

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 751 551**

51 Int. Cl.:

C10M 129/74 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.06.2016 PCT/EP2016/063396**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.12.2016 WO16198668**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2016 E 16732967 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019 EP 3307857**

54 Título: **Ésteres de trimetilolpropano de bajo punto de fluidez**

30 Prioridad:

12.06.2015 IT UB20151286

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

01.04.2020

73 Titular/es:

**NOVAMONT S.P.A. (100.0%)
Via G. Fauser 8
28100 Novara, IT**

72 Inventor/es:

**CAPUZZI, LUIGI;
DIGIOIA, FRANCESCA y
SAGLIANO, ANGELA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 751 551 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

Ésteres de trimetilolpropano de bajo punto de fluidez

5 Esta invención se refiere a ésteres de poliol que son particularmente adecuados para su uso como aceites aislantes en equipos eléctricos donde se requiere una acción de enfriamiento efectiva, como los transformadores eléctricos. Estos ésteres son en particular ésteres de trimetilolpropano con ácidos monocarboxílicos que tienen nueve y/o diez átomos de carbono y una relación característica entre cadenas lineales y ramificadas que les proporcionan excelentes propiedades en términos de viscosidad, punto de fluidez y punto de inflamación.

10 La invención también se refiere a aceites aislantes que contienen dichos ésteres, y a equipos eléctricos que comprenden dichos aceites aislantes.

15 La invención también se refiere a un método para la preparación de ésteres de trimetilolpropano con una mezcla de ácidos monocarboxílicos que tienen nueve y/o diez átomos de carbono y una relación molar característica entre cadenas lineales y ramificadas, y un método para preparar aceites aislantes que tienen una viscosidad cinemática a 40 °C que es inferior a 35 mm²/s, un punto de fluidez inferior a -40 °C y un punto de inflamación superior a 200 °C, incluso sin la adición de aditivos que influyen en su comportamiento a altas y bajas temperaturas.

20 Los aceites aislantes son aceites utilizados, habitualmente junto con materiales aislantes sólidos, en equipos eléctricos con fines de aislamiento eléctrico, disipando el calor producido por el calentamiento de los circuitos y protegiendo los materiales de la acción del oxígeno. Por lo tanto, dichos aceites aislantes tienen una alta estabilidad térmica y química, resistencia a la oxidación, rigidez dieléctrica y conductividad térmica. Por lo tanto, generalmente son fluidos de alto rendimiento que pueden estar destinados a usos de varios tipos según sus características; por ejemplo, los aceites con una estabilidad a la oxidación particularmente alta son más adecuados para su uso en transformadores de alta tensión y alta potencia.

25 Es una práctica común modular las características de los aceites aislantes mediante tratamientos o aditivos adecuados; por ejemplo, la estabilidad a la oxidación y las propiedades eléctricas pueden incrementarse restringiendo la presencia de humedad e impurezas y añadiendo inhibidores de oxidación.

30 Históricamente, los aceites minerales (por ejemplo, naftenos) se han utilizado como aceites aislantes, pero recientemente estos han sido reemplazados cada vez más por siliconas, hidrocarburos fluorados o de alto peso molecular y aceites a base de ésteres naturales o sintéticos. Los aceites a base de ésteres en particular tienen menos riesgos que los aceites minerales, por ejemplo, menor inflamabilidad, mayor tolerancia a la humedad y un menor impacto ambiental, ya que son biodegradables y renovables y dan lugar a subproductos de combustión menos tóxicos.

