



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	A1
	21	428.829	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		31 julio 1.974	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
384.674	1 agosto 1.973	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08G; C10M	

64 TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION DE ESTER.

71 SOLICITANTE (S)
UNILEVER-EMERY, N.V.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Buurtje 1, Gouda, Holanda.

72 INVENTOR (ES)
Robert Joseph Sturwold; Fred Oliver Barrett ambos de nacionalidad estadounidense.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

1 El uso de ésteres orgánicos, fundamentalmente de  
ésteres alifáticos, como lubricantes sintéticos es muy conoci-  
do en la literatura. Estos compuestos son útiles como tales  
5 en una variedad de aplicaciones de lubricación. Son especial-  
mente importantes por su uso en motores debido a su capacidad  
para funcionar bien dentro de un amplio intervalo de tempera-  
turas. Los lubricantes a base de ésteres sintéticos complejos  
obtenidos en la reacción de glicoles y ácidos dibásicos con  
ácidos monobásicos y alcoholes también son muy utilizados.  
10 Estos ésteres complejos se caracterizan generalmente por su  
excelente estabilidad térmica, resistencia a la oxidación-co-  
rrosión y propiedades a baja temperatura.

15 Recientemente ha adquirido cada vez más importan-  
cia el uso de sistemas lubricantes acuosos. En la industria  
del trabajo de metales, por ejemplo, debido a los altos re-  
quisitos de enfriamiento de muchas de las operaciones a gran  
velocidad empleadas para la transformación de los metales,  
los lubricantes a base de aceites puros minerales o vegetales  
y de aceites animales ya no son completamente satisfactorios  
20 porque no poseen una capacidad suficiente de enfriamiento. Es-  
to es especialmente cierto en las operaciones de laminación en  
caliente. Por lo tanto, se ha tendido al uso de sistemas lu-  
bricantes acuosos para resolver el problema del enfriamiento  
y al mismo tiempo reducir la formación de sedimentos, la de-  
coloración y otros problemas afines. Típicamente, se emplean  
25 para este fin emulsiones acuosas que contienen alrededor de  
0,1 a 25 % de un aceite emulsionable.

30 Los lubricantes convencionales a base de ésteres  
sintéticos sencillos y complejos utilizados hasta ahora no han  
sido adecuados para uso en sistemas acuosos para el trabajo

1 de metales incluso aunque por sí mismos son lubricantes muy  
eficientes. Son incompatibles con el agua y estos aceites  
no forman emulsiones o dispersiones aceptables sin emplear  
auxiliares de emulsificación altamente eficientes.

5 Sería muy ventajoso disponer de lubricantes ésteres  
sintéticos modificados que sean fácilmente emulsionables  
con el agua y útiles para trabajar los metales férreos y no  
férreos. Resultaría especialmente útil poder formar emulsio-  
10 nes acuosas uniformes con estos lubricantes ésteres modifi-  
cados sin el uso de auxiliares emulsionantes externos me-  
diante agitación moderada del lubricante y el agua y si resul-  
taran emulsiones estables, es decir, que no experimentarían  
una rápida separación de fases. Incluso todavía sería más  
conveniente si los sistemas lubricantes acuosos resultantes  
15 presentaran unas propiedades superiores de lubricación e in-  
hibición de la formación de óxido.

Ahora se ha encontrado que ciertas composiciones  
de ésteres derivados de ácidos dibásicos de alto peso mole-  
20 cular, alcoholes monofuncionales y polioxialquilenglicoles  
son excelentes lubricantes, tanto tal como se obtienen como  
cuando se emulsionan con agua. Estos ésteres forman emulsio-  
nes estables con el agua, que son útiles para trabajar los  
metales férreos y no férreos. Además de las superiores pro-  
25 piedades lubricantes obtenidas con las emulsiones acuosas  
formadas con estos ésteres, también se obtienen superiores  
propiedades de inhibición del óxido.

Los ésteres de esta invención son productos de reac-  
ción que comprenden alrededor de 0,05 a 0,5 equivalentes de  
30 polioxialquilenglicol y de 0,5 a 0,95 equivalentes de alco-  
hol monofuncional por equivalente de ácido dibásico. Se ob-

1 tienen excelentes resultados cuando los ésteres contienen al-  
rededor de 0,1 a 0,4 equivalentes de polioxialquilenglicol,  
especialmente de polioxietilenglicoles, y alrededor de 0,6 a  
5 0,9 equivalentes de alcohol monofuncional que han reaccionado  
con un equivalente de ácido dibásico. Pueden incluirse reacti-  
vos adicionales hidroxílicos o carboxílicos que no pasen de  
unos 0,4 equivalentes. Los ésteres típicamente presentan unos  
índices de hidroxilo y unos índices de acidez inferiores a  
25 aproximadamente y de preferencia estos valores son inferio-  
10 res a 10. Los polioxialquilenglicoles empleados tienen pesos  
moleculares comprendidos entre 200 y 1000 aproximadamente.  
Los ácidos dibásicos de alto peso molecular contienen alrede-  
dor de 32 a 52 átomos de carbono, siendo preferidos los áci-  
dos dímeros que contienen predominantemente ácidos dibásicos  
15 C<sub>36</sub>. Los alcoholes monofuncionales útiles contienen alrededor  
de 1 a 20 átomos de carbono y preferiblemente alrededor de  
6 a 16 átomos de carbono. En la preparación de las emulsiones  
acuosas, la concentración del éster en agua oscilará entre  
0,1 y alrededor de 25 % en peso. Naturalmente, cuando se sin-  
20 tetizan los ésteres lubricantes, en lugar de los ácidos li-  
bres también pueden ser utilizados sus ésteres alquílicos in-  
feriores, en los que el grupo alquilo contiene de 1 a 5 átomos  
de carbono y en lugar de los alcoholes libres también pueden  
emplearse sus ésteres de ácidos carboxílicos inferiores (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>). Opcio-  
25 nalmente se añade un catalizador de interesterificación.

