



**CONCEDIDA**

**PATENTE DE INVENCION**

10 ES	11 NUMERO	16 A1
21	452.968	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	3 noviembre 1.976	

*J. P. 20.11.78*

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO	3.11.1975	estadounidense
627.852		

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	<i>@08G//C10M</i>	

54 TITULO DE LA INVENCION

UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ESTER.

71 SOLICITANTE (ES)

UNILEVER-EMERY N.V.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Buurtje 1, Gouda, Holanda.

72 INVENTOR (ES)

Robert Joseph Sturwold. Estadounidense.

73 TITULAR (ES)

El mismo solicitante.

74 REPRESENTANTE

DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

UNE A-4 MOD. 3108

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta. **UTILIZESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA**

20 JUN 1978 *[Signature]*

1           Esta invención se refiere a lubricantes, más espe-  
cialmente a lubricantes del tipo éster que son dispersables  
en agua y se obtienen por transesterificación.

5           En la patente estadounidense 3.202.607 se describe  
la etoxilación del aceite de castor y el uso de dispersiones  
acuosas de estos aductos como líquidos para el trabajado de  
metales. En la patente británica 847.517, se interesterifi-  
can dos moles de triglicérido y un mol de polietilenglicol  
10           para obtener productos que son mezclas de mono-, di- y tri-  
glicéridos y mono- y di-ésteres de polietilenglicol. La reac-  
ción del aceite de castor con un polioxialquilenglicol y un  
ácido dicarboxílico orgánico, como ácido diglicólico o anhí-  
drido ftálico, ha sido descrita en la patente estadounidense  
15           2.925.429. Estos productos se emplean para resolver emulsio-  
nes de agua en aceite. La patente estadounidense 3.971.923  
describe unos productos similares, útiles para la ruptura de  
emulsiones de petróleo y la desalificación de aceites mine-  
rales.

20           Los lubricantes ésteres descritos en la patente es-  
tadounidense 3.720.695 son útiles en una amplia variedad de  
campos de uso y se obtienen por transesterificación de aceite  
de castor con un polioxietilenglicol de peso molecular supe-  
rior a 1000 y después, en una etapa independiente y distinta,  
25           esterificación de los grupos hidroxilo existentes con un áci-  
do monocarboxílico o dicarboxílico. En la solicitud de paten-  
te estadounidense copendiente número de serie 438.283 se han  
obtenido ésteres mixtos solubles en agua, considerablemente  
mejorados, por reacción de un triglicérido con un ácido mono-  
30           carboxílico o dicarboxílico de cadena corta y un polioxieti-  
lenglicol de bajo peso molecular, en una operación de una so-

1 la etapa.

5 Ahora hemos descubierto triglicéridos modificados  
obtenidos por transesterificación que son fácilmente emulsio-  
nables con agua y son útiles como lubricantes para el traba-  
jo de metales. Los productos son composiciones mixtas de és-  
teres obtenidas por tratamiento de un triglicérido, en con-  
10 diciones de transesterificación, con un polioxialquilengli-  
col y un ácido dicarboxílico de alto peso molecular. Estos  
productos pueden ser utilizados puros, en solución en disol-  
ventes adecuados y en sistemas acuosos como dispersiones o  
emulsiones y son útiles para las operaciones de trabajo de  
metales féreos y no féreos. Los triglicéridos modificados,  
además de sus excelentes propiedades lubricantes y emulgentes,  
también presentan una excelente estabilidad térmica.

15 También se ha encontrado de la forma más inesperada  
que los productos de esta invención pueden ser utilizados  
como líquidos para el trabajo de metales en operaciones que  
implican metales no féreos y aleaciones metálicas que son  
extraordinariamente susceptibles al manchado por lubricantes  
20 o por oxidación. Todavía más sorprendentemente, se ha encon-  
trado que los triglicéridos modificados de esta invención  
pueden ser aplicados ventajosamente en sistemas acuosos a me-  
tales, como el aluminio, que son susceptibles al manchado por  
el agua, para conseguir una lubricación eficiente y, además  
25 de no manchar al metal durante su aplicación, reducen también  
significativamente la susceptibilidad del metal al posterior  
manchado por el agua cuando se expone a la atmósfera.

30 Las composiciones de esta invención son productos  
de transesterificación obtenidos por reacción de un triglicé-  
rido con un polioxialquilenglicol y un ácido dicarboxílico de

1 alto peso molecular. Pueden utilizarse los triglicéridos co-  
nocidos comúnmente; sin embargo, son especialmente útiles los  
triglicéridos que derivan predominantemente de los ácidos  
grasos C<sub>12-22</sub>. Son especialmente útiles como lubricantes pa-  
5 ra el trabajo de metales el aceite de manteca modificado, el  
sebo, aceite de soja, aceite de crambe, aceite de colza, acei-  
te de castor, aceite de cacahuet y aceite de coco. Pueden uti-  
lizarse polioxialquilenglicoles con pesos moleculares compren-  
didos entre 200 y 1500 aproximadamente; sin embargo, los me-  
10 jores resultados se obtienen con los polietilenglicoles con  
pesos moleculares medios de 400 a 1000 aproximadamente. El  
ácido dicarboxílico de alto peso molecular debe contener alre-  
dedor de 18 a 54 átomos de carbono y preferiblemente de 21 a  
36. Son especialmente ventajosos los ácidos dímeros obtenidos  
15 en la dimerización de ácidos C<sub>18</sub> olefinicamente insaturados.  
Los triglicéridos modificados contienen de 50 a 84 partes de  
triglicéridos, de 2 a 36 partes de polioxialquilenglicol y  
de 7 a 48 partes de ácido dicarboxílico y se caracterizan ade-  
más por un índice de acidez como mínimo un 25 % menor que el  
20 índice de acidez de la mezcla de reacción inicial. El produc-  
to triglicérido modificado puede utilizarse puro, en solución  
en un disolvente adecuado, un aceite vehículo o un aceite de  
base y como dispersiones o emulsiones acuosas.

