

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 813 334**

51 Int. Cl.:

**C07C 69/96** (2006.01)

**C10M 105/48** (2006.01)

**C10M 129/84** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.02.2015 PCT/US2015/015736**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2015 WO15123486**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.02.2015 E 15748935 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2020 EP 3105215**

54 Título: **Carbonatos de dialquilo, procedimientos para su producción y uso**

30 Prioridad:

**13.02.2014 US 201461939533 P**

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

**23.03.2021**

73 Titular/es:

**HUNTSMAN PETROCHEMICAL LLC (100.0%)  
10003 Woodloch Forest Drive  
The Woodlands, TX 77380, US**

72 Inventor/es:

**ZHAO, HAIBO**

74 Agente/Representante:

**LOZANO GANDIA, José**

ES 2 813 334 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).



Si aparece en el presente documento, el término "que comprende" y los derivados del mismo no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, se divulgue o no el mismo en el presente documento. Para evitar cualquier duda, todas las formulaciones reivindicadas en el presente documento mediante el uso del término "que comprende" pueden incluir cualquier aditivo, coadyuvante o compuesto adicional, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, el término "que consiste esencialmente en", si aparece en el presente documento, excluye del alcance de cualquier enumeración posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para la operatividad y el término "que consiste en", si se usa, excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no esté específicamente delimitado o enumerado. El término "o", a menos que se indique lo contrario, hace referencia a los miembros enumerados individualmente, así como en cualquier combinación.

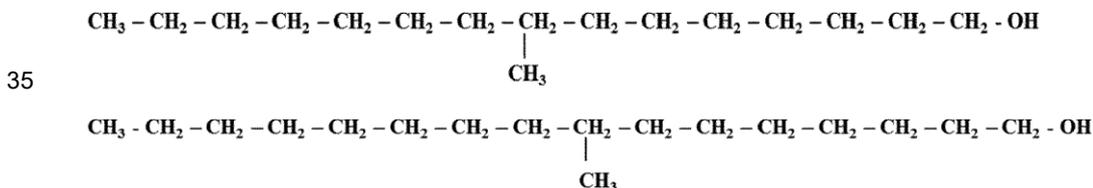
Los artículos "un" y "una" se usan en el presente documento para hacer referencia a uno o más de uno (es decir, a al menos uno) del objeto gramatical del artículo. A modo de ejemplo, "un secuestrante de radicales libres" significa un secuestrante de radicales libres o más de un secuestrante de radicales libres.

Las frases "en una realización", "según una realización" y similares generalmente significan que el rasgo, estructura o característica particular que sigue a la frase está incluido en al menos una realización de la presente invención, y puede incluirse en más de una realización de la presente invención. Es importante destacar que tales frases no hacen referencia necesariamente a la misma realización.

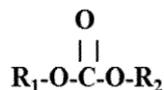
Si la memoria descriptiva establece que un componente o rasgo "puede" o "podría" estar incluido o tener una característica, no es necesario que ese componente o característica en particular esté incluido o tenga la característica.

La presente divulgación proporciona carbonatos de dialquilo de alcoholes C<sub>16</sub>-C<sub>17</sub> ramificados con monometilo que tienen propiedades únicas que los hacen adecuados para uso en diversas aplicaciones y productos, incluyendo, pero no sin limitación, en aplicaciones y productos de lubricación, cosméticos y textiles. Los carbonatos de dialquilo de la presente divulgación exhiben sorprendentemente alta lubricidad, alta biodegradabilidad, excelente comportamiento antidesgaste, bajo punto de fluidez, alta viscosidad cinemática, son resistentes a la hidrólisis y oxidación y son altamente compatibles con aceites minerales y fluidos sintéticos.

Por tanto, en un aspecto, la presente divulgación proporciona un carbonato de dialquilo de un alcohol C<sub>16</sub>-C<sub>17</sub> primario ramificado con monometilo que tiene la siguiente estructura



en la que la ramificación en el alcohol C<sub>16</sub>-C<sub>17</sub> ramificado con monometilo puede variar del segundo carbono al decimocuarto o decimoquinto carbono en la cadena lineal, teniendo el carbonato de dialquilo una estructura según la fórmula (I):



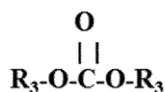
(I)

donde R<sub>1</sub> es el radical alquilo del alcohol C<sub>16</sub>-C<sub>17</sub> ramificado con monometilo; y

R<sub>2</sub> tiene igual significado que R<sub>1</sub>.

