

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 370**

51 Int. Cl.:

C10M 105/34 (2006.01)

C10M 105/38 (2006.01)

C10M 105/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.10.2009** **PCT/SE2009/000463**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.05.2010** **WO10050871**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2009** **E 09823893 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017** **EP 2342312**

54 Título: **Aceite de base lubricante con bajo punto de fluidez**

30 Prioridad:

27.10.2008 SE 0802280

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

15.03.2018

73 Titular/es:

PERSTORP SPECIALTY CHEMICALS AB (100.0%)
284 80 Perstop, SE

72 Inventor/es:

JANSSON, ROBERT y
AUVINEN, IRMA

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 659 370 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

Aceite de base lubricante con bajo punto de fluidez

5 La presente invención se refiere a un aceite de base lubricante para turbina o motor de automóviles, de aviación, de barcos o estacionario que comprende al menos un éster entre el ácido 2-propilheptanoico y al menos un 1,3-propanodiol 2,2-sustituido y/o al menos un dímero, trímero o polímero del mismo y/o al menos una especie alcoxilada de un dicho 1,3-propanodiol 2,2-sustituido o un dicho dímero, trímero o polímero del mismo, y al uso de dicho aceite de base lubricante para motores de combustión interna y motores de turbina.

10 Para que sea adecuado para una aplicación específica, un lubricante, que comprende un aceite de base lubricante formulado con aditivos de rendimiento apropiados, debe cumplir exhaustivamente los requisitos de una aplicación específica y normalmente no es suficiente únicamente con cumplir con un parámetro específico, tal como la viscosidad, sino que se requiere el cumplimiento de todo el conjunto de propiedades de aplicación, lo que
15 comprende a menudo exigencias específicas para parámetros tales como viscosidad, estabilidad de la viscosidad, punto de inflamación, punto de fluidez, volatilidad etc.

Los aceites de base lubricantes se clasifican según el API (American Petroleum Institute, Publicación API 1509) en cinco categorías según su composición química: consistiendo los grupos I a III en diferentes grados de aceites de
20 base de aceite mineral, definiéndose el grupo IV para poli(α -olefinas) y reservándose el grupo V para todos los demás aceites de base, que incluyen aceites de base de ésteres. Se conoce en la técnica que los aceites de base de diferentes grupos contribuyen a determinados rendimientos de lubricante típicos, tales como propiedades a baja temperatura, propiedades de estabilidad frente a la oxidación y/o de compatibilidad. Se conoce también en la técnica, cuando se formula un producto lubricante final para una aplicación específica, que pueden combinarse dos
25 o más aceites de base de uno o más grupos. Se conoce que los ésteres sintéticos se combinan con aceites de base de otros grupos, tales como poli(α -olefina) del grupo IV de API, tal como se divulga en el documento US 5.151.205 o con aceites minerales, grupos 1 a 3 de API tal como se divulga en el documento US 5.665.683.

Normalmente, se formula un lubricante mediante la combinación de un aceite de base lubricante, o una mezcla de
30 aceites de base lubricantes, de propiedades inherentes adecuadas, con aditivos y otros adyuvantes de formulación opcionales. Los ésteres de dioles, trioles, tetroles y polioles son aceites de base lubricantes usados frecuentemente en una serie de aplicaciones de lubricante de alto rendimiento. Dichos ésteres se obtienen a partir de un alcohol que tiene dos o más grupos hidroxilo, alcohol que se esterifica con un ácido carboxílico o mezcla de ácidos. Durante el procedimiento de esterificación, los grupos hidroxilo de dicho alcohol se convierten parcial o totalmente en grupos
35 éster, por medio de tener un componente de ácido unido a los mismos.

La formulación de un lubricante que satisface las propiedades finales específicas implica normalmente la etapa de seleccionar un aceite de base que muestre de manera inherente propiedades que son próximas a las requeridas. Se conoce en la técnica que el ajuste preciso final de las propiedades deseadas puede realizarse por medio de
40 mezclado del aceite de base con otros componentes capaces de modificar las propiedades según las especificaciones y otras exigencias. Sin embargo, no siempre se prefiere el mezclado, ya que este introduce una complejidad en el sistema, al menos en forma de un aumento del número de componentes incluidos en el lubricante.