25 Los triglicéridos modificados, también denominados  
aquí ésteres mixtos, son los productos de reacción de un tri-  
glicérido, un polioxialquilenglicol y un ácido dicarboxílico  
de alto peso molecular. La reacción de transesterificación se  
lleva a cabo empleando procedimientos y condiciones convencio-  
nales. Los ésteres mixtos producidos presentan unas propieda-  
30 des superiores de lubricación y poseen características adicio-

1        nales que los hacen adecuados para uso en las operaciones de  
trabajo de metales que implican metales no férreos y aleacio-  
nes. Estas operaciones de trabajo de metales son rectificado,  
5        forja, laminación, colada en molde, troquelado, estampación,  
estirado, cortado en tiras, recortado, extrusión y similares.

      Para obtener los ésteres mixtos de la invención pue-  
den utilizarse los triglicéridos comúnmente conocidos. Entre  
los triglicéridos naturales y sintéticos se encuentran los  
aceites vegetales secantes, semisecantes y no secantes; son  
10        útiles los aceites animales y las grasas animales y pueden  
ser modificados de acuerdo con la invención para obtener com-  
posiciones lubricantes eficaces. Los triglicéridos de los ti-  
pos anteriores son el aceite de oliva, aceite de palma, acei-  
te de almendra, aceite de cacahuet, aceite de semilla de  
15        albaricoque, aceite de semilla de palma, aceite de linaza,  
aceite de jojoba, aceite de castor, aceite de soja, aceite  
de oiticica, aceite de tung, aceite de crambe, aceite de co-  
co, aceite de nuez, aceite de colza, aceite de patas vacunas,  
20        aceite de algodón, aceite de cártamo, aceite de pescado, acei-  
te de ballena, sebo, manteca y similares. Los aceites pueden  
utilizarse como tales o pueden ser hidrogenados antes de su  
uso. Puede emplearse un solo triglicérido o una mezcla de  
dos o más triglicéridos. Por ejemplo, puede ser ventajoso,  
25        si se utiliza un triglicérido altamente conjugado como el  
aceite de tung o el aceite de oiticica, incluir un aceite  
saturado o no conjugado. Son triglicéridos especialmente úti-  
les para la preparación de los ésteres mixtos de esta inven-  
ción los derivados predominantemente de ácidos grasos  $C_{12}$ - $C_{18}$   
entre los que se encuentran la manteca, el sebo, el aceite de  
30        soja, aceite de castor, aceite de coco, aceite de colza, acei-

1 te de cacahuet y aceite de crambe.

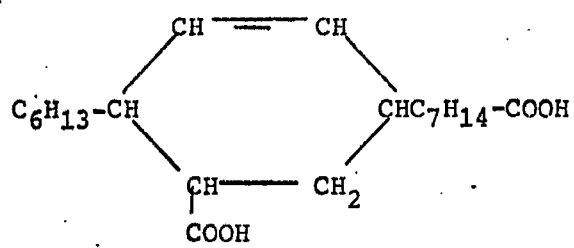
5 Los polioxilalquilenglicoles empleados para esta invención tienen unos pesos moleculares inferiores a 2000, con grupos alquileo repetidos que contienen 2 o 3 átomos de carbono. Aunque los más comúnmente utilizados son los polietilenglicoles con pesos moleculares promedios de 200 a 1500 aproximadamente, también pueden emplearse los polipropilenglicoles y poli(etilenpropilen)glicoles. Es posible emplear polioxietilenglicoles que contienen materiales de peso molecular más alto o más bajo y una amplia distribución de pesos moleculares del polioxietilenglicol no es en general perjudicial para las propiedades lubricantes; sin embargo, no debe haber presentes cantidades apreciables de glicoles con pesos moleculares superiores a 1500 si se desea obtener resultados óptimos. Los mejores resultados se obtienen con los polioxietilenglicoles cuyos pesos moleculares promedios oscilan aproximadamente entre 400 y 1000 y los glicoles de este tipo también se encuentran en el mercado.

20 Los ácidos dibásicos de alto peso molecular utilizados en la preparación de los ésteres mixtos de esta invención pueden ser ácidos hidrocarburoados alifáticos o cicloalifáticos, conteniendo 18 átomos de carbono o más. Los ácidos pueden ser lineales o ramificados, con uno o más grupos alquilo y los grupos carboxilo pueden estar situados en posiciones terminales o distribuidos al azar por toda la molécula. Aunque los ácidos dicarboxílicos pueden contener alrededor de 25 18 a 54 átomos de carbono, preferiblemente son ácidos dicarboxílicos  $C_{21-36}$  o mezclas de ellos. Puede haber presente algo de ácido monobásico formado como intermediario de la 30 reacción o como resultado de una reacción incompleta y áci-

1 dos polibásicos superiores; sin embargo, el ácido dicarboxí-  
lico debe constituir como mínimo el 70 % del peso de la mez-  
cla ácida y, todavía mejor, debe ser superior al 80 % en  
peso.

5 Los ácidos dicarboxílicos utilizados en la modifica-  
ción de los triglicéridos pueden obtenerse mediante cualquie-  
ra de diversos procedimientos conocidos en la industria. Los  
ácidos dicarboxílicos pueden obtenerse por oxidación de hi-  
drocarburos, por ejemplo por ozonolisis de hidrocarburos  
10  $\alpha, \beta$ -insaturados u otros materiales diolefínicos o poliolefí-  
nicos o pueden ser obtenidos por oxidación catalítica de hi-  
drocarburos saturados y/o insaturados. Asimismo, los ácidos  
dicarboxílicos adecuados pueden obtenerse por oxidación de  
ácidos ramificados con grupos metilo o formilo, tales como  
15 ácido isoesteárico y ácido formilesteárico. De esta forma  
se producen los ácidos carboxiesteáricos, como ácido heptade-  
cano-1,8-dicarboxílico y ácido heptadecano-1,9-dicarboxílico,  
así como otros ácidos isoméricos. También pueden obtenerse  
ácidos dicarboxílicos útiles por adición de ácido acrílico  
20 o ácido metacrílico a un ácido monobásico que contiene una  
insaturación conjugada (v.g. ácido linoleico). Cuando se ha-  
cen reaccionar el ácido linoleico (ácido 9,11-octadecadienoí-  
co) y el ácido acrílico, se obtiene un ácido dibásico de  
fórmula:

