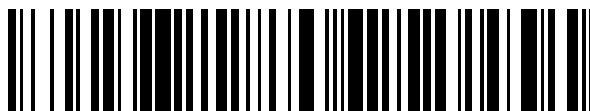


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 707 624**

51 Int. Cl.:

C10M 105/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.06.2013 PCT/EP2013/063560**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.01.2014 WO14005932**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2013 E 13735232 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 2870134**

54 Título: **El uso de ésteres de ácidos carboxílicos como lubricantes**

30 Prioridad:

06.07.2012 EP 12175371
05.03.2013 EP 13157753

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.04.2019

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

SCHERER, MARKUS y
BREITSCHIEDL, BORIS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 707 624 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).

DESCRIPCION

El uso de ésteres de ácidos carboxílicos como lubricantes

5 La presente divulgación está dirigida al uso de ésteres de ácidos carboxílicos que se han obtenido mediante la reacción de ácidos dicarboxílicos alifáticos y una mezcla de monoalcoholes estructuralmente diferentes que tienen 10 átomos de carbono, como lubricantes y a un procedimiento para su preparación.

10 Las composiciones lubricantes disponibles comercialmente se producen a partir de una multitud de diferentes componentes naturales o sintéticos. Para mejorar las propiedades requeridas, de acuerdo con el ámbito de uso, usualmente se agregan aditivos adicionales. Los aceites de base frecuentemente consisten en aceites minerales, aceites minerales altamente refinados, aceites minerales alquilados, poli-alfa-olefinas (PAOs), polialquilenos glicoles, ésteres de fosfatos, aceites de silicona, diésteres y ésteres de alcoholes polihídricos.

15 Los diferentes lubricantes, tales como aceite de motor, aceite de turbina, fluido hidráulico, aceite de transmisión, aceite de compresor y similares, deben de satisfacer criterios extremadamente elevados tales como alto índice de viscosidad, buen rendimiento lubricante, alta estabilidad a la oxidación, buena estabilidad térmica o propiedades comparables. Las formulaciones de aceite lubricante de alto rendimiento que se usan como aceites de transmisión, industriales o de motores, son aceites con un perfil de rendimiento especial con respecto a estabilidad al cizallamiento, viscosidad a baja temperatura, larga vida útil, pérdida por evaporación, ahorro de combustible, compatibilidad al sellado y protección frente al desgaste. Actualmente dicho aceites están siendo formulados preferentemente con PAO (especialmente PAO 6) o aceites minerales del grupo I, II o III como fluidos portadores, y con polímeros específicos (poliisobutilenos = PIBs, copolímeros de olefinas = copolímeros de etileno/propileno = OCPs, polialquil metacrilatos = PAMs) como espesantes o mejoradores del índice de viscosidad, además de los componentes de aditivos convencionales. Conjuntamente con PAOs, se están típicamente usando ésteres de baja viscosidad, por ejemplo DIDA (adipato de diisodecilo), DITA (adipato de diisotridecilo) o TMTC (caprilato de trimetilopropano), especialmente como solubilizadores para tipos de aditivos polares y para optimizar las compatibilidades de sellado.

25 Los ésteres se usan como co-disolvente, especialmente en aceite de motor, aceite de turbina, fluido hidráulico, aceite de transmisión, aceite de compresor, pero los ésteres se usan también como aceites de base, en los cuales ellos son el componente principal. Los ésteres comunes están disponibles mediante procedimientos de preparación conocidos, y preferiblemente a partir de la reacción de un ácido con un alcohol.

30 La Patente EP 1 281 701 A1 divulga lubricantes sintéticos preparados a partir de poli-neopentilpolioles y una mezcla de ácidos lineales y ramificados, en los que el éster tiene una viscosidad de desde 68 hasta 400 mm²/seg a 40°C. Estos se han desarrollado para uso en fluidos para compresores de refrigeración.

La Patente EP 0 938 536 A1 divulga lubricantes que comprenden ésteres sintéticos que se han obtenido mediante la reacción de polioles con mezclas de ácidos monocarboxílicos y opcionalmente ácidos polibásicos, y los cuales tienen una elevada estabilidad térmica y oxidativa. La viscosidad de los ésteres a 100°C no es mayor de aproximadamente 80 mm²/seg.

35 La Patente de EE.UU. 2.921.089 describe adipato de di-(2-propil-heptilo) como educto.

La Patente Alemana DE 10 2007 001540 A1 divulga una mezcla de ésteres de ácidos carboxílicos diferentes que han sido preparados a partir de 2-propilheptanol. Estos ésteres de ácidos carboxílicos pueden usarse como plastificantes.

40 La Patente Alemana DE 10 2006 001768 A1 divulga el uso de ésteres de alcoholes tal como 2-propilheptanol como lubricantes.

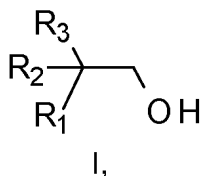
Aunque se han desarrollado una amplia variedad de ácidos carboxílicos diferentes para su uso en lubricantes, existe aún una necesidad de nuevos ésteres de ácidos carboxílicos que tengan una baja viscosidad y bajo punto de vertido y sean hidrolíticamente estables.

45 Por ello, un objeto de la presente divulgación ha sido el proporcionar ésteres de ácidos carboxílicos para el uso como lubricantes, que muestren una baja viscosidad y bajos puntos de vertido, al mismo tiempo de ser hidrolíticamente estables. Otro objeto de la presente divulgación ha sido el de proporcionar ásteres de ácidos carboxílicos para uso como lubricantes que faciliten la solubilización de aditivos en lubricantes.

