

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 691**

51 Int. Cl.:

C10M 105/38 (2006.01)

C10M 177/00 (2006.01)

C07C 5/25 (2006.01)

C07C 67/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.11.2008 PCT/US2008/083899**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2009 WO09097041**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2008 E 08871667 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.12.2016 EP 2250241**

54 Título: **Síntesis de biolubricantes en base a diéster a partir de epóxidos**

30 Prioridad:

31.01.2008 US 23695

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

20.07.2017

73 Titular/es:

**CHEVRON U.S.A., INC. (100.0%)
6001 Bollinger Canyon Road
San Ramon, CA 94583, US**

72 Inventor/es:

**MILLER, STEPHEN JOSEPH;
ZHOU, ZHEN y
ELOMARI, SALEH A.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 625 691 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

Síntesis de biolubricantes en base a diéster a partir de epóxidos

Campo de la invención

5 Esta invención se relaciona con métodos para sintetizar diésteres, adecuados para uso como lubricantes en base a diésteres particularmente en los que están hechos a partir de al menos un precursor derivado biológicamente.

Antecedentes

10 Se han usado ésteres como aceites lubricantes por más de 50 años. Estos se usan en una variedad de aplicaciones que varían desde motores de jet hasta refrigeración. De hecho, los ésteres fueron los primeros aceites de motor de cárter sintético en aplicaciones automotrices. Sin embargo, los ésteres dieron paso a las polialfaolefinas (PAOs) debido al bajo costo de las PAO y sus similitudes de formulación con aceites minerales. En aceites de motor completamente sintéticos, sin embargo, los ésteres son casi siempre usados en combinación con las PAO para equilibrar el efecto sobre los sellos, solubilidad aditiva, reducción de volatilidad, y mejoramiento en la eficiencia de energía por mayor lubricidad.

15 Los lubricantes en base a ésteres, en general, tienen excelentes propiedades de lubricación debido a la polaridad de las moléculas de éster de las cuales están compuestos. Los grupos de ésteres polares de dichas moléculas se adhieren a superficies metálicas cargadas positivamente creando películas protectoras que ralentizan el desgaste de las superficies metálicas. Dichos lubricantes son menos volátiles que los lubricantes tradicionales y tienden a tener puntos de inflamación mucho más altos y presiones de vapor mucho más bajas. Los lubricantes de éster son excelentes solventes y dispersantes, y puede fácilmente solvatar y dispersar los subproductos de degradación de aceites. Por lo tanto, reducen considerablemente la acumulación de lodos. Mientras los lubricantes de éster son estables a procedimientos térmicos y oxidativos, las funcionalidades de éster dan a los microbios un manejo con el cual hacer su biodegradación más eficientemente y más efectivamente que sus análogos en base a aceite mineral, lo que los hace más ambientalmente amigables. Sin embargo, la preparación de ésteres es más complicada y más costosa que la preparación de sus homólogos de PAO.

25 Recientemente, nuevas composiciones lubricantes en base a diéster y sus correspondientes síntesis se han descrito en la solicitud de patente de los Estados Unidos Serial No. 11/673,879 comúnmente asignada; archivada el 12 de febrero de 2007. Las rutas sintéticas descritas en esta solicitud de patente comprenden y/o generalmente proceden a través de la siguiente secuencia de pasos de reacción: (1) epoxidación de una olefina para formar un epóxido; (2) conversión del epóxido para formar un diol; y (3) esterificación del diol para formar un diéster.

30 El documento FR 2 276 286 divulga la preparación de diésteres y ésteres complejos mediante los pasos: (1) abrir un epóxido mediante la reacción con un ácido carboxílico y (2) hacer reaccionar el "éster-alcohol" obtenido con otro ácido carboxílico.

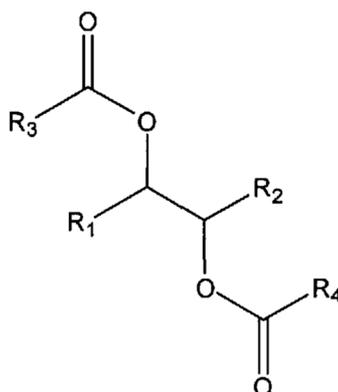
35 En vista de lo anterior, y a pesar de dichos avances descritos anteriormente en la síntesis de lubricantes en base a diéster, un método más simple, más eficiente de generación de éster-basado sería sumamente de manera particular útil, en el que dichos métodos usan materias primas renovables en posible combinación con la conversión de precursores de bajo valor (por ejemplo, olefinas y/o alcoholes Fischer-Tropsch) a lubricantes de ésteres de alto valor.

Breve descripción de la invención

40 La presente invención se dirige generalmente a métodos de fabricación de diésteres como se define en las reivindicaciones, y adecuados para uso como composiciones lubricantes en base a diéster. En algunas realizaciones, los métodos para fabricar tales lubricantes en base a diéster usan un precursor de biomasa. En estas u otras realizaciones, las especies precursoras de lubricantes también pueden obtenerse o derivarse de lo contrario de otros productos de reacción Fischer-Tropsch (FT) y/o la pirólisis de plástico residual.

45 En algunas realizaciones, la presente invención se dirige a procedimientos que comprenden los pasos de (a) epoxidar una olefina que tiene un número de carbonos de 8 a 16 para formar un epóxido que comprende un anillo epóxido; y (b) esterificar directamente el epóxido con un ácido carboxílico C₂ a C₁₈ para formar una especie de diéster que tiene viscosidad y punto de fluidez adecuado para su uso como lubricante. Dicha esterificación directa prosigue generalmente sin la producción y aislamiento de un intermedio de dioles que se esterifica posteriormente. Adicionalmente, dicha epoxidación y esterificación directa se llevan a cabo típicamente sobre una pluralidad de olefinas y epóxidos, respectivamente.

50 Típicamente, las composiciones lubricantes producidas por el procedimiento mencionado anteriormente comprenden una cantidad de al menos una especie de diéster, las especies de diéster que tienen la siguiente estructura:



en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ son iguales o seleccionados independientemente de grupos hidrocarburo C₂ a C₁₇.

Lo anterior ha esbozado ampliamente mejor las características de la presente invención con el fin de que la descripción detallada de la invención que sigue pueda entenderse mejor. A continuación se describirán características y ventajas adicionales de la invención que forman el objeto de las reivindicaciones de la invención.