25



30

Es especialmente útil para la producción de los áci-  
dos dicarboxílicos utilizados en esta invención la polimeriza

1 ción (dimerización) de ácidos monocarboxílicos insaturados  
que contienen de 16 a 26 átomos de carbono, como ácido oleico,  
ácido linoleico, ácido ricinoleico, ácido linolénico y ácido  
oleoestearico. Los ácidos carboxílicos producidos de esta  
5 forma, es decir, cuando se combinan 2 moles del ácido mono-  
carboxílico insaturado, se denominan ácidos dímeros. Los pro-  
cedimientos para la producción de estos ácidos dímeros son  
muy conocidos en la técnica anterior y a título ilustrativo  
podemos remitir a las patentes estadounidenses 2.793.219 y  
10 2.955.121, concedidas a Emery Industries, Inc.

Los ácidos dímeros obtenidos en la dimerización de  
ácidos  $C_{18}$ , tales como ácido oleico, ácido linoleico y mez-  
clas de los mismos (v.g. ácidos grasos del tall-oil), son  
especialmente útiles y se emplean ventajosamente en la prepa-  
15 ración de los lubricantes triglicéridos modificados de esta  
invención. Estos ácidos dímeros contienen como componente  
principal un ácido dicarboxílico  $C_{36}$  y generalmente presentan  
un índice de acidez comprendido entre 180 y 215, un índice  
de saponificación de 190 a 205 aproximadamente y un equivalen-  
20 te de neutralidad de 265 a 310 aproximadamente. Son especial-  
mente útiles los ácidos dímeros que contienen menos del 25 %  
en peso de subproductos ácidos como ácidos monobásicos, áci-  
dos trímeros o ácidos poliméricos superiores. Los ácidos díme-  
ros que contienen insaturación pueden ser hidrogenados si se  
25 desea antes de su uso.

En la misma medida en que es posible una variación  
considerable en la selección de los componentes triglicérido,  
glicol y ácido utilizados en la preparación de los ésteres de  
esta invención, también es posible variar la cantidad de es-  
30 tas sustancias reaccionantes. En general, se hacen reaccionar

1 de 50 a 84 partes del triglicérido con 2 a 36 partes de polioxi-  
etilenoglicol y 7 a 48 partes de ácido dímero. Sin embar-  
go, los mejores resultados se obtienen empleando de 60 a 76  
partes de triglicérido, de 4 a 20 partes de polioxi-  
5 etilenoglicol y de 14 a 36 partes de ácido dímero, especialmente si  
los triglicéridos modificados se han de utilizar en sistemas  
acuosos. Empleando la carga de sustancia reaccionante antes  
descrita y efectuando la transesterificación hasta que se  
obtiene una reducción del índice de acidez del 25 % como mí-  
10 nimo y todavía mejor del 50 % o más, se obtienen como resul-  
tado unos productos lubricantes del tipo de éster mixto ex-  
traordinariamente útiles.

La reacción de transesterificación se lleva a cabo  
por procedimientos conocidos. Aunque pueden obtenerse produc-  
15 tos útiles mediante una reacción por etapas, más habitual  
y ventajosamente el procedimiento se lleva a cabo en una so-  
la etapa. Es costumbre cargar todas las sustancias reaccio-  
nantes en la vasija de reacción y después calentar la mezcla  
de reacción a una temperatura de unos 100 a unos 300°C, pero  
20 más habitualmente entre unos 175 y 275°C. La reacción se man-  
tiene a temperatura elevada hasta que el índice de acidez de  
la carga inicial se ha reducido en un 25 % como mínimo y pre-  
feriblemente en un 50 % o más. Para facilitar la reacción, el  
agua formada durante la transesterificación se separa emplean-  
25 do un dispositivo adecuado de refrigerante/separador. Aunque  
no es necesario utilizar una presión reducida, puede ser ven-  
tajoso, especialmente en las últimas fases de la reacción,  
aplicar un vacío al sistema si se desean productos de bajo  
índice de acidez. Esto facilita la eliminación del agua e im-  
30 pulsa la reacción. No es esencial la presencia de catalizado-

1 res pero habitualmente son convenientes para aumentar la ve-  
locidad de reacción. La cantidad y el tipo de catalizador  
pueden variar entre amplios límites y puede utilizarse cual-  
quiera de los conocidos catalizadores como titanato de tetra-  
5 butilo, acetato de cinc, carbonato sódico, sulfato sódico,  
oxalato estannoso, ácido p-toluensulfónico, ácido metanosul-  
fónico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y similares. La can-  
tidad de catalizador oscilará generalmente entre 0,01 y 1 %  
en peso y más habitualmente entre 0,03 y 0,5 % de la carga  
10 de sustancias reaccionantes. Aunque no es necesario, cuando  
se lleva a cabo la reacción puede emplearse un diluyente o  
disolvente que sea inerte en las condiciones de reacción y  
preferiblemente capaz de formar un azeótropo con el agua para  
facilitar la separación de esta última de la mezcla de reac-  
15 ción, como tolueno o xileno.

Es evidente que es posible una considerable varia-  
ción en la composición de los ésteres mixtos producidos de  
acuerdo con las sustancias reaccionantes utilizadas, las pro-  
porciones relativas de las mismas, las condiciones de reac-  
20 ción y el grado de reacción. Por lo tanto, la forma física  
de los productos lubricantes resultantes también puede variar  
desde líquidos de baja viscosidad hasta masas semisólidas. Sin  
embargo, en todos los casos, los triglicéridos modificados son  
compatibles con el agua y son fácilmente dispersables o emul-  
25 sionables en la misma, incluso aunque para las composiciones  
más viscosas o semisólidas pueda ser necesario calentar o fun-  
dir el éster mixto antes de combinarlo con el agua o calentar  
la mezcla con intensa agitación. Los ésteres mixtos presen-  
tan típicamente unos puntos de inflamabilidad y de combustión  
30 superiores a 500°F (260°C) y 575°F (302°C), respectivamente,

1 con una viscosidad a 210°F (98,9°C) superior a 10 centistokes.