El objetivo se alcanzó mediante el uso de ésteres de ácidos carboxílicos obtenibles mediante la reacción de una mezcla que comprende

50 a) al menos un ácido seleccionado entre el grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos alifáticos y anhídridos de ácidos dicarboxílicos alifáticos,

b1) un monoalcohol que tiene 10 átomos de carbono y una estructura de fórmula general I,



en la que

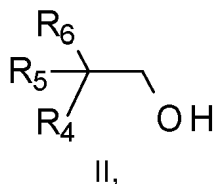
5 R_1 está seleccionado entre el grupo que consiste en pentilo, iso-pentilo, 2-metil-butilo, 3-metil-butilo y 2,2-dimetilpropilo,

R_2 es H o metilo,

R_3 está seleccionado entre el grupo que consiste en etilo, propilo e iso-propilo,

y

b2) un monoalcohol que tiene 10 átomos de carbono y una estructura de fórmula general II,



10 en la que

R_4 está seleccionado entre el grupo que consiste en pentilo, iso-pentilo, 2-metil-butilo, 3-metil-butilo y 2,2-dimetilpropilo,

R_5 es H o metilo,

15 R_6 está seleccionado entre el grupo que consiste en etilo, propilo e iso-propilo,

con la condición de que el monoalcohol b1) y el monoalcohol b2) tengan una estructura diferente, como lubricantes,

La invención para la cual se pretende protección, se refiere a una parte de la presente divulgación, fundamentalmente al uso de una mezcla tal como se define en la reivindicación 1 como lubricantes y a una composición lubricante tal como se define en la reivindicación 4.

20 Por el término "lubricante", en el sentido de la presente divulgación, se entiende una sustancia capaz de reducir la fricción entre superficies en movimiento.

Preferiblemente, el ácido dicarboxílico alifático está seleccionado entre el grupo que consiste en ácido glutárico, ácido diglicólico, ácido succínico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido 2,6-decahidronaftalenodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, y ácido 2,5-norbornanodicarboxílico.
 25 Más preferiblemente, el ácido dicarboxílico alifático es ácido adípico.

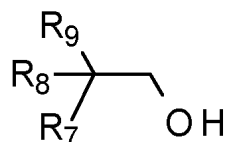
Los ácidos pueden usarse o bien en forma pura o bien en la forma de mezclas con ácidos monocarboxílicos. En lugar de los ácidos, pueden igualmente usarse sus anhídridos. Los ácidos monocarboxílicos representativos incluyen ácido n-butanóico, ácido n-pentanóico, ácido n-hexanóico, ácido n-heptanóico, ácido n-octanóico, ácid n-nonanóico, ácido decanóico, ácido isobutanóico, ácido isopentanóico, ácido isohexanóico, ácido isoheptanóico, ácido isooctanóico, ácido 2-etilhexanóico, ácido isononanóico, ácido 3,5,5-trimetilhexanóico y ácido isodecanóico.
 30

Preferiblemente, el monoalcohol b1) está seleccionado entre el grupo que consiste en 2-propilheptanol, 2-propil-4-metil-hexanol, 2-propil-5-metil-hexanol, 2-isopropil-4-metil-hexanol, 2-isopropil-5-metil-hexanol, 2-propil-4,4-dimetil-pentanol, 2-etil-2,4-dimetil-hexanol, 2-etil-2-metil-heptanol, 2-etil-2,5-dimetil-hexanol y 2-isopropil-heptanol. De acuerdo con la invención, el monoalcohol b1) es 2-propil-heptanol.

Preferiblemente, el monoalcohol b2) está seleccionado entre el grupo que consiste en 2-propilheptanol, 2-propil-4-metil-hexanol, 2-propil-5-metil-hexanol, 2-isopropil-4-metil-hexanol, 2-isopropil-5-metil-hexanol, 2-propil-4,4-dimetil-pentanol, 2-etil-2,4-dimetil-hexanol, 2-etil-2-metil-heptanol, 2-etil-2,5-dimetil-hexanol y 2-isopropil-heptanol. De acuerdo con la invención, el monoalcohol b1) es 2-propil-4-metil-hexanol.

- 5 Preferiblemente, la relación en peso de monoalcohol b1) a monoalcohol b2) está dentro del intervalo de 5:1 a 95:1, más preferiblemente dentro del intervalo de 6:1 a 50:1, incluso más preferiblemente dentro del intervalo de 10:1 a 40:1, lo más preferiblemente dentro del intervalo de 20:1 a 35:1.

Preferiblemente, la mezcla comprende además un monoalcohol b3) que tiene 10 átomos de carbono y una estructura de fórmula general III,



III,

- 10 en la que
- R_7 está seleccionado entre el grupo que consiste en pentilo, iso-pentilo, 2-metil-butilo, 3-metil-butilo y 2,2-dimetilpropilo,
- R_8 es H o metilo,
- 15 R_9 está seleccionado entre el grupo que consiste en etilo, propilo e iso-propilo, con la condición de que el monoalcohol b3) tenga una estructura diferente tanto de la del monoalcohol b1) como de la del monoalcohol b2).

Preferiblemente, el monoalcohol b3) está seleccionado entre el grupo que consiste en 2-propilheptanol, 2-propil-4-metil-hexanol, 2-propil-5-metil-hexanol, 2-isopropil-4-metil-hexanol, 2-isopropil-5-metil-hexanol, 2-propil-4,4-dimetil-pentanol, 2-etil-2,4-dimetil-hexanol, 2-etil-2-metil-heptanol, 2-etil-2,5-dimetil-hexanol y 2-isopropil-heptanol. Más preferiblemente, el monoalcohol b3) es 2-propil-5-metil-hexanol.