Los ésteres sintéticos lubricantes mejorados de es-  
ta invención, adecuados para uso en sistemas acuosos para co-  
municar propiedades superiores de lubricación y de inhibición  
del óxido, son productos ésteres complejos que pueden ser ob-  
30 tenidos por reacción de un polioxialquilenglicol, un ácido di-

1 básico de alto peso molecular y un alcohol monofuncional. Pueden incluirse en pequeñas cantidades uno o varios compuestos adicionales susceptibles de ser incorporados al éster.

5 Los polioxialquilenglicoles empleados tienen pesos moleculares de 200 a 1000 aproximadamente, con grupos alquilo no periódicos que contienen de 2 a 4 átomos de carbono. Los polioxialquilenglicoles que satisfacen los requisitos anteriores son el polietilenglicol, polipropilenglicol, polibutilenglicol, poli(etilenpropilén)glicol y similares. Especialmente  
10 útiles para los ésteres lubricantes de esta invención son los polietilenglicoles con pesos moleculares de 300 a 800 aproximadamente. Los polietilenglicoles pueden adquirirse en proveedores comerciales bajo los nombres comerciales "Carbowax" y "Polyox" o pueden ser sintetizados en la forma convencional. Los pesos moleculares indicados para los polioxialquilenglicoles son pesos moleculares medios y se sobreentiende que  
15 las composiciones son mezclas de glicoles que oscilan por encima y por debajo del peso molecular promedio especificado. Los polioxialquilenglicoles con pesos moleculares inferiores a 200 aproximadamente o superiores a 1000, sin embargo, no  
20 deben estar presentes en cantidades importantes.

Los ácidos dibásicos de alto peso molecular condensados con el polioxialquilenglicol deben contener alrededor de  
25 30 a 60 átomos de carbono. Son ácidos dibásicos especialmente útiles los llamados ácidos dímeros que contienen alrededor de 32 a 52 átomos de carbono. Los ácidos dibásicos pueden obtenerse por procedimientos conocidos en la técnica pero, como con los ácidos dímeros, habitualmente se obtienen por polimerización de ácidos monocarboxílicos que contienen alrededor  
30 de 16 a 26 átomos de carbono. Estos ácidos monómeros insatura

1 dos pueden contener uno o más centros de insaturación dispo-  
nible dentro de la molécula. Los ácidos dímeros que contienen  
predominantemente ácidos dibásicos  $C_{36}$  y se obtienen en la di-  
5 merización de ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico,  
co, ácido eleosteárico y ácidos monobásicos  $C_{18}$  mono o poli-  
insaturados similares, son especialmente útiles para la pre-  
paración de estos lubricantes. Para obtener los ácidos díme-  
ros, se copulan 2 moles del ácido monocarboxílico insaturado,  
10 generalmente en presencia de un material catalítico como una  
tierra alcalina, ácida o neutra.

Para eliminar la insaturación etilénica, los ácidos  
dímeros pueden ser hidrogenados. Pueden emplearse mezclas de  
ácidos dímeros procedentes de diferentes orígenes y también  
puede haber presentes ácidos trímeros y tetrámeros en el áci-  
15 do dímero de calidad técnica. Los ácidos trímeros y tetráme-  
ros son ácidos oligoméricos superiores obtenidos en el proce-  
so de dimerización en pequeñas cantidades y no afectan adver-  
samente a las propiedades de las composiciones de éster resul-  
tantes siempre que alrededor del 50 % en peso de la mezcla sea  
20 de ácidos dímeros. En algunos casos, la presencia de estos áci-  
dos trímeros y tetrámeros puede ser incluso ventajosa, por  
ejemplo cuando es conveniente una mayor viscosidad para el  
éster. Se obtienen excelentes resultados cuando el ácido dibá-  
sico de alto peso molecular contiene alrededor de 75 % o más  
25 de ácido dímero  $C_{36}$ . Las composiciones comerciales vendidas  
bajo el nombre comercial de "Empol", que son mezclas de áci-  
dos grasos polimerizados que contienen como constituyente  
principal un ácido dímero  $C_{36}$ , pueden ser ventajosamente em-  
pleadas cuando se preparan los ésteres de esta invención.  
30