35 Sin embargo, en contraste con estas ventajas, dichos aceites a base de ésteres normalmente tienen una alta viscosidad y un alto punto de fluidez, lo que limita sus posibilidades de uso. De hecho, la viscosidad y el punto de fluidez de un aceite deberían ser lo suficientemente bajos para garantizar una dispersión de calor efectiva y uniforme y fluidez a baja temperatura. Estas propiedades pueden modularse actuando sobre la longitud y la ramificación de las moléculas; sin embargo, esto generalmente da lugar a un equilibrio difícil entre otras propiedades, provocando en particular una reducción en las propiedades de alta temperatura, como el punto de inflamación. Un alto punto de inflamación y baja volatilidad son, en cambio, indicadores importantes de estabilidad y seguridad, ya que reducen el riesgo de incendio y explosión y, por lo tanto, constituyen factores determinantes al evaluar el rendimiento del aceite. Las patentes JP2004/273291 y WO2005/118756 desvelan éster de trimetilolpropano y una mezcla de ácidos carboxílicos lineales y ramificados.

40 Ahora se ha encontrado sorprendentemente que los ésteres de trimetilolpropano con ácidos monocarboxílicos lineales y ramificados que tienen nueve y/o diez átomos de carbono con un porcentaje de ácidos ramificados del 5-15 % en moles en comparación con los ácidos monocarboxílicos totales tienen una combinación de valores de viscosidad y puntos de inflamación asociados con puntos de fluidez particularmente bajos que los hacen particularmente adecuados para su uso como aceites de transformadores sin necesidad de aditivos específicos para cambiar dichas propiedades.

45 Por lo tanto, la presente invención se refiere a ésteres de trimetilolpropano con ácidos monocarboxílicos que tienen nueve y/o diez átomos de carbono, dichos ácidos monocarboxílicos de nueve y/o diez átomos de carbono que comprenden el 5-15 % en moles de ácidos ramificados y el 85-95 % en moles de ácidos lineales con respecto a los moles totales de ácidos monocarboxílicos, que tienen propiedades de viscosidad, punto de fluidez y punto de inflamación, lo que los hace particularmente adecuados para su uso como aceite para transformadores.

50 Dichos ácidos ramificados son ácidos monocarboxílicos saturados e insaturados que tienen nueve átomos de carbono (C9) y/o diez átomos de carbono (C10) que tienen ramificaciones a lo largo de la cadena, siendo dichos ácidos ramificados iguales o diferentes. Los ejemplos son ácido 3,5,5-trimetilhexanoico, ácido 7-metiloctanoico, ácido 2,2-dimetilheptanoico, ácido 3,3-dimetilheptanoico, ácido 8-metilnonanoico, ácido 2,2-dimetiloctanoico y

mezclas de los mismos. Se prefiere particularmente el ácido 3,5,5-trimetilhexanoico.

Los ácidos monocarboxílicos ramificados C9 y/o C10 constituyen el 5-15 % de los moles totales de ácidos monocarboxílicos, preferiblemente el 8-12 %, más preferiblemente el 9-11 % de los moles totales de ácidos monocarboxílicos.

Dichos ácidos lineales son ácidos monocarboxílicos que tienen nueve átomos de carbono (C9) y/o diez átomos de carbono (C10) con una cadena lineal, preferiblemente que tienen nueve átomos de carbono. Se prefieren ácidos procedentes de fuentes renovables, por ejemplo, ácido pelargónico obtenido de procesos de escisión oxidativa de ácidos grasos, aceites vegetales o sus derivados, como los descritos en las solicitudes de patente EP 666 838, EP 2 155 646, EP 1 926 699, WO 2011/080296, WO 2011/080297, WO 2013/079849. También se prefieren los ácidos monocarboxílicos C9 saturados con una pureza preferiblemente superior al 95 % y que preferiblemente contienen menos del 3 % de ácido octanoico y menos del 3 % de ácido decanoico.

Los ácidos carboxílicos lineales constituyen el 85-95 %, preferiblemente el 88-92 %, más preferiblemente el 89-91 % de los moles totales de ácidos monocarboxílicos.

