

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 733**

51 Int. Cl.:

C10M 105/34	(2006.01) C10N 40/30	(2006.01)
C10M 129/70	(2006.01) C10N 70/00	(2006.01)
C10N 30/02	(2006.01)	
C10N 30/08	(2006.01)	
C10N 30/10	(2006.01)	
C10N 40/08	(2006.01)	
C10N 40/20	(2006.01)	
C10N 40/22	(2006.01)	
C10N 40/25	(2006.01)	
C10N 40/26	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.02.2015 PCT/US2015/017498**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.09.2015 WO15134251**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.02.2015 E 15757661 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019 EP 3114194**

54 Título: **Diésteres ramificados para uso como material base y en aplicaciones de lubricantes**

30 Prioridad:

03.03.2014 US 201461947300 P

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

04.07.2019

73 Titular/es:

**ELEVANCE RENEWABLE SCIENCES, INC.
(100.0%)
2501 Davey Road
Woodridge, IL 60517, US**

72 Inventor/es:

**BREKAN, JONATHAN;
QUINN, JORDAN;
MANDLA, KYLE y
LITTICH, RYAN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 718 733 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

Diésteres ramificados para uso como material base y en aplicaciones de lubricantes

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

5 La presente solicitud reivindica el beneficio de prioridad de la Solicitud Provisional de Estados Unidos N° 61/947.300, presentada el 3 de marzo de 2014.

Campo técnico

Esta solicitud se refiere a compuestos de diésteres ramificados que se pueden usar como material base o como un componente de mezcla de material base para uso en aplicaciones de lubricantes, y a métodos para preparar los mismos.

10 Antecedentes

15 Los lubricantes se utilizan ampliamente para reducir la fricción entre las superficies de las piezas móviles y reducir de este modo el desgaste y evitar daños a dichas superficies y piezas. Los lubricantes están compuestos principalmente de un material base y uno o más aditivos de lubricantes. El material base puede ser un hidrocarburo de peso molecular relativamente alto. En usos donde se aplica una gran presión a las piezas móviles, las composiciones de lubricantes compuestas solo de material base hidrocarburo tienden a fallar y las piezas llegan a dañarse. El fabricante de lubricantes tiene la necesidad constante de mejorar sus formulaciones para hacer frente a las crecientes demandas de ahorro de combustible, a la vez que mantener el equilibrio con la necesidad de reducir las emisiones. Estas demandas obligan a los fabricantes a corregir sus capacidades de formulación y/o buscar nuevos materiales base que puedan cumplir los requisitos de rendimiento.

20 Para fabricar lubricantes, tales como aceites para motores, fluidos de transmisión, aceites para engranajes, aceites lubricantes industriales, aceites para trabajo de metales, etc., se empieza con un grado de lubricante de aceite de petróleo de una refinería, o un fluido petroquímico polimerizado adecuado. Dentro de este material base, se mezclan pequeñas cantidades de aditivos químicos para mejorar las propiedades y el rendimiento del material, tal como mejorar la lubricidad, inhibir el desgaste y la corrosión de los metales, y retrasar el daño al fluido debido al calor y la oxidación. Por lo tanto, se pueden añadir diversos aditivos tales como inhibidores de la oxidación y corrosión, agentes dispersantes, aditivos de alta presión, agentes antiespumantes, desactivadores de metales y otros aditivos adecuados para uso en formulaciones de lubricantes, en cantidades eficaces convencionales. Es sabido desde hace tiempo que los ésteres sintéticos se pueden usar para ambas cosas, como un material base y como un aditivo en los lubricantes. En comparación con los aceites minerales menos costosos, pero menos seguros para el medio ambiente, los ésteres sintéticos se utilizaron principalmente como aceites bases en los casos en que se esperaba que el comportamiento de viscosidad/temperatura cumpliera con las exigencias más estrictas. Las cuestiones cada vez más importantes de aceptación ambiental y biodegradabilidad son los impulsores de la necesidad de alternativas al aceite mineral como material base para aplicaciones de lubricación. Los ésteres sintéticos pueden ser ésteres de polioles, polialfaolefinas (PAO) y triglicéridos que se encuentran en los aceites naturales. Son de importancia clave para los lubricantes derivados de aceite natural las propiedades físicas, tales como las propiedades mejoradas a baja temperatura, la mejor viscosidad en todo el intervalo de las condiciones operativas, la mejor estabilidad oxidativa y la mejor estabilidad térmica. Para resolver esto, se han sintetizado composiciones de diésteres con ciertas propiedades estructurales que corrigen algunas o todas estas propiedades físicas.

40 El documento US2010/093579 describe un lubricante de motor que comprende al menos 15 % en peso de al menos un diéster y no más del 20 % en peso de aditivos, en donde dicho al menos un diéster, o mezcla de dichos diésteres si hay presente más de uno, tiene una viscosidad cinemática a 100 °C de no más de 3,3, un índice de viscosidad de al menos 130, un punto de fluidez de no más de -30 °C y una pérdida por evaporación de Noack de no más de 15 % en peso.

Breve descripción de los dibujos

45 La Figura 1 representa diésteres que han sido sintetizados recientemente (compuestos 4, 5 y 6).

La Figura 2 muestra un diagrama de rendimiento cooperativo que representa la volatilidad y el rendimiento a temperatura fría de diésteres comerciales y de los compuestos 4, 5 y 6 sintetizados recientemente.

La Figura 3 representa la volatilidad de TGA de un diéster comercial y de los compuestos 4, 5 y 6 sintetizados recientemente en una formulación de lubricante de aceite de motor.

50 La Figura 4 representa el rendimiento del simulador de arranque en frío de un diéster comercial y de los compuestos 4, 5 y 6 sintetizados recientemente.

La Figura 5 muestra una curva de Stribeck, que representa la relación entre fricción y viscosidad, velocidad y carga.

La Figura 6 representa los datos del coeficiente de fricción de un diéster comercial y de los compuestos 4, 5 y 6

sintetizados recientemente.

Descripción detallada

5 La presente solicitud se refiere a las composiciones y métodos para la síntesis de compuestos de diéster para uso como un material base para aplicaciones de lubricante, o como un componente de mezcla de materiales bases para uso en una composición de lubricante terminado, o para aplicaciones particulares.

10 En particular, la presente invención se refiere a una composición de lubricante que comprende: (i) de 1 a 25 por ciento en peso de una composición de diéster material base para lubricante que comprende 9-(octanoiloxi)decanoato de octilo, octanoato de 10-(octanoiloxi)decan-2-ilo, o 9-(octanoiloxi)decanoato de 2-etilhexilo (ii) al menos 50 por ciento en peso de un aceite base de lubricante, y (iii) de 1 a 25 por ciento en peso de un paquete de aditivos como se reivindica más adelante. Las realizaciones preferidas de la invención se indican en las reivindicaciones dependientes.

Se describen también en la presente memoria métodos asociados para facilitar la comprensión de la invención pero estos no forman parte de la invención reivindicada.

15 Los ejemplos o realizaciones descritos en la presente memoria que no caen dentro de la definición de las reivindicaciones no forman parte de la presente invención.

20 Los diésteres descritos en la presente memoria pueden constituir una composición de material base de lubricante, o un componente de mezcla de materiales bases para uso en una composición de lubricante terminado, o pueden ser mezclados con uno o más aditivos para una optimización adicional como un lubricante terminado o para una aplicación particular. Las aplicaciones adecuadas que se pueden utilizar incluyen, aceites de motor de dos ciclos, fluidos hidráulicos, fluidos de perforación, grasas, aceites para compresores, fluidos de corte, fluidos de molienda y como emulsionantes para fluidos para trabajo de metales. Los diésteres también pueden tener usos y aplicaciones químicas alternativas, como pueden entender los expertos en la técnica. El contenido de los diésteres descritos en la presente memoria se puede encontrar neto. Las composiciones de lubricantes terminados descritas en la presente memoria pueden incluir entre aproximadamente 1 a aproximadamente 25 % en peso del diéster, de aproximadamente 50 a aproximadamente 99 % en peso de un aceite base de lubricante, y de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 % en peso de un paquete de aditivos.

25 Los ejemplos adecuados de aditivos pueden incluir detergentes, agentes antidesgaste, antioxidantes, desactivadores de metales, aditivos de presión extrema (EP), dispersantes, modificadores de la viscosidad, depresores del punto de fluidez, protectores contra la corrosión, modificadores del coeficiente de fricción, colorantes, agentes antiespumantes y desemulsificantes.

30 Los aceites bases adecuados pueden ser cualquiera de los aceites lubricantes utilizados convencionalmente, tales como un aceite mineral, un aceite sintético o una mezcla de aceites minerales y sintéticos, o en algunos casos, aceites naturales y derivados de aceites naturales, todos individualmente o en combinaciones de los mismos. Los materiales bases de aceites minerales para lubricantes utilizados en la preparación de las grasas pueden ser cualquier material base convencionalmente refinado derivado de crudos de bases parafínicas, nafténicas y mixtas. El aceite base de lubricante puede incluir bases de poliolefina, tanto de tipo polialfaolefina (PAO) como de tipo olefina poliinterna (PIO). También son útiles los aceites de viscosidad del lubricante derivados de carbón o esquisto.

35 Los ejemplos de aceites sintéticos incluyen aceites hidrocarbonados tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (por ejemplo, polibutilenos, polipropilenos, copolímeros de propilenisobutileno); poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos), y mezclas de los mismos; alquilbencenos (por ejemplo, dodecilbencenos, tetradecilbencenos, dinonilbencenos, di-(2-etilhexil)bencenos); polifenilos (por ejemplo, bifenilos, terfenilos, polifenilos alquilados); éteres de difenilo alquilados y sulfuros de difenilo alquilados y los derivados, análogos y homólogos de los mismos.

40 Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquileo y sus derivados en los que los grupos hidroxilo terminales han sido modificados por esterificación y eterificación, constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos conocidos que se pueden usar. Son ejemplos de ellos los aceites preparados a través de la polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, los éteres de alquilo y arilo de estos polímeros de polioxialquileo (por ejemplo, metilpoliisopropilenglicol éter que tiene un peso molecular medio en número de 1000, éter difenílico de polietilenglicol que tiene un peso molecular de 500-1000, éter dietílico de polipropilenglicol que tiene un peso molecular de 1000-1500) o sus ésteres mono y policarboxílicos, por ejemplo, los ésteres de ácido acético, los ésteres mixtos de ácidos grasos C₃₋₈ o el diéster de tetraetilenglicol de ácido OxoC₁₃.

45 Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos que se pueden usar incluye los ésteres de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquil-succínicos, ácidos alquencil-succínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero de ácido linoleico, ácido malónico, ácidos alquil malónicos y ácidos alquencil malónicos) con una variedad de alcoholes (por ejemplo, alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, dietilenglicol monoéter y propilenglicol). Los ejemplos específicos de estos ésteres incluyen adipato de dibutilo, sebacato de di-(2-etilhexilo),

fumarato de di-n-hexilo, sebacato de dioctilo, azelato de diisooctilo, azelato de diisodécilo, ftalato de dioctilo, ftalato de didecilo, sebacato de dieicosilo, el dímero de diéster de 2-etilhexilo de ácido linoleico, y el éster complejo formado por reacción de un mol de ácido sebácico con dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico. Los ésteres útiles como aceites sintéticos incluyen también aquellos hechos de ácidos monocarboxílicos de C₅ a C₁₂ y polioles tales como neopentilglicol, trimetilolpropano y pentaeritritol, o éteres de polioles tales como dipentaeritritol y tripentaeritritol.

Los aceites a base de silicio, tales como los aceites de polialquil-siloxano, poliaryl-siloxano, polialcoxi-siloxano o poliarioloxi-siloxano y los aceites de silicato incluyen otra clase útil de lubricantes sintéticos (p. ej., silicato de tetraetilo, silicato de tetraisopropilo, silicato de tetra(2-etilhexilo), silicato de tetra-(4-metilhexilo), silicato de tetra-(p-terc-butilfenilo), hexil-(4-metil-2-pentoxi)disiloxano, poli(metil)siloxanos y poli(metilfenil)siloxanos). Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo (p. ej., fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo y éster dietílico de ácido decanofosfónico) y tetrahidrofuranos poliméricos.