Preferiblemente, la mezcla comprende 80 a 95% en peso de 2-n-propil-heptanol como componente b1), 1,0 a 10% en peso de 2-propil-4-metil-hexanol como componente b2), 1,0 a 10% en peso de 2-propil-5-metil-hexanol como componente b3) y 0,1 a 0,2% en peso de 2-isopropil-heptanol, en la que el peso de cada componente se refiere al peso total de los monoalcoholes. Más preferiblemente, la mezcla comprende 91,0 a 95,0% en peso de 2-n-propil-heptanol como componente b1), 2,0 a 5,0% en peso de 2-propil-4-metil-hexanol como componente b2), 3,0 a 5,0% en peso de 2-propil-5-metil-hexanol como componente b3) y 0,1 a 0,8% en peso de 2-isopropil-heptanol, en la que el peso de cada componente se refiere al peso total de los monoalcoholes.

En otra realización, la presente divulgación está igualmente dirigida al uso de ésteres de ácidos carboxílicos que se han obtenido mediante la reacción de una mezcla que comprende ácido adípico, 2-propil-4-metil-hexanol, 2-propil-4-metil-hexanol y 2-propil-5-metil-hexanol como lubricantes.

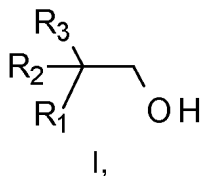
En otra realización, la presente divulgación está igualmente dirigida al uso de ésteres de ácidos carboxílicos que se han obtenido mediante la reacción de una mezcla que comprende ácido adípico y 80 a 95% en peso de 2-n-propil-heptanol, 1,0 a 10% en peso de 2-propil-4-metil-hexanol, 1,0 a 10% en peso de 2-propil-5-metil-hexanol y 0,1 a 2,0% en peso de 2-isopropil-heptanol, en la que el peso de cada componente se refiere al peso total de los monoalcoholes, como lubricantes.

Otra propiedad de los ésteres carboxílicos a usar de acuerdo con la presente divulgación, es su alta estabilidad hidrolítica. La estabilidad hidrolítica se determinó midiendo el índice de acidez durante una reacción de 9 días con agua a 100°C tal como se describe en "Svensk Standard SS-155181". El índice de acidez, medido de acuerdo con la Svensk Stándar SS-155181, de los ésteres carboxílicos ramificados a usar de acuerdo con la presente divulgación después del ensayo de 9 días es, preferiblemente, menor de 0,5 mg de KOH/g.

En otra realización, la presente divulgación está dirigida a un procedimiento para mejorar la estabilidad hidrolítica de lubricantes, que comprende el proporcionar uno o más ésteres de ácidos carboxílicos obtenibles mediante la reacción de una mezcla que comprende

a) al menos un ácido seleccionado entre el grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos alifáticos y anhídridos de ácidos dicarboxílicos alifáticos,

b1) un monoalcohol que tiene 10 átomos de carbono y una estructura de fórmula general I,



5 en la que

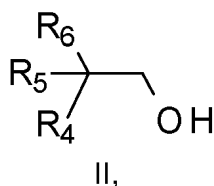
R₁ está seleccionado entre el grupo que consiste en pentilo, iso-pentilo, 2-metil-butilo, 3-metil-butilo y 2,2-dimetilpropilo,

R₂ es H o metilo,

R₃ está seleccionado entre el grupo que consiste en etilo, propilo e iso-propilo,

10 y

b2) un monoalcohol que tiene 10 átomos de carbono y una estructura de fórmula general II,



en la que

15 R₄ está seleccionado entre el grupo que consiste en pentilo, iso-pentilo, 2-metil-butilo, 3-metil-butilo y 2,2-dimetilpropilo,

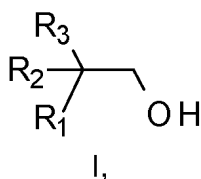
R₅ es H o metilo,

R₆ está seleccionado entre el grupo que consiste en etilo, propilo e iso-propilo, con la condición de que el monoalcohol b1) y el monoalcohol b2) tengan una estructura diferente, como lubricantes.

20 En otra realización, la presente divulgación está dirigida a un procedimiento para la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos, que comprende las etapas de

i) reacción de una mezcla que comprende a) al menos un ácido seleccionado entre el grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos alifáticos y anhídridos de ácidos dicarboxílicos alifáticos,

b1) un monoalcohol que tiene 10 átomos de carbono y una estructura de fórmula general I,



25 en la que

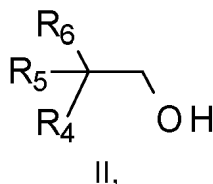
R₁ está seleccionado entre el grupo que consiste en pentilo, iso-pentilo, 2-metil-butilo, 3-metil-butilo y 2,2-dimetilpropilo,

R₂ es H o metilo,

R₃ está seleccionado entre el grupo que consiste en etilo, propilo e iso-propilo,

y

b2) un monoalcohol que tiene 10 átomos de carbono y una estructura de fórmula general II,



5

en la que

R₄ está seleccionado entre el grupo que consiste en pentilo, iso-pentilo, 2-metil-butilo, 3-metil-butilo y 2,2-dimetilpropilo,

R₅ es H o metilo,

10

R₆ está seleccionado entre el grupo que consiste en etilo, propilo e iso-propilo, con la condición de que el monoalcohol b1) y el monoalcohol b2) tengan una estructura diferente, en la presencia de al menos un catalizador seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos que contienen titanio, compuestos que contienen zirconio y compuestos que contienen estaño,

15

ii) calentamiento de la mezcla obtenida de acuerdo con la etapa i) a una temperatura dentro del intervalo de 80°C a 160°C,

iii) adición de una solución acuosa básica, y

iv) separación del monoalcohol b1) y monoalcohol b2) remanente.