5 Los ésteres mixtos producidos son excelentes lubricantes para metales férreos y no férreos y pueden ser utilizados en una amplia variedad de aplicaciones lubricantes. Debido a su gran compatibilidad con el agua y a sus características no manchadizas, encuentran especial utilidad en las operaciones de trabajo de metales que implican metales no férreos donde, además de la lubricación, se desea un alto grado de refrigeración y siempre existe el problema del manchado. Los sistemas lubricantes acuosos, que comprenden dispersiones y emulsiones, conteniendo los triglicéridos modificados, son útiles en las operaciones de forja, laminado, colada, cortado, rectificación, estampación, extrusión, estirado y otras operaciones de trabajo de metales. Los lubricantes acuosos son capaces de proporcionar un alto grado de refrigeración mientras que al mismo tiempo proporcionan una película lubricante uniforme y continua sobre la superficie del metal o entre las piezas de trabajo y el metal. Con dispersiones o emulsiones acuosas, la concentración del triglicérido modificado en agua oscilará aproximadamente entre 0,1 y 25 % en peso y, todavía mejor, entre 1 y 10 % en peso aproximadamente.

15 Los ésteres lubricantes de la invención también pueden ser utilizados como aceites puros o pueden ser mezclados con un disolvente, vehículo o aceite de base adecuados, que además de servir como diluyente también pueden comunicar propiedades interesantes a la formulación lubricante. Típicamente, se utilizan para este fin los aceites hidrocarburoados producidos sintéticamente y obtenidos en la destilación del petróleo crudo. Para este fin se emplean los aceites hidrocarburoados con viscosidades a 100°F (37,8°C) de hasta 500 SUS e

1 incluyen aceites tales como aceite mineral y aceite de piza-  
rra mineral, queroseno, gas-oil y similares. Estos productos  
también pueden ser formulados con otros aditivos como esta-  
bilizantes, fungicidas, bactericidas, inhibidores de la co-  
5 rrosión, agentes humectantes y similares, para mejorar su  
comportamiento en los campos de aplicación tan diversos en  
los que encuentran utilidad.

Los ésteres lubricantes mixtos de esta invención  
son especialmente útiles con los metales no férreos y espe-  
cialmente con los metales y las aleaciones metálicas que son  
10 susceptibles al manchado por los lubricantes y por los oxi-  
dantes, tales como aluminio, cobre, titanio y magnesio y sus  
aleaciones. El aluminio y las aleaciones de aluminio que con-  
tienen cobre, silicio, magnesio, cinc, litio, berilio y simi-  
15 lares, se benefician especialmente de los triglicéridos mo-  
dificados de esta invención, Se ha encontrado bastante ines-  
peradamente que mediante el uso de los triglicéridos modifi-  
cados, es posible reducir al mínimo y en muchos casos elimi-  
nar completamente la formación de manchas indeseables de lu-  
20 bricantes sobre la superficie de los metales antes menciona-  
dos. Además, en el tratamiento del aluminio y de las aleacio-  
nes del aluminio, es totalmente inesperado que estos lubrican-  
tes pueden ser aplicados al metal en un medio acuoso sin que  
se produzcan manchas de agua sobre la superficie del metal.  
25 También es posible proporcionar un recubrimiento hidrófobo  
protector sobre la superficie de estos metales, especialmente  
sobre el aluminio metálico, que es resistente a la formación  
de manchas de agua y a otras formas similares de ataque oxida-  
tivo por exposición a las condiciones atmosféricas durante  
30 el transporte, almacenamiento, etc.

1 La capacidad no manchadiza de estos lubricantes y  
de sus formulaciones acuosas los hacen especialmente útiles  
5 como lubricantes/refrigerantes (aceites de laminación) para  
el laminado en frío y en caliente del aluminio y de sus alea-  
ciones. En este aspecto, los triglicéridos modificados, ade-  
más de proporcionar la lubricación y la refrigeración desea-  
da, también reducen al mínimo la "adhesión" a los rodillos,  
no forman excesiva espuma ni presentan olores ofensivos o  
irritantes y son capaces de producir una lámina brillante y  
10 sin manchas. Estos productos ésteres resultan todavía más ven-  
tajosos si el aluminio es templado.

El método de aplicación del lubricante variará con  
la forma de lubricante aplicado y con la operación particular  
implicada. En general, los triglicéridos modificados se apli-  
15 can utilizando métodos convencionales como rociada, frota-  
miento o aplicación a brocha o a rodillo del lubricante so-  
bre la superficie del metal o haciendo pasar el producto me-  
tálico a través de un baño que contiene lubricante. Cuando el  
éster mixto se emplea para evitar la oxidación de la superfi-  
20 cie del metal, la aplicación del recubrimiento protector de-  
be hacerse en alguna fase del proceso antes de la exposición  
a las condiciones que provocan la oxidación.

Los siguientes ejemplos, dirigidos a la preparación  
de los lubricantes ésteres mixtos antes descritos y a su uti-  
25 lización, ilustran la invención con más detalle. En estos  
ejemplos, todas las partes y porcentajes se dan en peso sal-  
vo indicación en contrario.

