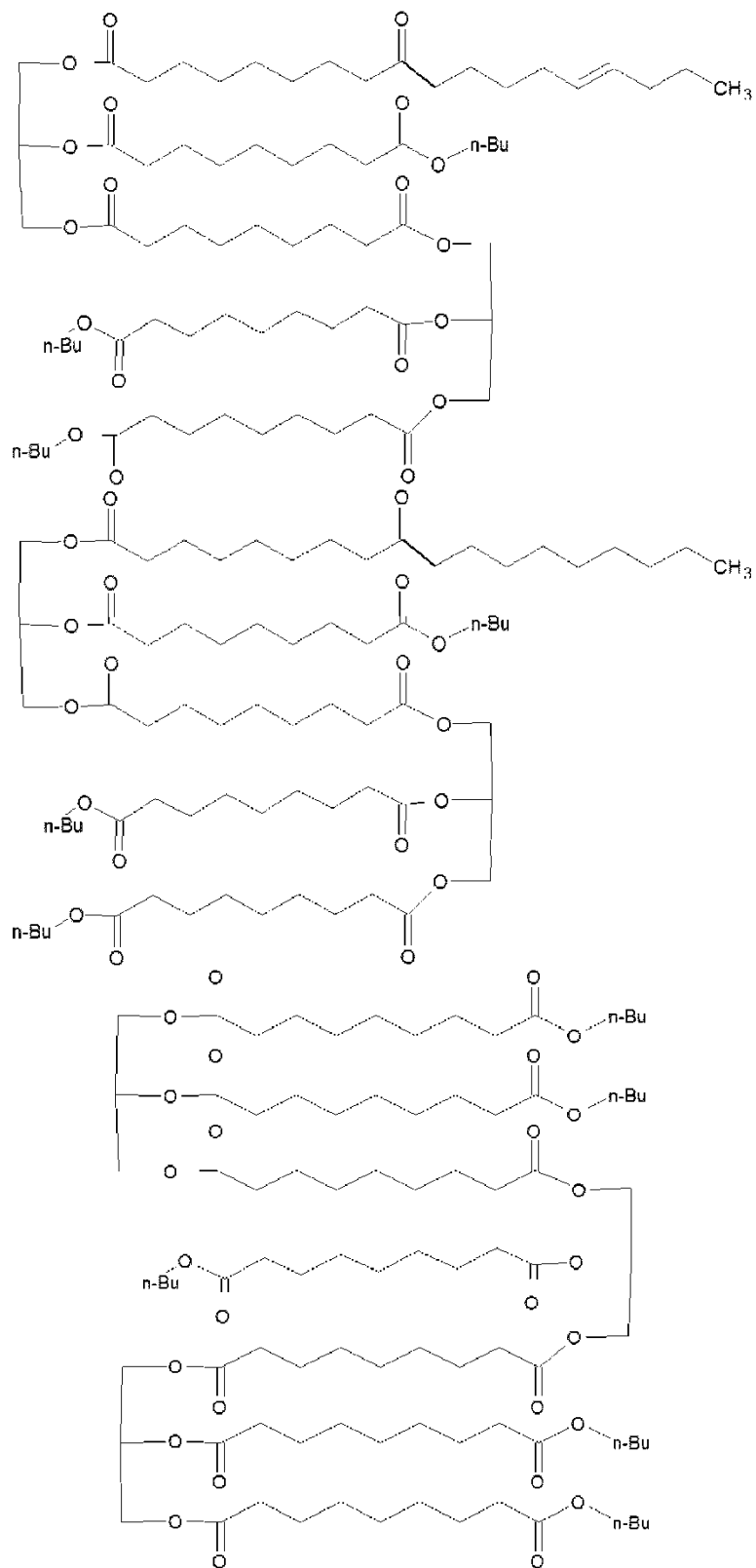
Dichos ácidos monocarboxílicos sustituidos pueden contener dos grupos hidroxilo adyacentes o un grupo hidroxilo adyacente a un grupo cetona. Si están presentes dos grupos hidroxilo adyacentes, se prefieren ácidos dihidroxipalmítico, dihidroxiesteárico, dihidroxioleico, dihidroxiaraquídico y dihidroxibehénico; se prefiere particularmente ácido 9,10-dihidroxiesteárico. Ventajosamente, las estructuras oligoméricas preparadas según la invención son ésteres diméricos o triméricos de triglicéridos en los que el número de unidades repetidas (n) es 2 o 3.