Opcionalmente, el éster de ácido carboxílico que ha sido así obtenido puede purificarse adicionalmente mediante secado y filtrado.

20

La reacción entre el ácido a) y los monoalcoholes b1) y b2) y opcionalmente b3), puede llevarse a cabo usando cantidades estequiométricas de monoalcoholes b1), b2) y opcionalmente b3) y ácido, particularmente cuando se usan arrastradores. No obstante, se da preferencia al uso de un exceso estequiométrico del alcohol de desde 0,05 hasta 1,0 moles por mol de ácido a) con el fin de lograr una conversión completa del ácido a).

25

Preferiblemente, la reacción de esterificación entre el ácido a) y los monoalcoholes b1), b2) y opcionalmente b3), se lleva a cabo en dos etapas. En la primera etapa, sin la adición de un catalizador, se forma el monoéster del ácido a). Las temperaturas a usar en esta etapa dependen en gran medida de los materiales de partida. Se logran velocidades de reacción satisfactorias por encima de 100°C, y preferiblemente por encima de 120°C. Es posible completar la formación del monoéster a estas temperaturas. Sin embargo, es más ventajoso incrementar la temperatura de manera continua hasta 160°C. Cuando se usan ácidos (en lugar de anhídridos carboxílicos) como componente de esterificación, el agua formada se separa del sistema de reacción en forma de un azeótropo con el alcohol, siempre y cuando la temperatura de reacción sea superior al punto de ebullición del azeótropo (es decir, dentro de un intervalo de desde 90 hasta 100°C bajo presión atmosférica). El desarrollo y terminación de la esterificación puede observarse, en este caso, mediante la formación de agua. El uso de presión subatmosférica o superatmosférica no está excluida, pero está restringida a casos especiales. Para suprimir la aparición de diferencias de concentración, es aconsejable agitar los contenidos del reactor o mezclarlos de vez en cuando, por ejemplo, mediante el paso de un gas inerte a través de de la mezcla de reacción.

35

En otra realización de la presente divulgación, los ésteres de ácidos carboxílicos divulgados pueden tratarse mediante filtración, seguido, opcionalmente de destilación.

40

En la segunda etapa, se completa la esterificación del ácido a). La segunda etapa se lleva a cabo en la presencia de los catalizadores anteriormente descritos a temperaturas que están por encima de las usadas en la primera etapa y llevadas hasta 250°C. El agua formada durante la reacción se separa en forma de un azeótropo, actuando el alcohol como un arrastrador.

Después de completada la reacción, la mezcla de reacción comprende no solamente el producto de reacción deseado, sino además ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos parcialmente esterificados, exceso de alcohol y el catalizador.

5 Para tratar el éster bruto, el producto procedente del reactor se neutraliza, en primer lugar, con hidróxido de metal alcalino o hidróxido de metal alcalino-térreo. El reactivo alcalino se usa en forma de una solución acuosa que contiene desde 5 hasta 20% en peso, preferiblemente desde 10 hasta 15% en peso, del hidróxido, en base al peso total de la solución. La cantidad de agente neutralizante a usar depende de la proporción de componentes ácidos, ácido libre y monoésteres en el producto bruto. El uso de los hidróxidos seleccionados, entre los cuales se ha encontrado que el hidróxido sódico es particularmente útil, como solución acuosa conteniendo una concentración particular y en un

10 exceso definido, asegura que los constituyentes ácidos de la mezcla de reacción se precipitan en una forma cristalina, muy fácilmente filtrable. Al mismo tiempo, el catalizador es gran parte descompuesto para formar igualmente productos fácilmente filtrables. El tratamiento alcalino del éster bruto no está ligado al mantenimiento de temperaturas particulares. Es ventajoso llevarlo a cabo inmediatamente después de la etapa de esterificación sin enfriamiento previo de la mezcla de reacción.

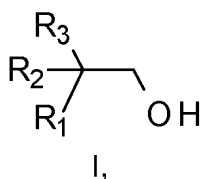
15 Posteriormente se separa todo el alcohol libre de la mezcla de reacción. Se ha encontrado que la destilación mediante vapor es útil para esta etapa y puede llevarse a cabo de una forma simple mediante el paso de vapor dentro del producto bruto.

La separación del alcohol libre está seguida del secado del éster. En una realización particularmente simple y eficaz de esta etapa, el secado se lleva a cabo pasando un gas inerte a través del producto. A continuación, el éster bruto se filtra para dejarlo libre de sólidos. La filtración se lleva a cabo en un equipo de filtración convencional a temperatura ambiente o a temperaturas de hasta 150°C. Igualmente, la filtración puede facilitarse mediante adyuvantes de filtración habituales tales como celulosa o gel de sílice.