EJEMPLO I

30 Un reactor de vidrio provisto de agitador, termó-  
metro, entrada de nitrógeno y separador de agua conectado a

1 un refrigerante, se carga con 288 g (1,0 equivalentes) de  
aceite de soja, 60 g (0,3 equivalentes) de polietilenglicol  
(PEG) con un peso molecular promedio de 400 y 85,5 g (0,3  
5 equivalentes) del ácido dímero Empol 1014 (95 % de ácido di-  
básico C<sub>36</sub>). Los porcentajes en peso de las sustancias reac-  
cionantes respectivas, calculados sobre la carga total, son  
66,4, 13,8 y 19,8. Para secar el sistema, la mezcla se ca-  
lienta con agitación mientras se aplica vacío antes de la  
10 adición del catalizador oxalato estannoso (0,03 % en peso  
sobre la carga total de sustancias reaccionantes). Después  
la mezcla de reacción se calienta a 200°C durante unas 9 ho-  
ras mientras se separa el agua de reacción. Después de enfriar  
el producto de reacción, se filtra utilizando 0,5 % de tierra  
15 de diatomeas como auxiliar de filtración. El triglicérido mo-  
dificado (índice de acidez 16,9) presenta buena lubricidad  
y es fácilmente emulsionable en agua corriente fría con mode-  
rada agitación. Las emulsiones acuosas resultantes presentan  
buena estabilidad. Los triglicéridos modificados también pre-  
sentan una estabilidad térmica notablemente mejorada en com-  
20 paración con el aceite de soja no modificado. La estabilidad  
térmica se determinó por análisis termogravimétrico (ATG), ca-  
lentando las muestras a vacío mientras se eleva la tempera-  
tura a una velocidad de 10°C/minuto. El aceite de soja no mo-  
dificado se descompone en un 90 % a 275°C mientras que el tri-  
25 glicérido modificado presenta solamente una pérdida de peso  
del 35 % a 275°C y sólo después de calentar a 425°C se obtie-  
ne una pérdida de peso del 90 %.

#### EJEMPLO II

30 Se prepara una serie de triglicéridos modificados a  
partir de sebo blanco superior y PEG 400, empleando cantidades

1 variables de ácido dímero. El procedimiento empleado es simi-  
lar al descrito en el Ejemplo I, a excepción de que se utili-  
za titanato de tetrabutilo como catalizador. La composición  
5 de los diversos productos (equivalentes/peso %) y otras pro-  
piedades pertinentes se encuentran en la siguiente tabla.

		Muestra núm.		
		<u>IIA</u>	<u>IIB</u>	<u>IIC</u>
	Sebo	1,0/76,5	1,0/71,1	1,0/66,4
	PEG 400	0,3/15,9	0,3/14,8	0,3/13,8
10	Acido dímero Empol 1018 <sup>1</sup>	0,1/ 7,6	0,2/14,1	0,3/19,8
	Indice de acidez	5,2	8,5	13,6
	Indice de hidróxilo	36,2	24,3	19,1
	Punto de formación de hu- mo, °F (°C) <sup>2</sup>	370(187,8)	380(193,3)	380(193,3)
15	Punto de inflamación, °F, (°C) <sup>3</sup>	550(287,8)	570(298,9)	530(276,6)
	Punto de combustión, °F, (°C) <sup>3</sup>	600(315,6)	620(326,7)	595(312,8)

1) 83 % de ácido dibásico C<sub>36</sub> y 17 % de ácido tribásico C<sub>54</sub>.

2) Primeros indicios visibles de humo

20 3) AEST D 92-66.

Todas las composiciones anteriores eran fácilmente emulsionables en agua y presentaban mayor estabilidad térmica en comparación con el sebo no modificado.

#### EJEMPLO III

25 Siguiendo los procedimientos antes descritos, el aceite de soja se modificó con PEG 400 y ácido dímero Empol 1018. Se obtuvo el producto IIIA por reacción de un equivalente de aceite de soja refinado (blanqueado antes de su empleo),  
0,3 PEG y 0,3 equivalentes de ácido dímero. El triglicérido  
30 modificado resultante tenía las siguientes propiedades:

1

	Muestra núm.	
	IIIA	IIIB
Indice de acidez	8,1	16,3
Indice de hidroxilo	42,3	19,7
5 Viscosidades (centistokes) <sup>1</sup>		
100°F (37,8°C)	62,6	113
210°F (98,9°C)	12,1	19,5
Punto de inflamación, °F (°C)	540 (282,2)	570 (298,9)
Punto de combustión, °F (°C)	650 (343,3)	610 (321,1)
10 Estabilidad térmica	excelente	excelente
Emulsificación en agua	excelente	excelente
1) ASTM D 445-65		

EJEMPLO IV

15

Se modificó el aceite de soja (1 equivalente) haciéndolo reaccionar con 0,3 equivalentes de PEG 400 y 0,3 equivalentes de ácido 5(6)-carboxi-4-hexil-2-ciclohexen-1-octanoico, obtenido por adición de Diels-Alder de ácido acrílico y ácido linoleico conjugado. Los porcentajes en peso de las respectivas sustancias reaccionantes, calculados sobre la

20 carga total, fueron 71,4, 14,9 y 13,7. La reacción se efectúa a 220°C durante 8 a 10 horas, empleando un catalizador de titanato. El producto resultante tenía un índice de acidez de 26,0, era fácilmente emulsionable en agua fría y constituía un lubricante eficaz.

25

EJEMPLO V

30

Para poner de manifiesto la versatilidad de esta invención y la capacidad de modificar diversos triglicéridos para obtener lubricantes útiles, se hicieron reaccionar el aceite de cacahuet, el aceite de colza refinado y el aceite de manteca (extra n°1) como sigue:

	Muestra núm.		
	VA	VB	VC
1			
	Aceite de cacahuet (equivalentes)	1,0	-
5	Aceite de colza (equivalentes)	-	1,0
	Aceite de manteca (equivalentes)	-	1,0
	PEG 400 (equivalentes)	0,3	0,3
	Acido dímero Empol 1018 (equivalentes)	0,3	0,3
10	Indice de hidroxilo	1,31	16,8
	Indice de acidez	12,4	16,2

15 Todos estos productos se emulsionaban fácilmente en el agua y presentaban excelentes propiedades lubricantes en forma pura, cuando se combinaban con otros aceites de base o cuando se emulsionaban con agua.