Los aceites sin refinar, refinados y re-refinados, ya sean naturales o sintéticos (así como mezclas de dos o más de cualquiera de estos) del tipo descrito anteriormente en la presente memoria se pueden usar como el aceite base de lubricante en la composición grasa. Los aceites sin refinar son aquellos obtenidos directamente de una fuente natural o sintética sin tratamiento de purificación adicional. Por ejemplo, un aceite de esquisto obtenido directamente a partir de operaciones de destilación en retorta, un aceite de petróleo obtenido directamente a partir de la destilación primaria o aceite de éster obtenido directamente de un proceso de esterificación y utilizado sin tratamiento adicional sería un aceite sin refinar. Los aceites refinados son similares a los aceites sin refinar, excepto que han sido tratados además en una o más actuaciones de purificación para mejorar una o más propiedades. Los expertos en la técnica conocen muchos de estos métodos de purificación, tales como extracción con disolvente, destilación secundaria, extracción con ácido o base, filtración, percolación, los aceites re-refinados se obtienen mediante procedimientos similares a los utilizados para obtener aceites refinados aplicados a los aceites refinados que ya han sido utilizados en servicio. Dichos aceites re-refinados se conocen también como aceites reciclados o reprocesados y, a menudo, se procesan adicionalmente mediante técnicas dirigidas a la eliminación de aditivos agotados y de productos de descomposición del aceite.

La viscosidad de los aceites lubricantes se puede definir también como se especifica en las American Petroleum Institute (API) Base Oil Interchangeability Guidelines. Los cinco grupos de aceite base son los siguientes:

Aceite base

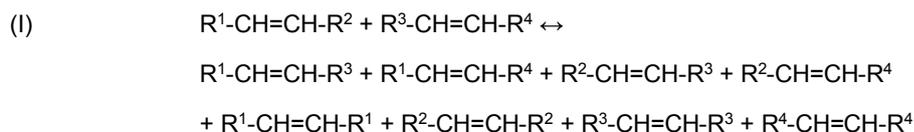
Categoría	Azufre (%)	Saturados (%)	Índice de viscosidad
Grupo I	> 0,03	y/o < 90	80-120
Grupo II	≤ 0,03	y ≥ 90	80-120
Grupo III >			
Grupo IV	Todas las polialfaolefinas (PAOs)		
Grupo V	Todos los demás no incluidos en los Grupos I, II, III o IV		

Los grupos I, II y III son materiales bases de aceite mineral. El aceite de viscosidad de lubricante es un aceite del Grupo I, II, III, IV o V o mezclas de los mismos.

Los diésteres se prepararon a través de una ruta de dos actuaciones, transesterificación y adición de ácidos grasos saturados o los diésteres se prepararon a través de una ruta de tres actuaciones, transesterificación, adición de ácido fórmico y adición de ácido graso saturado.

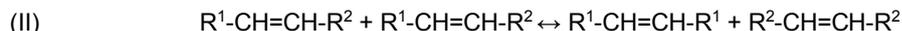
La transesterificación es bien conocida por los expertos en la técnica y se puede representar por la siguiente ecuación: $RCOOR^1 + R^2OH \rightarrow RCOOR^2 + R^1OH$. Los ésteres reactantes son comúnmente ésteres alquílicos de ácidos grasos, incluyendo ésteres alquílicos de ácidos grasos C₅-C₃₅ derivados de un aceite natural. Los ésteres alquílicos de ácidos grasos C₅-C₃₅ pueden ser ésteres alquílicos insaturados, tales como ésteres metílicos de ácidos grasos insaturados. En otros ejemplos, tales ésteres pueden incluir 9-DAME (ésteres metílicos de ácido 9-decenoico), 9-UDAME (ésteres metílicos de ácido 9-undecenoico) y/o 9-DDAME (ésteres metílicos de ácido 9-dodecenoico). La reacción de transesterificación se realiza a aproximadamente 60-80 °C y aproximadamente 1 atm.

Dichos ésteres alquílicos de ácidos grasos se generan convenientemente por autometátesis y/o metátesis cruzada de un aceite natural. La metátesis es una reacción catalítica que implica el intercambio de unidades de alquilideno entre compuestos que contienen uno o más dobles enlaces (esto es, compuestos olefínicos) a través de la formación y la escisión de los dobles enlaces carbono-carbono. La metátesis cruzada se puede representar esquemáticamente como se muestra en la Ecuación I:



en donde R¹, R², R³ y R⁴ son grupos orgánicos.

5 La autometátesis se puede representar esquemáticamente como se muestra en la Ecuación II que sigue.

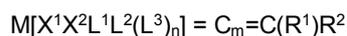


en donde R¹ y R² son grupos orgánicos.

10 En particular, la autometátesis de aceites naturales o la metátesis cruzada de aceites naturales con olefinas. Las olefinas adecuadas son olefinas internas o α -olefinas que tienen uno o más dobles enlaces carbono-carbono, y que tienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 30 átomos de carbono. Se pueden utilizar mezclas de olefinas. La olefina puede ser una α -olefina C₂-C₁₀ monoinsaturada, tal como una α -olefina C₂-C₈ monoinsaturada. La olefina también puede incluir olefinas internas C₄-C₉. Así, las olefinas adecuadas para uso incluyen, por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, cis y trans-2-buteno, 1-penteno, isohexileno, 1-hexeno, 3-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, y similares, y mezclas de los mismos, y en algunos ejemplos, α -olefinas, tales como etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, y similares. Ejemplos de procedimientos para producir ésteres alquílicos de ácidos grasos por metátesis están descritos en el documento WO 2008/048522. En particular, los Ejemplos 8 y 9 del documento WO 2008/048522 se pueden emplear para producir 9-decenoato de metilo y 9-dodecenoato de metilo. También aparecen procedimientos adecuados en la solicitud de patente de Estados Unidos publicada N° 2011/0113679.

20 El catalizador de metátesis en esta reacción puede incluir cualquier catalizador o sistema catalítico que catalice una reacción de metátesis. Se puede usar cualquier catalizador de metátesis conocido, solo o en combinación con uno o más catalizadores adicionales. Algunos catalizadores de metátesis pueden ser catalizadores heterogéneos u homogéneos. Ejemplos de catalizadores de metátesis y de las condiciones del procedimiento están descritos en el documento PCT/US2008/009635, págs. 18-47. Algunos de los catalizadores de metátesis que se muestran son fabricados por Materia, Inc. (Pasadena, CA).

25 La metátesis cruzada se realiza haciendo reaccionar el aceite natural y la olefina en presencia de un catalizador de metátesis homogéneo o heterogéneo. La olefina se omite cuando el aceite natural es autometatesizado, pero se pueden utilizar los mismos tipos de catalizadores. Los catalizadores de metátesis homogéneos adecuados incluyen combinaciones de un haluro de metal de transición u oxo-haluro (por ejemplo, WOCl₄ o WCl₆) con un cocatalizador de alquilación (por ejemplo, Me₄Sn). Los catalizadores homogéneos pueden incluir complejos bien definidos de alquilideno (o carbeno) de metales de transición, particularmente Ru, Mo, o W. Estos incluyen catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación, catalizadores de Grubbs-Hoveyda y similares. Los catalizadores de alquilideno adecuados pueden tener la siguiente estructura:



35 donde M es un metal de transición del Grupo 8, L¹, L² y L³ son ligandos neutros donadores de electrones, n es 0 (de modo que L³ puede no estar presente) o 1, m es 0, 1 o 2, X¹ y X² son ligandos aniónicos, y R¹ y R² se seleccionan independientemente de H, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, hidrocarbilo que contiene heteroátomo, hidrocarbilo que contiene heteroátomo sustituido y grupos funcionales. Cualquiera de dos o más de X¹, X², L¹, L², L³, R¹ y R² pueden formar un grupo cíclico y uno cualquiera de esos grupos puede estar unido a un soporte.

40 Los catalizadores de Grubbs de primera generación se incluyen dentro de esta categoría donde m = n = 0 y se realizan selecciones particulares para n, X¹, X², L¹, L², L³, R¹ y R², como se describe en la solicitud de patente de Estados Unidos publicada N° 2010/0145086 ("la publicación '086").

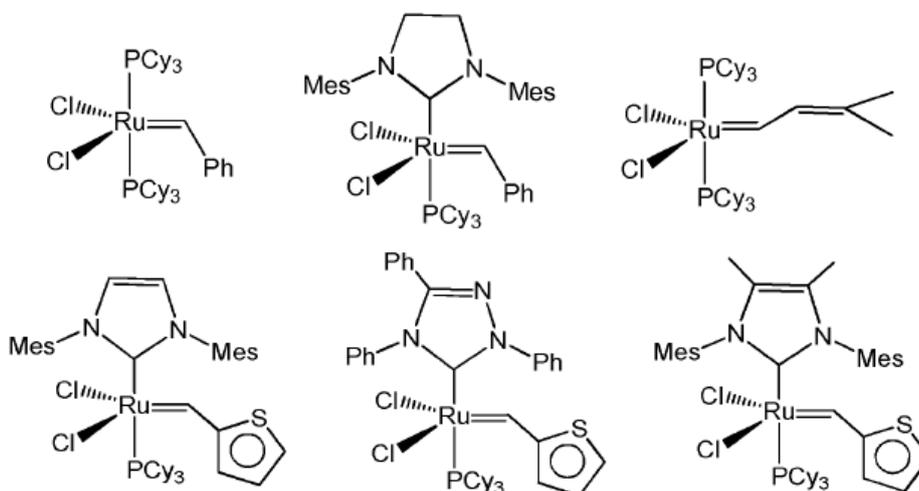
45 Los catalizadores de Grubbs de segunda generación también pueden tener la fórmula descrita anteriormente, pero L¹ es un ligando de carbeno donde el carbono del carbeno está flanqueado por átomos de N, O, S o P, tal como por dos átomos de N. El ligando de carbeno puede ser parte de un grupo cíclico. Ejemplos de catalizadores de Grubbs de segunda generación adecuados también aparecen en la publicación '086.

50 En otra clase de catalizadores de alquilideno adecuados, L¹ es un donador de electrones neutro fuertemente coordinante como en los catalizadores de Grubbs de primera y segunda generación, y L² y L³ son ligandos de donadores de electrones neutros débilmente coordinantes en la forma de grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos. Por lo tanto, L² y L³ son piridina, pirimidina, pirrol, quinolina o tiofeno.

En otra clase más de catalizadores de alquilideno adecuados, se usa un par de sustituyentes para formar un ligando bidentado o tridentado, tal como una bifosfina, dialcóxido o alquildicetonato. Los catalizadores de Grubbs-Hoveyda son un subconjunto de este tipo de catalizador al que L² y R² están ligados. Un oxígeno o nitrógeno neutro se puede coordinar con el metal a la vez que también se une a un carbono que es α , β o γ con respecto al carbono de

carbeno para proporcionar el ligando bidentado. En la publicación '086 aparecen ejemplos de catalizadores de Grubbs-Hoveyda adecuados.

Las estructuras que siguen sólo proporcionan algunas ilustraciones de catalizadores adecuados que se pueden usar:



5

Los catalizadores heterogéneos adecuados para uso en la reacción de autometátesis o metátesis cruzada incluyen ciertos compuestos de renio y molibdeno como se describen, por ejemplo, por J.C. Mol en *Green Chem.* 4 (2002) 5 pp. 11-12. Los ejemplos particulares son sistemas catalíticos que incluyen Re_2O_7 sobre alúmina potenciados por un cocatalizador alquilante tal como un compuesto de tetraalquil estaño plomo, germanio o silicio. Otros incluyen MoCl_3 o MoCl_5 sobre sílice activada por tetraalquilestaños.

10

Para ejemplos adicionales de catalizadores adecuados para autometátesis o metátesis cruzada, véase la patente de Estados Unidos N° 4.545.941 y las referencias citadas en la misma. Véase también *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1821; *J. Catal.* 30 (1973) 118; *Apl. Catal.* 70 (1991) 295; *Organometallics*, 13 (1994) 635; *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization by Ivin and Mol* (1997), y *Chem. & Eng. News* 80 (51), Dec. 23, 2002, p. 29, que también describen catalizadores de metátesis útiles. Los ejemplos ilustrativos de catalizadores adecuados incluyen catalizadores de carbeno con rutenio y osmio como se describe en las patentes de Estados Unidos números 5.312.940, 5.342.909, 5.710.298, 5.728.785, 5.728.917, 5.750.815, 5.831.108, 5.922.863, 6.306.988, 6.414.097, 6.696.597, 6.794.534, 7.102.047, 7.378.528, y la solicitud de patente de Estados Unidos publicada N° 2009/0264672 A1, y la PCT/US2008/009635, pp. 18-47. Una serie de catalizadores de metátesis que se pueden emplear ventajosamente en las reacciones de metátesis son fabricados y comercializados por Materia, Inc. (Pasadena, CA).