Breve descripción de los dibujos

Para una comprensión más completa de la presente invención, y las ventajas de la misma, se hace ahora referencia a las siguientes descripciones tomadas conjuntamente con los dibujos adjuntos, en los que:

La FIG. 1 es un diagrama de flujo que ilustra un método de fabricación de composiciones lubricantes en base a diéster, en el que la síntesis asociada comprende una esterificación directa de un intermedio de epóxido-de acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención;

La FIG. 2 (Esquema 1) es un diagrama de flujo químico que ilustra un método a manera de ejemplo de fabricación de una composición lubricante en base a diéster sin la producción y aislamiento de un intermedio de diol, de acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención;

La FIG. 3 representa una mezcla ejemplar de las especies 1-7 que se pueden producir mediante los métodos de la presente invención;

La FIG. 4 representa una especie 8 a manera de ejemplo, 2-octanoiloxi-dodecilo éster de ácido octanoico, que se puede producir por medio de los métodos de la presente invención;

La FIG. 5 (Esquema 2); es un diagrama de flujo químico que ilustra un método presentado anteriormente (técnica anterior) para generar especies de diéster operables para uso en composiciones lubricantes y se muestra principalmente con propósitos comparativos; y

La FIG. 6 representa dos compuestos 9 y 10 en base a diéster, preparados a través de procedimientos descritos anteriormente y presentados aquí principalmente con fines comparativos.

Descripción detallada de la invención

1. Introducción

Como se ha mencionado en una sección anterior, la presente invención se dirige a métodos para fabricar diésteres como se definen en las reivindicaciones, adecuados para su uso como composiciones lubricantes en base a diéster. En algunas realizaciones, dichos métodos para fabricar tales lubricantes en base a diéster usan un precursor de biomasa y/o olefinas y/o alcoholes de bajo valor (por ejemplo, aquellos derivados de procedimientos Fischer-Tropsch (FT)) para producir lubricantes en base a diéster de alto valor. En algunas realizaciones, dichos lubricantes en base a diésteres se derivan de olefinas FT y ácidos grasos (carboxílicos). En estas u otras realizaciones, los ácidos grasos pueden ser de una fuente en base a bio (es decir, biomasa, fuente renovable) y/o pueden derivarse de alcoholes FT a través de oxidación.

Debido a que los biolubricantes y los biocombustibles capturan cada vez más la atención del público y se convierten en temas de interés para muchos en la industria petrolera, el uso de biomasa en la fabricación de dichos lubricantes podría ser atractivo desde varias perspectivas diferentes. En la medida en que la biomasa se usa de este modo en la fabricación de los lubricantes en base a diéster de la presente invención, se considera que tales lubricantes son biolubricantes.

2. Definiciones

5 Los "lubricantes", como se definen aquí, son sustancias (usualmente un fluido bajo condiciones operativas) introducidas entre dos superficies móviles para reducir así la fricción y el desgaste entre ellas. Los aceites base usados como aceites de motor son generalmente clasificados por el American Petroleum Institute como aceites minerales (Grupo I, II y III) o aceites sintéticos (Grupo IV y V). Véase la Publicación Número 1509 del American Petroleum Institute (API).

"Punto de fluidez", tal como se define aquí representa la temperatura más baja a la que verterá o fluirá un fluido. Véase, por ejemplo, ASTM International Standard Test Methods D 5950-96, D 6892-03 y D97.

10 "Punto de nube", como se define aquí, representa la temperatura a la cual un fluido empieza a separarse en fase debido a la formación de cristal. Véase, por ejemplo, ASTM International Standard Test Methods ASTM D 5773-95, D 2500, D 5551 y D 5771.

"Centistoke", abreviado "cSt", es una unidad para viscosidad cinemática de un fluido (por ejemplo, un lubricante), donde 1 centistoke es igual a 1 milímetro cuadrado por segundo (1 cSt = 1 mm²/s). Véase, por ejemplo, ASTM Standard Guide and Test Methods D 2270-04, D 445-06, D 6074, y D 2983.

15 Con respecto a la descripción de moléculas y/o fragmentos moleculares aquí, "R_n", donde n es un índice, se refiere a un grupo hidrocarburo, en el que las moléculas y/o fragmentos moleculares pueden ser lineales y/o ramificados.

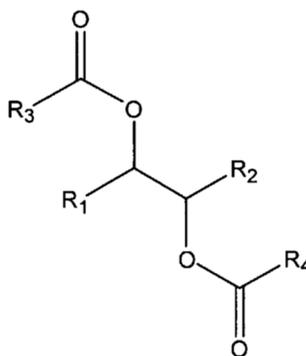
Como se define aquí, "C_n", donde "n" es un número entero, describe una molécula o fragmento de hidrocarburo (por ejemplo, un grupo alquilo) en donde "n" denota el número de átomos de carbono en el fragmento o molécula.

El prefijo "bio", como se usa aquí, se refiere a una asociación con un recurso renovable de origen biológico, siendo dichos recursos generalmente exclusivos de los combustibles fósiles.

20 El término "olefina interna", tal como se usa aquí, se refiere a una olefina (es decir, un alqueno) que tiene un doble enlace carbono-carbono no terminal (C=C). Esto es en contraste con las "α-olefinas" que soportan un doble enlace carbono-carbono terminal.

3. Composiciones lubricantes de diéster

25 Los procedimientos de la presente invención proporcionan generalmente para composiciones lubricantes en base a diéster que comprenden una cantidad de especies de diéster (vicinales) que tienen la siguiente estructura química:



donde R₁, R₂, R₃ y R₄ son iguales o seleccionados independientemente de un fragmento de carbono C₂ a C₁₇.

30 Con respecto a las especies de diésteres anteriormente mencionadas, la selección de R₁, R₂, R₃ y R₄ puede seguir cualquiera o todos de varios criterios. Por ejemplo, en algunas realizaciones, R₁, R₂, R₃ y R₄ se seleccionan de tal manera que la viscosidad cinemática de la composición a una temperatura de 100°C es típicamente 3 centistokes (cSt) o mayor. En algunas u otras realizaciones, R₁, R₂, R₃ y R₄ se seleccionan de manera que el punto de fluidez del lubricante resultante sea -20°C o menor. En algunas realizaciones, R₁ y R₂ se seleccionan para tener un número de carbonos combinado (es decir, el número total de átomos de carbono) de 6 a 14. En estas u otras realizaciones, R₃ y R₄ se seleccionan para tener un número de carbonos combinado de 10 a 34. Dependiendo de la realización, dichas especies de diéster resultantes pueden tener una masa molecular entre 340 unidades de masa atómica (a.m.u.) y 780 a.m.u.