Los alcoholes monofuncionales condensados con los po

1 lioxialquilenglicoles y el ácido dibásico de alto peso mole-  
cular contienen de 1 a unos 20 átomos de carbono. Estos alco-  
holes responden a la fórmula general ROH, donde R es un radi-  
cal hidrocarbonado que contiene de 1 a unos 20 átomos de car-  
5 bono, y puede ser de cadena lineal o ramificada y si está ra-  
mificado puede contener uno o más grupos alquilo de 1 a unos  
4 átomos de carbono y que puede estar saturado o contener  
insaturación. El uso de alcoholes mixtos de los tipos ante-  
riores puede ser ventajoso en algunos casos. Los alcoholes  
10 especialmente útiles en la preparación de los ésteres de acuerdo  
do con esta invención contienen de 6 a 16 átomos de carbono.  
Son ilustrativos de los alcoholes adecuados para uso en esta  
invención, para obtener productos ésteres adecuados, el iso-  
propanol, butanol, terc-butanol, alcohol isoamílico, n-hexa-  
15 nol, 2-etilhexanol, n-octanol, isooctanol, isodecanol, alco-  
hol caprílico, alcohol laurílico, alcohol miristílico, alco-  
hol cetílico, alcohol estearílico, alcohol tridecílico, que  
es principalmente tetrametil-1-nonanol y alcohol hexadecíli-  
co que es una mezcla compleja de alcoholes primarios caracte-  
20 rizados como 2,2-dialquil-1-etanoles, donde los grupos alqui-  
lo son típicamente radicales C<sub>6</sub> y C<sub>8</sub> con una ramificación de  
metilo. Los alcoholes ramificados que contienen alrededor de  
6 a 16 átomos de carbono y que están saturados o esencialmente  
25 saturados, constituyen una realización especialmente preferi-  
da de esta invención.

Los alcoholes pueden obtenerse por cualquier procedi-  
miento convencional. Por ejemplo, los alcoholes lineales de  
cadena larga pueden obtenerse de fuentes naturales o producir-  
se sintéticamente a partir de etileno empleando reacciones del  
30 tipo Ziegler. Los alcoholes tridecílico y hexadecílico, así

1 como otros alcoholes de cadena ramificada, pueden obtenerse  
en la reacción Oxo, es decir, por reacción de monóxido de  
carbono e hidrógeno con una olefina adecuada.

5 Además de los reactivos antes descritos, a saber,  
los ácidos dibásicos de alto peso molecular, los polioxial-  
quilenglicoles y los alcoholes monofuncionales que son esen-  
ciales para obtener los ésteres mejorados de esta invención,  
útiles como lubricantes acuosos, también pueden incluirse pe-  
queñas cantidades de otros reactivos sin estropear las propie-  
10 dades lubricantes. En algunos casos, esta modificación adicio-  
nal puede incluso comunicar propiedades físicas y caracterís-  
ticas mejoradas a los ésteres, tales como mayor viscosidad,  
lubricidad, estabilidad a la oxidación y al calor o similares.  
Por ejemplo, pueden incluirse pequeñas cantidades de ácidos  
15 monobásicos en la preparación de los ésteres. Análogamente,  
pueden estar presentes los glicoles de cadena corta y ácidos  
dibásicos de cadena corta. Estos materiales pueden ser, por  
ejemplo, glicoles como etilenglicol, 1,1-propanodiol, 1,5-pen-  
tanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol,  
20 neopentilglicol (2,2-dimetil-1,3-propanodiol), ácido adípi-  
co, ácido sebácico, ácido succínico, ácido oxálico, ácido glu-  
tárico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico y simi-  
lares. También pueden emplearse los dioles y ácidos dicarboxí-  
licos aromáticos y cicloalifáticos. También pueden emplearse  
25 materiales trifuncionales y polifuncionales como trioles, áci-  
dos tricarboxílicos, polioles y ácidos policarboxílicos. Los  
compuestos hidroxílicos y carboxílicos de este tipo son el  
glicerol, sorbitol, pentaeritritol, monohidroxipivalato, tri-  
metilolpropano, los ácidos trímeros y tetrámeros anteriormen-  
30 te mencionados, ácido trimésico, ácido trimelítico y simila-

1 res. También pueden emplearse otros materiales con funcionali-  
dad mixta, como las alcanolaminas.

5 Estos compuestos pueden incluirse en el preparado de  
ésteres en pequeñas cantidades para modificar las propiedades  
físicas de los ésteres. Este aspecto de la invención encuen-  
tra especial aplicación cuando el éster resultante, además de  
ser utilizado como lubricante en una emulsión acuosa, también  
puede ser utilizado como aceite puro, eliminando así la nece-  
sidad para el usuario de disponer de varias composiciones lu-  
10 bricantes diferentes a base de éster para estas diferentes  
aplicaciones.

15 La reacción del ácido dibásico, el polioxialquilen-  
glicol, el alcohol monofuncional y cualquier otro compuesto  
hidroxílico o carboxílico que pueda estar presente, se lleva  
a cabo empleando procesos de esterificación convencionales,  
es decir, calentando la mezcla de reacción con o sin un cata-  
lizador, a una temperatura comprendida aproximadamente entre  
100 y 300°C mientras se separa el agua de reacción. Estas reac-  
ciones de condensación se llevan a cabo en su mayor parte den-  
20 tro de un intervalo de temperatura comprendido entre 175 y  
250°C. No es necesario emplear un catalizador en la reacción;  
sin embargo, pueden ser utilizados con ventaja los cataliza-  
dores ácidos convencionales como ácido sulfúrico, ácidos al-  
quil y arilsulfónicos, como el ácido p-toluensulfónico o simi-  
25 lares. La reacción puede efectuarse en un disolvente que sea  
inerte en las condiciones de reacción empleadas y que preferi-  
blemente forme un azeótropo con el agua para facilitar su se-  
paración por destilación. La reacción se prosigue hasta que  
la esterificación es completa o prácticamente completa. Esto  
30 puede determinarse fácilmente siguiendo la reducción en el in-

1 dice de acidez o en el índice de acidez o en el índice de hidroxilo o siguiendo la cantidad de agua desprendida.