En otro aspecto, la presente divulgación proporciona un proceso para producir el carbonato de dialquilo de fórmula (I) mediante la transesterificación de un carbonato de dialquilo reactante con un alcohol C<sub>16</sub>-C<sub>17</sub> ramificado con monometilo.

Según una realización, el reactante carbonato de dialquilo es un compuesto que tiene una estructura según la fórmula (II):



(II)

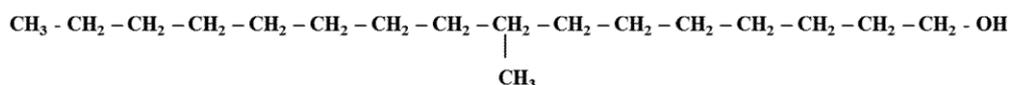
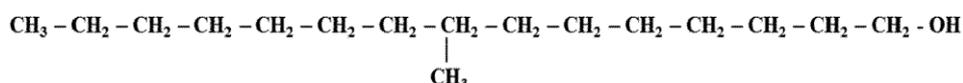
donde R<sub>3</sub> es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alicíclico que tiene de 3 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono. En una realización adicional, R<sub>3</sub> es un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, un grupo alicíclico que tiene de 3 a 10 átomos de carbono o un grupo aralquilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos de R<sub>3</sub> como grupo alquilo incluyen metilo, etilo, propilo, alilo, butilo, butenilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y decilo. Los ejemplos de R<sub>3</sub> como grupo alicíclico incluyen ciclopropilo, ciclohexilo, ciclohexilmetilo y cicloheptilo. Los ejemplos de R<sub>3</sub> como grupo aralquilo incluyen bencilo, fenetilo, fenilpropilo, fenilbutilo y metilbencilo.

En algunas realizaciones, el grupo alquilo, grupo alicíclico y grupo aralquilo anteriormente mencionados pueden estar sustituidos con un sustituyente, tal como un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, un grupo alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, un grupo ciano y un halógeno, siempre que el número de átomos de carbono del grupo sustituido no exceda de 20, y también pueden contener un enlace insaturado.

Según una realización, R<sub>3</sub> se selecciona de carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, de dipropilo, carbonato de dialilo, carbonato de dibutenilo, carbonato de dibutilo, carbonato de dipentilo, carbonato de dihexilo, carbonato de diheptilo, carbonato de dioctilo, carbonato de dinonilo, carbonato de didecilo, carbonato de dicitopentilo, carbonato de dicitohexilo, carbonato de dicitohexilo, carbonato de dibencilo, carbonato de difenetilo, carbonato de di(fenilpropilo), carbonato de di(fenilbutilo), carbonato de di(clorobencilo), carbonato de di(metoxibencilo), carbonato de di(metoximetilo), carbonato de di(metoxietilo), carbonato de di(cloroetilo), carbonato de di(cianoetilo) y una mezcla de los mismos.

En otra realización particular, R<sub>3</sub> es un grupo alquilo inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. En todavía otra realización, R<sub>3</sub> es metilo.

El alcohol C<sub>16</sub>-C<sub>17</sub> primario ramificado con metilo usado en la transesterificación del reactante carbonato de dialquilo es un alcohol C<sub>16</sub>-C<sub>17</sub> primario ramificado con monometilo representado por la siguiente fórmula:



En la fórmula anterior, la ramificación en el alcohol C<sub>16</sub>-C<sub>17</sub> ramificado con monometilo puede variar desde el segundo carbono hasta el decimocuarto o decimoquinto carbono en la cadena lineal.

El alcohol C<sub>16</sub>-C<sub>17</sub> primario ramificado con metilo se puede preparar por medios conocidos por los expertos en la materia. Por ejemplo, el alcohol C<sub>16</sub>-C<sub>17</sub> primario ramificado con metilo se puede preparar a partir de olefinas ramificadas por hidroformilación, por oxidación e hidrólisis, por sulfatación e hidratación, por epoxidación e hidratación, o similares. En una realización particular, el alcohol C<sub>16</sub>-C<sub>17</sub> primario ramificado con metilo se puede preparar como se describe en el documento EP 1767512, en el que las olefinas ramificadas se convierten en alcoholes C<sub>16</sub>-C<sub>17</sub> primarios ramificados con metilo por reacción con monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador de hidroformilación y un disolvente inerte opcional.