20

En otra realización, la presente divulgación está dirigida al uso de una mezcla que comprende un diéster (1) de un ácido seleccionado entre el grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos alifáticos y anhídridos de ácidos dicarboxílicos alifáticos y b1) un monoalcohol que tiene 10 átomos de carbono y una estructura de fórmula general I,

25



en la que

R_1 está seleccionado entre el grupo que consiste en pentilo, iso-pentilo, 2-metil-butilo, 3-metil-butilo y 2,2-dimetilpropilo,

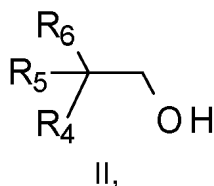
30 R_2 es H o metilo,

R_3 está seleccionado entre el grupo que consiste en etilo, propilo e iso-propilo,

y

un diéster (2) de un ácido seleccionado entre el grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos alifáticos y anhídridos de ácidos dicarboxílicos alifáticos y b2) un monoalcohol que tiene 10 átomos de carbono y una estructura de fórmula general II,

35



en la que

R_4 está seleccionado entre el grupo que consiste en pentilo, iso-pentilo, 2-metil-butilo, 3-metil-butilo y 2,2-dimetilpropilo,

R₅ es H o metilo,

R₆ está seleccionado entre el grupo que consiste en etilo, propilo e iso-propilo, con la condición de que el monoalcohol b1) y el monoalcohol b2) tengan una estructura diferente, como lubricantes.

5 La presente divulgación se refiere además al uso de los ésteres de ácidos carboxílicos divulgados como co-disolventes o aceites de base en composiciones lubricantes y aditivos de combustibles. Los ésteres de ácidos carboxílicos pueden usarse como aditivos, respectivamente co-disolventes, en una cantidad de desde 0,1 hasta 50% en peso o como componente principal en una composición lubricante, en una cantidad de desde 50% en peso hasta 100% en peso. Cuando se aplican los ésteres de ácidos carboxílicos como aditivo, los ésteres de ácidos carboxílicos se usan preferiblemente en una cantidad de 3,5 a 45% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 5 a 35% en peso, lo más preferiblemente en una cantidad de 10 a 30% en peso, en las composiciones lubricantes.

15 Las composiciones lubricantes y aceites industriales que comprenden ésteres de ácidos carboxílicos pueden usarse para varias aplicaciones tales como aceites para motores ligeros, medios y trabajos pesados, aceites para motores industriales, aceites para motores marinos, aceites para cigüeñales, aceites para compresores, aceites para refrigeradores, aceites para compresores de hidrocarburos, aceites y grasas lubricantes de muy baja temperatura, aceites y grasas lubricantes de alta temperatura, lubricantes para cables, aceites para máquinas textiles, aceites para refrigeradores, lubricantes para aviación y aeroespaciales, aceites para turbinas de aviación, aceites de transmisión, aceites para turbinas de gas, aceites para herramientas, aceite para hilatura, fluidos de tracción, fluidos de transmisión, aceites de transmisión, aceites de transmisión de plásticos, aceites de transmisión de coches de pasajeros, aceites de transmisión de camiones, aceites de transmisión industriales, aceites para engranajes industriales, aceites aislantes, aceites para instrumentos, fluidos de frenos, líquidos para transmisiones, aceites absorbedores de golpes, aceites para medios de transmisión de calor, aceites para transformadores, grasas, aceites para cadenas, lubricantes de cantidades mínimas para operaciones de metalurgia, aceite para trabajo en frío y en caliente, aceite para líquidos para metalurgia a base de agua, aceite para fluidos para metalurgia de aceite puro, aceite para fluidos de metalurgia semi-sintéticos, aceite para fluidos de metalurgia sintéticos, detergentes de perforación para la explotación de suelos, aceites hidráulicos, en lubricantes biodegradables o grasas o ceras de lubricación, aceites para motosierras, agentes antiadhesivos, fluidos para moldeo, lubricantes para pistolas y rifles o lubricantes para relojes y lubricantes aprobados de grado alimentario.

25 En una realización preferida, los ésteres de ácidos carboxílicos de la presente divulgación se usan como co-disolventes o aceites de base en composiciones lubricantes, aceites industriales, fluidos para metalurgia, aceites para transformadores, lubricantes biodegradables y agentes plastificantes de sellados.

30 La composición lubricante que comprende los ésteres de ácidos carboxílicos de la invención actualmente reivindicada, pueden comprender preferiblemente aditivos adicionales tales como espesantes de polímeros, mejoradores del índice VI de viscosidad, antioxidantes, inhibidores de la corrosión, detergentes, dispersantes, desmulsificadores, desespumantes, colorantes, aditivos de protección contra el desgaste, aditivos EP (presión extrema), aditivos AW (antidesgaste) y modificadores de la fricción.

35 Además, la composición lubricante que comprende los ésteres de ácidos carboxílicos de la presente divulgación, puede comprender otros aceites de base y/o co-disolventes del tipo de aceites minerales (aceites Gr I, II ó III), polialfaolefinas, alquil naftalenos, polialquileno glicoles solubles en aceites minerales, aceites de silicona, ésteres de fosfatos y/o otros ésteres de ácidos carboxílicos.

40 Los aditivos típicos que se encuentran en fluidos hidráulicos incluyen dispersantes, detergentes, inhibidores de la corrosión, agentes antidesgaste, agentes antiespumantes, modificadores de la fricción, agentes para dilatado de sellados, desmulsificadores, mejoradores del índice IV de viscosidad, y depresores del punto de vertido.

Los ejemplos de dispersantes incluyen poliisobutileno succinimidas, ésteres de poliisobutileno succinatos y dispersantes sin cenizas de base de Mannich.

45 Los ejemplos de detergentes incluyen alquil fenatos metálicos, alquil fenatos metálicos sulfurizados, alquil sulfonatos metálicos y alquil salicilatos metálicos.

Los ejemplos de aditivos anti-desgaste incluyen órgano boratos, órgano fosfitos, compuestos conteniendo azufre orgánico, dialquil ditiofosfatos de cinc, diaril ditiofosfatos de cinc e hidrocarburos fosfosulfurizados.

50 Los ejemplos de modificadores de la fricción incluyen ésteres y amidas de ácidos grasos, compuestos de órgano molibdeno, dialquil tiocarbamatos de molibdeno y dialquil ditiofosfatos de molibdeno.