60

Se prefieren particularmente ésteres diméricos y triméricos de triglicéridos que contienen residuos ácido dicarboxílico C_6-C_{24} . En las siguientes estructuras se ilustran ejemplos de ésteres diméricos y triméricos preferidos:

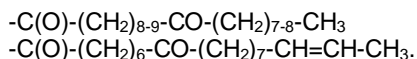
65





5 Otros ejemplos de estructuras oligoméricas preparadas según la invención presentan R₁ = alquilenos C₇, R₄ = alquilos C₄, n= 2 y R₂ y R₃ seleccionados independientemente de los siguientes grupos:

- 10
- C(O)-(CH₂)₆₋₁₀-COOBu
 - C(O)-(CH₂)₁₆-COOBu
 - C(O)-(CH₂)₆₋₁₀-CH₃
 - C(O)-(CH₂)₁₆-CH₃



5 Las mezclas de triglicéridos preparadas según esta invención pueden contener triglicéridos monoméricos que contienen por lo menos un residuo ácido dicarboxílico $\text{C}_6\text{-C}_{24}$. Se prefieren particularmente triglicéridos monoméricos que contienen dos residuos ácido dicarboxílico $\text{C}_6\text{-C}_{24}$, siendo dichos ácidos dicarboxílicos iguales o diferentes. También se prefieren triglicéridos monoméricos que contienen por lo menos un residuo ácido dicarboxílico $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ y por lo menos un residuo ácido monocarboxílico $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ que presenta por lo menos un grupo cetona y/o por lo menos un grupo hidroxilo. Los residuos ácido carboxílico presentes en dichos triglicéridos monoméricos se esterifican con monoalcoholes $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ lineales o ramificados.

15 Preferentemente las mezclas de triglicéridos preparadas según esta invención también contienen oligoglicerol tales como diglicerol y triglicerol y sus ésteres con ácidos mono o dicarboxílicos. Se prefieren ésteres de diglicerol y triglicerol que comprenden uno o más ácidos dicarboxílicos $\text{C}_6\text{-C}_{24}$. También se prefieren ésteres de diglicerol y triglicerol que comprenden por lo menos un ácido monocarboxílico saturado o insaturado que contiene uno o más grupos hidroxilo y/o un grupo cetona.

20 En lo que se refiere a los alcoholes utilizados para la reacción de esterificación en el procedimiento según esta invención, quiere decirse alcoholes alifáticos $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ lineales o ramificados. Se prefieren particularmente alcoholes lineales de cadena corta tales como por ejemplo alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol propílico y alcohol butílico. Alcohol etílico y alcohol butílico son particularmente ventajosos.

25 Según un aspecto de esta invención, la etapa de esterificación según esta invención se lleva a cabo en ausencia de catalizadores. En este caso la reacción se lleva a cabo preferentemente calentando el reactor de esterificación hasta temperaturas de entre 50 y 250°C, más preferentemente entre 100 y 220°C, incluso más preferentemente entre 150 y 210°C. Preferentemente la reacción se lleva a cabo eliminando el agua que se forma en el transcurso de la reacción. El alcohol en exceso y los ésteres volátiles pueden separarse del producto de esterificación, preferentemente mediante evaporación a vacío.

30 Según otro aspecto de esta invención, la etapa de esterificación según esta invención se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido que consiste en uno o más compuestos de fósforo.

35 Por catalizadores ácidos que consisten en uno o más compuestos de fósforo quiere decirse ácidos minerales que contienen fósforo, tales como por ejemplo oxiácidos, sus derivados orgánicos en los que el ácido está esterificado con alcoholes, o sus mezclas.

40 Los ejemplos de oxiácidos de fósforo adecuados para catalizar el procedimiento según la invención son ácido fosfórico o ácido ortofosfórico, ácido fosfónico, oligo o poli(ácidos fosfóricos), productos de condensación de ácido fosfórico, o sus mezclas. Los productos de condensación de ácido fosfórico pueden ser lineales (por ejemplo ácido pirofosfórico, tripoli(ácido fosfórico), tetrapoli(ácido fosfórico)), cíclicos (tales como por ejemplo ácido trimetafosfórico) o ramificados.

La utilización de ácido ortofosfórico es particularmente ventajosa.