20

Los aceites naturales adecuados para uso como materias primas para generar los ésteres alquílicos de ácidos grasos a partir de autometátesis o metátesis cruzada con olefinas son bien conocidos. Los aceites naturales adecuados incluyen aceites vegetales, aceites de algas, grasas animales, aceites de resina, derivados de los aceites y combinaciones de los mismos. Así, los aceites naturales adecuados incluyen, por ejemplo, aceite de soja, aceite de palma, aceite de colza, aceite de coco, aceite de semilla de palma, aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de sésamo, aceite de maíz, aceite de oliva, aceite de cacahuate, aceite de semilla de algodón, aceite de canola, aceite de ricino, aceite de linaza, aceite de tung, aceite de jatrofa, aceite de mostaza, aceite de pennycress, aceite de camellina, aceite de cilantro, aceite de almendra, aceite de germen de trigo, aceite de hueso, sebo, manteca de cerdo, grasa de ave y aceite de pescado. El aceite de soja, el aceite de palma, el aceite de colza y sus mezclas son ejemplos de aceites naturales.

30

Los ésteres alquílicos de ácidos grasos, incluyendo los ésteres alquílicos de ácidos grasos insaturados, se transesterifican en condiciones conocidas por los expertos en la técnica. Tales alcoholes pueden ser representados por R-OH, donde R es el grupo éster deseado, por ejemplo, un hidrocarburo de cadena corta, tal como un hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$. Dicho hidrocarburo puede incluir grupos alquilo, grupos arilo, grupos alquenoilo, grupos alquinilo, que pueden ser lineales o ramificados. Los alcoholes pueden incluir metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, terc-butanol, pentanol, isoamilo, hexanol, ciclohexanol, heptanol, 2-etil-hexanol, y octanol.

35

Los catalizadores adecuados para la reacción de transesterificación incluyen cualquier catalizador de esterificación ácido, no volátil, ácidos de Lewis, ácidos de Bronsted, ácidos orgánicos, ácidos inorgánicos sustancialmente no volátiles y sus ésteres parciales y heteropoliácidos. Los catalizadores de esterificación particularmente adecuados incluyen ácidos alquilsulfónicos, arilsulfónicos o alcarilsulfónicos, tales como por ejemplo ácido metanosulfónico, ácido naftalenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico y ácido dodecibencenosulfónico. Los ácidos adecuados también pueden incluir cloruro de aluminio, trifluoruro de boro, ácido dicloroacético, ácido clorhídrico, ácido yódico, ácido

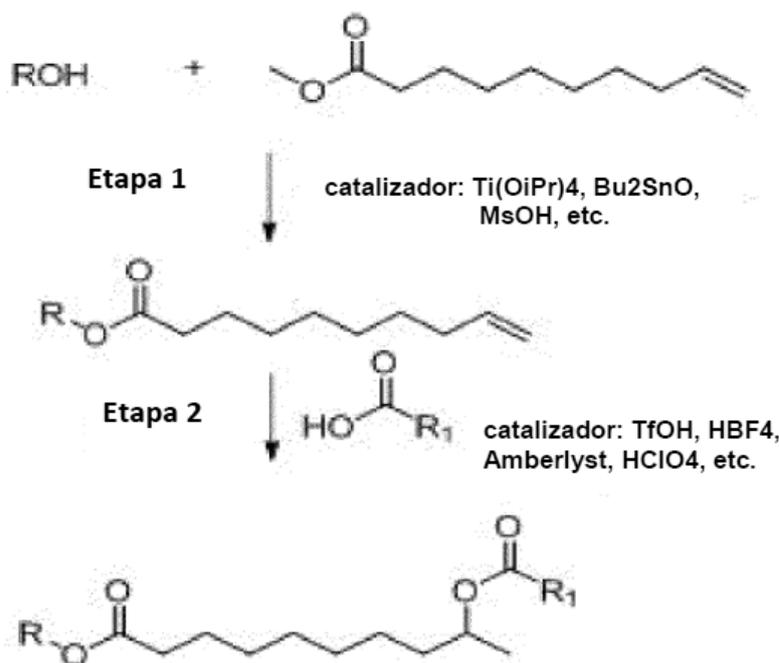
40

fosfórico, ácido nítrico, ácido acético, cloruro estánnico, tetraisopropóxido de titanio, óxido de dibutilestaño y ácido tricloroacético. Estos catalizadores se pueden usar en cantidades de aproximadamente 0,1 a 5 por ciento en peso del aceite natural material de partida.

5 En algunos casos, la segunda actuación es una adición de ácido graso que se realiza a través del doble enlace o dobles enlaces del éster alquílico de ácido graso insaturado. En otros casos, la tercera actuación es una adición de ácido graso que se realiza a través del doble enlace o dobles enlaces del éster alquílico de ácido graso insaturado. El ácido graso es un ácido graso saturado, y puede ser un ácido de cadena lineal o ramificada, y en algunos ejemplos, un ácido graso saturado de cadena lineal. Algunos ejemplos de ácidos grasos saturados incluyen los ácidos propiónico, butírico, valérico, caproico, enántico, caprílico, pelargónico, cáprico, undecílico, láurico, tridecílico, mirístico, pentadecanoico, palmítico, margárico, esteárico, nonadecílico, araquídico, heneicosílico, behénico, tricosílico, lignocérico, pentacosílico, cerótico, heptacosílico, carbocérico, montánico, nonacosílico, melísico, lacerico, psílico, gédico, ceroplástico.

15 La reacción del ácido graso saturado y el éster alquílico del ácido graso insaturado es catalizada por un ácido fuerte. El ácido fuerte puede ser un ácido de Lewis, un ácido de Bronsted o un catalizador ácido sólido. Los ejemplos de tales ácidos incluyen triflatos de metales de transición y triflatos de lantánidos, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido perclórico, ácidos tetrafluorobóricos o ácido triflico. Los ácidos pueden incluir ácidos alquil-, aril- o alcaril-sulfónicos, tales como ácido metanosulfónico, ácido naftalenosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico y ácido dodecibencenosulfónico. Los catalizadores ácidos sólidos pueden incluir resinas de intercambio catiónico, tales como Amberlyst® 15, Amberlyst® 35, Amberlite® 120, Dowex® Monosphere M-31, Dowex® Monosphere DR-2030, y materiales mesoporosos ácidos y activados por ácido y arcillas naturales tales como caolinitas, bentonitas, atapulgitas, montmorillonitas y zeolitas. Estos catalizadores se pueden usar en cantidades de aproximadamente 0,1 a 5 por ciento en peso del aceite natural material de partida.

25 La reacción del ácido graso saturado y el éster alquílico del ácido graso insaturado produce un producto diéster y mezclas de sus isómeros. A continuación se muestra un ejemplo de esquema de reacción para la síntesis mencionada anteriormente, que utiliza 9-DAME como el éster alquílico insaturado:



En el esquema de reacción anterior, R y R¹ pueden ser uno o más de los siguientes: alquilo C₁-C₃₆, que puede ser lineal o ramificado, o hidrógeno. Otros ejemplos de diésteres se mostrarán en los ejemplos que siguen.

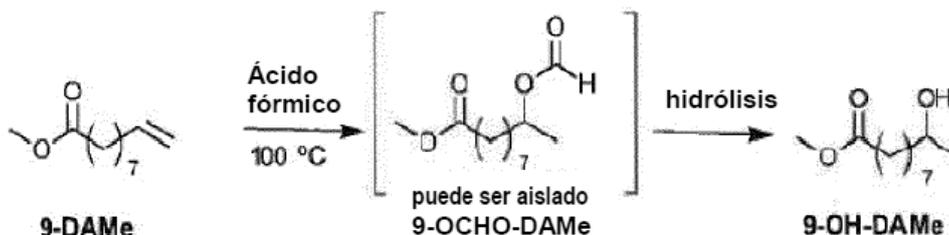
30 En algunos ejemplos, los diésteres se prepararon a través de una ruta de tres actuaciones, transesterificación, adición de ácido fórmico y adición de ácido graso saturado.

35 Las condiciones de transesterificación fueron similares a las descritas anteriormente. La segunda actuación es la adición de ácido fórmico a través del doble enlace o dobles enlaces del éster alquílico de ácido graso insaturado. El ácido fórmico es diferente en la categoría de ácidos monocarboxílicos lineales en que es aproximadamente diez veces más reactivo que sus análogos de mayor número de carbonos. Específicamente, el ácido fórmico tiene un valor de pKa de 3,75, mientras que el ácido acético y el ácido propiónico tienen valores de pKa de 4,75 y 4,87. La importancia de la acidez relativamente alta del ácido fórmico era que la adición de ácido fórmico al éster alquílico de ácido graso insaturado no requiere la adición de catalizadores ácidos fuertes. La omisión de catalizadores ácidos

fuerter puede llevar a una mejor calidad del producto y a la producción de productos isómeros estructurales específicos. El uso de ácido fórmico tiene otros beneficios, ya que cuando las especies libres de hidroxilo son los compuestos objetivo, la preparación de ésteres de formiloxi es ventajosa. Por ejemplo, cuando se preparan aductos de adición de ácido acético, la saponificación del éster acetiloxi generaría una cantidad estequiométrica de residuos de sal acetato. A la inversa, la saponificación de los ésteres de formiloxi daría sales acuosas de formiato alcalino.

5

Utilizando el éster metílico del ácido 9-decenoico como un ejemplo para el éster alquílico de ácido graso insaturado, se añadió ácido fórmico para producir un derivado formiloxi (9-OCHO-DAMe). Este derivado se sometió después a hidrólisis para producir el éster metílico del ácido 9-hidroxi-decanoico. A continuación se muestra un esquema de reacción para este procedimiento:



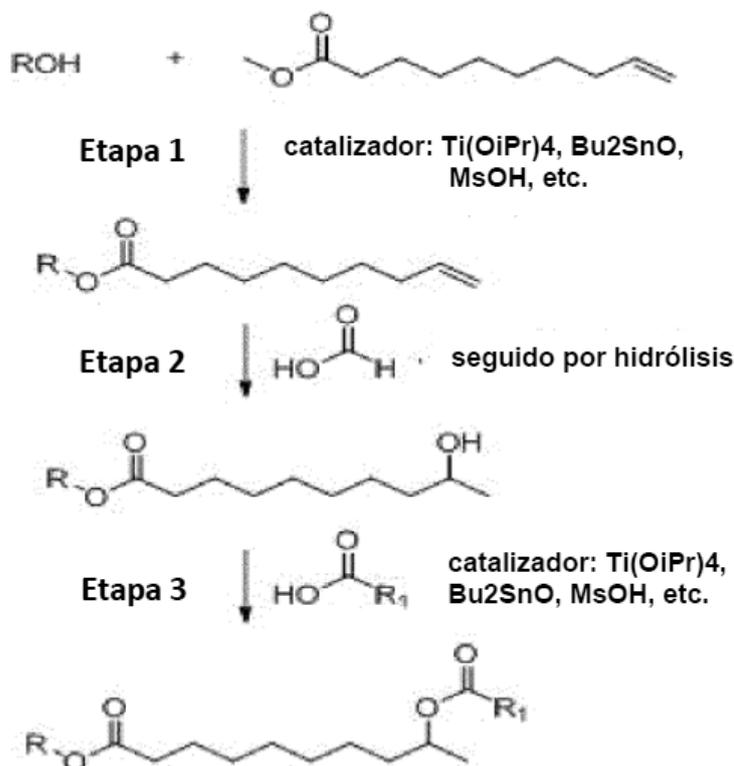
10

El grupo hidroxilo del éster metílico de ácido 9-hidroxi-decanoico se esterifica entonces con un ácido graso saturado y un catalizador de esterificación. Algunos ejemplos de ácidos grasos saturados incluyen los ácidos propiónico, butírico, valérico, caproico, enántico, caprílico, pelargónico, cáprico, undecílico, láurico, tridecílico, mirístico, pentadecanoico, palmítico, margárico, esteárico, nonadecílico, araquídico, heneicosílico, tricosílico, lignocérico, pentacosílico, cerótico, heptacosílico, carbocérico, montánico, nonacosílico, melísico, laceroico, psílico, gédico, ceroplástico. Los catalizadores de esterificación pueden ser catalizadores ácidos, no volátiles, ácidos de Lewis, ácidos de Bronsted, ácidos orgánicos, ácidos inorgánicos sustancialmente no volátiles y sus ésteres parciales y heteropoliácidos. Los catalizadores de esterificación particularmente adecuados incluyen ácidos alquilsulfónicos, arilsulfónicos o alcarilsulfónicos, tales como por ejemplo ácido metanosulfónico, ácido naftalenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico y ácido dodecibencenosulfónico. Los ácidos adecuados pueden incluir también cloruro de aluminio, trifluoruro de boro, ácido dicloroacético, ácido clorhídrico, ácido yódico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido acético, cloruro estánnico, tetraisopropóxido de titanio, óxido de dibutilestaño y ácido tricloroacético.