Se ha observado que los ésteres de trimetilolpropano con solo ácidos monocarboxílicos C9 lineales tienen puntos de fluidez no inferiores a -42 °C y, por lo tanto, no son muy adecuados para su uso como aceites para transformadores de baja temperatura. Sorprendentemente, la presencia de una cantidad de ácidos C9 o C10 ramificados de entre el 5 y el 15 % provoca una caída apreciable en el punto de fluidez. Por ejemplo, en presencia de un 10 % de ácidos C9 ramificados, el punto de fluidez del éster cae por debajo de -50 °C, mientras que el punto de inflamación, sin embargo, permanece en aproximadamente o por encima de 220 °C, por lo que sigue siendo comparable con los fluidos de transformador comúnmente utilizados.

Por el contrario, la presencia de ácidos ramificados en una cantidad superior al 15 % en moles en relación con los ácidos monocarboxílicos totales tiende a aumentar tanto el punto de fluidez como la viscosidad cinemática, limitando su ventana de aplicabilidad como aceites aislantes.

En lo que respecta a las propiedades físicas, el éster según esta invención tiene una densidad a 20 °C que es preferiblemente inferior a 950 kg/dm³ medida según la norma ISO3675. La viscosidad cinemática, entendida como la relación entre la viscosidad dinámica de un líquido y su densidad, a 40 °C es preferiblemente inferior a 35 mm²/s, más preferiblemente inferior a 30 mm²/s, incluso más preferiblemente inferior a 25 mm²/s, cuando se mide de acuerdo con la norma ISO 3104.

El punto de fluidez es inferior a -40 °C, ventajosamente inferior a -45 °C, preferiblemente inferior a -48 °C e incluso más preferiblemente inferior a -51 °C de acuerdo con la norma ISO 3016.

El punto de inflamación según la norma ISO 2719 (Pensky-Martens, procedimiento de copa cerrada) es preferiblemente superior a 200 °C.

En lo que respecta a las propiedades eléctricas, el aceite/éster tiene un voltaje de ruptura preferiblemente de más de 70 kV y más preferiblemente de más de 80 kV de acuerdo con la norma IEC 60156, un factor de disipación (tan δ a 90 °C) preferiblemente por debajo de 0,03 y una resistividad preferiblemente superior a 4 GΩ × m a 90 °C y más preferiblemente superior a 5 GΩ × m a 90 °C, esta última medida de acuerdo con la norma IEC 60247. Con el fin de garantizar que el aceite/éster consiga las propiedades eléctricas mencionadas anteriormente es preferible que el contenido de agua sea inferior a 100 mg/kg (medido de acuerdo con la norma IEC 60814) y que la acidez total sea inferior a 0,03 mg de KOH/g (medida de acuerdo con la norma IEC 62021-1 o IEC 62021-2).

Los ésteres según la invención ventajosamente se biodegradan rápidamente, y esto puede medirse, por ejemplo, usando el ensayo 301 B de la OCDE ("Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico").

Los ésteres de trimetilolpropano con ácidos monocarboxílicos que tienen nueve y/o diez átomos de carbono de acuerdo con la invención pueden prepararse por cualquier método conocido por los expertos en la técnica, comenzando por ejemplo a partir de ácidos monocarboxílicos lineales y ramificados, sus ésteres o haluros de acilo.

Según un aspecto de la invención, estos se preparan mediante reacciones de esterificación o transesterificación catalizadas por medio de catalizadores ácidos, básicos o enzimáticos. Catalizadores adecuados son, por ejemplo, ácidos tales como los ácidos clorhídrico, sulfúrico, sulfónico (por ejemplo, ácido metanosulfónico, para-toluenosulfónico), o fosfórico y ácidos de Lewis.

Según otro aspecto de la invención, los ésteres se preparan mediante reacciones de esterificación en ausencia de catalizador.

Según un aspecto preferido de la invención, dichos ésteres se preparan a partir de ácidos sin catalizador, usando un exceso del componente ácido en comparación con los moles de poliol hidroxilos (por ejemplo, 25-30 %) a una

temperatura de hasta 240 °C y eliminando el agua formada en el curso de la reacción de una manera conocida en la técnica. El exceso de ácidos se elimina después de completarse la reacción.