45 Los ésteres de estos ácidos minerales que contienen fósforo, en particular ésteres o fosfatos obtenidos mediante condensación con alcoholes de cadena corta, también son adecuados para catalizar las reacciones de esterificación según esta invención. Entre estos ésteres fosfóricos o fosfatos se prefieren mono, di o triésteres que presentan radicales alquilo de cadena corta tales como por ejemplo los grupos metilo, etilo, propilo y butilo. Se prefieren particularmente catalizadores que comprenden fosfatos etilados o butilados.

50 Si la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido que consiste en uno o más compuestos de fósforo, la reacción se lleva a cabo preferentemente calentando el reactor de esterificación hasta temperaturas de entre 50 y 200°C, más preferentemente entre 60 y 180°C, e incluso más preferentemente entre 80 y 140°. Preferentemente la reacción se lleva a cabo eliminando el agua que se forma en el transcurso de la reacción, por ejemplo mediante evaporación a vacío. El producto de esterificación puede purificarse para retirar el catalizador ácido; entonces pueden separarse el alcohol en exceso y los ésteres volátiles, preferentemente mediante evaporación a vacío. El catalizador puede retirarse por ejemplo lavando con agua o disoluciones básicas, por ejemplo disoluciones acuosas de bicarbonato de sodio. Si se utiliza ácido fosfórico el catalizador se retira ventajosamente lavando con agua destilada sola.

60 La presencia de estructuras oligoméricas preparadas según la invención puede determinarse mediante diferentes métodos analíticos que conocen bien los expertos en la materia, tales como métodos cromatográficos combinados con espectrometría de masas, por ejemplo análisis mediante CL/EM.

65 En el procedimiento para la preparación de mezclas de triglicéridos que comprenden estructuras oligoméricas según esta invención, la mezcla de partida de uno o más triglicéridos que contiene ácidos dicarboxílicos saturados se

obtiene a partir de aceites vegetales y puede contener ácidos monocarboxílicos C₆-C₂₄ y dicarboxílicos C₆-C₂₄ libres, triglicéridos de ácidos dicarboxílicos y monocarboxílicos C₆-C₂₄, di y triglicéridos que contienen uno o más de los siguientes grupos que consisten en residuos ácido dicarboxílico C₆-C₂₄ y residuos ácido monocarboxílico C₆-C₂₄.

5 Una mezcla de partida preferida de uno de más triglicéridos que contiene ácidos dicarboxílicos saturados se caracteriza por un peso molecular promedio en número (Mn) de entre 200 y 1000 Da, determinado mediante análisis por GPC tras la calibración con patrón de poliestireno.

10 La densidad de dicha mezcla de partida, determinada pesando 100 ml de dicha mezcla a una temperatura de 100°C, preferentemente se encuentra entre 0,95 y 1,05 g/cm³.

15 Preferentemente la viscosidad cinemática de dicha mezcla de partida, calculada como la razón entre la viscosidad dinámica (medida utilizando el viscosímetro rotatorio HAAKE VT 500 equipado con un rotor MV1 a 100°C) y la densidad, se encuentra entre 50 y 1500 cSt.

Dicha mezcla de partida presenta preferentemente un índice de acidez de entre 50 y 300 mg de KOH/g. Por índice de acidez quiere decirse la cantidad de KOH, expresada en mg, requerida para neutralizar la acidez de 1 g de sustancia. La determinación se lleva a cabo según la norma ASTM D974-07 en presencia de fenoltaleína.

20 El grado de insaturación de la mezcla de partida, expresado por el índice de I₂ y determinado mediante valoración según el método de Wijs, se encuentra entre 0 y 150 g de I₂/100 g.

25 El índice de saponificación, entendido como la cantidad de KOH, expresada en mg, consumida en la saponificación de 1 gramo de sustancia, se encuentre preferentemente entre 100 y 450 mg de KOH/g. El KOH residual tras la saponificación a reflujo durante 60 minutos se determina mediante valoración con HCl en presencia de fenoltaleína.