40 En algunas realizaciones, dichas composiciones descritas anteriormente son sustancialmente homogéneas en términos de su componente de diéster. En algunas u otras realizaciones, el componente de diéster de tales composiciones comprende una variedad (es decir, una mezcla) de especies de diéster. En algunas realizaciones, la composición lubricante en base a diéster que se produce comprende al menos una especie de diéster derivada de una olefina de C₈ a C₁₄ y un ácido carboxílico de C₆ a C₁₄.

En algunas de las realizaciones descritas anteriormente, la composición lubricante en base a diéster comprende especies de diéster seleccionadas del grupo que consiste en 2-decanoiloxi-1-hexil-octil éster de ácido decanoico y sus isómeros, 1-hexil-2-tetradecanoiloxi-octil éster de ácido tetradecanoico y sus isómeros, 2-dodecanoiloxi-1-hexil-octil éster de ácido dodecanoico y sus isómeros, 2-hexanoiloxi-1-hexil-octil éster de ácido hexanoico y sus isómeros, 2-octanoiloxi-1-hexil-octil éster de ácido octanoico y sus isómeros, 2-hexanoiloxi-1-pentil-heptil éster de ácido hexanoico e isómeros, 2-octanoiloxi-1-pentil-heptil éster de ácido octanoico e isómeros, 2-decanoiloxi-1-pentil-heptil éster de ácido decanoico e isómeros, 2-ecanoiloxi-1-pentil-heptil éster de ácido decanoico y sus isómeros, 2-dodecanoiloxi-1-pentil-heptil éster de ácido dodecanoico e isómeros, 1-pentil-2-tetradecanoiloxi-heptil éster de ácido tetradecanoico e isómeros, 1-butil-2-tetradecanoiloxi-hexil éster de ácido tetradecanoico e isómeros, 1-butil-2-dodecanoiloxi-hexil éster de ácido dodecanoico e isómeros, 1-butil-2-decanoiloxi-hexil éster de ácido decanoico e isómeros, 1-butil-2-octanoiloxi-hexil éster de ácido octanoico e isómeros, 1-butil-2-hexanoiloxi-hexil éster de ácido hexanoico e isómeros, 1-propil-2-tetradecanoiloxi-pentil éster de ácido tetradecanoico e isómeros, 2-dodecanoiloxi-1-propil-pentil éster de ácido dodecanoico e isómeros, 2-decanoiloxi-1-propil-pentil éster de ácido decanoico e isómeros, 2-octanoiloxi-1-propil-pentil éster de ácido octanoico e isómeros, 2-hexanoiloxi-1-propil-pentil éster de ácido hexanoico e isómeros, y mezclas de los mismos.

Es de notar que, en la mayoría de las aplicaciones, es improbable que los ésteres anteriormente descritos y sus composiciones se usen como lubricantes por sí mismos, pero se usan habitualmente como materiales de mezcla. Como tal, los ésteres con puntos de vaciado más altos también se pueden usar como materiales de mezcla con otros aceites lubricantes, ya que son muy solubles en hidrocarburos y aceites en base a hidrocarburos.

4. Métodos de fabricación de lubricantes de diéster

Como menciono anteriormente, la presente invención se dirige generalmente a métodos para fabricar las composiciones lubricantes descritas anteriormente.

Haciendo referencia al diagrama de flujo mostrado en la Fig. 1, en algunas realizaciones, los procedimientos para fabricar las especie de diéster (vicinal) mencionada anteriormente, que tienen típicamente viscosidad de aceite de base lubricante y punto de fluidez, comprenden los siguientes pasos: (Paso 101) epoxidar una olefina (o cantidad de olefinas) que tiene un número de carbonos desde 8 a 16 para formar un epóxido que comprende un anillo epóxido; y (Paso 102) esterificar directamente (sometiendo a esterificación, es decir, diacilación) el epóxido con un ácido carboxílico C₂ a C₁₈ para formar una especie de diéster. Generalmente, las composiciones lubricantes que comprenden dichas especies de diéster tienen una viscosidad de 3 centistokes o más a una temperatura de 100°C. Se apreciará por aquellos expertos en la técnica que, en las etapas de epoxidación y esterificación, típicamente se hace reaccionar una pluralidad de olefinas y epóxidos, respectivamente, para producir la producción de una pluralidad de especies de diéster.

En algunas realizaciones, donde se forma una cantidad de tales especies de diéster, la cantidad de especies de diéster puede ser sustancialmente homogénea, o puede comprender una mezcla de dos o más especies de diéster diferentes.

En algunas realizaciones, el diéster así formado se mezcla o se mezcla con un aceite base seleccionado del grupo que consiste en aceites del Grupo I, aceites del Grupo II, aceites del Grupo III, y mezclas de los mismos.

En algunas de dichas realizaciones del método descritas anteriormente, la olefina usada es un producto de reacción de un procedimiento de Fischer-Tropsch. En algunas u otras realizaciones, la olefina usada se deriva de la pirólisis de plástico residual. Generalmente, sin embargo, la fuente de las olefinas no está particularmente limitada.

En algunas realizaciones, la olefina es una α -olefina (es decir, una olefina que tiene un doble enlace en un extremo de la cadena). En dichas realizaciones, a menudo es necesario transformar en isómero la olefina para internalizar el doble enlace. Dicha isomerización se lleva a cabo típicamente de manera catalítica usando un catalizador tal como, pero no limitado a, aluminosilicato cristalino y materiales similares y aluminofosfatos. Véase, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos Nos. 2,537,283; 3,211,801; 3,270,085; 3,327,014; 3,304,343; 3,448,164; 4,593,146; 3,723,564 y 6,281,404; la última de las cuales reivindica un catalizador cristalino en base a aluminofosfato con poros 1-dimensionales de tamaño entre 3.8 Å y 5 Å.