5 El objeto de esta invención también es, por tanto, un proceso para la preparación de ésteres que comprende la esterificación de trimetilolpropano con ácidos monocarboxílicos que tienen nueve y/o diez átomos de carbono, que comprende el 5-15 % en moles de cadenas ramificadas y el 85-95 % en moles de cadenas lineales, dicha esterificación que se realiza preferiblemente en ausencia de catalizador.

10 Otro objeto de esta invención es un proceso para la preparación de ésteres que comprende la transesterificación de trimetilolpropano con ésteres alquílicos de ácidos monocarboxílicos que tienen nueve y/o diez átomos de carbono que comprenden el 5-15 % en moles de cadenas ramificadas y el 85-95 % en moles de cadenas lineales, siendo dichos ésteres de alquilo, por ejemplo, ésteres de metilo, ésteres de etilo, ésteres de propilo, ésteres de butilo o sus mezclas. Ventajosamente, el trimetilolpropano se transesterifica con ésteres de metilo de ácidos monocarboxílicos.

15 Ventajosamente, la esterificación de los grupos hidroxilo de trimetilolpropano es total, siendo el índice de hidroxilo del éster resultante preferiblemente igual o inferior a 2 mg de KOH/g.

20 La presencia de humedad o impurezas tiene una influencia notable en la estabilidad a la oxidación de un aceite aislante y sus propiedades eléctricas. Por lo tanto, para el uso como aceites aislantes, los ésteres de trimetilolpropano según esta invención se someten ventajosamente a tratamientos de purificación con vistas, por ejemplo, a reducir el contenido de agua y la acidez libre o los grupos hidroxilo sin reaccionar y obtener un líquido claro libre de sólidos en suspensión y sedimentos. Los tratamientos adecuados comprenden, por ejemplo, operaciones de deshidratación, decoloración, desacidificación y filtración. Esta última puede realizarse usando gel de sílice, carbonos activados, alúmina básica y sus combinaciones. Por ejemplo, la humedad y/o sustancias polares se adsorben habitualmente en filosilicatos conocidos como tierras de Fuller, como por ejemplo atapulgita, bentonita y sepiolita.

30 Dependiendo de su aplicación y el rendimiento requerido, el éster al que se refiere esta invención puede usarse como un aceite aislante como tal y/o con aditivos y/o mezclarse con otros aceites aislantes.

35 Por lo tanto, esta invención también se refiere a aceites aislantes que comprenden, o que consisten ventajosamente, en ésteres de trimetilolpropano con ácidos monocarboxílicos que tienen nueve y/o diez átomos de carbono que comprenden el 5-15 % en moles de ácidos ramificados y el 85-95 % en moles de ácidos lineales en comparación con ácidos monocarboxílicos totales.

40 De acuerdo con un aspecto particularmente ventajoso, esta invención se refiere a un aceite aislante que comprende dichos ésteres y uno o más aditivos. Dicho aceite aislante tiene una viscosidad cinemática a 40 °C de menos de 35 mm²/s, un punto de fluidez inferior a -40 °C y un punto de inflamación superior a 200 °C, incluso sin la adición de aditivos para alterar la fluidez a baja temperatura o el punto de inflamación. Un ejemplo preferido es un aceite aislante que comprende dichos ésteres y uno o más aditivos que tienen una acción antioxidante.

De acuerdo con otro aspecto, esta invención se refiere a mezclas de aceites aislantes que comprenden dichos ésteres.

45 El término "aceite aislante" en esta descripción comprende aceites o fluidos para transformadores, refrigerantes dieléctricos, aceites capaces de proporcionar aislamiento eléctrico, disipar calor, lubricar y proteger materiales de la acción del oxígeno, que por lo tanto son adecuados para su uso en equipos eléctricos.