EJEMPLO VI

20 Para poner de manifiesto la necesidad de hacer reaccionar el polioxietilenglicol y el ácido dicarboxílico de alto peso molecular con el triglicérido y la posibilidad de obtener una gran variedad de productos útiles variando las condiciones de reacción, se realizó el siguiente experimento. Una mezcla de reacción constituida por 66,4 % en peso de aceite de soja, 13,8 % en peso de PEG 400 y 19,8 % en peso de ácido dímero Empol 1018, se calienta a 220°C en presencia de 0,03 % en peso de catalizador titanato de tetrabutilo. Se tomaron muestras de la mezcla de reacción inicialmente al cabo de 15, 30 y 360 minutos de reacción. Se determinó el índice de acidez de cada uno de los productos y después se evaluó la capacidad de emulsificación y la estabilidad térmica del producto. Los resultados fueron los siguientes:

25

30

1

	Muestra			
	Inicial	15 min.	30 min.	360 min.

Indice de acidez	38,8	31,3	26,9	13,6
Capacidad de formar emulsiones en agua	ninguna	muy ligera	excelente	excelente
Temperatura (°C) a la que se produce una pérdida de peso del 50 %	270	280	275	300
Temperatura (°C) a la que se produce una pérdida de peso del 90 %	280	320	415	425

10

Los resultados anteriores ponen claramente de manifiesto la mejora de la capacidad de emulsificación y de la estabilidad térmica cuando el PEG y el ácido dicarboxílico se hacen reaccionar con el triglicérido.

EJEMPLO VII

15

La eficacia de los triglicéridos modificados para funcionar como lubricantes para el trabajo de metales fué puesta de manifiesto utilizando una máquina Falex. Esta máquina constituye un medio conveniente y fiable para determinar la resistencia de la película o las propiedades de soporte de la carga de los lubricantes bajo presiones extremas y se utiliza en toda la industria. El ensayo se realizó con los aceites puros y con las emulsiones acuosas de acuerdo con el procedimiento de ensayo ASTM D 2670-67. En el ensayo, una cubeta que contiene el lubricante (60 g de aceite puro o 600 g de la emulsión acuosa) se coloca de manera que el sistema de perno y bloque está completamente sumergido en la muestra. El ensayo se comienza con una carga inicial de 300 libras (136,08 kg) y al cabo de 5 minutos la carga se aumenta hasta 750 libras (340,20 kg) y se mantiene durante 15 minutos. La diferencia entre las lecturas tomadas al principio y al final del ci-

20

25

30

1 clo de 15 minutos se registran como unidades de desgaste.  
Después se aumenta la carga por incrementos de 250 libras  
(113,40 kg), a intervalos de 1 minuto, hasta que se produce  
5 el fallo. Los resultados obtenidos con los productos de los  
Ejemplos II y III fueron los siguientes:

Producto	Aceite puro		Emulsión acuosa al 5 %	
	Unidades de desgaste	Fallo	Unidades de desgaste	Fallo
IIA	0	1500 (680,4)	0	4250 (1927,8)
IIB	2	1250 (567,0)	1	3500 (1587,6)
IIC	1	1250 (567,0)	2	3750 (1691,0)
IIIA	7	1250 (567,0)	0	3000 (1360,8)
IIIB	1	1250 (567,0)	0	3000 (1360,8)

EJEMPLO VIII

15 Empleado un procedimiento similar al descrito en el  
Ejemplo VII, los productos triglicéridos modificados fueron  
evaluados en la máquina Falex empleando bloques V de aleación  
de aluminio 5083 en lugar de los bloques V de acero conven-  
20 cionales. Los ensayos se realizaron utilizando emulsiones acu-  
sas al 5 % de los productos IIA, IIB, IIC y IIIA. Para el en-  
sayo, se calentaron 60 ml de la emulsión acuosa a 120°F  
(48,9°C) y la presión de las mordazas se ajustó a 100 libras  
(45,4 kg) y se mantuvo durante 2 minutos. Después se aumentó  
25 la presión hasta 500 libras (226,8 kg) y a partir de allí se  
aumentó a intervalos de 2 minutos en incrementos de 250 li-  
bras (113,40 kg). Al cabo de 15 minutos (1500 libras, 680,4  
kg), la presión de las mordazas se aumenta automáticamente  
hasta 4500 libras (2041,2 kg) o hasta que se produce el fallo.  
30 En la tabla se encuentran las unidades totales de desgaste  
(la suma de las lecturas tomadas a 100 (45,4), 500 (226,8),

1 750 (340,2), 1000 (453,6), 1250 (567,0) y 1550 (680,4) libras (kg)) y la carga en el momento del fallo. NF indica que el producto no falla hasta la carga máxima de 4500 libras (2041,2 kg).

5

<u>Producto</u>	<u>Unidades de desgaste</u>	<u>Fallo</u>
IIA	101	NF
IIB	116	3700 (1678,3)
IIC	113	3500 (1587,6)
IIIA	109	3000 (1360,8)

10

EJEMPLO IX

Se realizaron otros ensayos siguiendo el procedimiento del Ejemplo VIII a excepción de que los lubricantes para el trabajo de metales evaluados fueron emulsiones acuosas al 5 % de una mezcla 50/50 de aceite mineral de 100 SUS y el triglicérido modificado indicado. Los resultados de los ensayos fueron los siguientes:

15

<u>Producto</u>	<u>Unidades de desgaste</u>	<u>Fallo</u>
IIA	129	3600 (1633,0)
IIB	63	3700 (1678,3)
IIC	128	4000 (1814,4)
IIIA	98	3500 (1587,6)
IIIB	73	2750 (1247,5)
VA	83	3450 (1564,9)
VB	187	3550 (1610,4)
VC	105	3550 (1610,4)

20

25

EJEMPLO X

Para poner de manifiesto el carácter no manchadizo de los triglicéridos modificados, el producto fué volatilizado para determinar la cantidad y el tipo de residuo. Antes del uso, unas placas de pesada de aluminio (de 1,25", 31,7 mm, de

30

1 diámetro) se calentaron durante 6 a 8 horas a 800°F (427°C)  
para eliminar cualquier aceite residual. Las placas conteniendo  
5 0,1 ml de muestra (uniformemente extendida sobre el fondo)  
se calentaron después en un horno de mufla a 650°F  
(343°C) durante 30 minutos y el grado de manchado se examinó  
y clasificó visualmente desde 1 (ninguna mancha o mancha par-  
10 da muy pálida) a 5 (mancha parda intensa/negra). Como clasi-  
ficación de manchado se utiliza un promedio de por lo menos  
4 ensayos. Cuando se evaluó una emulsión acuosa al 5 % del  
Producto IIA utilizando este ensayo, se obtuvo una clasifica-  
ción de manchado de 1.