Como un ejemplo de dicha isomerización descrita anteriormente y como se indica en el Esquema 1 (Fig. 2), las alfa-olefinas de Fischer-Tropsch (α -olefinas) se pueden transformar en isómeros para las correspondientes olefinas internas seguidas de epoxidación. Los epóxidos se pueden transformar a continuación en diésteres correspondientes mediante (di)-esterificación directa con los ácidos carboxílicos apropiados. Es típicamente necesario convertir alfa olefinas en olefinas internas porque los diésteres de alfa olefinas, especialmente alfa-olefinas de cadena corta, tienden a ser sólidos o ceras. Las alfa-olefinas "que se internan", seguidas por la transformación a las funcionalidades del diéster, introducen ramificaciones a lo largo de la cadena, lo que reduce el punto de fluidez de los productos pretendidos. Los grupos éster con su carácter polar mejorarían adicionalmente la viscosidad del producto final. La adición de ramas durante el paso de isomerización (isomerización) tenderá a aumentar el número de carbonos y, por tanto, la viscosidad. También puede disminuir los puntos de vertido y nubosidad asociados. Es típicamente preferible tener unas pocas ramas más largas que muchas ramas cortas, ya que la ramificación incrementada tiende a disminuir el índice de viscosidad (VI)

Con respecto al paso de epoxidación (es decir, la etapa de epoxidación), en algunas realizaciones, la olefina descrita anteriormente (preferiblemente una olefina interna) puede hacerse reaccionar con un peróxido (por ejemplo, H_2O_2) o un peroxiacido (por ejemplo, ácido peroxiacético) para generar un epóxido. Véase, por ejemplo, D. Swern, in *Organic Peroxides Vol. II*, Wiley - Interscience, Nueva York, 1971, págs. 355 - 533; Y B. Plesnicar, en *Oxidation in Organic Chemistry*, Parte C, W. Trahanovsky (ed.), Academic Press, Nueva York 1978, pp. 221-253.

Con respecto a la etapa de esterificación directa (es decir, la etapa de esterificación), en algunas realizaciones esta etapa se lleva a cabo en presencia de un catalizador. Dichas especies de catalizadores pueden incluir, pero no se limitan a, H_3PO_4 , H_2SO_4 , ácido sulfónico, ácidos de Lewis, ácidos sólidos en base a sílice y aluminio, amberlyst, óxido de tungsteno y mezclas y combinaciones de los mismos y similares.

En algunas de las realizaciones del método descritas anteriormente, el ácido carboxílico se puede derivar de alcoholes generados por un procedimiento de Fischer-Tropsch y/o puede ser un ácido graso bio-derivado. Nótese que los ácidos carboxílicos pueden ser de un solo tipo (por ejemplo, longitud), o pueden ser una mezcla de tipos. Adicionalmente, en algunas realizaciones, las cantidades de anhídrido de ácido carboxílico pueden utilizarse también junto con el ácido carboxílico en la esterificación.

En algunas realizaciones, durante el paso de esterificación directamente, se realizan esfuerzos para eliminar el agua producida como resultado del procedimiento de esterificación. Tales esfuerzos pueden impactar positivamente en el rendimiento del diéster.

Independientemente de la fuente de la olefina, en algunas realizaciones, el ácido carboxílico usado en el método descrito anteriormente se deriva de la biomasa. En algunas de dichas realizaciones, esto implica la extracción de algún componente de aceite (por ejemplo, triglicérido) de la biomasa y la hidrólisis de los triglicéridos de los cuales el componente de aceite está compuesto para formar ácidos carboxílicos libres.

5. Variaciones

Las variaciones (es decir, realizaciones alternativas) sobre las composiciones lubricantes descritas anteriormente incluyen, pero no se limitan a, uso de mezclas de olefinas convertidas en isómeros y/o mezclas de olefinas que tienen un número diferente de carbonos. Esto conduce a mezclas de diéster en las composiciones del producto. Las variaciones en los procedimientos descritos anteriormente incluyen, pero no se limitan a, el uso de ácidos carboxílicos derivados de alcoholes FT por oxidación.

A pesar de las ventajas de los métodos de la presente invención, en algunas realizaciones, puede ser ventajoso combinar los métodos de la presente invención con aquellos descritos en el documento US 2008/194444.

6. Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para demostrar, y/o para ilustrar mejor, realizaciones particulares de la presente invención. Se debe apreciar por aquellos expertos en la técnica que los métodos divulgados en los ejemplos que siguen meramente, representan realizaciones a manera de ejemplo de la presente invención.

EJEMPLO 1

Este Ejemplo sirve para ilustrar la epoxidación de tetradecenos para formar epóxidos de tetradeceno y la posterior esterificación de los epóxidos de tetradeceno para formar especies de diéster operables para uso en/como composiciones lubricantes en base a diéster, de acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención.

Los tetradecenos se epoxidaron como sigue usando un procedimiento general para la epoxidación de 7,8-tetradeceno. A una solución agitada de 143 gramos (0.64 moles) de mCPBA al 77% (ácido meta-cloroperoxibenzoico) en 500 mL de cloroformo, se añadió gota a gota 100 gramos (0.51 moles) de 7,8-tetradeceno en 200 mL de cloroformo durante un periodo de 45 minutos. La mezcla de reacción resultante se agitó durante la noche. La solución lechosa resultante se filtró posteriormente para eliminar el ácido meta-cloro-benzoico que se formó en la misma. Después se lavó el filtrado con una solución acuosa al 10% de bicarbonato sódico. La capa orgánica se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentró en un evaporador rotatorio. La reacción proporcionó el epóxido deseado (isómeros de epóxidos de n-tetradeceno) como aceite incoloro con un rendimiento del 93%.

Los isómeros de epóxidos de n-tetradeceno (10.6 gramos, 50 mmol) se mezclaron con ácido láurico (30 gramos, 150 mmol) y H_3PO_4 al 85% (0.1 gramos, 0.87 mmol). La mezcla se agitó y se burbujeó/purgó con nitrógeno a $150^\circ C$ por 20 horas. El ácido láurico en exceso se eliminó del producto primero por recristalización en hexano con posterior filtración a $-15^\circ C$ y luego añadiendo una cantidad calculada de solución de NaOH 1N y filtrando la sal de laurato de sodio. El producto de diéster recogido (21.8 gramos, 73% de rendimiento) era un aceite transparente amarillo claro. El aceite comprendía una mezcla de las especies de diéster 1-7 representadas en la Fig. 3.

EJEMPLO 2

Este Ejemplo sirve para ilustrar la esterificación directa de epóxido de 1-dodeceno (2-decil-oxirano) para dar una especie diéster, de acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención.