50 Cuando los ésteres según esta invención se usan en una mezcla con otros aceites aislantes, constituyen ventajosamente más del 20 %, preferiblemente más del 40 %, y más preferiblemente más del 70 % en peso de la mezcla total.

55 Ejemplos de otros aceites aislantes que pueden usarse en una mezcla con los ésteres de trimetilolpropano descritos anteriormente son aceites minerales, hidrocarburos monoaromáticos, aceites de silicona, éteres aromáticos, compuestos a base de ésteres naturales y/o compuestos a base de ésteres sintéticos que son diferentes de los que son el objeto de esta invención.

60 Ejemplos de compuestos a base de ésteres naturales son aceites vegetales o animales, que pueden o pueden no estar modificados. Dichos aceites contienen habitualmente mezclas de glicéridos de ácidos grasos lineales o ramificados que pueden contener una o más insaturaciones, que preferiblemente contienen al menos una insaturación. Aceites vegetales como por ejemplo aceite de soja, girasol, aceite de palma, aceite de cacao, aceite de brasicacea, aceite de maíz, aceite de cacahuete, aceite de semilla de algodón, aceite de oliva, aceite de cártamo, aceite de cardo mariano, aceite de joboba, aceite de lesquerella, aceite de limnanthes y sus mezclas se usan ventajosamente como mezclas con el aceite según la invención. Son particularmente preferidas las versiones de dichos aceites vegetales que tienen un contenido de ácido oleico de más del 75 % y preferiblemente más del 80 %.

Ejemplos de compuestos basados en ésteres sintéticos son los ésteres y diésteres de poliol.

5 Dichos polioles pueden ser, por ejemplo, neopentilglicol, trimetilolpropano, trimetiloletano, glicerol, pentaeritritol, sus oligómeros (como, por ejemplo, diglicerol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol) o sus mezclas, esterificados con ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos que tienen una cadena C5-C18; preferiblemente se usan ácidos monocarboxílicos saturados e insaturados, lineales o ramificados, tales como por ejemplo los ácidos pentanoico, hexanoico, heptanoico, octanoico, 2-etilhexanoico, nonanoico, decanoico, undecanoico, dodecanoico o láurico, tridecanoico, tetradecanoico o mirístico, pentadecanoico, palmítico, palmitoleico, heptadecanoico, esteárico, u oleico y sus mezclas. Ejemplos de mezclas de ácidos monocarboxílicos preferidos son mezclas de ácidos C5-C9 que pueden obtenerse ventajosamente por los procesos de escisión oxidativa de ácidos grasos, aceites vegetales o sus derivados, como los descritos en las solicitudes de patente EP 666 838, EP 2 155 646, EP 1 926 699, WO 2011/080296, WO 2011/080297, WO 2013/079849. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos son los ácidos adípico, azelaico, sebácico, dodecandioico o ftálico o ácidos diméricos.

15 Dichos diésteres incluyen, por ejemplo, ésteres de ácidos dicarboxílicos tales como ácidos adípico, azelaico, sebácico, dodecandioico o ftálico o ácidos diméricos con monoalcoholes tales como alcoholes de octilo, isooctilo, 2-etilhexilo, isononilo, isodecilo y tridecilo.

20 Otros compuestos a base de ésteres que pueden estar presentes en la mezcla con los aceites aislantes de acuerdo con la invención son los monoésteres y los ácidos monocarboxílicos tales como, por ejemplo, los ésteres metílicos de ácidos grasos.

25 Esta invención también se refiere a un aparato eléctrico que comprende dichos aceites aislantes y a un método para preparar un aceite aislante a partir de ésteres de trimetilolpropano con ácidos monocarboxílicos que tienen nueve y/o diez átomos de carbono que comprenden el 5-15 % en moles de ácidos ramificados y el 85-95 % en moles de ácidos lineales con respecto a los ácidos monocarboxílicos totales, dicho método que comprende preferiblemente al menos una operación de purificación seleccionada entre las descritas anteriormente y opcionalmente la adición de uno o más aditivos.