30 El índice de hidroxilo de la mezcla de partida, entendido como la cantidad de hidróxido de potasio equivalente a los hidroxilos que pueden acetilarse en 1 gramo de sustancia, es preferentemente de entre 10 y 100 mg de KOH/g. Esto se determina según la norma ASTM D1957-86. Según un aspecto preferido de esta invención, la mezcla de partida de uno o más triglicéridos que contiene ácido dicarboxílico saturado es el producto de la escisión oxidativa de aceites vegetales llevada a cabo en un modo continuo o discontinuo. Un ejemplo es la mezcla de triglicéridos obtenida según los procedimientos descritos en las solicitudes de patente WO 2008/138892 y WO 2011/080296. Las mezclas de glicéridos obtenidas de la oxidación de aceite de girasol y en particular de aceite de girasol que presenta un alto contenido en ácido oleico (HOSO, aceite de girasol con alto contenido en ácido oleico) son de particular interés.

35 Según un aspecto particularmente preferido de la invención, la mezcla de partida de uno o más triglicéridos que contiene ácidos dicarboxílicos saturados se prepara a partir de la fase orgánica obtenida al final de la etapa d) (es decir, reacción de hidrólisis) del procedimiento continuo de escisión oxidativa descrito en la solicitud de patente WO 2011/080296. Dicha fase orgánica se evapora ventajosamente en un evaporador de película delgada que funciona a baja presión, preferentemente a una presión inferior a 2 kPa, más preferentemente a una presión inferior a 1 kPa, con una temperatura de aceite de transferencia de calor de entre 180-300°C, preferentemente entre 200-290°C, más preferentemente entre 240-280°C, para separar los ácidos carboxílicos libres del residuo de reacción. Preferentemente, la temperatura de alimentación es de entre 80 y 120°C, más preferentemente entre 100 y 110°C. 40 La temperatura de la fase de vapor es preferentemente de entre 180 y 220°C, más preferentemente entre 200 y 45 210°. La temperatura del residuo de reacción es preferentemente de entre 210 y 250°C.

50 En este caso, la reacción de esterificación según esta invención se lleva a cabo posteriormente utilizando ácido fosfórico como catalizador a una temperatura de 70-180°C.

Las mezclas de triglicéridos que comprenden estructuras oligoméricas preparadas según la invención presentan preferentemente una viscosidad cinemática de entre 5 y 400 cSt a 100°C, determinada tal como se describió anteriormente.

55 La temperatura de transición vítrea (T_g) de las mezclas de triglicéridos preparadas según la invención es preferentemente de entre -85°C y -40°C, más preferentemente entre -80°C y -45°C e incluso más preferentemente entre -70°C y -50°C. Estos valores de T_g hacen que las mezclas que pueden derivarse de aceites vegetales preparadas según la invención sean particularmente adecuadas para su utilización en composiciones elastoméricas como sustituto para aceites convencionales. En particular, se ha descubierto sorprendentemente que el valor de T_g 60 de las mezclas preparadas según la invención en ausencia de catalizador o utilizando catalizadores ácidos que comprenden compuestos de fósforo es superior al de mezclas preparadas utilizando ácido sulfúrico como catalizador y próximos a los de aceites diluyentes convencionales. Esto hace que la sustitución sea incluso más fácil, ya que las composiciones elastoméricas resultantes presentan propiedades dinámicas similares.

65 La temperatura de transición vítrea (T_g) se determina mediante calorimetría diferencial de barrido en una única ejecución desde -100°C hasta 30°C con una tasa de cambio de temperatura de 20°C/min.

Las mezclas de triglicéridos que comprenden estructuras oligoméricas preparadas según esta invención presentan preferentemente una densidad de entre 0,90 y 1,05 g/cm³ (T = 100°C). Ventajosamente el índice de acidez del producto es inferior a 50, preferentemente 10 y más preferentemente inferior a 5 mg de KOH/g.

Según un aspecto preferido las mezclas de triglicéridos que comprenden las estructuras oligoméricas presentan un índice de I₂ de entre 0 y 140 g de I₂/100 g.

El índice de saponificación de las mezclas de triglicéridos que comprenden estructuras oligoméricas es preferentemente de entre 150 y 500 mg de KOH/g.

El índice de hidroxilo de las mezclas de triglicéridos permanece preferentemente entre 10 y 100 mg de KOH/g.

Las mezclas de triglicéridos preparadas según la presente invención son insolubles en agua en ebullición. Sin embargo, dichas mezclas son completamente solubles en dietil éter, alcohol etílico, acetona y cloroformo a temperatura ambiental. También se caracterizan por una alta estabilidad frente a la hidrólisis.