Se conoce además en la técnica que determinadas propiedades del éster pueden verse fuertemente influidas por la
45 selección de mezclas de materiales de partida en vez de reactantes individuales. Por ejemplo, el producto de éster puede estar compuesto por una mezcla de dichos alcoholes esterificados con un ácido carboxílico o dicho alcohol puede esterificarse con una mezcla de ácidos carboxílicos con el fin de obtener, por ejemplo, propiedades mejoradas de compatibilidad y de flujo en frío. En términos incluso más generales, esto puede aplicarse cuando se combina una mezcla de dichos alcoholes con una mezcla de ácidos carboxílicos con el fin de obtener una mezcla
50 estadística de productos finales de éster. Sin embargo, los ésteres basados en dichas mezclas de materias primas no se desean en todos los casos. Inducen en el sistema un grado de incertidumbre con respecto a la composición y uno o más de los compuestos de éster formados estadísticamente pueden contribuir a un rendimiento no deseado y/o adverso. Por tanto existen necesidades y exigencias de una gama de diferentes ésteres reactantes, esencialmente individuales, que muestren propiedades inherentes ventajosas.

55 El punto de fluidez es una propiedad de los lubricantes, que caracteriza las propiedades de flujo en frío de un lubricante. El punto de fluidez se notifica como la lectura de la menor temperatura a la que un lubricante de prueba muestra un grado de fluidez definido. En la norma ASTM D5950, se proporciona una descripción más detallada. Es deseable un bajo punto de fluidez en lubricantes que se destinan para su uso en condiciones de baja temperatura, que se producen por ejemplo en el arranque de motores en condiciones climatológicas frías y/o invernales. Los
60 ejemplos de aplicaciones que requieren buenas propiedades en frío incluyen, pero no se limitan a, lubricantes para automóviles y aviación, lubricantes para motores de automóviles, estacionarios y de dos tiempos, fluidos hidráulicos, lubricantes de refrigeración, grasas y fluidos dieléctricos.

65 Se conoce que los ésteres de ácidos carboxílicos ramificados contribuyen a reducir el punto de fluidez, tal como se divulga por ejemplo en el documento US 4.514.314. Sin embargo, hasta ahora los ácidos carboxílicos ramificados

usados y notificados son ramificados o bien neo o bien iso. El ácido 2-etilhexanoico es el único ácido carboxílico 2-ramificado usado que tiene más de cuatro carbonos y los ácidos carboxílicos divulgados en la bibliografía que tienen 10 átomos de carbono o más son o bien ácidos lineales, o bien ácidos iso o bien ácidos neo.

Ahora, se ha descubierto de forma bastante sorprendente que la introducción del ácido 2-propilheptanoico como el componente de ácido en un éster, que está destinado a ser un aceite de base lubricante, reduce significativamente el punto de fluidez del éster. La combinación obtenida, según la presente invención, de alto punto de inflamación, baja pérdida por evaporación, alta viscosidad y el punto de fluidez inesperada y excepcionalmente bajo y el alto valor del índice de viscosidad implican nuevas oportunidades tecnológicas en el ajuste de las propiedades de los lubricantes actualmente conocidos. No se han notificado hasta la fecha ni ácidos carboxílicos 2-ramificados, aparte del ácido 2-etilhexanoico bien conocido en la técnica, como material de partida, ni ninguna correlación entre el peso molecular del éster y el punto de fluidez del lubricante, para lubricantes de éster y/o aceites de base lubricantes.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a un aceite de base lubricante de turbina o de motor de automóviles, de aviación, de barcos o estacionario que comprende al menos un éster obtenido mediante la esterificación del ácido 2-propilheptanoico con (i) al menos un 1,3-propanodiol 2,2-sustituido y/o al menos un dímero, trímero o polímero del mismo, en el que dicho 1,3-propanodiol 2,2-sustituido es neopentilglicol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, trimetiloletano o trimetilolbutano, y/o (ii) al menos una especie alcoxilada de un dicho 1,3-propanodiol 2,2-sustituido o un dicho dímero, trímero o polímero del mismo.

Además, la presente invención se refiere al uso de un aceite de base lubricante que comprende al menos un éster entre el ácido 2-propilheptanoico y al menos un 1,3-propanodiol 2,2-sustituido y/o al menos un dímero, trímero o polímero del mismo y/o al menos una especie alcoxilada de un dicho 1,3-propanodiol 2,2-sustituido o un dicho dímero, trímero o polímero del mismo en la producción de un lubricante para motores de combustión interna y motores de turbina tales como motores de automóviles, motores de aviación, motores de barcos y motores estacionarios. Dichos motores pueden ejemplificarse adecuadamente por ejemplo mediante motores Otto, diésel, Wankel y a reacción, incluyendo los motores de dos tiempos. El aceite de base lubricante más preferido en el presente documento comprende un triéster de trimetilolpropano o un tetraéster de pentaeritritol y/o di-trimetilolpropano.