5 El ácido dibásico, el polioxialquilenglicol y el alcohol monofuncional pueden ser agregados al reactor como una carga unitaria y la reacción efectuada hasta que el índice de acidez indique una reacción completa o casi completa de los grupos carboxilo o hasta que se haya desprendido una cantidad predeterminada de agua. Cuando se sigue este procedimiento, la carga reaccionante debe corresponder aproximadamente a la relación de grupos reaccionantes deseada en el producto éster. El sistema de reacción debe estar esencialmente equilibrado pero puede haber presente un ligero exceso de uno o más de los reactivos. Un procedimiento alternativo consiste en hacer reaccionar el ácido dibásico y el polioxialquilenglicol y cuando esta reacción es completa o prácticamente completa, cargar el alcohol monofuncional y completar la reacción. Todavía otro método para la preparación de los ésteres consistiría en hacer reaccionar el ácido dibásico y el alcohol monofuncional y, cuando esta esterificación es completa, añadir el polioxialquilenglicol y completar la reacción. En este último caso, inicialmente puede reaccionar un exceso del alcohol monofuncional, de hecho, el ácido dibásico puede haber reaccionado completamente con el alcohol monofuncional de manera que no quede ningún grupo carboxilo libre. Puede agregarse el polioxialquilenglicol y emprender una reacción de transesterificación para desplazar la cantidad apropiada de alcohol monofuncional. Los polioxialquilenglicoles de punto de ebullición más alto desplazan fácilmente a los alcoholes monofuncionales empleando condiciones adecuadas de transesterificación y los productos resultantes son comparables en todos

10

15

20

25

30

1 los aspectos a los obtenidos utilizando los procedimientos  
convencionales de carga unitaria o de esterificación paso a  
paso. Pueden utilizarse los catalizadores comunes de esterifi-  
cación y de inter- o trans-esterificación.

5 Otro procedimiento posible pero menos deseable de  
preparación de los ésteres lubricantes de esta invención con-  
siste en hacer reaccionar el dímero y el alcohol monofuncio-  
nal en presencia de óxido de etileno; en otras palabras, el  
polioxialquilenglicol debe ser preparado in situ. Pueden agre-  
10 garse catalizadores y/o disolventes adecuados. Para un máximo  
control de la reacción y de los productos obtenidos, se pre-  
fiere que el polioxialquilenglicol sea preparado antes de la  
reacción con el alcohol monofuncional y el ácido dibásico de  
alto peso molecular.

15 Es evidente que son posibles considerables variacio-  
nes en la preparación de los ésteres de esta invención; sin  
embargo, para obtener una capacidad de emulsificación y una  
lubricación aceptables, es necesario mantener un equilibrio  
entre el ácido dibásico de alto peso molecular y el polioxi-  
20 alquilenglicol. Los ésteres deben contener por lo menos alre-  
dedor del 2 % en peso de grupos polioxialquilenos reaccionados  
con objeto de obtener una emulsificación aceptable con el  
agua; sin embargo, la cantidad de polioxialquilenglicol reac-  
cionado no debe pasar de alrededor del 40 % en peso ya que  
25 por encima de este nivel las propiedades de lubricación y las  
propiedades de inhibición del óxido comienzan a disminuir. Pa-  
ra obtener los mejores resultados, los ésteres deben contener  
alrededor de 5 a 30 % en peso de polioxialquilenglicol reac-  
30 cionado.

Los ésteres de esta invención presentan unos índices

1 de acidez y unos índices de hidroxilo inferiores a 25 y pre-  
feriblemente los índices de acidez y los índices de hidroxilo  
son inferiores a 10. Es evidente, por lo tanto, que aunque  
5 las composiciones de ésteres no necesitan estar equilibradas  
con respecto a la estequiometría, se observan mejores resul-  
tados cuando se obtiene un éster equilibrado o esencialmente  
equilibrado. La carga reaccionante puede variarse, naturalmen-  
te, según el método particular empleado para preparar el és-  
ter, anteriormente discutido. En general, sin embargo, el po-  
10 lioxialquilenglicol oscilará entre alrededor de 0,05 a 0,5  
equivalentes por equivalente de ácido dibásico de alto peso  
molecular y, todavía mejor, oscilará entre 0,1 y 0,4 aproxi-  
madamente. El alcohol monofuncional oscilará entre alrededor  
de 0,5 y 0,95 equivalentes por equivalente de ácido dibásico;  
15 sin embargo, se obtienen los mejores resultados con 0,6 a  
0,9 equivalentes de alcohol monofuncional por equivalente de  
ácido dibásico. Si se incluyen otros reactivos hidroxílicos  
en la preparación del éster, la cantidad de polioxialquilen-  
glicol y/o de alcohol monofuncional será reducida en conse-  
20 cuencia. Si se incluye un segundo compuesto carboxílico en la  
reacción, la cantidad de ácido dibásico será reducida en con-  
secuencia. En general, la cantidad de reactivos adicionales,  
ya sean hidroxílicos o carboxílicos, no pasará de 0,4 equiva-  
lentes y preferiblemente será inferior a 0,25 equivalentes.