15

20

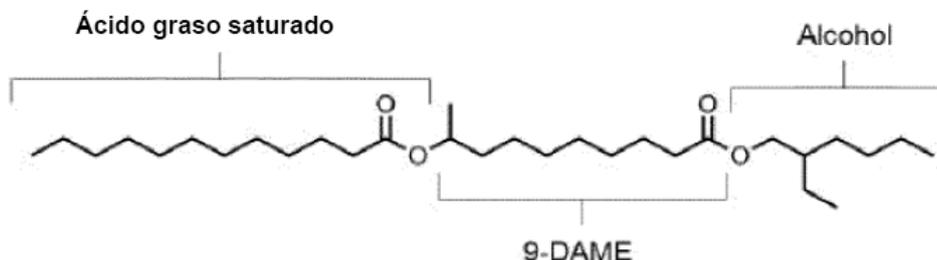
A continuación se muestra otro ejemplo de esquema de reacción para la síntesis mencionada anteriormente, que utiliza 9-DAMe como el éster alquílico insaturado:



25

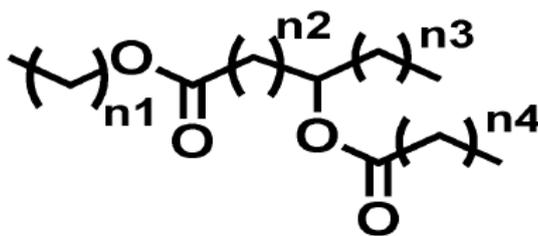
En el esquema de reacción anterior, R y R¹ pueden ser uno o más de los siguientes: alquilo C₁-C₃₆, que puede ser lineal o ramificado, o hidrógeno.

Otros ejemplos de los diésteres sintetizados pueden incluir la siguiente estructura:



- 5 Las etiquetas indican el origen de cada componente. Se puede usar una nomenclatura abreviada para describir estas composiciones. Para el diéster anterior, la composición se puede etiquetar C12/9-DA-2EH, que hace referencia al ácido graso C12, 9-DAME y 2-etil-hexanol.

Otro ejemplo de estructura para los diésteres sintetizados puede incluir la siguiente estructura:



- 10 en donde n1 es un componente alcohol representado por R-OH, en donde R es un hidrocarburo C₁-C₁₀ que puede ser de cadena ramificada o lineal; en donde n2 es un éster alquílico de ácido graso que tiene carbonos C₅-C₃₅; en donde n3 es una cadena de alquilo C₁-C₃₆, que puede ser lineal o ramificada, o hidrógeno; y en donde n4 es un ácido graso saturado de cadena ramificada o lineal que tiene carbonos C₅-C₃₅.

- 15 Otros ejemplos de diésteres se mostrarán en los siguientes ejemplos, que pueden incluir los isómeros de los mismos, incluyendo los isómeros cis y trans.

Ejemplos

- Índice de acidez: El índice de acidez es una medida del ácido total presente en un aceite. El índice de acidez se puede determinar por cualquier método de titulación adecuado conocido por los expertos en la técnica. Por ejemplo, los índices de acidez se pueden determinar por la cantidad de KOH que se requiere para neutralizar una muestra dada de aceite y, por lo tanto, se pueden expresar en términos de mg de KOH/g de aceite.

La volatilidad NOACK (TGA) es una medida de la pérdida por evaporación de un aceite base de lubricante durante un período de tiempo. Los valores registrados se midieron por el método de ASTM ASTM D6375-09

El punto de fluidez se midió por el método ASTM D97-96a. La viscosidad/viscosidad cinemática se midieron por el método ASTM D445-97. El índice de viscosidad se midió por el método ASTM D2270-93 (reaprobado en 1998).

- 25 Preparación de material de partida del diéster: Procedimiento para la transesterificación de 9-DAME utilizado para preparar varios ésteres alquílicos insaturados

- Un matraz de fondo redondo de 3 bocas se equipó con una trampa de Dean-Stark bajo un condensador. El recipiente de reacción se cargó con 1,0 equivalente molar del éster metílico del ácido graso insaturado deseado (FAME, por ejemplo, metil-9-decenoato, metil-9-dodecenoato), 1,2 equivalentes molares del alcohol deseado (por ejemplo, 2-etilhexanol, 1-octanol, isobutanol), y 10 % en peso de octanol. La mezcla se trató con 0,025 equivalentes molares de ácido p-toluenosulfónico y se elevó la temperatura a 130 °C. Para facilitar la eliminación del metanol, el espacio de cabeza se purgó continuamente con nitrógeno y la temperatura de la mezcla de reacción se aumentó 5 °C cada 30 minutos hasta que la GC-FID indicó que se había consumido todo el FAME (por ejemplo, ≤ 4 horas de tiempo de reacción). El catalizador se inactivó con un equivalente igual de KOH en agua (concentración 0,1 N). Después, se separó la mezcla en fases y la fase orgánica se lavó tres veces con agua (20 g de agua/100 g de mezcla de reacción), se secó con MgSO₄ y se filtró. Los ésteres insaturados se purificaron por destilación; los rendimientos aislados pueden estar en el intervalo de 75-90 % del rendimiento teórico.

Procedimiento de preparación de los diésteres.

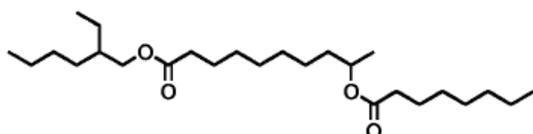
En un matraz de fondo redondo (RBF) de dos bocas, equipado con una manta de calefacción y una barra de agitación, se reunieron 1,0 equivalentes molares de éster alquílico insaturado con 1,25 equivalentes molares de ácido graso saturado y 5,0 % en peso de ácido trifílico. Los reactivos se agitaron durante 18 horas a 60 °C para conseguir que la reacción quede libre de agua, especialmente en días húmedos (la hidrólisis del éster puede causar muchos productos secundarios). El ácido trifílico se inactivó con un equivalente molar igual de KOH 5 M en agua (por ejemplo, si la reacción utiliza 7 mmol de TfOH, se inactiva con 7 mmol de KOH en agua). El lavado con agua se realizó tres veces, con un esfuerzo para no usar salmuera. Se usó una tira de pH para comprobar que el pH es mayor que ~ 6,5 antes de la destilación (ya que puede ocurrir una descomposición). La destilación tuvo lugar a <2 Torr (la temperatura del cabezal puede ser > 230 °C, la temperatura del recipiente > 245 °C). Se añade un tapón de alúmina básica seca (0,5" -1" de alúmina) a un embudo fritado y se filtra con un vacío muy débil (~ 650 Torr). Si el índice de acidez era > 0,5 mg KOH/g, se repite la filtración sobre el mismo tapón de alúmina. Antes de la eliminación de la alúmina, se agitó con EtOAc al 5 % en hexano para que tuviera lugar la liberación del diéster residual. Esta porción se puede evaporar completamente y después combinar con el producto a granel. Si se desean índices de acidez más bajos, podría ser útil recoger el producto en hexano antes de la filtración a través de alúmina. También hay una serie de productos distintos a la alúmina básica que se utilizan comúnmente para reducir el índice de acidez mediante la filtración, por ejemplo, Florisil, un silicato de magnesio. El rendimiento aislado puede ser del 35-45 %.

Ejemplo 1 - Ácido caprílico

C8:0 / 2-EH-9-DA

Una mezcla de 2-etilhexil-9-decenoato ($\geq 98\%$, 200 g, 0,708 mol) y ácido octanoico (Sigma Aldrich, $\geq 98\%$, 306 g, 2,12 mol) se trató con ácido trifluorometanosulfónico (Sigma Aldrich, 98 %, 10 g, 0,067 mol). Se agitó la mezcla a 60 °C durante 18 h. Se enfrió la mezcla a 25 °C y se lavó con 3 x 100 mL de bicarbonato de sodio acuoso saturado y 100 mL de salmuera. Se secó la fase orgánica sobre sulfato de magnesio y se filtró. Se recuperó el producto por destilación a vacío a 210 °C-220 °C, 2 Torr; se descartaron las fracciones ligeras y los residuos. El precipitado se eliminó por filtración al vacío a través de un embudo fritado para obtener 103 g de aceite incoloro. Las propiedades físicas se registraron como sigue: viscosidad cinemática (KV) a 100 °C fue 3,24 cSt, KV a 40 °C fue 12,02 cSt, índice de viscosidad (VI) 143, punto de fluidez <-45 °C, volatilidad NOACK 15 % en peso.

En un aspecto particular, el diéster se representa por la estructura

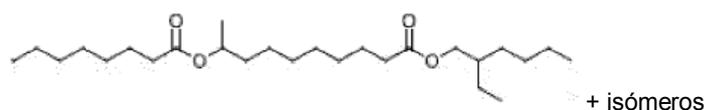


que también se puede denominar en la presente memoria 9-(octanoiloxi)decanoato de 2-etilhexilo.

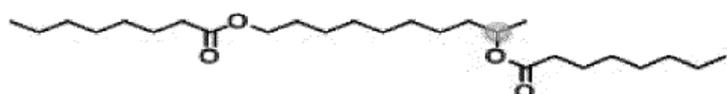
C8:0 / octil-9-DA

Se trataron octil-9-decenoato ($> 98\%$, 200 g, 0,708 mol) y ácido octanoico (Aldrich, $\geq 98\%$, 306 g, 2,12 mol) con ácido trifluorometanosulfónico (Sigma Aldrich 98 %, 10 g, 0,067 mol). Se agitó la mezcla a 60 °C durante 20 h. A temperatura ambiente, se añadió una solución saturada de NaHCO₃ (250 mL) al recipiente de reacción y se agitó durante 30 minutos. Se transfirió la mezcla a un embudo de separación y se separó en fases. La fase orgánica se lavó con salmuera (200 mL x 3), se secó sobre MgSO₄ y se destiló a 234 °C, 2 torr. El destilado se lavó de nuevo con agua y se secó por evaporación rotatoria para dar 77 g de un aceite transparente incoloro. Las propiedades físicas se registraron de la siguiente manera: KV a 100 °C fue 3,16 cSt, KV a 40 °C fue 11,3 cSt, VI 151, volatilidad NOACK 10 % en peso.

Una estructura representativa de un diéster de ácido caprílico se muestra a continuación:



En un aspecto particular, el diéster se representa por la estructura



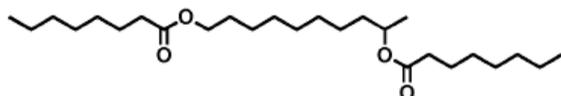
que también se puede denominar en la presente memoria 9-(octanoiloxi)decanoato de octilo.

C8:0/C8:0-1,9-decanodiol

Se añadieron 9-hidroxi decanoato de metilo (9 hidroxi:8 hidroxi (3:1), 10 % de 9DAMe residual global) (50 g, 0,25 mol) y tetrahidrofurano (300 mL) a un matraz de fondo redondo de 1 litro y 4 bocas a 23 °C bajo una atmósfera de aire. El matraz se equipó después con una barra de agitación magnética y un termopar regulador de temperatura con manta de calentamiento y entrada de nitrógeno. A través del espacio de cabeza del aparato se pasó N₂ (caudal = 58,3 L/h (2,5 ft³/h)) durante 10 minutos, y posteriormente, la temperatura se redujo a 0 °C por medio de un baño de hielo/agua. Se añadió hidruro de litio y aluminio en porciones, frente a la presión positiva del nitrógeno (nota: la reacción es exotérmica y se desprendió hidrógeno gas). El agente reductor se añadió lo suficientemente despacio para mantener una temperatura interna por debajo de 60 °C. Después de la adición, se retiró el baño de enfriamiento externo y se dejó agitar la reacción a temperatura ambiente durante 30 minutos. Se tomó una alícuota para GCFID6 (método oligómero) para evaluar la conversión. Se inactivó la reacción con HCl 1 N acuoso (200 mL) y se transfirió a un embudo de separación. Se separaron las capas y la capa orgánica se lavó 2 veces con 50 mL de HCl 1 N seguido por 100 mL de salmuera. La capa orgánica se secó con sulfato de magnesio anhidro, se filtró por filtración al vacío y se concentró a través de un evaporador rotativo (50 Torr, 35 °C) para obtener el producto crudo como un aceite de color amarillo claro. Se analizó una muestra del producto bruto por 1-H NMR (CDCl₃) para revelar que el producto contenía aproximadamente 10 % de 9-decenol. El alcohol insaturado se eliminó mediante destilación al vacío a través de una columna vigreux de 30,5 cm (12") (2 torr, 120 °C) para dejar 40 g del diol deseado en el recipiente de destilación, 91 % de rendimiento (9 hidroxi: 8 hidroxi (3:1)).