Las mezclas de triglicéridos preparadas según esta invención pueden utilizarse como aceites diluyentes en composiciones elastoméricas.

También se caracterizan por una estabilidad muy alta frente a la hidrólisis y un bajo punto de fluidez. Por tanto, pueden utilizarse como lubricantes especiales. Debido a la alta estabilidad frente a la hidrólisis y a un bajo punto de fluidez, también pueden utilizarse como aditivos para cauchos, en particular como plastificantes. Una utilización posible adicional de las mezclas de triglicéridos según esta invención es como base para tintas.

En una forma de realización particularmente preferida, las mezclas de triglicéridos que comprenden estructuras oligoméricas complejas preparadas según esta invención pueden utilizarse como aceites diluyentes para composiciones elastoméricas basadas en cauchos naturales (NR), cauchos sintéticos o sus mezclas. Los ejemplos de cauchos sintéticos son cauchos a base de dieno tales como copolímeros de dieno conjugado con vinilareno (por ejemplo SBR, caucho de estireno-butadieno), polímeros de dieno (por ejemplo polibutadieno, poliisopreno), copolímeros de etileno-propileno, en particular terpolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM, monómero de etileno/propileno/dieno), y elastómeros termoplásticos tales como copolímeros de bloque de estireno-butadieno-estireno (SBS), cauchos de nitrilo polares, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno (NBR) y cauchos de estireno-isopreno-estireno (SIS). La utilización de composiciones elastoméricas basadas en cauchos naturales o cauchos de estireno-butadieno es particularmente ventajosa.

Si se utilizan como aceite diluyente, las mezclas de triglicéridos que comprenden estructuras oligoméricas preparadas según la invención se utilizan como tales o en una mezcla con aceites minerales y/o naturales. Los ejemplos de aceites minerales son DAE, TDAE y MES; ejemplos de aceites naturales son aceites de origen animal y vegetal incluyendo: aceite de cacahuete, aceites de *Brassicaceae*, aceites de cáñamo, aceites de cártamo, aceites de coco, aceites de girasol con un contenido en ácido oleico variable, aceites de jatrofa, aceites de linaza, aceites de oliva, aceites de macadamia, aceites de mahua, aceites de neem, aceites de palma, aceites de amapola, aceites de *Pongamia*, aceites de ricino, aceites de arroz, aceites de semilla del árbol del caucho (*Hevea brasiliensis*), aceites de semilla de maíz, aceites de mostaza, aceites de sésamo y aceites de pepitas de uva.

Las composiciones elastoméricas resultantes también pueden contener agentes de vulcanización (por ejemplo azufre) y aceleradores, activadores y retardantes de vulcanización, ácidos orgánicos, antioxidantes, cargas, coadyuvantes de procesamiento y otros aditivos, tal como se conoce en la materia.

Estas composiciones elastoméricas que contienen estructuras oligoméricas complejas que pueden derivarse de aceites vegetales según la presente invención se utilizan en particular en la producción de neumáticos.

A continuación se describirá el procedimiento para la preparación de mezclas de triglicéridos que comprenden estructuras oligoméricas según la invención utilizando ejemplos no limitativos.

Ejemplos

Preparación de la mezcla de partida

La mezcla de partida de triglicéridos que contiene ácidos dicarboxílicos se obtuvo a partir de la fase orgánica tras la etapa d) de hidrólisis al final del procedimiento de escisión oxidativa de aceite de girasol descrito en la solicitud de patente WO 2011/080296. Se evaporaron los ácidos carboxílicos libres presentes en la fase orgánica en un evaporador de película delgada que funcionaba a una presión de 500 Pa, con aceite de transferencia de calor a una temperatura de 270°C en las siguientes condiciones de funcionamiento:

Temperatura de alimentación = 105°C

ES 2 600 132 T3

Temperatura de fase de vapor = 205°C
Temperatura de residuo de reacción = 250°C
El Mn para la mezcla era de 215 Da.

- 5 Se esterificó esta mezcla de triglicéridos que contenía ácidos dicarboxílicos saturados con alcohol butílico en los siguientes ejemplos.