En realizaciones preferidas de la presente invención, dicho 1,3-propanodiol 2,2-sustituido es un 2,2-dialquil-1,3-propanodiol, un 2-alquil-2-hidroxi-1,3-propanodiol o un 2,2-dihidroxi-1,3-propanodiol, en el que dicho alquilo es preferiblemente un alquilo C₁-C₈. Las realizaciones más preferidas de dicho 1,3-propanodiol 2,2-sustituido y dicho dímero, trímero y polímero del mismo incluyen neopentilglicol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, trimetiloletano, trimetilolbutano, trimetilolpropano, pentaeritritol, di-trimetilolpropano y di-pentaeritritol. Dichas especies alcoxiladas se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, pentaeritritol, di-trimetilolpropano y di-pentaeritritol etoxilado y/o propoxilado.

En realizaciones especialmente preferidas de la presente invención, dicho éster es un triéster o tetraéster de un dicho 2-alquil-2-hidroxi-1,3-propanodiol o un dicho 2,2-dihidroxi-1,3-propanodiol o un dicho dímero, trímero de polímero del mismo, tal como un producto de esterificación, entre el ácido 2-propilheptanoico y pentaeritritol, trimetilolpropano o di-trimetilolpropano, teniendo un contenido de triéster o tetraéster de al menos el 95%, tal como al menos el 97%, en peso.

Sin elaboración adicional, se cree que un experto en la técnica puede utilizar, usando la descripción anterior, la presente invención en toda su amplitud. Por tanto, las siguientes realizaciones específicas preferidas deben interpretarse como meramente ilustrativas y no limitativas del resto de la divulgación en modo alguno. Los siguientes ejemplos 1 y 2 se refieren a la preparación de aceites de ésteres según realizaciones de la presente invención y el ejemplo 3 a un aceite de éster comparativo fuera del alcance de dicha invención. Los ejemplos 4 y 5 y la tabla 1 presentan evaluaciones de ésteres preparados.

Ejemplo 1

Se cargaron 120,9 g de pentaeritritol, 733,8 g de ácido 2-propilheptanoico, 2,5 g de p-toluenosulfónico como catalizador y 43,0 g de n-octano como disolvente azeotrópico en un recipiente de reacción equipado con agitador mecánico, purga de nitrógeno, dispositivo de calentamiento, condensadores y una trampa de agua Dean-Stark. Se calentó la mezcla de reacción rápidamente hasta 170°C y se continuó posteriormente con el calentamiento a un gradiente de 20°C/min hasta que se alcanzó una temperatura de esterificación de 235°C. Se permitió entonces continuar la esterificación hasta que el análisis mediante CG evidenció menos del 1% de triéster (éster que tiene un grupo hidroxilo sin reaccionar) en la mezcla de reacción. Se añadieron entonces 15,6 g de carbono activo para el control de la alteración del color y se aplicó vacío para la evaporación del disolvente azeotrópico y del exceso de ácido carboxílico. Se enfrió la mezcla hasta 50°C, cuando se obtuvo un producto de reacción que tenía un índice de acidez de menos de 3 mg de KOH/g y se añadieron entonces a la mezcla de reacción 14,6 g de una disolución de NaOH al 10% (ac.). Se aplicó vacío una vez más y se volvió a calentar la mezcla de reacción hasta 100°C para su deshidratación. Se filtró finalmente el producto de reacción resultante proporcionando un producto de éster de color amarillo pálido que tenía las siguientes propiedades.

Color: 144 APHA
 Índice de acidez: 0,04 mg de KOH/g
 Índice de hidroxilo: 0,23 mg de KOH/g
 Contenido de tetraéster de pentaeritritol: 97% en peso.

Ejemplo 2

- 5 Se repitió el ejemplo 1 con la diferencia de que se reemplazó el pentaeritritol por la misma cantidad de trimetilolpropano y de que se cargaron 561,5 g de ácido 2-propilheptanoico en lugar de 733,8 g, proporcionando un producto de éster de color amarillo pálido que tenía las siguientes propiedades.

Color: 44 APHA
 Índice de acidez: 0,02 mg de KOH/g
 Índice de hidroxilo: 0,52 mg de KOH/g
 Contenido de tetraéster de pentaeritritol: 97% en peso.

10 Ejemplo 3 (comparativo)

Se repitió el ejemplo 1 con la diferencia de que se reemplazó el ácido 2-propilheptanoico por 613,4 g de ácido 2-etilhexanoico, proporcionando un producto de éster de color amarillo pálido que tenía siguientes propiedades.

Color: 5 APHA
 Índice de acidez: 0,03 mg de KOH/g
 Índice de hidroxilo: 0,52 mg de KOH/g
 Contenido de tetraéster de pentaeritritol: 98,7% en peso.

- 15 **Ejemplo 4**
- Se evaluaron los productos de éster obtenidos (aceites de base lubricantes) en los ejemplos 1, 2 y 3 (comparativo) con respecto a las propiedades importantes en lubricantes. Los productos de éster según realizaciones de la presente invención presentaron propiedades sustancialmente mejoradas. Se proporciona el resultado en la tabla 1 a continuación.