Se vende un alcohol C<sub>16</sub>-C<sub>17</sub> primario ramificado con metilo bajo el nombre comercial alcohol primario Neodol®67 (Shell Chemical Co.). La distribución típica de la cadena del alcohol Neodol® 67 es la siguiente:

Propiedad	Unidad	Valor
Alcoholes C <sub>14</sub> e inferiores	% p/p	< 0,5
alcohol C <sub>15</sub>	% p/p	5
Alcohol C <sub>16</sub>	% p/p	31
Alcohol C <sub>17</sub>	% p/p	54
Alcohol C <sub>18</sub>	% p/p	7

Propiedad	Unidad	Valor
Alcohol C <sub>19</sub>	% p/p	2
Alcoholes C <sub>20</sub> y superiores	% p/p	< 0,2
Hidrocarburos totales, máx.	% p/p	0,5

En otra realización, el alcohol C<sub>16</sub>-C<sub>17</sub> primario ramificado con metilo se puede combinar con uno o más de otros alcoholes conocidos en la técnica para la transesterificación de un carbonato de dialquilo. Los ejemplos incluyen alcoholes grasos tales como alcohol caproico, alcohol caprílico, alcohol 2-etilhexílico, alcohol cáprico, 2-butil-1-octanol, alcohol laurílico, alcohol isotridecílico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, 2-hexil-1-decanol, alcohol palmitoleílico, alcohol estearílico, alcohol isoestearílico, alcohol oleílico, alcohol elaidílico, alcohol petroselinílico, alcohol linolílico, alcohol linolenílico, 2-octil-1-dodecanol, alcohol eleoestearílico, alcohol araquílico, alcohol gadoleílico, alcohol behenílico, alcohol erucílico y alcohol brasidílico y los mezclas técnicas de los mismos obtenidas, por ejemplo, en la hidrogenación a alta o baja presión de ésteres metílicos técnicos a base de grasas y aceites o aldehídos de la oxosíntesis de Roelen y como fracción monomérica en la dimerización de alcoholes grasos insaturados. Otros alcoholes incluyen alcoholes de Guerbet que tienen de 22 a 44 átomos de carbono, alcoholes alcoxilados, preferiblemente de los alcoholes mencionados anteriormente que contienen de 1 a 20 y preferiblemente de 2 a 10 unidades de óxido de etileno y/o propileno por molécula, alcoholes aromáticos tales como alcohol bencílico, alcoholes cicloalifáticos tales como ciclohexanol, metanol, etanol, isopropanol, alcohol t-butílico, alcohol t-amílico y alcohol n-octílico.

Según una realización, la transesterificación se lleva a cabo en presencia de un catalizador de transesterificación. El catalizador de transesterificación puede ser, por ejemplo, un hidruro, óxido, hidróxido, alcóxido, amiduro o sal de un metal alcalino tal como litio, sodio, potasio, rubidio y cesio, preferiblemente de sodio y potasio. Las sales de metales alcalinos pueden ser aquellas de ácidos orgánicos o inorgánicos, por ejemplo, de ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido benzoico, ácido esteárico, ácido carbónico (carbonatos o hidrogenocarbonatos), de ácido clorhídrico, ácido bromhídrico o ácido yodhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico, ácido fosfórico, ácido cianhídrico, ácido tiocianico, ácido bórico, ácido estánico, ácidos estanoicos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o ácidos antimónicos. Como compuestos de metales alcalinos, se prefieren los óxidos, hidróxidos, alcóxidos, acetatos, propionatos, benzoatos, carbonatos e hidrogenocarbonatos, prefiriéndose particularmente usar los hidróxidos, alcóxidos, acetatos, benzoatos o carbonatos. Según una realización, tales compuestos de metales alcalinos se utilizan en cantidades de 0,001 a 2 % en peso, en otras realizaciones de 0,003 a 1,0 % en peso, e incluso en otras realizaciones de 0,005 a 1,0 % en peso, basado en el peso total de la mezcla de reacción de transesterificación.