5 Se disolvieron cantidades de epóxido de 1-dodeceno (9.2 gramos, 50 mmol) y ácido octanoico (14.4 gramos, 100 mmol) en 12 ml de tolueno, y se añadió H_3PO_4 al 85% (0.3 gramos, 0.87 mmol). La mezcla se agitó y se burbujeó/purgó con nitrógeno a 140°C por 23 horas. La mezcla se lavó posteriormente con una solución saturada de K_2CO_3 , se filtró y se separó para eliminar los ácidos, la capa orgánica se secó con $MgSO_4$ anhidro y se evaporó bajo presión reducida. Haciendo referencia a la Fig. 4, el producto 8 de diéster, 2-octanoiloxi-dodecilo éster de ácido octanoico, (18 gramos, rendimiento 83%) era un aceite transparente, incoloro.

EJEMPLO 3 (COMPARATIVO)

10 Este Ejemplo sirve para ilustrar la síntesis y aislamiento de un diol y la posterior esterificación de dicho diol en el camino hacia la síntesis de una especie de diéster, de acuerdo con los métodos descritos en el documento US 2008/194444. Este Ejemplo comparativo difiere de las realizaciones de la presente invención en que se produce un diol y se aísla para esterificación posterior (como se representa en la Figura 5, Esquema 2), en lugar de esterificar el epóxido directamente.

15 1. Preparación y Aislamiento de Diol

En un matraz de reacción de 1 mL de 3 bocas equipado con un agitador de cabeza y un baño de hielo, se añadieron 75 mL de peróxido de hidrógeno al 30% a 300 ml de ácido fórmico al 96%. A esta mezcla, se añadieron lentamente durante un periodo de 30 minutos 100 g (0.51 moles) de 7-tetradeceno (adquirido de Aldrich Chemical Co.) a través de un embudo de goteo. Una vez que la adición de la olefina estaba completa, la reacción se dejó agitar mientras se enfriaba con el baño de hielo para prevenir el aumento de la temperatura por encima de 40-50°C durante 2 hrs. El baño de hielo se retiró entonces y la reacción se agitó a temperatura ambiente durante la noche. La mezcla de reacción se concentró con un evaporador rotatorio en un baño de agua caliente a aprox. 3.99 kPa (aproximadamente 30 torr) para eliminar la mayor parte del agua y del ácido fórmico. A continuación, se añadieron muy lentamente (en pequeñas porciones) 100 mL de una solución 1 M de hidróxido de sodio enfriada con hielo y cuidadosamente al residuo restante de la reacción. Una vez que se añadió toda la solución de hidróxido de sodio, la mezcla se dejó agitar durante 45-60 minutos adicionales a temperatura ambiente. La mezcla se diluyó con 500 mL de acetato de etilo y se transfirió a un embudo de separación. La capa orgánica se seccionó y la capa acuosa se extrajo 3 veces (3x200 mL) con acetato de etilo. Los extractos de acetato de etilo se combinaron y se secaron sobre anhidro de $MgSO_4$. La filtración, seguida por concentración en un evaporador rotatorio a presión reducida en un baño de agua caliente, dio el diol deseado como polvo blanco con un rendimiento del 88% (95 gramos). El diol producido y aislado (tetradecano-7,8-diol) se caracterizó por espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) y cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS).

20 2. Conversión del diol a un diéster

Lo que sigue sirve para ilustrar la síntesis del diéster 10 (2-decanoiloxi-1-hexil-octil éster de ácido decanoico) a partir de tetradecano-7,8-diol (véase más arriba). La Fig. 6 representa el diéster 10, así como el diéster 9 (2 hexanoiloxi-1-hexil-octil éster de ácido hexanoico), siendo este último preparado de forma similar usando ácido hexanoico o una variante anhidra del mismo.

En un matraz de reacción de 1 L de 3 bocas equipado con un agitador de cabeza, un condensador de reflujo y un embudo de goteo, se añadieron 50 gramos (0.23 moles) de tetradecano-7,8-diol (preparado anteriormente) y 60 gramos (0.59 moles) de trietilamina y la cantidad catalítica de dimetilaminopiridina (6.5 gramos, 0.052 moles) se mezclaron en 500 mL de hexano anhidro. La solución se enfrió con un baño de hielo. A esta solución se añadieron gota a gota 97 gramos (0.51 mol) de cloruro de decanoilo durante un período de 15 minutos. Una vez completada la adición, se retiró el baño de hielo y se dejó agitar la reacción durante la noche. A continuación, se añadieron 12 gramos adicionales de cloruro de decanoilo y la reacción se reflujo durante la noche. La solución de reacción "lechosa" resultante se neutralizó con agua. La mezcla resultante de dos capas se transfirió entonces a un embudo de separación. La capa orgánica (superior) se separó y se lavó con 2x500 mL de agua. La capa acuosa se extrajo con 3x300 mL de éter. Los extractos de éter y la capa orgánica original se combinaron, se secaron sobre $MgSO_4$, se filtraron y se concentraron sobre un evaporador rotatorio a presión reducida. El residuo resultante se analizó por espectroscopia de RMN e infrarrojo (IR) y GC/MS. Dicho análisis confirmó la presencia de ácido decanoico. La mezcla se trató con solución acuosa 3 M de carbonato de sodio (para neutralizar la impureza ácida) en 500 mL de hexano. La capa de hexano se secó sobre $MgSO_4$, se filtró y se concentró en un evaporador rotatorio para dar el producto de diéster deseado como un aceite viscoso incoloro con un olor dulce con un rendimiento del 81% (100.5 gramos). GC/MS indicó la presencia de menos de 1% de ácido residual en el producto.

45 7. Resumen

55 En resumen, la presente invención proporciona métodos (procedimiento) de fabricación de diésteres, adecuados para su uso como composiciones lubricantes en base a diéster, en la que dichos métodos comprenden una etapa de diesterificar directamente un intermedio epóxido. En algunas realizaciones, los métodos para fabricar tales lubricantes

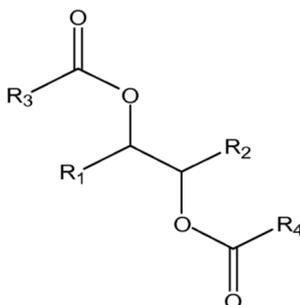
en base a diéster usan un precursor de biomasa y/u olefinas y/o alcoholes Fischer-Tropsch de bajo valor para producir lubricantes en base a diéster de alto valor. En algunas realizaciones, dichos lubricantes en base a diéster se derivan de olefinas FT y ácidos grasos. Los ácidos grasos pueden ser de una fuente en base a bio (es decir, biomasa, fuente

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento que comprende:

a) epoxidar una olefina que tiene un número de carbonos de 8 a 16 para formar un epóxido que comprende un anillo epóxido; y

5 b) esterificar directamente el epóxido con un ácido carboxílico C₂ a C₁₈ para formar una especie de diéster para su uso como un lubricante, teniendo las especies de diéster la siguiente estructura:



en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ son iguales o seleccionados independientemente de grupos hidrocarburo C₂ a C₁₇.