Ejemplo 5

- 25 Se pusieron durante la noche los productos de éster obtenidos en el ejemplo 1 y el ejemplo 3 (comparativo) en un congelador a -18-20°C. Después de dicho tiempo, el producto del ejemplo 1 era un líquido transparente altamente viscoso, mientras que el producto del ejemplo 3 era un sólido ceroso opaco.

Tabla 1

Propiedad	Viscosidad a 40°C, cSt	Viscosidad a 100°C, cSt	Valor del índice de viscosidad	Punto de fluidez °C	Punto de inflamación en vaso cerrado °C	Evaporación NOACK % p/p
	Norma EN ISO3104	Norma EN ISO 3104	Norma ASTM D 2270	Norma ASTM D 5950	Norma EN ISO 2492	Norma CEC L40-93-B
Ej. 1	57,2	7,83	110	<-56	270	1,7
Ej. 2	34,4	5,44	89	<-52	244	5,0
Ej. 3	46,2	6,39	82	-6	178	3,4

REIVINDICACIONES

1. Uso de un aceite de base lubricante, que comprende al menos un éster obtenido mediante la esterificación del ácido 2-propilheptanoico con al menos un 1,3-propanodiol 2,2-sustituido y/o al menos un dímero, trímero o polímero del mismo y/o al menos una especie alcoxilada de dicho 1,3-propanodiol 2,2-sustituido o un dicho dímero, trímero o polímero del mismo, en la producción de un lubricante para motores de combustión interna y motores de turbina.
2. Uso de un aceite de base lubricante según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho 1,3-propanodiol 2,2-sustituido es un 2,2-dialquil-1,3-propanodiol, un 2-alkuil-2-hidroxi-alkuil-1,3-propanodiol o un 2,2-dihidroxi-alkuil-1,3-propanodiol.
3. Uso de un aceite de base lubricante según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho alkilo es un alkilo C₁-C₈.
4. Uso de un aceite de base lubricante según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque dicho 1,3-propanodiol 2,2-sustituido es neopentilglicol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, trimetiloletano, trimetilolbutano, trimetilolpropano o pentaeritritol.
5. Uso de un aceite de base lubricante según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho dímero es di-trimetilolpropano o di-pentaeritritol.
6. Uso de un aceite de base lubricante según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha especie alcoxilada es un trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, pentaeritritol, di-trimetilolpropano o di-pentaeritritol etoxilado y/o propoxilado.
7. Uso de un aceite de base lubricante según cualquiera de las reivindicaciones 2-6, caracterizado porque dicho aceite de base lubricante comprende un triéster de 2-alkuil-2-hidroxi-alkuil-1,3-propanodiol o un tetraéster de un dímero del mismo.
8. Uso de un aceite de base lubricante según cualquiera de las reivindicaciones 2-6, caracterizado porque dicho aceite de base lubricante comprende un tetraéster de 2,2-dihidroxi-alkuil-1,3-propanodiol.
9. Uso de un aceite de base lubricante según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizado porque dicho aceite de base lubricante comprende un triéster de trimetilolpropano o un tetraéster de pentaeritritol o di-trimetilolpropano.
10. Uso de un aceite de base lubricante según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, siendo dicho motor un motor de automóviles, un motor de aviación, un motor de barcos o un motor estacionario.
11. Uso según la reivindicación 10, siendo dicho motor un motor Otto, un diésel, un Wankel o uno a reacción.
12. Uso según la reivindicación 10, siendo dicho motor un motor de dos tiempos.
13. Aceite de base lubricante caracterizado porque es un aceite de base lubricante de turbina o de motor de automóviles, de aviación, de barcos o estacionario, que comprende al menos un éster obtenido mediante la esterificación del ácido 2-propilheptanoico con (i) al menos un 1,3-propanodiol 2,2-sustituido y/o al menos un dímero, trímero o polímero del mismo, en el que dicho 1,3-propanodiol 2,2-sustituido es neopentilglicol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, trimetiloletano o trimetilolbutano, y/o (ii) al menos una especie alcoxilada de un 1,3-propanodiol 2,2-sustituido o un dímero, trímero o polímero del mismo.
14. Aceite de base lubricante según la reivindicación 13, caracterizado porque dicha especie alcoxilada de un 1,3-propanodiol 2,2-sustituido es un 2,2-dialquil-1,3-propanodiol alcoxilado, un 2-alkuil-2-hidroxi-alkuil-1,3-propanodiol alcoxilado o un 2,2-dihidroxi-alkuil-1,3-propanodiol alcoxilado.
15. Aceite de base lubricante según la reivindicación 14, caracterizado porque dicho alkilo es un alkilo C₁-C₈.