30 Cuando los ésteres según esta invención se usan como aceites aislantes, se les puede añadir uno o más aditivos como se conoce en la técnica para aumentar aún más sus propiedades. Ejemplos de aditivos utilizados comúnmente son antioxidantes, agentes antiestáticos, inhibidores de la hidrólisis, agentes antimicrobianos, agentes antiespumantes, pasivadores metálicos como, por ejemplo, triazoles, aditivos de presión extrema, depresores del punto de fluidez, aditivos antidesgaste (por ejemplo, ditiofosfato de zinc).

35 Los antioxidantes o inhibidores de la oxidación habitualmente son a base de amina y/o fenol, y pueden seleccionarse, por ejemplo, entre bis-hidroxitolueno, butilato de hidroxitolueno, butilato de hidroxianisol, t-butil catecol, galato de propilo, hidroquinona, t-butil hidroquinona, naftol y fenilnaftilamina.

40 Por inhibidores de la hidrólisis se entiende, por ejemplo, carbodiimidaz, que actúan como eliminadores de ácidos. Dichos aditivos se pueden añadir individualmente o en una mezcla, cada uno en una cantidad preferiblemente igual o inferior al 5 %, más preferiblemente igual o inferior al 0,5 % en peso con respecto al peso del fluido aislante.

45 Los ésteres según esta invención comprenden aceites aislantes con alto rendimiento a bajas y altas temperaturas que también los hacen adecuados para climas severos. Las posibles aplicaciones específicas como aceites aislantes incluyen el uso en transformadores de distribución y transformadores de potencia. Ahora se proporcionarán algunos ejemplos y realizaciones de esta invención, que deben considerarse ilustrativos y no limitantes.

50 Ejemplos

Ejemplo 1

Se preparó un éster de trimetilolpropano con ácidos carboxílicos que tiene nueve átomos de carbono según la invención poniendo:

55 26,3 g de trimetilolpropano,
108 g de ácido nonanoico (pureza > 99 %)
12 g de ácido 3,5,5-trimetilhexanoico (relación molar de ácido lineal:ramificado = 90:10)
60 en un reactor de vidrio equipado con una camisa de calentamiento eléctrico, un condensador y un agitador mecánico.

Durante la síntesis, la temperatura del medio de reacción se incrementó a 240 °C.

65 Durante la etapa final de reacción, la presión se redujo a 200 mbar (20 kPa) para fomentar la eliminación de agua. Una vez completada la reacción, el producto se purificó, el exceso de ácidos se evaporó mediante una reducción adicional de la presión a 10 mbar (1 kPa) y la acidez residual se neutralizó por tratamiento con hidróxido de calcio.

El producto se sometió a un tratamiento de purificación adicional utilizando una tierra de Fuller (sepiolita) y tamices moleculares A4 para reducir la acidez y el contenido de agua.

- 5 La Tabla 1 muestra las propiedades del producto obtenido, medidas de acuerdo con los métodos indicados, antes y después de la adición de una cantidad del 0,3 % en peso de un antioxidante de fenol primario (Irganox® 1010, comercializado por BASF SE):

TABLA 1			
ANÁLISIS	MTODO	TMP-C9 C9-isoC9 = 90:10 sin aditivo	TMP-C9 C9-isoC9 = 90:10 con aditivo
Apariencia	VISUAL	Líquido claro libre de sólidos en suspensión	Líquido claro libre de sólidos en suspensión
Viscosidad a 40 °C (mm ² /s)	ISO 3104	21,39	21,39
Densidad a 15 °C (g/ml)	ISO3675	0,944	0,944
Punto de fluidez (°C)	ISO 3016	< -54	< -54
Contenido de agua (ppm)	IEC 60814	46,7	36,7
Tensión de descarga (espacio de 2,5 mm) (kV)	IEC 60156	86	77
Factor de disipación (tan δ 90 °C)	IEC 60247	0,03084	0,02854
Resistividad (GΩ x m a 90 °C)	IEC 60247	6,3	6,2
Acidez total (mg KOH/g)	IEC 62021-1	0,0101	0,0039
Punto de inflamación (copa cerrada) (°C)	ISO 2719	220	-