Se añadieron 1,9-decanodiol (9 hidroxi:8 hidroxi (3:1)) (30 g, 0,172 mol), ácido octanoico (54,6 g, 0,378 mol), ácido metanosulfónico (0,5 mL) y tolueno (100 mL) a un matraz de fondo redondo de 2 bocas y 500 mL a 23 °C bajo una atmósfera de aire. Después se equipó el matraz con un termopar regulador de temperatura con manta térmica y una trampa de Dean-Stark con condensador de agua. La parte superior del condensador fue equipada con un tapón de goma con una entrada para aguja de nitrógeno. A través del espacio de cabeza del aparato se pasó N₂ (caudal = 58,3 L/h (2,5 ft³/h)) durante 10 minutos, y posteriormente, se aumentó la temperatura a 120 °C y se agitó la reacción a reflujo durante 6 horas. Se recogieron en la trampa aproximadamente 7 mL de agua. Se drenó la trampa y se aumentó la temperatura a 130 °C para eliminar el tolueno restante y el agua residual. Se retiró la fuente de calefacción y se dejó enfriar la reacción hasta aproximadamente 60 °C, se pasó a través de un lecho de óxido de alúmina básico y se sometió a un arrastre por vapor por calor a vacío (2 torr, 120 °C) durante 1 hora. Se tomaron muestras periódicamente para evaluar la conversión y la eliminación del material de partida. Después del arrastre por vapor, se obtuvo el producto como un aceite amarillo claro, 66 g (90 %) y se usó sin purificación adicional. Las propiedades físicas se registraron como sigue: KV a 100 °C fue 3,12 cSt. KV a 40 °C fue 11,14 cSt, y VI 150.

En un aspecto particular, el diéster se representa por la estructura:



que también se puede denominar en la presente memoria octanoato de 10-(octanoiloxi)decan-2-ilo.

35 Ejemplo 2 - Ácido cáprico (Ejemplo de referencia)

C10:0 / 2-EH-9-DA

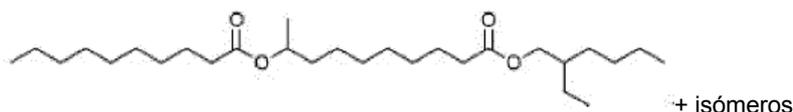
Se trató una mezcla de 2-etilhexil-9-decenoato (≥ 98 %, 400 g, 1,42 mol) y ácido decanoico (Aldrich, ≥ 98 %, 489 g, 2,83 mol) con ácido trifluorometanosulfónico (20 g, 0,133 mol). Se agitó la mezcla a 60 °C durante 20 h. Se enfrió la mezcla a 25 °C y se sofocó con 150 mL de KOH 1 M lo que dio como resultado la formación de un precipitado. Se añadió agua a la mezcla y se agitó rigurosamente. La emulsión resultante se transfirió a un recipiente de separación y se separaron las fases. Se lavó la mezcla continuamente con 5 x 150 mL de H₂O. El producto se recuperó por destilación a vacío a 225 °C, 2 Torr; se descartaron las fracciones ligeras y los residuos. La destilación produjo 223,1 g de producto como una mezcla de isómeros, con una pureza del 99 % mediante GC-FID. Las propiedades físicas se registraron como sigue: KV a 100 °C fue 3,6 cSt, KV a 40 °C fue 14,1 cSt, VI 145, punto de fluidez < -45 °C, volatilidad NOACK 10 % en peso.

C10:0 / 2-EH-9-DA

Una mezcla de 2-etilhexil-9-decenoato (≥ 98 %, 800 g, 2,83 mol) y ácido decanoico (Aldrich, ≥ 98 %, 490,2 g, 2,84 mol) se trató con ácido trifluorometanosulfónico (Aldrich, ≥ 98 %, 40 g). Se agitó la mezcla a 60 °C durante 20 h. Se enfrió entonces la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se añadieron 67 g de NaHCO₃. Se agitó la suspensión de forma continua durante > 24 horas, hasta que una tira de pH indicó pH ≥ 6 (la neutralización también se indica por el cambio de color de la mezcla de reacción de oscuro a amarillo). La mezcla se filtró por gravedad y se recuperó el producto por destilación a vacío a 224 °C, 2 Torr; se recuperaron los materiales de partida como fracciones ligeras y se descartaron los residuos. La fracción principal se filtró por gravedad para dar el producto como un aceite incoloro (397 g, 0,87 mol). Las fracciones ligeras durante la destilación se reunieron para dar una

mezcla de 512 g que contiene 2-etilhexil-9-decenoato (69 % en peso por GC-FID) y ácido decanoico (26 % en peso por GC-FID). La cantidad total se trató con ácido trifluorometanosulfónico (Aldrich, ≥ 98 %, 10 g) y se agitó durante 18 h a 60 °C. A temperatura ambiente, se agitó la mezcla con NaHCO_3 (17 g, 0,2 mol) hasta $\text{pH} \geq 6$. Se purificó por destilación al vacío a 224 °C, 2 Torr para dar el producto como un aceite incoloro (170 g, 0,37 mol). Las fracciones del producto obtenidas en dos reacciones se reunieron y se comprobó la pureza por GC-FID. Las propiedades físicas se registraron como sigue: KV a 100 °C fue 3,6 cSt, KV a 40 °C fue 14,0 cSt, VI 146, punto de fluidez < -45 °C, volatilidad NOACK 10 %.

A continuación se muestra una estructura representativa de un diéster de ácido caprílico:

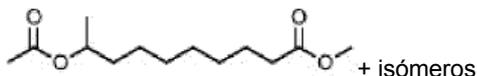


10 Ejemplo 3 – Acetoxilación (Ejemplo de referencia)

C2:0 / Me-9-DA

Una solución de ácido acético (200 g, 3,33 mol) y ácido trifluorometanosulfónico (10 g, 0,067 mol) se trató con metil-9-decenoato (200 g, 1,085 mol). Se agitó la mezcla a 60 °C durante 20 h. Se puso la mezcla bajo vacío (2 Torr, 60 °C) durante 0,5 h para eliminar el exceso de ácido acético. Se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se lavó sucesivamente con 2 x 100 mL de bicarbonato de sodio acuoso saturado y 100 mL de salmuera. La fase orgánica se secó sobre sulfato de magnesio y se filtró. Se destiló el filtrado (2 Torr, 115-132 °C) para dar 163 g del producto como un líquido transparente incoloro.

A continuación se muestra una estructura representativa de un diéster de ácido acético:



20 Ejemplo 4 - Ácido láurico (Ejemplo de referencia)

C12:0 / 2-etilhexil-9-decenoato

Una mezcla de 2-etilhexil-9-decenoato (≥ 98 %, 200 g, 0,708 mol) y ácido dodecanoico (Sigma Aldrich, ≥ 98 %, 425 g, 2,12 mol) se calentó a 60 °C y después se trató con ácido trifluorometanosulfónico (Sigma Aldrich, ≥ 98 %, 10 g, 0,067 mol). Se agitó la reacción a 60 °C durante 22 h. Se enfrió entonces la mezcla de reacción a 45 °C y se añadieron 100 mL de hexano. El contenido del recipiente de reacción se transfirió a un embudo de goteo y se recristalizó el ácido dodecanoico en la solución mediante la adición gota a gota de la mezcla sobre isopropanol a -20 °C. La suspensión resultante se filtró al vacío a través de papel de filtro Whatman 6. Se concentró el filtrado al vacío y se lavó el aceite con una solución acuosa 0,1 M de K_2CO_3 hasta que el pH fue 7, entonces se lavó con agua. La fase orgánica se secó sobre Na_2SO_4 y después se purificó por destilación al vacío a 218 °C, 0,1 Torr para dar 69 g de aceite. El destilado se pasó a través de un lecho de Al_2O_3 para dar un aceite transparente incoloro. KV a 100 °C fue 3,97 cSt, KV a 40 °C fue 15,62 cSt, VI 160,6, punto de fluidez -40 °C, volatilidad NOACK 5,5 % en peso. El diéster sintetizado se puede denominar dodecanoato de 10-[(2-etilhexil)oxi]-10-oxodecan-2-ilo.

C12:0 / iBu-9-decenoato

Se reunieron isobutil-9-decenoato (≥ 98 %, 399,2 g) y ácido dodecanoico (Sigma Aldrich, ≥ 98 %, 1056 g, 5,3 mol). Se calentó la mezcla a 60 °C y después se trató con ácido trifluorometanosulfónico (Sigma Aldrich, ≥ 98 %, 20 g, 0,13 mol). Se agitó la reacción a 60 °C durante 22 h. El ácido láurico se precipitó mediante la adición gota a gota de la mezcla de reacción a un baño de hielo seco de isopropanol. La suspensión se filtró en frío. Se concentró el filtrado al vacío, después se transfirió a un embudo de separación y se lavó con agua (150 mL x 7). La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 y se purificó por destilación. La fracción principal se obtuvo como 292 g de aceite a 215 °C, 0,1 Torr. El destilado se filtró a través de alúmina básica. KV a 100 °C fue 3,35 cSt, KV a 40 °C fue 12,24 cSt, VI 154, punto de fluidez < -18 °C, volatilidad NOACK 12 % en peso.

C10:0 / 2-etilhexil-9-dodecenoato

Se trataron 2-etilhexil-9-dodecenoato (≥ 98 %, 416 g, 1,47 mol) y ácido dodecanoico (Sigma Aldrich, ≥ 98 %, 357 g, 2,07 mol) con ácido trifluorometanosulfónico (Sigma Aldrich, 98 %, 20 g, 0,13 mol) y se agitó a 60 °C durante 18 h. Se enfrió la reacción a 25 °C mientras se agitaba y se sofocó el catalizador dentro del recipiente de reacción por la adición gota a gota de una solución de KOH (7,5 g de KOH en 75 mL de H_2O). Se transfirió la mezcla a un embudo de separación y se separaron las fases. La fase orgánica se lavó con agua DI (200 mL x 2), se secó sobre MgSO_4 y se filtró. El producto se purificó por destilación a 224 °C, <1 Torr y filtración al vacío a través de Al_2O_3 en un embudo fritado a 650 Torr para dar 230 g de un aceite amarillento transparente. KV a 100 °C 3,9 cSt, KV a 40 °C 15,7 cSt, VI

149, punto de fluidez < -45 °C, volatilidad NOACK 6,0 % en peso.

C12:0 / 2-etilhexil-9-decenoato

Se añadieron 9-OH-2-etilhexildecanoato (50 g, 0,17 mol), ácido dodecanoico (40 g), ácido metanosulfónico (0,8 g) y tolueno (200 mL) a un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 500 mL a 23 °C bajo una atmósfera de aire. Después, se equipó el matraz con un termopar regulador de temperatura con manta térmica, trampa de destilación de Dean-Stark con condensador de agua. La parte superior del condensador se equipó con un tapón de goma con una entrada de aguja de nitrógeno. A través del espacio de cabeza del aparato se pasó N₂ (caudal = 58,3 L/h (2,5 ft³/h)) durante 10 minutos, y posteriormente, se aumentó la temperatura a 125 °C. Después de aproximadamente 8 horas, se recogieron aproximadamente 3 mL de agua en la trampa y se reemplazó la trampa Dean-Stark con un cabezal de destilación y un matraz receptor y se eliminó el tolueno por destilación. Se aumentaron el vacío (2 Torr) y la temperatura a 150 °C para eliminar el exceso de ácido dodecanoico. Después de 1 hora, no se observó más destilado y el producto bruto se filtró a través de óxido de alúmina básico. El producto se aisló en forma de un aceite amarillo claro, 45 g (55 %). KV a 100 °C 3,9 cSt, KV a 40 °C 15,78 cSt, VI 157, punto de fluidez < -45 °C.