10 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la olefina se convierte en isómero desde una α -olefina hasta una olefina interna.

3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la olefina es de doble enlace convertida en isómero con un catalizador de isomerización de olefinas.

15 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el paso de esterificación directamente se cataliza por la presencia de un catalizador ácido.

5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el catalizador ácido se selecciona del grupo que consiste en H₃PO₄, H₂SO₄, ácido sulfónico, ácidos de Lewis, ácidos sólidos en base a sílice y alúmina, amberlyst, óxido de tungsteno y combinaciones de los mismos.

20 6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa de esterificación directamente comprende adicionalmente la presencia de un anhídrido de ácido carboxílico.

7. El procedimiento de la reivindicación 1, que comprende además un paso de mezclar las especies de diéster con una o más otras especies seleccionadas del grupo que consiste en otras especies de diéster, aceites del Grupo I, aceites del Grupo II, aceites del Grupo III y mezclas de los mismos.

25 8. El procedimiento de la reivindicación 1, en la que la olefina es un producto de reacción de Fischer-Tropsch, o en el que la olefina es derivable de la pirólisis de plástico residual.

9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el ácido carboxílico es derivable de la biomasa.

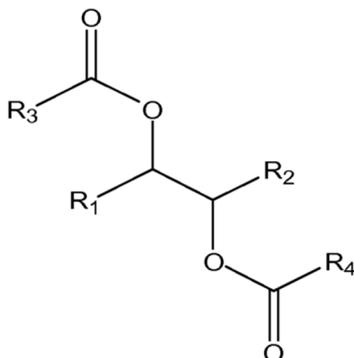
30 10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que las especies de diéster formada se selecciona del grupo que consiste en 2-decanoiloxi-1-hexil-octil éster de ácido decanoico y sus isómeros, 1-hexil-2-tetradecanoiloxi-octil éster de ácido tetradecanoico y sus isómeros, 2-dodecanoiloxi-1-hexil-octil éster de ácido dodecanoico y sus isómeros, 2-hexanoiloxi-1-hexil-octil éster de ácido hexanoico y sus isómeros, 2-octanoiloxi-1-hexil-octil éster de ácido octanoico y sus isómeros, 2-hexanoiloxi-1-pentil-heptil éster de ácido hexanoico e isómeros, 2-octanoiloxi-1-pentil-heptil éster de ácido octanoico e isómeros, 2-decanoiloxi-1-pentil-heptil éster de ácido decanoico e isómeros, 2-ecanoiloxi-1-pentil-heptil éster de ácido decanoico y sus isómeros, 2-dodecanoiloxi-1-pentil-heptil éster de ácido dodecanoico e isómeros, 1-pentil-2-tetradecanoiloxi-heptil éster de ácido tetradecanoico e isómeros, 1-butil-2-tetradecanoiloxi-hexil éster de ácido tetradecanoico e isómeros, 1-butil-2-dodecanoiloxi-hexil éster de ácido dodecanoico e isómeros, 1-butil-2-decanoiloxi-hexil éster de ácido decanoico e isómeros, 1-butil-2-octanoiloxi-hexil éster de ácido octanoico e isómeros, 1-butil-2-hexanoiloxi-hexil éster de ácido hexanoico e isómeros, 1-propil-2-tetradecanoiloxi-pentil éster de ácido tetradecanoico e isómeros, 2-dodecanoiloxi-1-propil-pentil éster de ácido dodecanoico e isómeros, 2-decanoiloxi-1-propil-pentil éster de ácido decanoico e isómeros, 2-octanoiloxi-1-propil-pentil éster de ácido octanoico e isómeros, 2-hexanoiloxi-1-propil-pentil éster de ácido hexanoico e isómeros, y mezclas de los mismos.

40 11. Un procedimiento que comprende:

(a) epoxidar una pluralidad de olefinas, teniendo dichas olefinas un número de carbonos de 8 a 16, para formar una pluralidad de epóxidos, cada uno de los cuales comprende un anillo epóxido; y

(b) esterificar directamente los epóxidos con una pluralidad de ácidos carboxílicos C₂ a C₁₈, convertir menos de 10 por ciento de dichos epóxidos en dioles, para formar una composición de diéster para su uso como un lubricante, donde la composición de diéster comprende una cantidad de especies de diéster que tiene la siguiente estructura:

5



en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ son iguales o seleccionados independientemente de grupos hidrocarburo C₂ a C₁₇.

10

12. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que el paso de esterificación se cataliza por la presencia de un catalizador ácido.

13. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que el paso de esterificación comprende adicionalmente la presencia de un anhídrido de ácido carboxílico.

15

14. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que al menos algo de la pluralidad de olefinas es derivable de un preprocedimiento seleccionado del grupo que consiste en síntesis de Fischer-Tropsch, pirólisis de plástico residual y combinaciones de los mismos.

15. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que al menos algunos de los ácidos carboxílicos son derivables de biomasa.