Según otra realización, es posible, dado el caso, añadir sustancias complejantes a los compuestos de metales alcalinos. Son ejemplos que pueden mencionarse éteres corona tales como dibenzo-18-corona-6, polietilenglicoles o criptandos que contienen nitrógeno bicíclicos. Tales agentes complejantes se pueden usar en cantidades de 0,1 a 200 % en moles, o de 1 a 100 % en moles, basadas en el compuesto de metal alcalino.

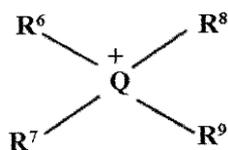
Son otros ejemplos de catalizadores de transesterificación para el proceso de esta divulgación compuestos de talio (I) y talio (III) tales como óxidos, hidróxidos, carbonatos, acetatos, bromuros, cloruros, fluoruros, formiatos, nitratos, cianatos, estearatos, naftenatos, benzoatos, ciclohexilfosfonatos, hexahidrobenzoatos, ciclopentandieniltalio, metóxido de talio, etóxido de talio, preferiblemente óxido de TI (I), hidróxido de TI (I), carbonato de TI (I), acetato de TI (I), acetato de TI (III), fluoruro de TI (I), formiato de TI (I), nitrato de TI (I), naftenato de TI (I) y metóxido de TI (I). Las cantidades de catalizador de talio no son particularmente críticas. Generalmente son de 0,0001 a 10 % en peso, o en realizaciones adicionales de 0,001 a 1 % en peso, basadas en el peso total de la mezcla de reacción de transesterificación.

También se pueden usar bases que contienen nitrógeno como catalizadores de transesterificación en el proceso de esta divulgación. Se pueden mencionar a modo de ejemplo aminas secundarias o terciarias tales como trietilamina, tributilamina, metildibencilamina, dimetilciclohexilamina, etc. Las cantidades usadas según la presente divulgación de las bases que contienen nitrógeno pueden ser de 0,01 a 10 % en peso, o de 0,1 a 5 % en peso, o incluso de 0,1 a 1 % en peso, basadas en el peso total de la mezcla de reacción de transesterificación.

Según la presente divulgación, los compuestos del grupo que consiste en fosfinas, estibinas, arsinas y compuestos divalentes de azufre y selenio, y sus sales de onio también, se pueden usar también como catalizadores de transesterificación. Se pueden mencionar, a modo de ejemplo, los siguientes: tributilfosfina, trifenilfosfina, difenilfosfina, 1,3-bis(difenilfosfino)propano, trifenilarcina, trimetilarcina, tributilarcina, 1,2-bis(difenilarcina)etano, trifenilantida, trifenilantimonio, sulfuro de difenilo, disulfuro de difenilo, seleniuro de difenilo, haluro de tetrafenilfosfonio (Cl, Br, I), haluro de tetrafenilarsonio (Cl, Br, I), haluro de trifenilsulfonio (Cl, Br), etc. Las cantidades usadas según esta divulgación en el caso de este grupo de catalizadores de transesterificación pueden estar en el intervalo de 0,1 a 10 % en peso, o de 0,1 a 5 % en peso, o incluso de 0,1 a 2 % en peso, basadas en el peso total de la mezcla de reacción de transesterificación.

Además, también se pueden usar complejos o sales de estaño, titanio o circonio como catalizador de transesterificación según la presente divulgación. Son ejemplos de tales complejos o sales ácido butilestanoico, metóxido de estaño, dimetilestano, óxido de dibutilestano, dilaurato de dibutilestano, hidruro de tributilestano, cloruro de tributilestano, etilhexanoato de estaño (II), alcóxidos de circonio (metilo, etilo, butilo), haluros de circonio (IV) (F, Cl, Br, I), nitratos de circonio, acetilacetato de circonio, alcóxidos de titanio (metilo, etilo, isopropilo), acetato de titanio, acetilacetato de titanio, etc. Las cantidades que se pueden usar son de 0,1 a 10 % en peso o de 0,1 a 5 % en peso, basadas en el peso total de la mezcla de reacción de transesterificación.