Cada uno de los tres componentes de las composiciones de diéster (éster metílico, alcohol y ácido graso saturado) imparten cualidades de rendimiento predecibles sobre la estructura final. Por lo tanto, las propiedades de un diéster pueden ser personalizadas para ajustarse a especificaciones de rendimiento específicas seleccionando cuidadosamente la combinación de materiales de partida. Por ejemplo, los materiales basados en 9-DDAME se pueden usar para reducir el punto de fluidez más allá de lo que es posible con los materiales basados en 9-DAME, pero el aumento del peso molecular (MW) de 9-DDAME puede necesitar una compensación con un alcohol o ácido graso de peso molecular inferior si se buscan viscosidades más bajas. Además, se pueden usar alcoholes lineales de peso molecular inferior para aumentar el índice de viscosidad y mejorar la volatilidad NOACK a la vez que se reduce la viscosidad. Las relaciones de estructura y propiedades de varias combinaciones se muestran en la Tabla 1 y se pueden usar para deducir las propiedades impartidas por los componentes individuales.

Tabla 1

ERS FAME	Alcohol	Ácido graso saturado	TGA (%)	Punto de fluidez (%)	CCS -30 °C (cPs)	CCS -35 °C (cPs)	KV 100 °C (cSt)	VI
9-DDAME	2-EH	12: 0	4,0	-45	-	-	4,6	161
9-DDAME	2-EH	12: 0	5,1	-45	-	-	4,35	158
9-DDAME	2-EH	12: 0	5,5	-40	756	1278	4,0	157
9-DDAME	2-EH	10: 0	6,0	< -45	792	1301	3,9	150
9-DDAME	iBuOH	12: 0	12,2	-18	-	-	3,6	154
9-DDAME	2-EH	10: 0	10	< -45	655	1164	3,6	145
9-DDAME	2-EH	8: 0	15	< -45	-	-	3,2	143
9-DDAME	Octanol	8: 0	10	-37	-	-	3,2	151
9-DDAME	Hexanol	8: 0	18	< -45	-	-	2,8	143

25

Ejemplo 5 - Ácido fórmico (Ejemplo de referencia)

Metil-9-decenoato/ácido fórmico

Se añadieron metil-9-decenoato (50 g, 0,27 mol) y ácido fórmico (100 mL) a un matraz de fondo redondo de 2 bocas de 250 mL a 23 °C bajo una atmósfera de aire. El matraz fue equipado después con un termopar regulador de temperatura con manta de calentamiento y condensador de agua. La parte superior del condensador fue equipada con un tapón de goma con una entrada de aguja de nitrógeno. A través del espacio de cabeza del aparato se pasó N₂ (caudal = 58,3 L/h (2,5 ft³/h)) durante 10 minutos, y posteriormente, se aumentó la temperatura a 105 °C. Después de aproximadamente 15 horas, se retiró la fuente de calentamiento y se dejó enfriar la reacción a temperatura ambiente. Se tomó una alícuota para GCMS (método GCMS1) para evaluar la conversión. La mezcla de reacción se transfirió a un matraz de fondo redondo de una sola boca y el exceso de ácido fórmico se eliminó mediante un evaporador rotativo (50 Torr, 35 °C). Se obtuvo 9-OCHO-DAME como un aceite pardo amarillento claro, 60,15 g (97 %) y se usó sin purificación adicional.

30

35

2-Etilhexil 9-decenoato/ácido fórmico

Se añadieron 2-etilhexil 9-decenoato (282 g, 1 mol) y ácido fórmico (460 g) a un matraz de fondo redondo de 2 bocas de 3 litros a 23 °C bajo una atmósfera de aire. El matraz fue equipado después con un termopar regulador de temperatura con manta de calentamiento y condensador de agua. La parte superior del condensador se equipó con un tapón de goma con una entrada de aguja de nitrógeno. A través del espacio de cabeza del aparato se pasó N₂ (caudal = 58,3 L/h (2,5 ft³/h)) durante 10 minutos, y posteriormente, la temperatura se aumentó a 105 °C. Después de aproximadamente 15 horas, se añadió ácido fórmico adicional (200 g) y se continuó la reacción. Después de 24 horas adicionales, se retiró la fuente de calentamiento y se dejó enfriar la reacción a temperatura ambiente. Se tomó una alícuota para GCMS (método GCMS1) para evaluar la conversión. Se transfirió la mezcla de reacción a un matraz de fondo redondo de una sola boca y el exceso de ácido fórmico se eliminó mediante un evaporador rotativo (50 Torr, 35 °C), seguido de destilación al vacío (2 Torr, 125 °C). Se obtuvo 9-OCHO-2-etilhexildecenoato como un aceite pardo amarillento claro, 320 g (97 %). En un matraz de fondo redondo de 1 litro de una sola boca, se añadieron 9-OCHO-DAEH y solución 6 M de hidróxido de potasio. El matraz de reacción se equipó con un condensador de reflujo y se calentó a reflujo durante 24 horas. Se dejó enfriar la reacción, se separaron las capas y el producto orgánico se secó por arrastre con vapor al vacío (5 Torr, 100 °C) durante 1 hora para obtener el 9-OH-2-etilhexildecenoato deseado en forma de un aceite ligeramente pardo, 275 g (91 %).

Ejemplo 6 (Ejemplo de referencia)

La Figura 1 muestra algunos nuevos diésteres que han sido sintetizados. Estos compuestos, 4-6, tienen el mismo peso molecular (C₂₆H₅₀O₄, 426,68 g/mol) que los materiales comerciales (sebacato de dioctilo, diéster 1,10-dioctanoato, sebacato de dietilhexilo), pero tienen puntos adicionales de ramificación dentro del esqueleto de la estructura, en el enlace éster de la derecha. El Compuesto 4 se puede denominar en la presente memoria 9-(octanoiloxi)decanoato de octilo. El Compuesto 5 se puede denominar en la presente memoria 10-(octanoiloxi)octanoato de decan-2-ilo. El compuesto 6 se puede denominar en la presente memoria 9-(octanoiloxi)decanoato de 2-etil hexilo.

El análisis estructural de los compuestos 4 y 5 muestra que la única diferencia es la ubicación del enlace éster de la izquierda. Los datos de propiedades físicas para los compuestos 4-6 se muestran en la Tabla 2. La diferencia estructural en los compuestos 4 y 5 no se distingue en las propias características. Ambos materiales tienen bajos puntos de fluidez, -33 °C, y similares volatilidades NOACK, ~10 %. Estos valores permitirían a estos materiales tener éxito en formulaciones de lubricantes que podrían satisfacer las nuevas tendencias de la industria. El compuesto 6 se diferencia del compuesto 4 por un punto adicional de ramificación del material de partida alcohol utilizado para hacer el éster de la izquierda. Este punto adicional de ramificación disminuye aún más el punto de fluidez, pero causa una mayor pérdida por evaporación.

Tabla 2

Compuesto	KV a 100 °C (cSt)	Punto de fluidez (°C)	Pérdida NOACK %
4	3,2	-33	10,2
5	3,12	-33	10,6
6	3,2	-45	15

De estos datos se puede sacar la conclusión de que cuando se diseñan diésteres de baja viscosidad (33 cSt, KV 100 °C) para aplicaciones de lubricantes, los expertos en la técnica deben tener en cuenta la cantidad de ramificación que se debe incluir en la molécula. Para materiales de esta viscosidad, algunas realizaciones tienen un punto de ramificación. Los materiales de partida para estos diésteres permiten que los expertos en la técnica diseñen moléculas que incluyan esta característica estructural única.

La Figura 2 es un diagrama de rendimiento cooperativo que describe la volatilidad y el rendimiento a temperatura fría de los diésteres comerciales y los compuestos 4, 5 y 6 sintetizados recientemente. El cuadro más pequeño (extremo inferior izquierdo) es el intervalo de rendimiento deseado que la industria desearía ver. El cuadro mediano (en el medio) es el intervalo de rendimiento requerido por la industria. El cuadro más grande (extremo superior derecho) es el régimen de rendimiento límite que se podría usar para otras aplicaciones automotrices. La zona blanca periférica demuestra un rendimiento inferior. Se puede ver que ningún éster comercial ensayado cumple con el requisito de rendimiento deseado y, por lo tanto, por qué no se utilizan actualmente en el cárter automotriz. Debido a las estructuras de los materiales utilizados, los compuestos 4 y 5 ahora se encuentran dentro del régimen de rendimiento requerido y están cerca de los deseos de rendimiento esperados por la industria automotriz. Los diésteres ramificados tuvieron un buen rendimiento a baja temperatura (punto de fluidez) a la vez que mantienen una pérdida por evaporación baja (% de pérdida - TGA) en comparación con los diésteres comerciales de pesos moleculares similares.

Estudio de formulación

Los compuestos 4-6 se formularon para aceites de motor 0W20 y sus propiedades se midieron frente al éster comercial, sebacato de dietilhexilo, en la misma formulación. Además, las pruebas de fricción se realizaron utilizando una Mini Traction Machine (MTM).

5 Los materiales de ensayo se formularon al 10 % en peso. Las formulaciones utilizaron un paquete de aditivos (P6660) de modificador de la viscosidad y depresor del punto de fluidez, y se llevaron al volumen total con aceite mineral del Grupo III. Las viscosidades cinemáticas de las muestras analizadas fueron aproximadamente de 8,1 cSt a 100 °C, lo que es representativo de un aceite de motor de grado 0W20. Los datos de la formulación se muestran en la Tabla 3 a continuación.

10 Tabla 3 - Datos de Formulación

Compuesto	Componente diéster, 10 %	Paquete de aditivos (P6660)	KV100 °C, cSt
3	Sebacato de dietilhexilo	13,3 %	8,1
4	C8:0/1-octil-9-decenoato	13,3 %	8,1
5	C8:0, C8: 0-1,9-decanodiol	13,3 %	8,1
6	C8:0/2-etilhexil-9-decenoato	13,3 %	8,1
3,5 % VM 0,2 % PPD 73 % de aceite base del Grupo III (Ultra S-4)			

TGA - Volatilidad

15 La pérdida por evaporación produce un espesamiento del lubricante en general, lo que da como resultado un rendimiento inferior al estándar. Además, los materiales que se han evaporado han pasado ahora por los anillos de pistón en la cabeza del cilindro hasta la cámara de combustión. Estos materiales se descompondrán en materiales que podrían o bien dejar depósitos en la cabeza del pistón creando puntos de fricción, o bien pasar a través del colector de escape envenenando potencialmente al convertidor catalítico. Los lubricantes están diseñados teniendo en cuenta la pérdida por evaporación. Los resultados que siguen demuestran la volatilidad a granel de un lubricante formulado con diésteres sintéticos en comparación con un diéster comercial.

20 Las muestras formuladas se analizaron para determinar la pérdida por evaporación utilizando el protocolo de análisis gravimétrico térmico ASTM D6375. La pérdida por evaporación determinada por este método de análisis es la misma que la determinada utilizando los métodos de análisis estándar de Noack.

25 Los datos representados en la Figura 3 muestran que el Compuesto 3 demostró una mayor pérdida por evaporación en comparación con las otras muestras. Aunque, no diferenciada significativamente, la tendencia de los diésteres ramificados (Compuestos 4-6) muestra claramente una ventaja de rendimiento frente al éster comercial en la formulación. El dato más interesante es el lubricante que se formuló con el Compuesto 6. El Compuesto 6 demostró la mayor pérdida de Noack % como un aceite puro, el 15 %.

Simulador de arranque en frío

30 El simulador de arranque en frío (CCS) fue diseñado para determinar el rendimiento a baja temperatura de los lubricantes, en la condición específica de "arranque en frío", es decir, poner en marcha un motor frío. Para que un lubricante pase como lubricante de grado 0W20, el valor de CCS medido a -35 °C es inferior a 6200 mPa*s (cP). La utilización de aceites minerales exclusivamente de grupo III para aceites de motor de automóviles de pasajeros tiene dificultades para pasar estos exigentes niveles. Los formuladores han confiado en los depresores del punto de fluidez y/o en los co-materiales bases para lograr estos requisitos de baja temperatura. Se han formulado todas las
 35 muestras de ensayo con la misma cantidad de diéster. Como se representa en la Figura 4, los resultados muestran que todas las formulaciones proporcionaron valores de CCS inferiores al límite permitido para un aceite de motor de grado 0W20. No hubo diferencias apreciables entre la base de datos sobre la desviación estándar. Estos datos demuestran claramente que los diésteres ramificados se pueden usar como co-materiales bases para aceites de motor de baja viscosidad.