20

16. El procedimiento de la reivindicación 11, en el que la composición de diéster formada comprende especies de diéster seleccionadas del grupo que consiste en 2-decanoiloxi-1-hexil-octil éster de ácido decanoico y sus isómeros, 1-hexil-2-tetradecanoiloxi-octil éster de ácido tetradecanoico y sus isómeros, 2-dodecanoiloxi-1-hexil-octil éster de ácido dodecanoico y sus isómeros, 2-hexanoiloxi-1-hexil-octil éster de ácido hexanoico y sus isómeros, 2-octanoiloxi-1-hexil-octil éster de ácido octanoico y sus isómeros, 2-hexanoiloxi-1-pentil-heptil éster de ácido hexanoico e isómeros, 2-octanoiloxi-1-pentil-heptil éster de ácido octanoico e isómeros, 2-decanoiloxi-1-pentil-heptil éster de ácido decanoico e isómeros, 2-decanoiloxi-1-pentil-heptil éster de ácido decanoico y sus isómeros, 2-dodecanoiloxi-1-pentil-heptil éster de ácido dodecanoico e isómeros, 1-pentil-2-tetradecanoiloxi-heptil éster de ácido tetradecanoico e isómeros, 1-butil-2-tetradecanoiloxi-hexil éster de ácido tetradecanoico e isómeros, 1-butil-2-dodecanoiloxi-hexil éster de ácido dodecanoico e isómeros, 1-butil-2-decanoiloxi-hexil éster de ácido decanoico e isómeros, 1-butil-2-octanoiloxi-hexil éster de ácido octanoico e isómeros, 1-butil-2-hexanoiloxi-hexil éster de ácido hexanoico e isómeros, 1-propil-2-tetradecanoiloxi-pentil éster de ácido tetradecanoico e isómeros, 2-dodecanoiloxi-1-propil-pentil éster de ácido dodecanoico e isómeros, 2-decanoiloxi-1-propil-pentil éster de ácido decanoico e isómeros, 2-octanoiloxi-1-propil-pentil éster de ácido octanoico e isómeros, 2-hexanoiloxi-1-propil-pentil éster de ácido hexanoico e isómeros, y mezclas de los mismos.