También es posible usar catalizadores de transesterificación bifuncionales de fórmula  $[A_a X_b]_m [B_c Y_d]_n$  en el proceso de la presente divulgación. En estos catalizadores de transesterificación bifuncionales, la relación molar de los dos componentes entre corchetes se expresa mediante los índices m y n. Estos índices pueden asumir, independientemente entre sí, valores de 0,001-1, preferiblemente 0,01-1, de forma particularmente preferida 0,05-1 y de forma muy particularmente preferida 0,1-1. Dentro de los corchetes se encuentran las sales no cargadas, en cada caso compuestas por un catión y un anión. Los índices a y b son, independientemente entre sí, números enteros de 1 a 5; los índices c y d son, independientemente entre sí, números enteros de 1-3 que satisfacen los requisitos de las valencias de los cationes y aniones para formar tales sales no cargadas. Además, A es el catión de un metal perteneciente al tercer período y al grupo IIa, al cuarto período y al grupo IIa, IVa-VIIIa, Ib o IIb, al quinto período y al grupo IIa, IVa-VIIa o IVb o al sexto período y grupo IIa-VIa de la Tabla Periódica de los Elementos en la forma de período corto. Un experto en la materia tomará los posibles metales para el catión A de las representaciones habituales de la Tabla Periódica de los Elementos en la forma de período corto. A es preferiblemente el catión de uno de los metales Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cu, Mn, Co, Ni, Fe, Cr, Mo, W, Ti, Zr, Sn, Hf, V y Ta, preferiblemente el catión de uno de los metales Mg, Ca, Zn, Co, Ni, Mn, Cu y Sn. Aparte de los cationes no complejados de los metales mencionados, también son posibles los oxocomplejos catiónicos de los metales mencionados, por ejemplo, titanil  $TiO^{++}$  y cromil  $CrO_2^{++}$ . El anión X asociado con el catión A es el de un ácido orgánico o inorgánico. Tal ácido inorgánico u orgánico puede ser monobásico o dibásico o tribásico. Tales ácidos y sus aniones son conocidos por los expertos en la materia. Son ejemplos de aniones de ácidos inorgánicos u orgánicos monobásicos: fluoruro, bromuro, cloruro, yoduro, nitrato, el anión de un ácido alcanocarboxílico que tiene 1-18 átomos de carbono y benzoato; son ejemplos de aniones de ácidos dibásicos inorgánicos u orgánicos: sulfato, oxalato, succinato, fumarato, maleato, ftalato y otros; son ejemplos de aniones tribásicos inorgánicos u orgánicos: fosfato y citrato. Los aniones X preferidos son: fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, sulfato, nitrato, fosfato, formiato, acetato, propionato, oxalato, butirato, citrato, succinato, fumarato, maleato, benzoato, ftalato, decanoato, estearato, palmitato y laurato. Son aniones X particularmente preferidos: cloruro, bromuro, yoduro, acetato, laurato, estearato, palmitato, decanoato, nitrato y sulfato. Como catión B en el catalizador de la fórmula anterior, es posible usar un catión del grupo que consiste en cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos, cationes de amonio cuaternario, fosfonio, arsonio o estibonio y cationes de sulfonio ternario. Como cationes de metales alcalinos o alcalinotérreos, se pueden mencionar aquí: los cationes de litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, estroncio y bario, preferiblemente los cationes de metales alcalinos mencionados, de forma particularmente preferida el catión de sodio y el catión de potasio. Según una realización, B tiene la fórmula



donde Q es N, P, As o Sb y  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  y  $R_9$  son cada uno, independientemente entre sí, grupos alquilo  $C_{1-18}$  o grupos aralquilo  $C_{7-12}$  de cadena lineal o ramificada. El anión Y en el catalizador de transesterificación de la fórmula anterior puede ser un ión haluro tal como fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro, preferiblemente bromuro o yoduro, de forma particularmente preferida yoduro. Sin embargo, también puede tener el significado de otros aniones mencionados en X si en el caso específico el anión X es bromuro o yoduro. El catalizador de transesterificación bifuncional se puede usar en una cantidad de 0,005-5 % en peso, o de 0,01-3 % en peso, o incluso de 0,01-1 % en peso, basada en el peso total de la mezcla de reacción de transesterificación.