40

Coeficiente de fricción — MTM

La función principal de un lubricante es proporcionar protección para las piezas móviles, lo que reduce la fricción y el desgaste de la máquina. El enfriamiento y la eliminación de residuos son los otros beneficios importantes proporcionados por un lubricante fluido. La curva de Stribeck, representada en la Figura 5, es un gráfico de la fricción en relación con la viscosidad, la velocidad y la carga. En el eje vertical está el coeficiente de fricción. El eje horizontal muestra un parámetro que combina las otras variables: $\mu N/P$. En esta fórmula, μ es la viscosidad del fluido, N es la velocidad relativa de las superficies y P es la carga sobre la interfaz por unidad de anchura del cojinete. Como se muestra en la Figura 5, a medida que se mueve hacia la derecha sobre el eje horizontal, se observan los efectos del aumento de la velocidad, el aumento de la viscosidad o la reducción de la carga.

- 5
- 10 Como se indicó anteriormente, la viscosidad del lubricante es importante. Desde el parámetro horizontal anterior, la viscosidad del fluido está en correlación directa con la fricción observada a una velocidad particular y una fuerza aplicada. Por lo tanto, cuando se comparan múltiples muestras, mantener viscosidades similares permite al experimentador relacionar la fricción con los componentes individuales dentro de la formulación. En el presente caso, se ha mantenido el nivel del diéster exactamente igual, pero se ha cambiado la estructura molecular con la
- 15 esperanza de obtener un perfil de estructura-actividad en lo que concierne a la fricción observada.

Se utiliza una Mini Traction Machine (PC Instruments) para medir el coeficiente de fricción de los lubricantes. El experimento se configuró para funcionar a 150 °C para imitar la velocidad de rodaje total de un motor. Con velocidades y temperaturas ultra altas, la película de fluido puede adelgazar y permitir un menor contacto con el metal. Esto se está convirtiendo en un fenómeno común en el desarrollo de lubricantes para aceites de motor de automóviles de pasajeros (por ejemplo, grados 5W y 0W). Se ha elegido formular un aceite de motor de grado 0W20 para comprobar si la estructura del diéster tiene alguna influencia en las propiedades de fricción del lubricante a granel.

20

La Figura 6 muestra los datos del coeficiente de fricción medio para los lubricantes que contienen los Compuestos 3-6. El coeficiente de fricción fue similar para todos los lubricantes. De estos datos preliminares se demuestra que la estructura del diéster no se correlaciona con el coeficiente de fricción en estas condiciones.

25

Para recapitular el estudio de formulación, se sintetizaron una serie de diésteres ramificados (compuestos 4-6) de baja viscosidad para usar en formulaciones de aceite de motor para automóviles de pasajeros. Las propiedades generales de los aceites puros se compararon con diésteres comerciales de fórmulas y pesos moleculares idénticos. Los datos físicos se midieron para determinar si había relaciones estructura-rendimiento que se pudieran concretar. Los resultados iniciales mostraron diésteres con dos puntos de ramificación que tienen niveles de volatilidad general más altos pero niveles de punto de fluidez más bajos.

30

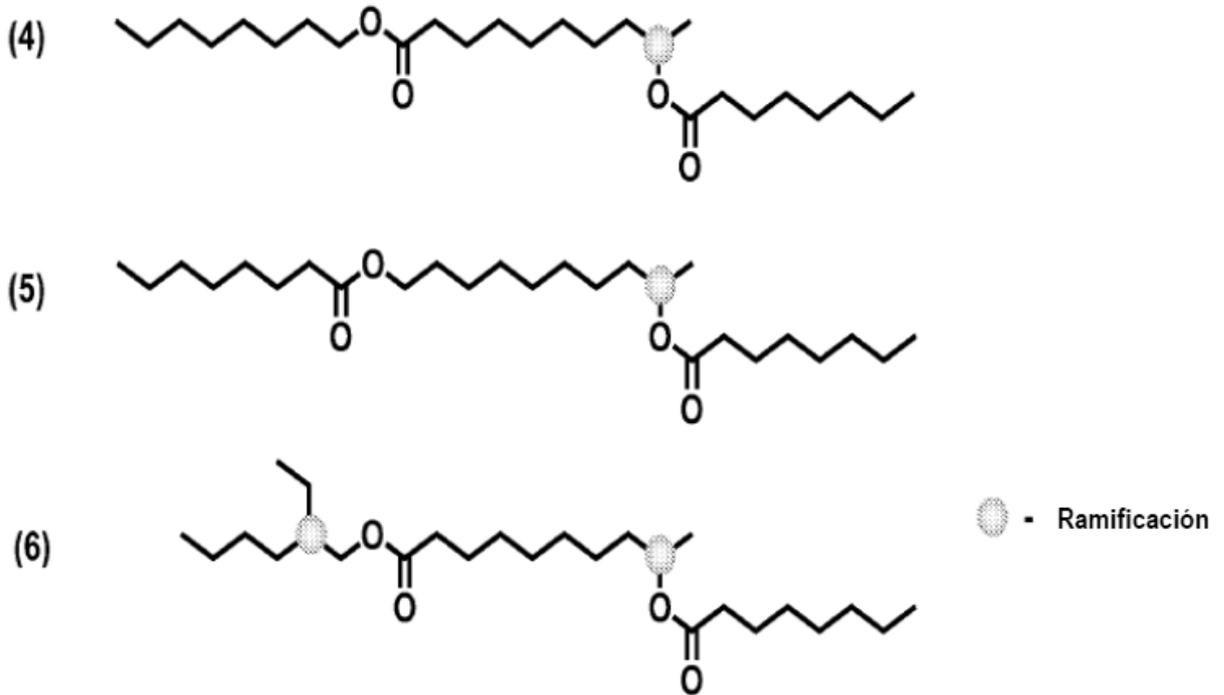
Además, estos diésteres netos se formularon para aceites de motor de grado 0W20 y se midieron las mismas propiedades físicas, así como el coeficiente de fricción. Curiosamente, todos los diésteres (Compuestos 4-6) mostraron volatilidades TGA similares en comparación con el diéster comercial, el Compuesto 3. El simulador de arranque en frío y los datos del coeficiente de fricción mostraron paridad con respecto al diéster comercial.

35

En última instancia, los diésteres ramificados se pueden formular para aceites de motor de baja viscosidad para aplicaciones de automóviles de pasajeros. Es importante saber el nivel de ramificación en el diéster, ya que tiene un efecto sobre la volatilidad y el punto de fluidez como aceites puros.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de lubricante que comprende: (i) de 1 a 25 por ciento en peso de una composición de diéster material base para lubricante que comprende 9-(octanoiloxi)decanoato de octilo, octanoato de 10-(octanoiloxi)decan-2-ilo, o 9-(octanoiloxi)decanoato de 2-etilhexilo (ii) al menos 50 por ciento en peso de un aceite base de lubricante, y (iii) de 1 a 25 por ciento en peso de un paquete de aditivos.
2. La composición de lubricante de la reivindicación 1, en donde el aceite base de lubricante es un aceite base del Grupo III, y el paquete de aditivos comprende un modificador de la viscosidad y un depresor del punto de fluidez.
3. La composición de lubricante de la reivindicación 2, en donde la composición comprende 9-(octanoiloxi)decanoato de octilo.
4. La composición de lubricante de la reivindicación 2, en donde la composición comprende octanoato de 10-(octanoiloxi)decan-2-ilo.
5. La composición de lubricante de la reivindicación 2, en donde la composición comprende 9-(octanoiloxi)decanoato de 2-etilhexilo.