Caracterización del producto

- 10 Se determinaron los pesos moleculares mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), utilizando un cromatógrafo de líquidos Agilent 1100 equipado con tres columnas de gel PL de 5 µm conectadas en serie con porosidades de 10⁴, 10³ y 500 Angstrom (Å). Se utilizó cloroformo a una velocidad de flujo de 1 ml/min como eluyente. Se construyó la curva de calibración utilizando patrones de poliestireno. Se fijó la temperatura de columna a 40°C. Se disolvieron las muestras en cloroformo (0,15 mg/ml), se filtraron a través de filtros de teflón (diámetro de poro: 0,20 µm).

Ensayo de corrosión

- 20 Se llevó a cabo el ensayo de corrosión repitiendo la reacción de esterificación descrita en los ejemplos cinco veces utilizando una probeta de metal como paleta del agitador mecánico.

- 25 Se utilizaron probetas de metal de forma rectangular (de aproximadamente 50 mm x 20 mm con un grosor de aproximadamente 3 mm) de acero inoxidable 316 L para realizar el ensayo de corrosión. Antes de comenzar cada ensayo se determinó el peso de cada probeta utilizando una balanza analítica (media aritmética de tres sesiones de pesada sucesivas) y se determinó su área superficial en contacto con el medio de reacción.

Se calculó el área superficial en contacto con el medio de reacción [mm²] midiendo las dimensiones precisas de la probeta (longitud, anchura y grosor) utilizando un calibre y aplicando la siguiente fórmula:

- 30
$$\text{Área superficial en contacto con el medio de reacción [mm}^2\text{]} = 2 \cdot (b \cdot c + b \cdot d + c \cdot d) - e$$

en la que

- 35 b = longitud

c = anchura

d = grosor

- 40 e = área superficial de la probeta ocupada por la conexión con el agitador mecánico (y que por tanto no está en contacto con el medio de reacción).

- 45 Tras cada reacción se retiró la probeta del agitador mecánico y se lavó en las condiciones descritas en la norma NACE TM0169-2000 para probetas de acero inoxidable (HNO₃ al 10% p/p a 60°C hasta la retirada completa de cualquier material adherido a las mismas) y después con agua destilada a temperatura ambiental. Después se secó la probeta en un horno ventilado a 60°C.

- 50 Una vez devuelta hasta temperatura ambiental, se pesó la probeta con una balanza analítica y se calculó el peso como la media aritmética de tres sesiones de pesada sucesivas. Tras registrar el peso se ajustó la probeta de nuevo en el agitador mecánico para realizar la siguiente reacción de esterificación.

Se determinó la tasa de corrosión utilizando la siguiente fórmula

- 55
$$\text{Tasa de corrosión [mm/año]} = (\square p) \cdot 365 / (A \times d \times t)$$

en la que

$\square p$ [mg] = pérdida de peso de la probeta de metal

- 60 A [mm²] = área superficial de la probeta de metal en contacto con el medio de reacción al comienzo del ensayo

d [g/cm³] = densidad del material del que se fabrica la probeta de metal (densidad de acero inoxidable de 316 L = 7,98 g/cm³)

- 65 t [días] = duración total del ensayo (= suma de los cinco tiempos de reacción)

Ejemplo comparativo

5 Se esterificó la mezcla de partida (mezcla de triglicéridos que contenía ácidos dicarboxílicos) preparada tal como se describió anteriormente con alcohol butílico utilizando ácido sulfúrico como catalizador. Se llevó a cabo la reacción en un matraz de vidrio de 500 ml equipada con un agitador mecánico en el que se sustituyó la paleta por una probeta de acero inoxidable 316 L con el fin de realizar el ensayo de corrosión (dimensiones de probeta = 40,8 x 14,7 x 3,0 mm). Se calentó la mezcla de reacción a reflujo a 104°C durante 8 horas eliminando el agua formada en el transcurso de la reacción mediante destilación.

10 Después se purificó el producto de reacción lavando con agua destilada y una disolución acuosa de bicarbonato de sodio para retirar el catalizador ácido; después se separaron el alcohol butílico volátil en exceso y los butil ésteres mediante evaporación a vacío (presión = 10 Pa, temperatura de los vapores de desde 80-190°C).

15 El Mn para las mezclas de triglicéridos que contenían estructuras oligoméricas preparadas mediante la reacción de esterificación según la invención era de 1950 Da.

Se repitió la reacción de esterificación otras cuatro veces con el fin de realizar el ensayo de corrosión. Después del ensayo se encontró que la tasa de corrosión era de más de 0,50 mm/año.