25 Los ésteres lubricantes de esta invención encuentran  
especial aplicación en las operaciones de trabajo de los me-  
tales donde se requiere un alto grado de refrigeración por el  
lubricante. Los ésteres se emplean preferiblemente en forma  
de emulsiones acuosas donde la concentración del éster en el  
30 agua oscila aproximadamente entre 0,1 y 25 % en peso y, toda-

1 vía mejor, entre 1 y 10 % en peso aproximadamente. Las formu-  
laciones de lubricante acuoso resultantes pueden ser agrega-  
das a los elementos de trabajo de los metales, tales como los  
5 rodillos de trabajo o pueden ser aplicadas al propio metal  
por pulverización o inmersión de la chapa metálica en un ba-  
ño adecuado. Estos ésteres aplicados en forma de emulsiones  
acuosas forman una película continua y uniforme de lubrican-  
te entre los rodillos de trabajo y el metal para proporcio-  
nar una lubricación eficiente. Además, poseen un alto grado  
10 de capacidad de refrigeración. Las emulsiones lubricantes  
acuosas son útiles para el trabajo de metales férreos y no  
férreos. Pueden ser combinadas con otros aditivos como estabi-  
lizantes, inhibidores de la corrosión y similares. Las emul-  
siones lubricantes pueden ser convenientemente recicladas pa-  
15 ra ser utilizadas de nuevo, con el resultado de que puede ob-  
tenerse una considerable ventaja económica. Puede ser neces-  
aria agua complementaria para llevar el éster a la concentra-  
ción original. También puede ser conveniente al reciclar pu-  
rificar el residuo con objeto de separar las partículas metá-  
20 licas y otras recogidas durante la operación de transforma-  
ción. Esto es especialmente cierto cuando las emulsiones lu-  
bricantes acuosas se aplican mediante el uso de boquillas pul-  
verizadoras.

25 Estos ésteres son fácilmente emulsionables con el  
agua en las proporciones antes indicadas y no requieren el  
uso de auxiliares emulgentes externos adicionales para obte-  
ner una emulsión estable. Las emulsiones se forman fácilmen-  
te por simple agitación y, una vez formadas, las emulsiones  
no experimentan una rápida separación de fases sino que per-  
30 manecen emulsionadas durante largos periodos de tiempo. En

1 algunos casos en los que se desean emulsiones extraordinaria-  
mente estables, puede ser ventajoso agregar una pequeña can-  
tidad de uno o varios auxiliares emulgentes externos comúnmen-  
te empleados para este fin; sin embargo, esto no es necesario  
5 para obtener una buena emulsión.

Además de usarlos en estado emulsionado, los ésteres  
de esta invención también pueden ser empleados como tales, es  
decir, puede utilizarse el aceite puro como lubricante. La  
modificación de estos ésteres con polioxialquilenglicol no per-  
10 judica significativamente a la eficacia lubricante de los és-  
teres. Cuando se utiliza en la forma pura, el aceite puede  
mezclarse con otros ésteres lubricantes sintéticos, aceites  
minerales o similares y combinarse con aditivos para conse-  
guir la formulación deseada.

15 Los siguientes ejemplos dirigidos a la preparación  
de los ésteres descritos anteriormente y a su utilización co-  
mo lubricantes ilustran la invención con más detalle; sin em-  
bargo, los ejemplos no deben considerarse limitativos del al-  
cance de la invención. Todas las partes y porcentajes de los  
20 ejemplos se dan en peso salvo indicación en contrario.

EJEMPLO 1

En un reactor de vidrio provisto de un agitador, ter-  
mómetro y separador de agua montado en un condensador, se car-  
25 gan 212,8 g de alcohol hexadecílico (una mezcla compleja comer-  
cial de alcoholes primarios caracterizados como 2,2-dialquil-  
1-etanoles donde los grupos alquilo llevan típicamente una ra-  
mificación metílica), 35,2 g de polioxietilenglicol con un pe-  
so molecular promedio de 400 aproximadamente y 252 g de un  
30 ácido dímero (un ácido polimerizado comercial vendido bajo el  
nombre de Empol 1018 y constituido por alrededor de 83 % de un

1 ácido dibásico C<sub>36</sub> y 17 % de un ácido tribásico C<sub>54</sub>). Se em-  
plea un ligero exceso del alcohol hexadecílico sobre la rela-  
ción de equivalentes de carga calculada de 0,8:0,2:1,0 (alco-  
5 hol hexadecílico: polioxietilenglicol:dímero). La mezcla de  
reacción se calienta a 220°C bajo atmósfera de nitrógeno du-  
rante unas 12 horas hasta que el índice de acidez ha disminu-  
do hasta aproximadamente 3,8 y se han desprendido 15,7 mm de  
agua. Los índices de acidez se determinan por el método de en-  
sayo A.O.C.S. Te 1a-64-T. Después la mezcla se calienta hasta  
10 unos 250°C a vacío durante una hora aproximadamente, para eva-  
porar el exceso de alcohol hexadecílico. Se separan 42,5 g de  
alcohol hexadecílico. El éster lubricante resultante tiene  
un índice de acidez de 3,1 y un índice de hidroxilo de 5,6.

15 Se vierten 20 ml del éster en 100 ml de agua corrient-  
te fría mientras se agita con una varilla de vidrio. El éster  
se emulsiona inmediatamente. Esta emulsión es estable y no pre-  
senta indicios de separación de fases después de permanecer en  
reposo durante 24 horas a la temperatura ambiente. Incluso des-  
pués de 72 horas la emulsión no se ha roto por completo y se  
20 vuelve a formar fácilmente con una agitación mínima.

25 Se prepara una emulsión acuosa al 1 % y se usa para  
determinar la resistencia al óxido de los lubricantes acuo-  
sos. El ensayo se realiza colocando un papel de filtro en  
una placa Petri y salpicando ligeramente limaduras de hierro  
colado sobre el papel. Después la emulsión acuosa se vierte  
sobre las limaduras para humedecer el papel y cubrir aproxima-  
damente la mitad de las limaduras. Se retira la placa, se de-  
ja en reposo y se observa a intervalos de 15 minutos el gra-  
do de decoloración (formación de óxido). Si al cabo de 2 ho-  
30 ras no se ha producido decoloración o solamente trazas de de-

1 coloración, se considera que la emulsión acuosa tiene buena  
resistencia a la formación de óxido. La resistencia a la for-  
mación de óxido de la emulsión acuosa al 1 % preparada con el  
éster anterior se clasifica como buena incluso bajo estas se-  
5 veras condiciones de ensayo.