- 10 Sobre la base de las propiedades medidas, el producto obtenido es, por tanto, adecuado para su uso como aceite para transformadores. En particular, en comparación con un éster de trimetilpropano con un ácido nonanoico (que tiene una viscosidad de 20,5 mm²/s y un punto de fluidez de -42 °C medido en las mismas condiciones), el éster según la invención tiene valores de viscosidad similares y un punto de fluidez significativamente más bajo. Junto con estos valores de viscosidad y punto de fluidez, el éster según la invención tiene un punto de inflamación que, en cualquier caso, es superior a 200 °C, en línea con el de los aceites aislantes a base de ésteres de uso común.

Ejemplos 2-3

- 20 Se prepararon dos ésteres de trimetilpropano con ácidos carboxílicos que tienen nueve átomos de carbono de acuerdo con la invención de la misma manera que en el Ejemplo 1 pero variando la relación molar de ácido lineal:ramificado de 95:5 (Ejemplo 2) a 85:15 (Ejemplo 3).

- 25 Así, respectivamente 114 g de ácido nonanoico y 6 g de ácido 3,5,5-trimetilhexanoico en el Ejemplo 2 y 102 g de ácido nonanoico y 18 g de ácido 3,5,5-trimetilhexanoico en el Ejemplo 3 se esterificaron con 26,3 g de trimetilpropano.

- 30 Las propiedades de viscosidad cinemática a 40 °C, de punto de fluidez y de punto de inflamación de los productos obtenidos (sin aditivos), medidas de acuerdo con los mismos métodos indicados en la Tabla 1, son comparables a los del Ejemplo 1, como se muestra en la Tabla 2.

Ejemplo 4

- 35 Se preparó un éster de trimetilpropano con ácidos carboxílicos que tiene nueve y diez átomos de carbono de acuerdo con la invención de la misma manera operativa que en el Ejemplo 1 esterificando:

26,3 g de trimetilpropano,
108,8 g de ácido nonanoico (pureza > 99 %)
13,7 g de ácido iso-decanoico (relación molar de ácido lineal:ramificado = 90:10).

- 40 Después del tratamiento de purificación utilizando una tierra de Fuller (sepiolita) y tamices moleculares A4, se midió la viscosidad a 40 °C (según la norma ISO 3104), el punto de fluidez (según la norma ISO 3016) y el punto de inflamación (copa cerrada; según la norma ISO 2719) del el éster resultante. Los resultados se presentan en la Tabla 2.

- 45 Ejemplo 5 - Comparativo

ES 2 751 551 T3

Se preparó un éster de trimetilolpropano con ácidos carboxílicos que tiene nueve átomos de carbono y una relación molar de ácido lineal:ramificado de 10:90 de la misma manera operativa del Ejemplo 1, por esterificación de

- 5 26,3 g de trimetilolpropano,
 12 g de ácido nonanoico (pureza > 99 %)
 108 g de ácido 3,5,5-trimetilhexanoico.

- 10 Como se puede ver en la Tabla 2, los ésteres de trimetilolpropano resultantes del Ejemplo 5 comparativo mostraron una viscosidad a 40 °C considerablemente más alta que 35 mm²/s y una temperatura de punto de fluidez por encima de -45 °C, lo que los hace inadecuados para su uso como aceite del transformador.