EJEMPLO XI

15 Se prepararon emulsiones acuosas al 5 % de mezclas  
50/50 de aceite mineral 100 SUS y triglicéridos modificados  
y se evaluó su grado de manchado siguiendo el procedimiento  
del Ejemplo X. La siguiente lista contiene la clasificación  
promedia de manchado obtenida con los diversos productos  
20 lubricantes acuosos para el trabajo de metales.

20	<u>Producto</u>	<u>Clasificación de manchado</u>
	I	1,0
	IIA	1,4
	IIB	1,5
	IIC	1,3
25	IV	1,5
	VA	1,3
	VB	1,7
	CV	1,3

EJEMPLO XII

30 Se emulsiona una mezcla 50/50 de aceite mineral y el

1 triglicérido modificado de III B. Se aplica sobre la superfi-  
cie de unas láminas limpias de titanio, cobre y magnesio me-  
tálicos 0,1 ml de la emulsión acuosa al 5 %. Las láminas me-  
tálicas se calientan después a 650°C durante 30 minutos y  
5 se examina la presencia de manchas. No se observa ninguna  
mancha visible sobre el titanio y solo manchas muy ligeras  
sobre el cobre y el magnesio.

EJEMPLO XIII

10 Además de sus superiores características lubricantes y  
no manchadizas, este ejemplo pone de manifiesto que los pro-  
ductos de esta invención también pueden ser utilizados con  
aceites protectores para la prevención de las manchas de agua  
sobre la superficie del aluminio y de las aleaciones de alu-  
minio. Para determinar la resistencia al manchado por agua,  
15 unas muestras de 6" x 3" (152,4 x 76,2 mm), cortadas de una  
lámina de aluminio recién laminada (lavada con disolvente  
para eliminar cualquier aceite de laminación residual), se  
recubren con emulsiones acuosas al 5 % de una mezcla 50/50  
de aceite mineral y el triglicérido modificado. En una de  
20 las caras de cada una de las láminas previamente pesadas, se  
colocan varias gotas del aceite lubricante acuoso y se ex-  
tienden uniformemente con un tejido limpio. Después de secar,  
cada una de las láminas se pesa de nuevo y se ajusta el peso  
de la película, si es necesario, hasta que hay sobre la lámi-  
25 na de 1 a 1,5 mg de aceite. Después cada uno de los paneles  
se monta perpendicularmente a 3/4-1" (19,0-25,4 mm) por de-  
lante del brazo lateral de un matraz de filtración de 500 ml,  
provisto de tapón, que contiene alrededor de 300 ml de agua  
que hierve fuertemente. Al cabo de 5 minutos de exposición al  
30 vapor de agua, se retira la muestra, se enjuga ligeramente y

1 se examinan visualmente las manchas. A continuación cada muestra se clasifica desde 1 a 5 de acuerdo con la siguiente escala:

NM - ninguna mancha visible

- 5
- 1 - mancha visible de menos de 1/8" (3,17 mm) de diámetro
  - 2 - mancha visible de más de 1/8" hasta 1/4" (3,17 a 6,3 mm) de diámetro
  - 3 - mancha visible de más de 1/4" hasta 1/2" (6,3 a 12,7 mm) de diámetro
  - 4 - mancha visible de más de 1/2" hasta 3/4" (12,7 a 19,0 mm) de diámetro
  - 10 5 - mancha visible de más de 3/4" (19,0 mm) de diámetro.

Los resultados registrados son el promedio obtenido de muestras duplicadas.

15

<u>Producto</u>	<u>Clasificación del manchado por agua</u>
I	NM
IIA	3
IIB	1
20 IIC	NM
IIIA	3
IIIB	NM
IVA	NM
IVB	NM
25 IVC	NM

Un panel de control que no contenía nada de aceite protector presentaba una mancha de agua con una clasificación de 5+.

EJEMPLO XIV

30 Se realizó un ensayo similar de manchado por agua uti-

1 lizando cobre y magnesio metálicos. El triglicérido modifica  
do empleado fué el producto del Ejemplo IIIB. Era visible  
solamente una mancha muy ligera sobre los metales tratados  
5 mientras que el cobre y el magnesio sin proteger presenta-  
ban manchas entre moderadas e intensas.

EJEMPLO XV

Para poner de manifiesto la versatilidad de esta  
invención y la posibilidad de obtener productos útiles por  
otros métodos, un equivalente de ácido dímero Empol 1018 se  
10 esterifica con dos equivalentes de polioxietilenglicol con  
un peso molecular promedio de 400 aproximadamente. La reac-  
ción se lleva a cabo a unos 200-220°C hasta que el índice  
de acidez es de 5 aproximadamente. Después se combinan  
15 205,8 g (0,3 equivalentes) del producto éster resultante  
con 288 g (1,0 equivalentes) de aceite de soja refinado y  
0,03 % en peso del catalizador titanato de tetrabutilo. Des-  
pués esta mezcla se hace reaccionar durante unas 5 horas.  
El producto resultante es fácilmente emulsionable en agua  
y presenta excelentes propiedades lubricantes. El aceite  
20 puro presenta solamente dos unidades de desgaste en el ensa-  
yo ASTM D 2670-67 en el aparato Falex, donde el fallo ocu-  
rre a 1250 libras (567,0 kg). Una emulsión acuosa al 5 % de  
una mezcla 50/50 de este producto y aceite mineral da 9 uni-  
dades de desgaste y no falla hasta la carga máxima de 4500  
25 libras (2041,2 kg).