Para poner de manifiesto la eficacia de los ésteres  
de esta invención como lubricantes, se evalúan emulsiones  
acuosas y los ésteres puros utilizando una máquina Falex. Es-  
ta máquina constituye un medio conveniente y fiable de deter-  
10 minar la resistencia de la película o la capacidad de soporte  
de carga de los lubricantes cuando se aplican presiones extre-  
mas. El ensayo de Falex está admitido en toda la industria co-  
mo un medio de medida de la eficacia relativa de diversos lu-  
bricantes. El ensayo de desgaste Falex (ASTM D 2670-67) utili-  
15 za 60 g de muestra del éster lubricante o una emulsión acuosa  
al 5 % del mismo. Se fija el dispositivo de carga y la cubeta  
que contiene la muestra se coloca de manera que el perno de  
acero y los bloques queden completamente sumergidos en la mues-  
tra de ensayo. Después se aumenta la carga hasta 350 libras  
20 (alrededor de 160 kg) y se hace funcionar durante 5 minutos.  
Transcurrido este tiempo, se aumenta de nuevo la carga hasta  
1000 libras (alrededor de 450 kg) y se mantiene durante 30  
minutos. La diferencia entre las lecturas tomadas al princi-  
pio y al final de los 30 minutos indican el grado de desgaste.  
25 Cada unidad representa 0,0000556" (alrededor de 0,0000222 cm)  
de desgaste. Cuanto más bajo sea el índice de desgaste, mejor  
lubricante se considera el material. Cuando se trabaja con  
emulsiones acuosas al 5 %, unos valores del desgaste inferior-  
res a 25 se consideran buenos y las cifras inferiores a 15 se  
30 consideran excelentes. Una emulsión acuosa al 5 % del éster

1 anterior dió solamente 9 unidades de desgaste, lo que es ex-  
celente.

5 Para poner de manifiesto todavía mejor la capacidad  
de estas emulsiones acuosas para funcionar como lubricantes  
bajo presiones extremas, se realizaron ensayos adicionales  
en la máquina Falex. Después de haber completado satisfacto-  
riamente el ensayo a 1000 libras (alrededor de 450 kg) duran-  
te 30 minutos, se aumenta la carga en 250 libras (alrededor  
de 112 kg) y se hace funcionar durante un minuto con esta car-  
10 ga aumentada. Si el perno metálico no falla, este proceso se  
prosigue hasta que falla. Una vez conseguido esto, se regis-  
tra la última lectura de carga antes del fallo. El lubricante  
acuoso preparado con el éster de este ejemplo resistió satis-  
factoriamente una carga de 2750 libras ( es decir, alrededor  
15 de 1240 kg) antes de fallar.

#### EJEMPLO 2

20 Empleando el equipo y los productos químicos simila-  
res a los descritos en el Ejemplo 1, a excepción de que el  
alcohol hexadecílico se sustituye por alcohol isooctílico,  
se prepara un éster lubricante. En primer lugar se hacen reac-  
cionar con agitación 351 g de ácido dímero y 49 g de polioxi-  
etilenglicol, entre unos 200 y 210°C durante 2,5 horas aproxi-  
madamente, hasta que el índice de acidez es 136 y se han reco-  
25 gido 3,5 ml de agua. Después la mezcla de reacción se enfría  
y se cargan 159,7 g de alcohol isooctílico. A continuación se  
calienta a unos 220°C el reactor y su contenido, durante 7,5  
horas aproximadamente. Transcurrido este tiempo, el índice de  
acidez de la mezcla de reacción es 5,2. Se aplica vacío al  
30 sistema durante una hora aproximadamente para separar el alco-  
hol isooctílico que no ha reaccionado. El producto éster re-

1 sultante, que basándose en la cantidad recuperada de alcohol  
isooctílico que no ha reaccionado, contiene 0,2 equivalentes  
de PEG 400 (polietilenglicol con un peso molecular medio de  
400) y 0,8 equivalentes de alcohol isooctílico reaccionado  
5 por equivalente de ácido dímero, tiene un índice de acidez  
de 5,2 y un índice de hidroxilo de 9,2. El éster tiene un pun-  
to de inflamación de 595°F (alrededor de 313°C) y de inflamabilidad  
espontánea de 640°F (alrededor de 338°C), determinados emplean-  
do el procedimiento de ensayo ASTM D 92-66. Las viscosidades  
10 (ASTM D 445-65) a 100°F (alrededor de 38°C) y 210°F (alrede-  
dor de 99°C) fueron de 181 y 21,4 centistokes, respectiva-  
mente. El éster formaba emulsiones estables muy rápidamente  
sin necesidad de auxiliares emulgentes externos. Una emulsión  
acuosa al 1 % del éster ensayada de acuerdo con el ensayo de  
15 formación de óxido anteriormente descrito, presentó buena  
resistencia a la formación de óxido. El ensayo Falex sobre  
una emulsión al 5 % dió un valor de 25 y alcanzó las 2250 li-  
bras (alrededor de 1010 kg) antes de fallar. Es posible mejo-  
rar considerablemente las propiedades de funcionamiento de  
20 estas emulsiones acuosas mediante la adición de aditivos ade-  
cuados tales como agentes para presiones extremas, agentes  
antiespumantes, bacteriostatos, etc y las emulsiones respon-  
den bien a la adición de estos materiales.