Un ejemplo de un agente antiespuma es polisiloxano. Los ejemplos de inhibidores del óxido son polioialquileno polioles, ácidos carboxílicos o componentes triazol. Los ejemplos de mejoradores del índice IV de viscosidad inclu-

yen copolímeros de olefinas, polialquilmacrilatos y copolímeros de olefinas dispersantes. Un ejemplo de un depresor del punto de vertido es polialquilmacrilato.

En otra realización, la presente divulgación está dirigida a un fluido para metalurgia que contiene al menos un éster de ácido carboxílico tal como se ha definido anteriormente.

5 Dependiendo de las aplicaciones, por ejemplo, aceites directos (aceites puros) o aceites solubles, el fluido para metalurgia puede contener aditivos aplicables conocidos en la técnica para mejorar las propiedades de la composición en cantidades que varían desde 0,10 hasta 40% en peso. Estos aditivos incluyen desactivadores de metales; inhibidores de la corrosión; antimicrobianos; anticorrosión; agentes emulsificantes; acopladores; agentes de extrema presión; antifricción; agentes antióxido; sustancias polímeras; agentes anti-inflamatorios; bactericidas; antisépticos; antioxidantes; agentes quelantes, reguladores del pH; agentes anti-desgaste incluyendo envases de aditivos anti-desgaste con azufre activo; un envase de aditivo de fluido para metalurgia conteniendo al menos uno de los aditivos anteriormente mencionados.

15 Dependiendo de las aplicaciones de uso finales, pueden opcionalmente agregarse pequeñas cantidades de aditivos tales como agentes anti-vaporizaciones, en una cantidad que varía desde 0,05 hasta 5,0% en volumen en una realización y menos del 1% en peso en otras realizaciones. Los ejemplos no limitativos incluyen goma rhaman, monómeros hidrófobos e hidrófilos, monómeros hidrófilos y monómeros hidrófobos de estireno o estireno hidrocarbilo-substituido, polímeros orgánicos solubles en aceite con pesos moleculares variables (peso molecular promedio de viscosidad) de desde aproximadamente 0,3 hasta más de 4 millones, tal como isobutileno, estireno, alquilmacrilato, etileno, propileno, n-butileno, acetato de vinilo, etc. En una realización, se usa polimetilmacrilato o poli(etileno, propileno, butileno o isobutileno) dentro del intervalo de peso molecular de 1 a 3 millones.

20 Para ciertas aplicaciones, puede igualmente agregarse a la composición una pequeña cantidad de inhibidores de espuma en una cantidad que varía desde 0,02 hasta 15,0% en peso. Los ejemplos no limitativos incluyen polidimetilsiloxanos, frecuentemente con terminación trimetilsililo, alquilmacrilatos, polimetilsiloxanos, un ácido N-acilamino conteniendo un grupo acilo de cadena larga y/o una sal del mismo, un ácido N-alquilamino conteniendo un grupo alquilo de cadena larga y/o una sal del mismo usados conjuntamente con un óxido de alquilmacrilato y/o un óxido de alquilalquileno, acetileno dioles y acetileno dioles etoxilados, siliconas, materiales hidrófobos (por ejemplo, sílice), amidas grasas, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, y/o polímeros orgánicos, siloxanos modificados, poliglicoles, poliglicoles esterificados o modificados, poliácrilatos, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, alcoholes grasos, ésteres de alcoholes grasos, oxo-alcoholes, fluorotensioactivos, ceras tales como cera de etilenobisestereamida, cera de polietileno, cera de polipropileno, cera de etilenobisestereamida, y cera de parafina. Los agentes de control de espuma pueden usarse con dispersantes y emulsificantes adecuados. En "Foam Control Agents", de Henry T. Kamer (Noyes Data Corporation, págs. 125-162, (1976) se describen agentes de control de espuma activos adicionales.

35 El fluido para metalurgia comprende además agentes anti-fricción que incluyen sulfonatos con exceso de base, olefinas sulfurizadas, parafinas y olefinas cloradas, éster olefinas sulfurizadas, poliglicoles con terminación amina, y sales de dioctil sulfato sódico. En otra realización aún, la composición comprende además inhibidores de la corrosión que incluyen sales diamina de ácido carboxílico/bórico, sales amina de ácido carboxílico, alcanol aminas y boratos de alcanol amina.

40 El fluido para metalurgia comprende además desactivadores de metal solubles en aceite en una cantidad de 0,01 a 0,5% en volumen (en base al volumen de aceite final). Los ejemplos no limitativos incluyen triazoles o tiadiazoles, específicamente aril triazoles tales como benzotriazol y toliitriazol, derivados alquilo de dichos triazoles, y benzotiadiazoles tal como $R(C_6H_5)_3N_2S$ en los que R es H o alquilo de C_1 a C_{10} .

45 Puede agregarse una pequeña cantidad de al menos un antioxidante dentro del intervalo de 0,01 a 1,0% en peso. Los ejemplos no limitativos incluyen antioxidantes del tipo amínico o fenólico o mezclas de los mismos, por ejemplo, hidroxitolueno butilado (BHT), derivados de bis-2,6-di-t-butilfenol, azufre conteniendo fenoles impedidos, y azufre conteniendo bisfenol impedido.