EJEMPLO XVI

Se prepararon unas mezclas con aceite mineral y el  
producto triglicérido modificado final (índice de acidez  
13,6) obtenido en el Ejemplo VI. Se prepararon emulsiones  
30 acuosas de estos productos y se evaluaron sus propiedades

1 lubricantes de acuerdo con el procedimiento del ensayo del Ejemplo VIII. La composición de las mezclas, la concentración de la emulsión acuosa ensayada y los resultados de los ensayos obtenidos en la máquina Falex son los siguientes:

5

Aceite mineral/triglicérido modificado	25/75	75/25	50/50	50/50
% de la mezcla en agua	5	5	5	5
Propiedades Falex: unidades de desgaste	65	158	103	81
fallo, libras (kg)	3100 (1406,2)	2350 (1066,0)	3450 (1564,9)	3650 (1655,7)

10

Todas las mezclas anteriores son esencialmente no manchadizas para el aluminio y las aleaciones de aluminio y son eficaces aceites protectores para la prevención del manchado por agua de las piezas metálicas.

15

EJEMPLO XVII

20

Se preparó un lubricante útil para el trabajo de metales haciendo reaccionar 0,3 equivalentes de polietilenglicol con un peso molecular promedio de 1000 aproximadamente, 0,3 equivalentes de ácido dibásico C<sub>36</sub> y 1,0 equivalentes de aceite de soja refinado. La reacción se efectuó durante 5 horas a 210°C hasta que se alcanzó un índice de acidez de 21,9. El triglicérido modificado, que era un semisólido a la temperatura ambiente, tenía unas viscosidades a 100°F (37,8°C) y 210°F (98,9°C) de 154,1 y 23,9 centistokes, respectivamente. En el ensayo Falex, el aceite puro dió solamente dos unidades de desgaste. Una emulsión al 5 % del producto éster mixto presentó solamente 5 unidades de desgaste y no falló hasta la carga máxima de 4500 libras (2041,2 kg).

25

EJEMPLO XVIII

30


Se preparó un triglicérido modificado conteniendo

1 73,1 % en peso de aceite de soja, 21,8 % en peso de ácido  
dímérico y 5,1 % en peso de PEG 400, por transesterificación  
de los componentes a 200-220<sup>o</sup>C, durante 3 horas, hasta que  
se alcanzó un índice de acidez de 34,8. El catalizador para  
5 esta reacción era diacetato de dibutilestano al 0,03 %. El  
producto era emulsionable en agua pero para aumentar la es-  
tabilidad de la emulsión se utilizó una pequeña cantidad de  
alcohol tridecílico etoxilado (6 O.E.) en la preparación de  
varios líquidos acuosos para el trabajo de metales. Tanto  
10 el aceite puro como las emulsiones acuosas al 5 % del mismo  
fueron esencialmente no manchaditos para el aluminio y los  
ensayos con vapor de agua dieron constantemente unas clasi-  
ficaciones de manchado por agua inferiores a 1. Una emul-  
sión acuosa (5 % de triglicérido modificado y 0,0005 % de  
15 emulgente) evaluada siguiendo el procedimiento de ensayo del  
Ejemplo VIII dió solamente 76 unidades de desgaste y todavía  
no había fallado a 4500 libras (2041,2 kg) de carga, que es  
el límite de carga superior de la máquina.

20 En resumen, la patente de invención que se soli-  
cita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un  
éster caracterizado porque comprende hacer reaccionar:

- 25 a) 50-85 partes de peso de triglicérido,  
b) 2-36 partes en peso de polioxilalquilenglicol con 2-4 áto-  
mos de carbono en el grupo alquileo y un peso molecular pro-  
medio inferior a 2000.  
c) 7-48 partes en peso de un ácido dicarboxílico alifático  
o cicloalifático C<sub>18</sub>-C<sub>54</sub>, es a fin de producir una reacción de  
transesterificación a temperatura elevada y, opcionalmente
- 
- 30

1 en presencia de un catalizador hasta que el índice de acidez  
haya descendido hasta un valor que sea como mínimo un 25%  
inferior al índice inicial al comienzo de la reacción.

5 2. Un procedimiento según la reivindicación 1,  
donde el triglicérido deriva de ácidos grasos  $C_{12}-C_{18}$ , el  
polioxialquilenglicol es un polietilenglicol con un peso mo-  
lecular promedio de 200-1500 y el ácido dicarboxílico contie-  
ne como mínimo un 70 % en peso de ácidos  $C_{21}-C_{36}$ .

10 3. Un procedimiento según las reivindicaciones  
1 o 2, donde el triglicérido es un aceite o una grasa vege-  
tal o animal, el polietilenglicol tiene un peso molecular  
promedio de 400-1000 y el ácido dicarboxílico ha sido obte-  
nido por dimerización de ácidos grasos  $C_{18}$  insaturados.

15 4. Un procedimiento según cualquiera de las pre-  
cedentes reivindicaciones, que consiste en transesterificar:  
(a) 60-76 partes en peso de triglicérido,  
(b) 4-20 partes en peso de polialquilenglicol,  
(c) 14-36 partes en peso de un ácido dicarboxílico  $C_{36}$ ,

20 5. Un procedimiento según cualquiera de las pre-  
cedentes reivindicaciones, donde la transesterificación ha  
sido efectuada hasta que el índice de acidez ha descendido  
hasta un valor que es inferior al 50 % del índice de la mez-  
cla de reacción inicial.

25 6. Se reivindica por último como objeto sobre el  
que ha de recaer la patente de invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ESTER.

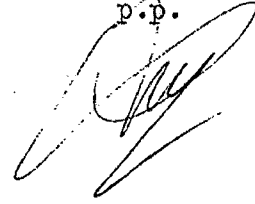
  
30

1                    Todo conforme queda descrito y reivindicado en  
la presente memoria descriptiva que consta de veintiocho  
páginas mecanografiadas.

Madrid, 3 noviembre 1.976

BERNARDO UNGRIA

p.p.



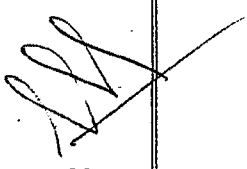
5

10

15

20

25



30