### EJEMPLO 3

25 Para poner de manifiesto la versatilidad de esta  
invención, se prepara un éster lubricante haciendo reaccionar  
un equivalente de ácido dímero, 0,2 equivalentes de polioxi-  
etilenglicol, 0,3 equivalentes de neopentilglicol y 0,5 equi-  
valentes de 2-etilhexanol. Las sustancias reaccionantes se  
30 añaden como carga unitaria, se calientan inicialmente a 180°C

1 y después a 220°C hasta que se ha desprendido casi la canti-  
dad teórica de agua. Se aplica vacío sobre el sistema durante  
media hora a 220°C para separar el ligero exceso de 2-etilhe-  
xanol que está presente y no ha reaccionado. La mezcla de reac-  
5 ción se enfría y filtra después de añadir tierra de diatomeas  
como auxiliar de filtración. El producto éster tiene un índi-  
ce de acidez de 5,5, un punto de inflamación de 615°F (alrede-  
dor de 323°C) y un punto de inflamabilidad espontánea de  
655°F (alrededor de 346°C). Las viscosidades del éster a  
10 100°F (alrededor de 38°C) y 210°F (alrededor de 99°C) fueron  
376 y 37,4 respectivamente. El éster se emulsionaba fácilmen-  
te y una emulsión al 5 % presentó solamente 8 unidades de des-  
gaste en el ensayo Falex. Esto es todavía más sorprendente con-  
siderando que el éster no diluido dió 116 unidades de desgaste  
15 en el mismo ensayo.

#### EJEMPLO 4

Siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo 2,  
a excepción de que el alcohol monobásico era butanol, se pre-  
para un éster utilizando un equivalente de ácido dímero, 0,2  
20 equivalentes de PG 400 y 0,8 equivalentes de butanol. El pro-  
ducto éster final tenía un índice de acidez de 6,2, un índice  
de hidroxilo de 5,3, con puntos de inflamación y de inflama-  
bilidad espontánea de 580°F (alrededor de 322°C) y 640°F (al-  
rededor de 355°C), respectivamente. Se obtuvieron emulsiones  
25 estables con el éster y una emulsión acuosa al 1 % dió una  
clasificación de bueno en el ensayo de formación de óxido.  
El desgaste Falex con una emulsión acuosa al 5 %, dió solamen-  
te 20 unidades de desgaste.

#### EJEMPLO 5

30 Empleando un procedimiento similar y las sustancias

1 reaccionantes descritas en el Ejemplo 4, a excepción de que  
el polioxietilenglicol tenía un peso molecular promedio de  
600, se obtuvo similarmente una composición útil de éster lu-  
bricante. Se prepararon fácilmente emulsiones estables con  
5 el éster y estas emulsiones dieron buenos resultados cuando  
se evaluaron en el ensayo de formación de óxido y en el ensa-  
yo de desgaste Falex.

EJEMPLOS 6 y 7

10 Empleando una técnica preparativa similar a la des-  
crita en el Ejemplo 2, se preparan ésteres con las siguientes  
relaciones de equivalentes:

	<u>Ejemplos</u>	
	<u>6</u>	<u>7</u>
15 Acido dímero	1,0 eq.	1,0 eq.
PEG 400	0,1 eq.	0,4 eq.
2-Etilhexanol	0,9 eq.	0,6 eq.

20 El éster 6 se hace reaccionar hasta un índice de aci-  
dez de 2,3 mientras que el éster lubricante 7 tiene un índice  
de acidez de 4,3. Ambos ésteres son fácilmente emulsionables  
con agua con moderada agitación y las emulsiones son homogé-  
neas y no experimentan una rápida separación de fases. Las  
emulsiones acuosas al 1 % de estos dos ésteres presentan bue-  
nas clasificaciones en el ensayo de formación de óxido. Una  
25 emulsión acuosa al 5 % del éster del Ejemplo 6 presenta 25  
unidades de desgaste en el ensayo Falex mientras que la emul-  
sión preparada con el éster del Ejemplo 7 da 22 unidades de  
desgaste.

30 Los resultados superiores e inesperados obtenidos  
con los ésteres sintéticos de esta invención resultan eviden-  
tes mediante la siguiente demostración donde con fines compa-

1       rativos se prepara similarmente un éster, con la excepción  
de que no se incluye en la reacción el PEG 400. El éster es  
el producto de reacción de un equivalente de ácido dímero  
con un equivalente de 2-etilhexanol y tiene un índice de aci  
5       dez de 2,5 y un índice de hidroxilo de 0,7. Este éster no es  
emulsionable con agua fría ni caliente incluso con intensa  
agitación. Para obtener una emulsión con este éster, es ne-  
cesario emplear un 20 % en peso de un auxiliar emulgente ex-  
terno (Igepal 630 - un nonilfenol etoxilado comercial) e inclu  
10       so entonces la emulsión no es estable. Una emulsión contien  
do 5 % de este éster dió 140 unidades de desgaste en el ensa-  
yo Falex. También estas emulsiones presentaban malas propie-  
dades de prevención del óxido.

EJEMPLOS 8-10

15       Se preparan ésteres con una relación de equivalentes  
de 1,0:0,2:0,8 (ácido dímero:PEG 400:alcohol monobásico). En  
estos ejemplos se utilizan diversos alcoholes mixtos de cade-  
na lineal, comerciales, fabricados por el procedimiento Oxo.  
Para el éster 8 se emplea una mezcla de alcoholes C<sub>10</sub> y C<sub>12</sub>  
20       mientras que en la preparación del éster 9 se emplea una mez-  
cla de alcoholes C<sub>12</sub> y C<sub>14</sub>.