En realizaciones en las que la transesterificación se lleva a cabo en columnas de reacción, se pueden usar catalizadores de transesterificación insolubles que están dispuestos en platos intermedios o en medio de elementos de relleno de la columna de reacción. Los ejemplos incluyen: resinas de intercambio iónico que tienen grupos funcionales seleccionados entre aminas terciarias, grupos de amonio cuaternario, mencionándose hidróxido, cloruro o hidrogenosulfatos a modo de ejemplo como contraiones, grupos ácido sulfónico o grupos carboxilo, mencionándose hidrógeno, metales alcalinos o metales alcalinotérreos a modo de ejemplo como contraiones para ambos. Estos grupos funcionales pueden unirse directamente o mediante cadenas inertes al polímero (véanse, por ejemplo, las pat. de EE.UU. N.º 4.062.884, pat. de EE.UU. N.º 4.691.04 y EP 298167A). También se pueden mencionar los silicatos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos impregnados sobre soportes de dióxido de silicio, así como las zeolitas intercambiadas con amonio.

La transesterificación se puede efectuar poniendo en contacto reactante carbonato de dialquilo, alcohol  $C_{16-17}$  primario ramificado con metilo y catalizador de transesterificación bajo condiciones de reacción de transesterificación y eliminando los subproductos de reacción como es bien conocido en la materia. El reactante carbonato de dialquilo

alcohol C<sub>16</sub>-C<sub>17</sub> primario ramificado con metilo pueden reaccionar en relaciones molares de 1:10 a 10:1. Para producir carbonatos de dialquilo simétricos de la fórmula (I) (es decir, carbonatos obtenidos por transesterificación de ambos grupos éster del reactante carbonato de dialquilo), puede usarse un exceso molar de alcohol C<sub>16</sub>-C<sub>17</sub> primario ramificado con metilo. Por ejemplo, puede usarse una relación molar del reactante alcohol al reactante carbonato de 1:1 a 5:1, o en algunas realizaciones mayor de 1:1 a 2:1. En otras realizaciones en las que se desean carbonatos de dialquilo asimétricos de fórmula (I) (es decir, carbonatos obtenidos por transesterificación de sólo uno de los dos grupos éster del reactante carbonato de dialquilo), se puede usar un exceso molar del reactante carbonato de dialquilo. Por ejemplo, puede usarse una relación molar del reactante alcohol al reactante carbonato de 1:2 a 1:5.

La transesterificación se puede llevar a cabo a cualquier temperatura deseada, por ejemplo, de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 290 °C. En otras realizaciones, la transesterificación se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 75 °C a aproximadamente 150 °C. En otras realizaciones más, la transesterificación se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 135 °C. Además, la transesterificación se puede llevar a cabo a, por encima o por debajo de la presión atmosférica. Pueden usarse procesos discontinuos, semicontinuos o continuos. En algunas realizaciones, la transesterificación se puede llevar a cabo en una atmósfera inerte sin humedad, bajo nitrógeno, argón o similar. En otras realizaciones más, puede usarse un disolvente orgánico no reactivo. Una vez completada la transesterificación, el carbonato de dialquilo de fórmula (I) puede tratarse con coadyuvantes de filtración neutros o ácidos para neutralizar el producto de carbonato. En algunas realizaciones, los coadyuvantes de filtración neutros o ácidos se pueden añadir en cambio directamente a la mezcla de reacción durante la transesterificación. Si se usan, los coadyuvantes de filtración pueden separarse del carbonato de dialquilo de fórmula (I) mediante filtración o centrifugación.

Según una realización, el reactante carbonato de dialquilo, el alcohol C<sub>16</sub>-C<sub>17</sub> primario ramificado con metilo y el catalizador de transesterificación se ponen en contacto en un reactor de tanque agitado y la transesterificación se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 75 °C a aproximadamente 150 °C. Los subproductos de la reacción se pueden retirar continuamente durante la transesterificación por destilación. Una vez completada la transesterificación, las trazas de carbonato de dialquilo sin reaccionar y/o del alcohol liberado pueden retirarse tratando el producto bruto a vacío a temperaturas inferiores a 150 °C.