50 El fluido para metalurgia comprende además 0,1 a 20% en peso de al menos un agente de extrema presión. Los ejemplos no limitativos de agentes de extrema presión incluyen ditiocarbamato de cinc, oxisulfuro ditiocarbamato de molibdeno, oxisulfuro ditiocarbamato de molibdeno, compuestos amina de molibdeno, aceites y grasas sulfurizados, ácidos grasos sulfurizados, ésteres sulfurizados, olefinas sulfurizadas, polisulfuros de dihidrocarbilo, tiocarbmatos, tioterpenos y dialquilmacrilatos.

En otra realización, la presente divulgación está dirigida a una composición de recubrimiento que comprende el éster de ácido carboxílico divulgado. La composición de recubrimiento comprende al menos una resina y aditivos adicionales tales como adyuvantes reológicos, espesantes y pigmentos.

Una composición de resina para una composición de recubrimiento de la presente divulgación comprende un aglomerante, el cual puede estar en dispersión o solución en agua, y un agente de reticulación. Los ejemplos de aglomerantes diluibles en agua que pueden usarse incluyen poliacrilatos diluibles en agua, poliésteres diluibles en agua, poliéteres diluibles en agua, resinas de melanina y resinas de urea diluibles en agua, y resinas de poliuretanos diluibles en agua, del tipo divulgado, por ejemplo, en la Patente EP 0 158 099 A2.

Las composiciones de recubrimiento de la presente divulgación pueden comprender al menos un adyuvante reológico. Preferiblemente, este adyuvante reológico está seleccionado entre el grupo que consiste en espesantes asociativos a base de poliuretano, espesantes de acetobutirato de carboximetilcelulosa, silicato de metal, y sílice. El adyuvante reológico adicional es preferiblemente un silicato de metal.

Las composiciones de recubrimiento de la presente divulgación pueden comprender al menos un pigmento de color y/o de efecto. Los ejemplos incluyen dióxido de titanio, grafito, negro de humo, azul ftalcianina, óxido de cromo, y perileno-tetracarboximidato. Los pigmentos de color y/o de efectos están preferiblemente seleccionados entre el grupo que consiste en orgánicos e inorgánicos que colorean, extienden, controlan la reología, imparten efectos ópticos, conducen la electricidad, protegen magnéticamente, y pigmentos fluorescentes, pigmentos metálicos y polvos de metales, cargas orgánicas e inorgánicas, transparentes o cubrientes, y nanopartículas. Se da preferencia a una composición de recubrimiento que comprende un pigmento metálico. Con particular preferencia, el pigmento metálico está seleccionado entre el grupo que consiste en aluminio, oxocloruro de bismuto, mica, mica recubierta con óxido de titanio, mica recubierta con óxido de hierro, óxido de hierro micáceo, sílice recubierta con óxido de titanio, aluminio recubierta con óxido de titanio, sílice recubierta con óxido de hierro, y aluminio recubierta con óxido de hierro. En los casos en que están presentes otros pigmentos de color en las composiciones de recubrimiento de la presente divulgación, así como los pigmentos metálicos, la naturaleza y cantidad de los pigmentos de color se selecciona de manera tal que no se suprima el efecto metálico deseado. La fracción de masa del polvo de metal, en base a los sólidos de aglomerante total, es hasta del 32% en masa, preferiblemente 12% a 28% en masa.

Las composiciones de recubrimiento de la presente divulgación pueden igualmente comprender otras adiciones típicas tales como cargas, plastificantes, estabilizadores, agentes humectantes, adyuvantes de dispersión, agentes de control del flujo, desespumantes, y catalizadores, individualmente o en una mezcla.

Los ejemplos siguientes ilustran la presente divulgación sin, por ello, limitarla a los mismos.

Ejemplos

DIDA está comercialmente disponible, por ejemplo, como Synative® ES DIDA de BASF SE, Ludwigshafen.

El propilheptanol está comercialmente disponible de BASF SE, Ludwigshafen [93,0% en peso de 2-propil-heptanol; 2,9% en peso de 2-propil-4-metil-hexanol; 3,9% en peso de 2-propil-5-metil-hexanol y 0,2% en peso de 2-isopropil-heptanol].

Ejemplo 1

Preparación de di-(2-propilheptil)-adipato (DPHA)

Una mezcla de isómeros estructurales de un alcohol de 10 átomos de carbono que está disponible de BASF SE como "propil-heptanol" (2,4 mol) y ácido adípico (1,0 mol) se hizo reaccionar en la presencia de iso-propil-butiltitanato (0,001 mol) en un autoclave, bajo gas inerte (N₂), a una temperatura de reacción de 230°C. El agua formada durante la reacción se separó de la mezcla de reacción mediante una corriente de gas inerte (corriente de N₂). Después de 180 minutos, se separó el exceso de alcohol de la mezcla de reacción mediante destilación a una presión de 5 kPa. A continuación, el éster de ácido adípico así obtenido se neutralizó con NaOH al 0,5% a 80°C. Después de esto, la fase orgánica y la fase acuosa se separaron, seguido de lavado de la fase orgánica dos veces con agua. En una etapa posterior, la fase orgánica se purificó mediante tratamiento del éster de ácido adípico bruto con vapor a 180°C y 5 kPa. A continuación, el éster se secó sometiénolo a una corriente de N₂ a 150°C y 5 kPa. Finalmente, el éster se mezcló con carbón activo y se filtró usando como un agente reológico Supra-theorit a 80°C bajo presión reducida. El éster de ácido adípico muestra una densidad de 0,916 g/cm³ a 20°C, medida de acuerdo con DIN 51757, correspondiente a la ASTM D 4052.

Ejemplo 2

Medición de la viscosidad

La viscosidad de los ésteres se determinó en un ensayo estándar de acuerdo con la DIN 51562-1.

Medición del punto de vertido

ES 2 707 624 T3

El punto de vertido de los ésteres se determinó en un ensayo estándar de acuerdo con la ASTM D97.