En el Ejemplo 10 se utiliza una mezcla de alcoholes  
lineales conteniendo de 16 a 20 átomos de carbono. La tabla  
25       dada a continuación indica el índice de acidez y el índice de  
hidroxilo obtenidos para los ésteres resultantes y los resul-  
tados obtenidos en el ensayo de desgaste Falex y en el ensayo  
de formación de óxido con las emulsiones preparadas con estos  
ésteres:

1		Ejemplos		
		8	9	10
	Indice de acidez	2,2	2,2	2,3
	Indice de hidroxilo	8,5	6,2	7,6
5	Resultados del ensayo de formación de óxido	bueno	bueno	bueno
	Unidades de desgaste en el ensayo Falex	20	11	10

Las emulsiones obtenidas con los ésteres anteriores son todas homogéneas y presentan buena estabilidad.

EJEMPLO 11

10

Utilizando un procedimiento similar al descrito en el Ejemplo 2, se prepara un éster constituido por el producto de reacción de un equivalente de ácido dibásico  $C_{36}$ , 0,2 equivalentes de polioxietilenglicol con un peso molecular promedio de 400 y 0,8 equivalentes de alcohol tridecílico, constituido principalmente por tetrametil-1-nonanoles. El éster lubricante resultante es fácilmente emulsionable en agua en todas las proporciones y las emulsiones así preparadas tienen una estabilidad excelente y presentan buena resistencia a la formación de óxido cuando se ponen en contacto con limaduras de hierro colado. Una emulsión acuosa al 5 % del éster da solamente 11 unidades de desgaste después de 30 minutos de ensayo a 1000 libras (alrededor de 450 kg) y resiste una presión de 3250 libras (alrededor de 1460 kg) antes de fallar.

15

20

25

Con fines comparativos, se prepara un éster haciendo reaccionar un equivalente del ácido dímero con dos equivalentes de polioxietilenglicol (peso molecular promedio: 400) a 200-220°C, hasta que el índice de acidez llega a 5,05. Hay materias insolubles presentes cuando se intenta emulsionar este éster con agua fría. El éster puede ser emulsionado en agua

30

1 caliente pero, después de solamente media hora, la emul-  
sión se ha separado prácticamente por completo. Una emul-  
sión conteniendo 5% en peso del éster da 139 unidades de  
desgaste en el ensayo Falex.

5 En resumen, la Patente de Invención que se  
solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10 1. Un procedimiento para la preparación -  
de una composición de éster que consisten en calentar y ha-  
cer reaccionar de 0,05 a 0,5 equivalentes de polioxialqui-  
lenglicol con un peso molecular comprendido entre 200 y -  
1000 y conteniendo unidades alquileo periódicas que con-  
15 tienen de 2 a 4 átomos de carbono, 0,5 a 0,95 equivalentes  
de un alcohol monofuncional de fórmula ROH donde R es un -  
radical hidrocarbonado que contiene de 1 a unos 20 átomos  
de carbono y 1,0 equivalentes de un ácido dibásico que con-  
tiene alrededor de 30 a 60 átomos de carbono, teniendo dicho  
éster un índice de acidez inferior a 25, un índice de hidro-  
20 xilo inferior a 25 y conteniendo alrededor de 2 a 40% en pe-  
so de polioxialquilenglicol.

2. Un procedimiento según la reivindicación  
1, donde el índice de acidez es inferior a 10, el índice  
de hidroxilo es inferior a 10 y contiene alrededor de 5 a  
30% en peso de grupos polioxialquilenglicol.

25 3. Un procedimiento según la reivindicación  
1, donde los grupos ácido dibásico derivan de un ácido dí-  
mero que contiene alrededor de 32 a 52 átomos de carbono y  
los grupos polioxialquilenglicol derivan de un polietilengli-  
col con un peso molecular de 300 a 800 aproximadamente.

30 4. Un procedimiento según la reivindicación

1 3, donde hay presentes de 0,1 a 0,4 equivalentes de grupos  
polietilenglicol y de 0,6 a 0,9 equivalentes de grupos al-  
cohol monofuncional conteniendo de 6 a 16 átomos de car-  
5 bono por cada equivalente de grupos ácido dímero y el és-  
ter contiene alrededor de 5 a 30% en peso de grupos polietilen-  
glicol.

5. Un procedimiento según la reivindicación  
4, donde los grupos ácido dímero contienen alrededor del  
75% o más de grupos ácido dímero  $C_{36}$ , los grupos polietilen-  
10 glicol tienen un peso molecular de 400 aproximadamente y el  
índice de acidez del éster es inferior a 10.

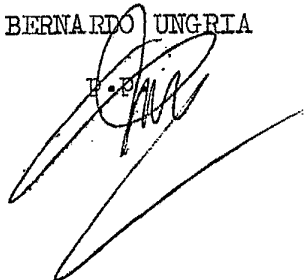
6. Un procedimiento según la reivindicación  
5, donde el grupo alcohol monofuncional es un grupo 2-etil-  
hexilo.

15 7. Se reivindica por último como objeto sobre  
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solici-  
ta: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA COMPOSICION  
DE ESTER.

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado  
en la presente memoria descriptiva que consta de veinticu-  
atro páginas mecanografiadas.

Madrid, 31 de julio de 1.974.

BERNARDO UNGRIA

25 

30