TABLA 2				
ANÁLISIS	Ejemplo 2 (C9: iso-C9 = 95:5)	Ejemplo 3 (C9: iso-C9 = 85: 15)	Ejemplo 4 (C9- iso-C10 = 90:10)	Ejemplo 5-comparativo (C9: iso-C9 = 10: 90)
Apariencia	Líquido claro libre de sólidos en suspensión			
Viscosidad a 40 °C (mm ² /s)	21,49	22,29	21,07	44,31
Punto de fluidez (°C)	-48	< -55	-47	-42
Punto de inflamación (copa cerrada) (°C)	222	225	227	229

REIVINDICACIONES

- 5 1. Ésteres de trimetilolpropano con ácidos monocarboxílicos de nueve y/o diez átomos de carbono, dichos ácidos monocarboxílicos de nueve y/o diez átomos de carbono que comprenden el 5-15 % en moles de ácidos ramificados y el 85-95 % en moles de ácidos lineales con respecto a los moles totales de dichos ácidos monocarboxílicos.
2. Ésteres de acuerdo con la reivindicación 1 que tienen una viscosidad cinemática a 40 °C de menos de 35 mm²/s.
- 10 3. Ésteres de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 que tienen un punto de fluidez de acuerdo con la norma ISO 3016 por debajo de -40 °C.
4. Ésteres de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que tienen un punto de inflamación de acuerdo con la norma ISO 2719 (Pensky-Martens, procedimiento de copa cerrada) por encima de 200 °C.
- 15 5. Ésteres de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde dichos ácidos ramificados se seleccionan entre ácido 3,5,5-trimetilhexanoico, ácido 7-metiloctanoico, ácido 2,2-dimetilheptanoico, ácido 3,3-dimetilheptanoico, ácido 8-metilnonanoico, ácido 2,2-dimetiloctanoico o mezclas de los mismos.
- 20 6. Ésteres de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde dichos ácidos lineales son ácido pelargónico.
7. Ésteres de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 que tienen un índice de hidroxilo igual o inferior a 2 mg de KOH/g.
- 25 8. Proceso para la preparación de ésteres de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que comprende la esterificación de trimetilolpropano con ácidos monocarboxílicos de nueve y/o diez átomos de carbono que comprenden el 5-15 % en moles de cadenas ramificadas y el 85-95 % en moles de cadenas lineales.
- 30 9. Proceso de acuerdo con la reivindicación anterior en el que dicha esterificación se lleva a cabo en ausencia de catalizador.
10. Proceso para la preparación de ésteres de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende la transesterificación de trimetilolpropano con ésteres alquílicos de ácidos monocarboxílicos que tienen nueve y/o diez átomos de carbono que comprenden el 5-15 % en moles de cadenas ramificadas y el 85-95 % en moles de cadenas lineales.
- 35 11. Uso como aceites aislantes de ésteres de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 como tales y/o con aditivos y/o en mezcla con otros aceites aislantes.
- 40 12. Aceites aislantes que comprenden ésteres de trimetilolpropano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 45 13. Aceites aislantes de acuerdo con la reivindicación 12, que comprenden además uno o más aditivos seleccionados entre antioxidantes, agentes antiestáticos, inhibidores de la hidrólisis, agentes antimicrobianos, agentes antiespumantes, pasivadores metálicos, aditivos de extrema presión, depresores del punto de fluidez, aditivos antidesgaste.
- 50 14. Método para preparar un aceite aislante, a partir de ésteres de trimetilolpropano con ácidos monocarboxílicos que tienen nueve y/o diez átomos de carbono, dichos ácidos monocarboxílicos de nueve y/o diez átomos de carbono que comprenden el 5-15 % en moles de ácidos ramificados y el 85-95 % en moles de ácidos lineales con respecto a los moles totales de dichos ácidos monocarboxílicos, que comprende al menos una operación de purificación seleccionada entre deshidratación, decoloración, desacidificación y filtración.
- 55 15. Aparato eléctrico que comprende al menos un aceite aislante de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12-13.