30

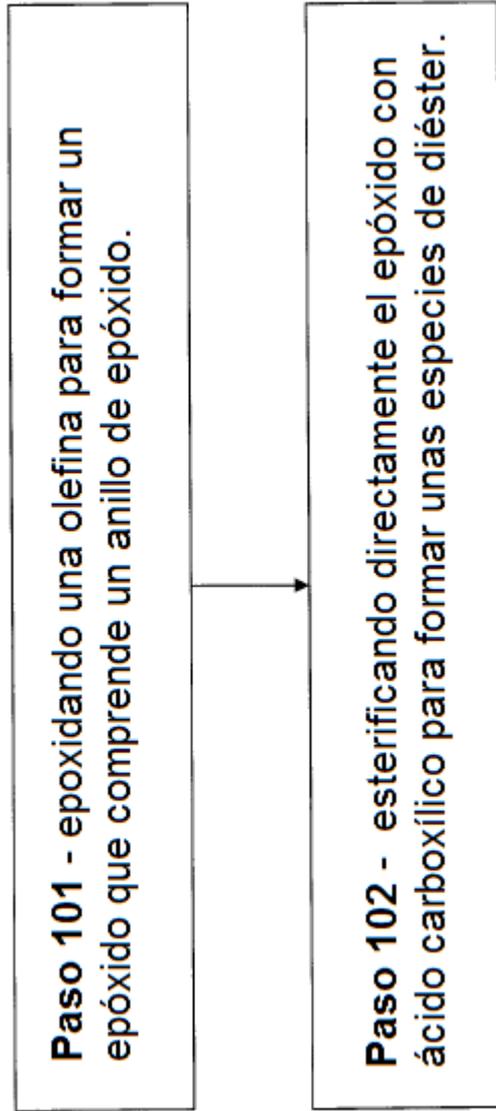


Fig. 1

Esquema 1

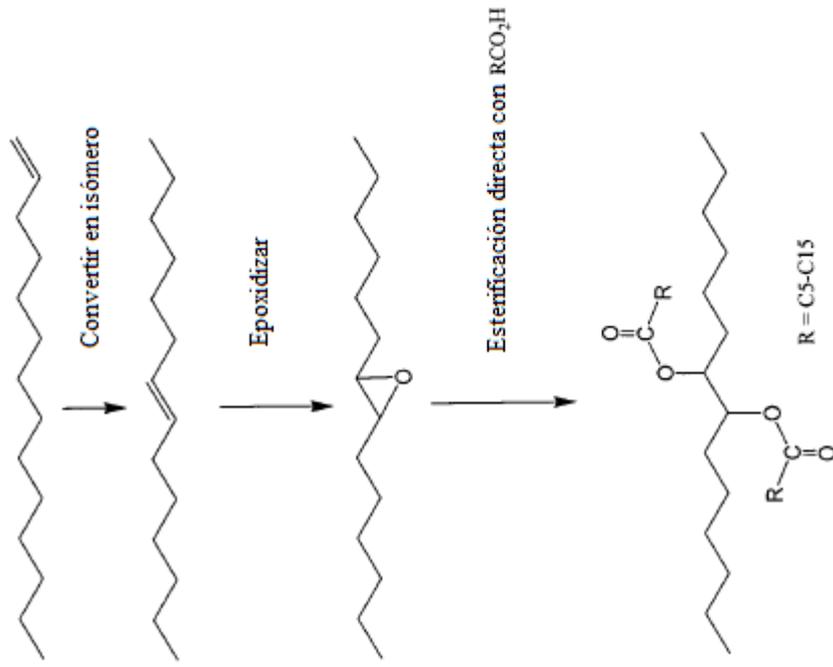


Fig. 2

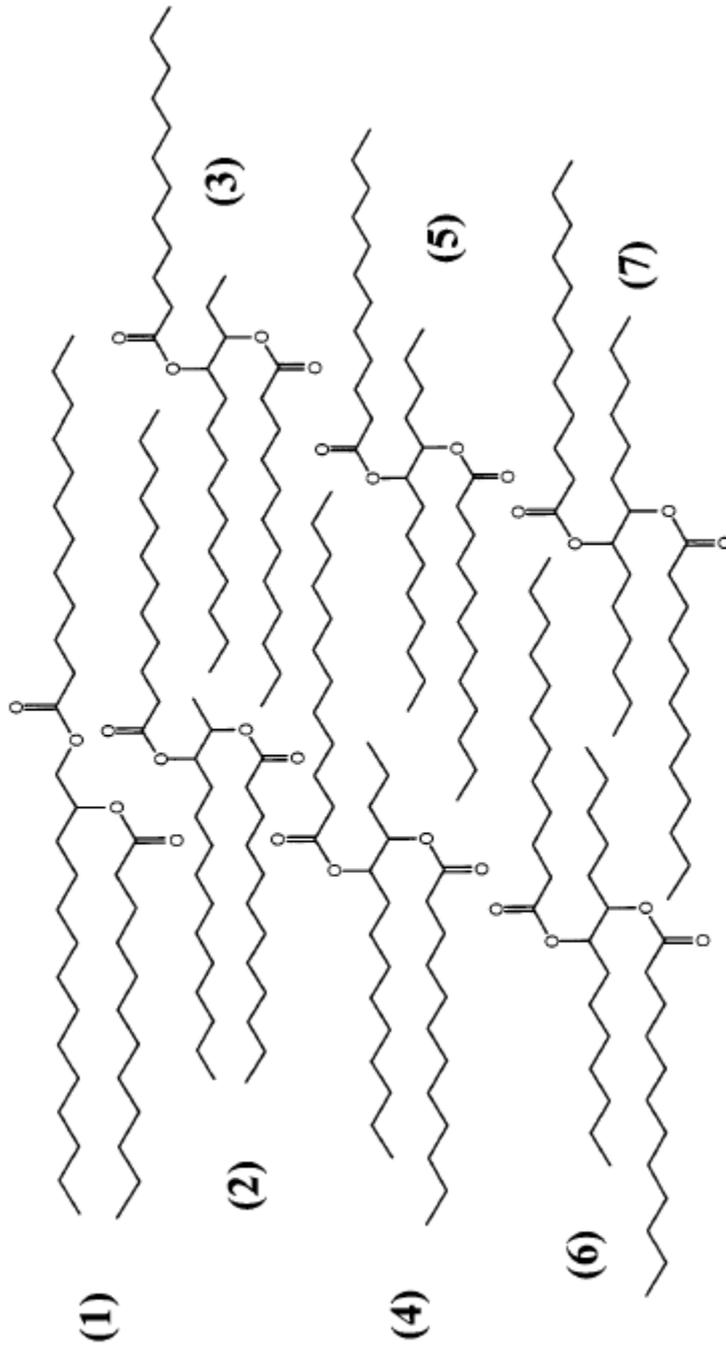


Fig. 3

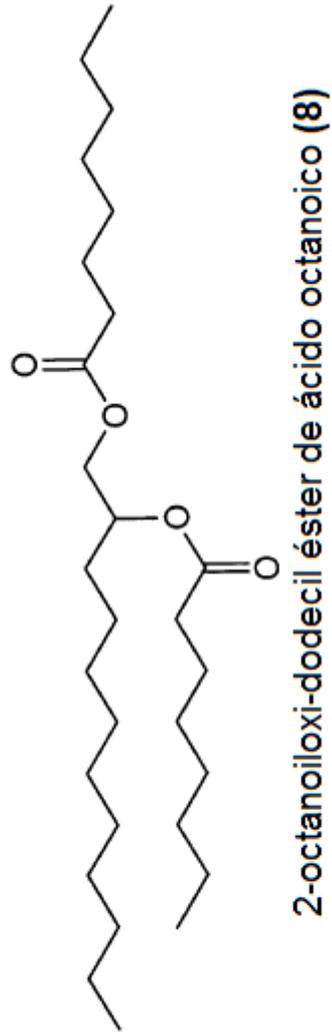
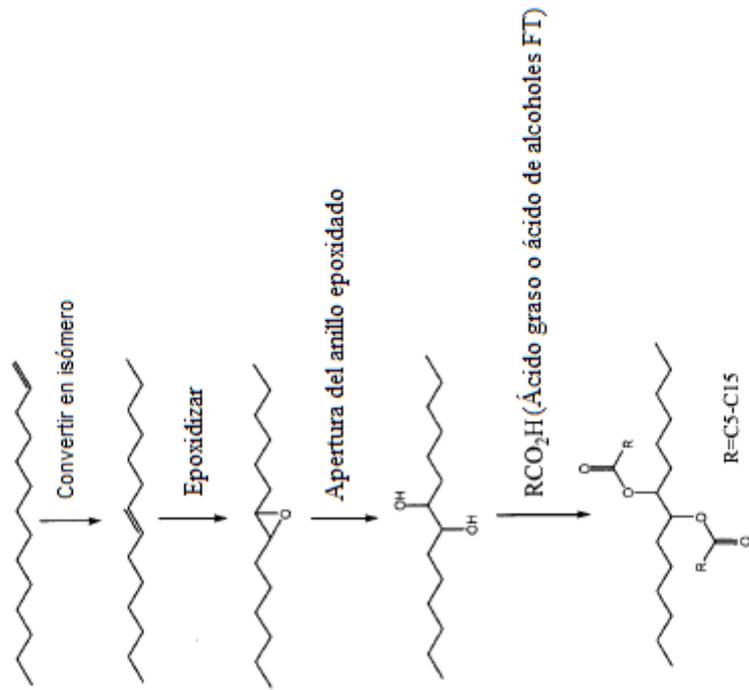


Fig. 4

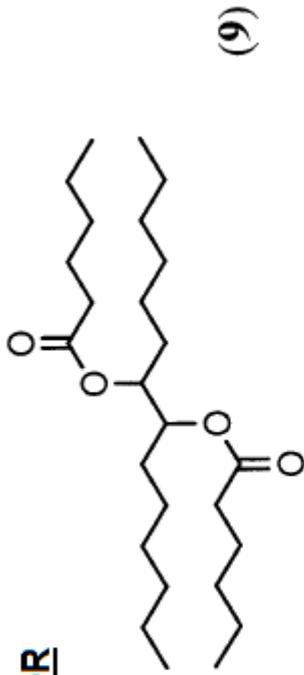
Esquema 2



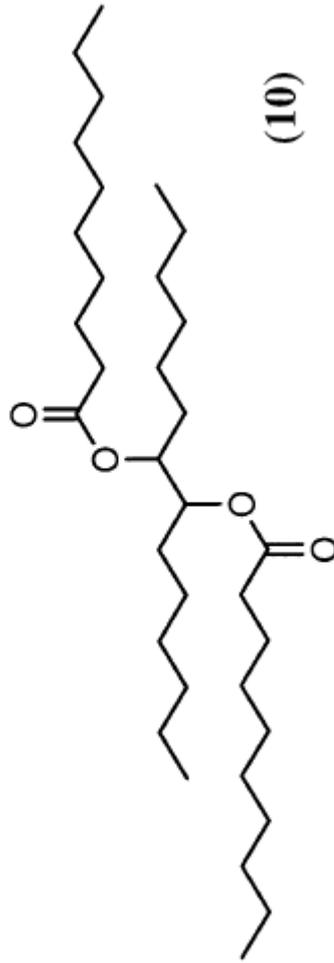
TÉCNICA ANTERIOR

Fig. 5

TÉCNICA ANTERIOR



2-hexanoiloxi-1-hexil-octil éster de ácido hexanoico



2-decanoiloxi-1-hexil-octil éster de ácido decanoico

Fig. 6