Compuesto 4: 9-(octanooxi)decanoato de octilo

Compuesto 5: octanoato de 10-(octanooxi)decan-2-ilo

Compuesto 6: 9-(octanooxi)decanoato de 2-etilhexilo

Figura 1

Punto de fluidez vs NOACK

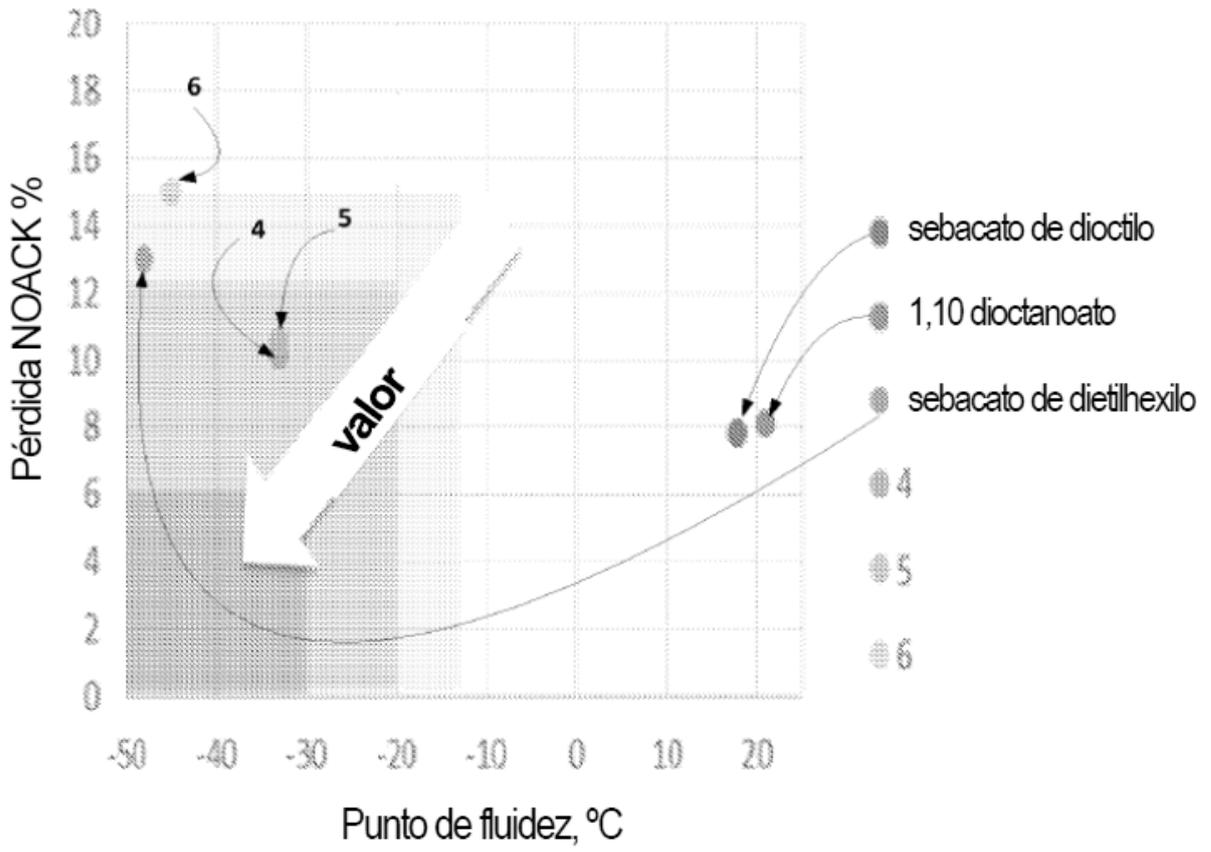


Figura 2

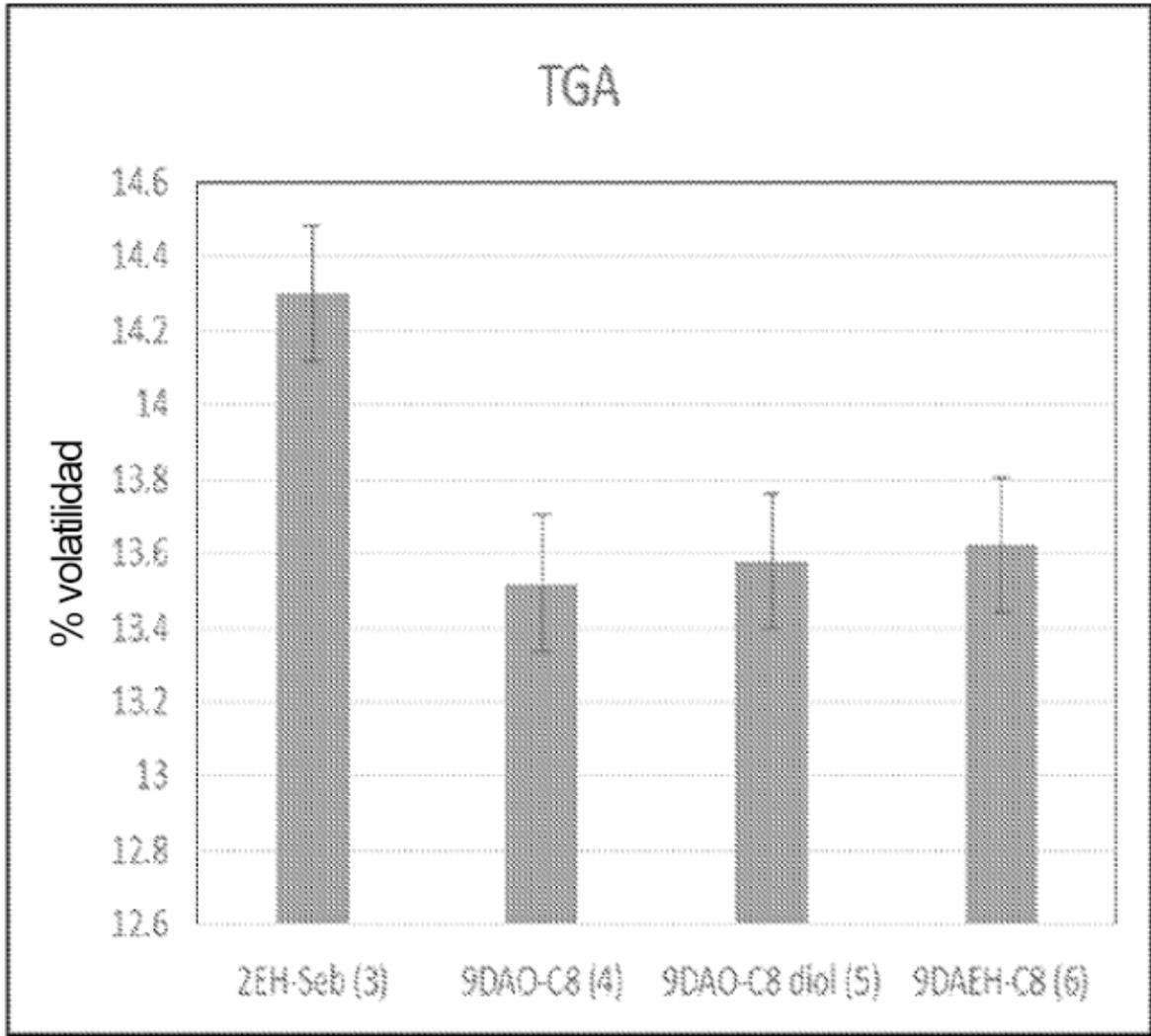


Figura 3

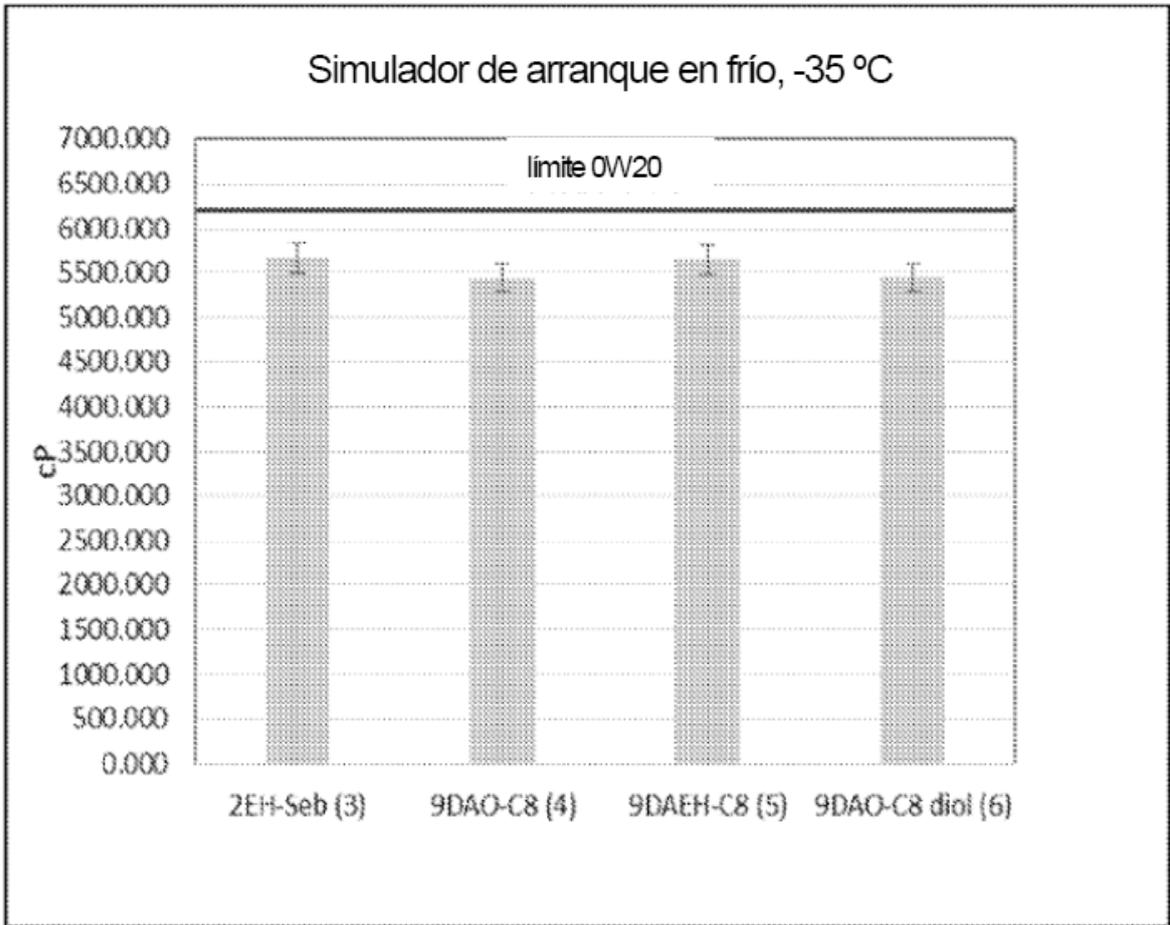


Figura 4

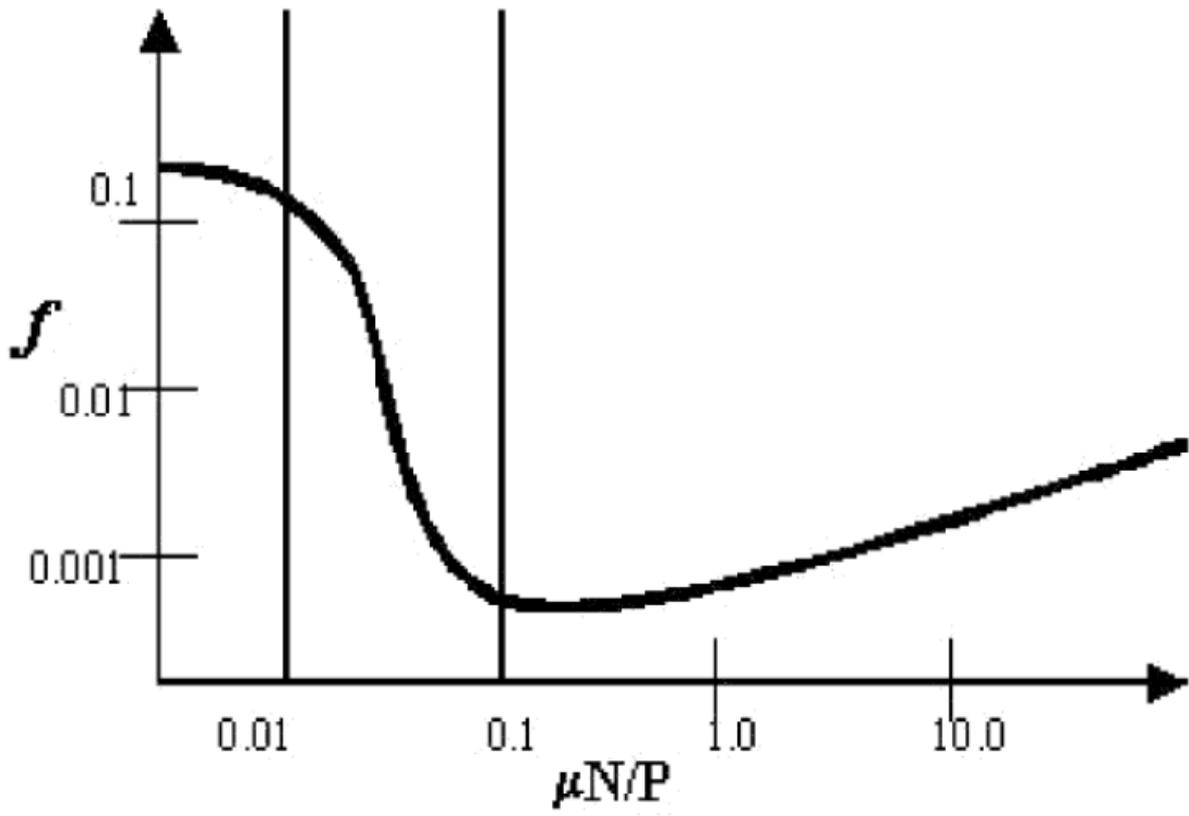


Figura 5

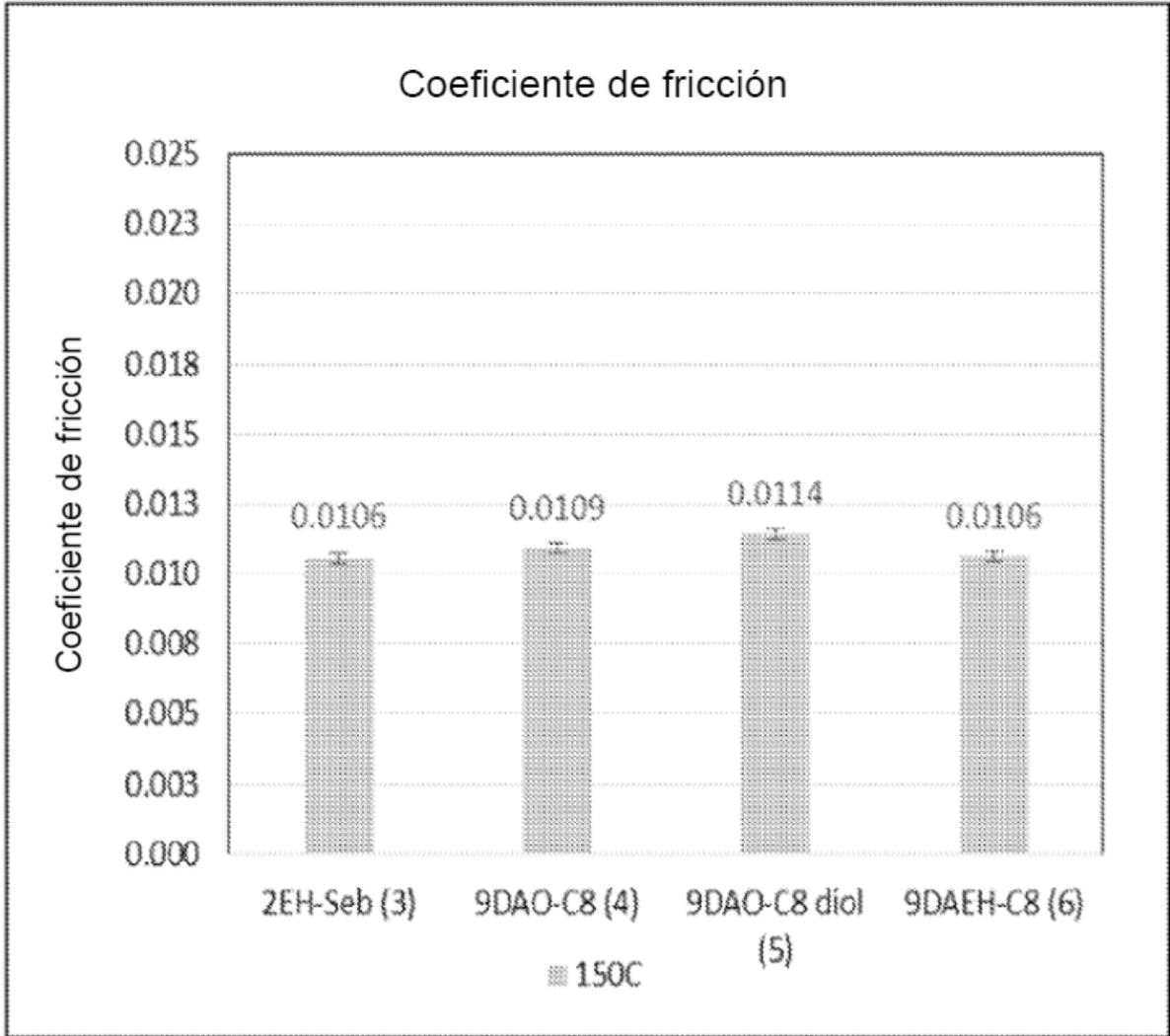


Figura 6