Medición de la desemulsificación

La viscosidad de los ésteres se determinó en un ensayo estándar de acuerdo con la DIN ISO 6614.

Tabla 1

	Procedimiento	DIDA	DPHA	Unidad
Viscosidad a 40°C	DIN 51562-1	13,9	11,49	mm ² /seg
Viscosidad a 100°C	DIN 51562-1	3,6	2,98	mm ² /seg
Punto de vertido	ASTM D97	-60	-80	°C
Desemulsificación	DIN ISO 6614	10/35/35	40/40/0	minutos

5 Ejemplo 3

Medición del punto de turbidez

El punto de turbidez de los ésteres se determinó en un ensayo estándar de acuerdo con la ASTM D5773.

Tabla 2

Formulaciones lubricantes A y B (todos los valores en % en peso)		
	Formulación A con DIDA	Formulación B con DPHA
PAO 6 (Nexbase® 2006, poliolefina, obtenible de Neste Oil N.V. Bélgica)	52,0%	52,0%
DIDA	10,0%	-
DPHA	-	10,0%
Espesante (Lubrizol® 8406, poliisobutileno, disponible de Lubrizol)	13,0%	13,0%
Espesante (Lubrizol® 8407, de Lubrizol)	13,0%	13,0%
Aditivos (Anglamol® 6004, envase de aditivo disponible de Lubrizol)	12,0%	12,0%
Viscosidad a 40°C	113,7 mm ² /seg	112,75 mm ² /seg

Tabla 2 (Cont.)

Formulaciones lubricantes A y B (todos los valores en % en peso)		
	Formulación A con DIDA	Formulación B con DPHA
Viscosidad a 100°C	16,71 mm ² /seg	16,56 mm ² /seg
Indice de viscosidad (VI)	160	159
Densidad a 15°C	0,8660 g/ml	0,8648 g/ml
Punto de turbidez	-32,0°C	-47,0°C
Viscosidad Brookfield a -40°C	101 000 mPa/seg	99 000 mPa/seg

El punto de turbidez más bajo es un resultado de la solubilidad mejorada de los aditivos en las formulaciones.

Ejemplo 4

Ensayo de hidrólisis

- 5 La estabilidad hidrolítica se determinó midiendo el índice de acidez durante una reacción de 9 días con agua a 100°C tal como se describe en "Svensk Standard S-155181".

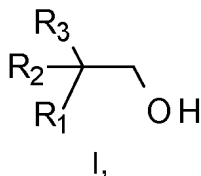
TAN = índice de acidez total en mg de KOH/g

Tabla 3

Dia	DPHA		DIDA	
	Valor (TAN)	Incremento [%]	Valor (TAN)	Incremento [%]
0	0,22		0,27	
1	0,09	-0,13	0,44	0,17
2	0,13	-0,09	0,17	-0,10
3	0,17	-0,05	0,17	-0,10
6	0,25	0,03	0,78	0,51
8	0,26	0,04	1,09	0,82
9	0,28	0,06	1,29	1,02

REIVINDICACIONES

1. El uso de una mezcla que comprende un diéster (1) de un ácido seleccionado entre el grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos alifáticos y anhídridos de ácidos dicarboxílicos alifáticos y b1) un monoalcohol que tiene 10 átomos de carbono y una estructura de fórmula general I,



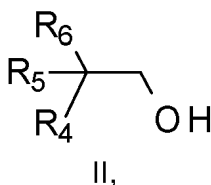
5

en la que

R₁ es pentilo, R₂ es H, R₃ es propilo,

y

10 un diéster (2) de un ácido seleccionado entre el grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos alifáticos y anhídridos de ácidos dicarboxílicos alifáticos y b2) un monoalcohol que tiene 10 átomos de carbono y una estructura de fórmula general II,



en la que

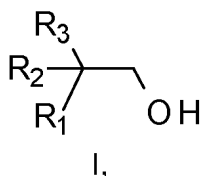
R₄ es 2-metil-butilo, R₅ es H y R₆ es propilo,

15 como lubricantes.

2. El uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el ácido dicarboxílico alifático está seleccionado entre el grupo que consiste en ácido glutárico, ácido diglicólico, ácido succínico, ácido azeláico, ácido sebáico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido 2,6-decahidronaftalenodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, y ácido 2,5-norbornanodicarboxílico.

20 3. El uso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** el ácido dicarboxílico alifático es ácido adípico.

4. Composición lubricante que comprende una mezcla que comprende un diéster (1) de un ácido seleccionado entre el grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos alifáticos y anhídridos de ácidos dicarboxílicos alifáticos y b1) un monoalcohol que tiene 10 átomos de carbono y una estructura de fórmula general I,



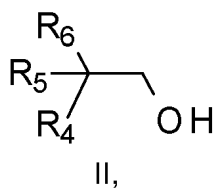
25

en la que

R₁ es pentilo, R₂ es H, R₃ es propilo,

y

un diéster (2) de un ácido seleccionado entre el grupo que consiste en ácidos dicarboxílicos alifáticos y anhídridos de ácidos dicarboxílicos alifáticos y b2) un monoalcohol que tiene 10 átomos de carbono y una estructura de fórmula general II,



5 en la que

R₄ es 2-metil-butilo, R₅ es H y R₆ es propilo

y aceites de base y/o co-disolventes seleccionados entre el grupo que consiste en aceites minerales (aceites Gr I, II ó III), polialfaolefinas, alquil naftalenos, polialquileno glicoles solubles en aceite mineral, aceites de silicona y ésteres de fosfatos.