20 **Ejemplo 1: Esterificación con ácido fosfórico y butanol**

25 Se esterificó la mezcla de partida utilizada en el ejemplo anterior con alcohol butílico según la invención utilizando un catalizador de ácido fosfórico. Se realizó la reacción en un matraz de vidrio de 500 ml equipado con un agitador mecánico en el que se había sustituido la paleta por una probeta de acero inoxidable 316 L con el fin de realizar el ensayo de corrosión (dimensiones de probeta = 51,3 x 19,5 x 2,9 mm). Se calentó la mezcla de reacción hasta una temperatura de 130°C a reflujo durante 8 horas, eliminándose el agua que se formaba en el transcurso de la reacción mediante destilación.

30 Se retiró el catalizador ácido mediante un simple lavado con agua destilada.

Después se separaron el exceso de alcohol butílico volátil y butil ésteres mediante evaporación a vacío en las mismas condiciones que en el ejemplo anterior (presión = 10 Pa; temperatura de los vapores de desde 80-190°C).

35 El Mn de las mezclas de triglicéridos que contenían estructuras oligoméricas preparadas utilizando la reacción de esterificación según la invención era de 1665 Da.

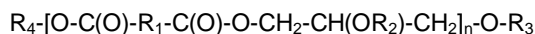
Se repitió la reacción de esterificación otras cuatro veces con el fin de realizar el ensayo de corrosión. Al final del ensayo la tasa de corrosión era de 0,07 mm/año.

40 Para una actividad catalítica igual, la utilización de ácido ortofosfórico reduce de manera apreciable la tasa de corrosión del equipo de reacción.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de mezclas de triglicéridos que comprenden una o más de las estructuras oligoméricas siguientes:

5



en la que

- 10 R_1 se selecciona de entre alquilenos C_2-C_{22} ,
- R_2 se selecciona de entre uno o más de los grupos siguientes que consisten en residuos de ácido dicarboxílico C_6-C_{24} y residuos de ácido monocarboxílico C_6-C_{24} ,
- 15 R_3 se selecciona de entre uno o más de los grupos siguientes que consisten en H, residuos de ácido dicarboxílico C_6-C_{24} y residuos de ácido monocarboxílico C_6-C_{24} ,
- R_4 es un grupo alquilo,
- 20 n es un número entero igual o superior a 2,
- siendo dichos ácidos dicarboxílicos C_6-C_{24} de R_2 y R_3 esterificados con monoalcoholes y presentando dicha mezcla de triglicéridos un peso molecular medio en número (Mn) de entre 800 y 10.000 Da, siendo el método para medir el peso molecular divulgado en la descripción
- 25 que comprende la etapa de esterificar una mezcla de uno o más triglicéridos que contiene ácidos dicarboxílicos saturados con alcoholes a unas temperaturas entre 50 y 250°C y que tiene lugar en ausencia de catalizador o en presencia de un catalizador ácido que consiste en uno o más compuestos de fósforo.
- 30 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha etapa de esterificación tiene lugar a unas temperaturas entre 60 y 180°C y en presencia de un catalizador ácido que consiste en uno o más compuestos de fósforo.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que dicha etapa de esterificación tiene lugar a unas temperaturas entre 80 y 140°C y en presencia de un catalizador ácido que consiste en uno o más compuestos de fósforo.
- 35 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el catalizador ácido que consiste en uno o más compuestos de fósforo se selecciona de entre: ácidos minerales que contienen fósforo, sus derivados orgánicos en los que el ácido está esterificado con alcoholes o sus mezclas.
- 40 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicho catalizador ácido que consiste en uno o más compuestos de fósforo se selecciona de entre: ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácidos oligo- o polifosfóricos, productos de condensación de ácido fosfórico o ésteres de ácido fosfórico, o sus mezclas.
- 45 6. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que dicho catalizador ácido comprende ácido fosfórico.
7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha etapa de esterificación tiene lugar a unas temperaturas entre 100 y 220°C y en ausencia de catalizador.
- 50 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que dicha etapa de esterificación tiene lugar a unas temperaturas entre 150 y 210°C en ausencia de catalizador.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicha etapa de esterificación se lleva a cabo eliminando el agua que se forma en el curso de la reacción.
- 55 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla de uno o más triglicéridos que contiene ácidos dicarboxílicos saturados es el producto de la escisión oxidativa de aceites vegetales.