Según otra realización, la transesterificación se lleva a cabo de forma continua en una columna de reacción equipada con rellenos de torre y/o elementos internos como se describe en el documento EP0033929. Los rellenos de torre volcados o apilados que se usarán son los que se usan normalmente para la destilación. Los siguientes se mencionan a modo de ejemplo: Anillos Raschig o Pall, monturas Berl-Intalex o Torus, elementos Interpack de diversos materiales, tales como vidrio, gres, porcelana, carbono, acero inoxidable, plásticos, que pueden transformarse en una estructura similar a una malla, particularmente cuando se usa tela metálica. Se prefieren los rellenos de torre volcados y apilados caracterizados por una gran superficie, por una humectación completa y por un tiempo de residencia adecuado del líquido. Los ejemplos de tales rellenos incluyen anillos Pall y Novolax, monturas Berl, rellenos BX, rellenos Montz-Pak, Mellapak, Melladur, Kerapak y CY. Sin embargo, no sólo se pueden usar columnas rellenas, sino también columnas con elementos internos fijos para el proceso según la presente divulgación. Entre las columnas con elementos internos fijos, se prefieren aquellas con platos de borboteo o platos de válvulas que tienen tiempos de residencia prolongados y una transferencia de material completa. En general, sin embargo, también son adecuadas otras columnas de platos, por ejemplo columnas con platos de tamiz, platos de borboteo, platos de válvula, platos de túnel y platos centrífugos, que a su vez pueden estar presentes en diversas formas. Otros representantes típicos de columnas de reacción adecuadas se describen en el documento EP0033929.

Se prefieren particularmente las columnas de reacción que consisten en dos secciones, una sección de reacción con elementos internos especiales, especialmente platos de borboteo, y una sección de transferencia de material puro con un relleno de transferencia apilado.

La columna puede funcionar a temperaturas de aproximadamente 60 °C a 250 °C. En una realización, se alimenta una solución del catalizador de transesterificación en el alcohol destinado a la transesterificación directamente debajo del relleno de transferencia. El catalizador de transesterificación y la solución de alcohol se pueden calentar de antemano a una temperatura de aproximadamente 100 °C a 200 °C. El reactante carbonato se alimenta a la parte inferior de la columna en forma líquida o gaseosa a una temperatura de aproximadamente 150 °C a 250 °C. La transesterificación tiene lugar en fase líquida sobre los platos de la columna y el producto líquido carbonato que se acumula se descarga en el extremo inferior de la columna, mientras que el alcohol formado se retira en forma gaseosa en la cabeza de la columna. El alcohol puro formado se puede retirar en la cabeza de la columna, mientras que el producto carbonato se acumula junto con el exceso de reactante alcohol y el catalizador de transesterificación en el fondo de la columna. El producto de fondo puede procesarse mediante procedimientos conocidos de la técnica anterior, de modo que se obtenga el carbonato de dialquilo de fórmula (I) con la pureza requerida. La conversión del reactante carbonato es generalmente superior al 99 % de modo que tanto el destilado como el producto de fondo están libres de reactante carbonato. En otra realización, el catalizador de transesterificación se aloja de forma fija en la columna de reacción y el proceso se lleva a cabo como se describe anteriormente, excepto que no hay adición de catalizador de transesterificación al reactante alcohol.

En otra realización más, la transesterificación se realiza en un proceso semidiscontinuo, donde la reacción se lleva a

5 cabo en un reactor de tanque agitado coronado por una columna. La columna puede ser del mismo tipo que la descrita para el proceso continuo. Se prefiere de nuevo una columna que consiste en una sección de reacción, más particularmente con platos de borboteo, y una sección de transferencia de material. El reactante carbonato se introduce en el reactor de tanque agitado con parte del reactante alcohol y el catalizador de transesterificación y posteriormente se calienta con agitación a una temperatura de aproximadamente 150 °C-250 °C. Se evapora una mezcla de reactante carbonato y alcohol en la columna de reacción, en la que el reactante alcohol y el catalizador de transesterificación (precalentado a una temperatura de 80 °C-210 °C) se introducen simultáneamente por encima de la zona de reacción. La reacción tiene lugar de la misma forma que en el proceso continuo. Se puede introducir inicialmente de 0 a 100 % en peso, y preferiblemente de 50 a 100 % en peso, de la cantidad de reactante carbonato de dialquilo y de 0 a 90 % en peso, y preferiblemente de 50 a 80 % en peso, de la cantidad de alcohol usada en el reactor de tanque agitado, introduciéndose las cantidades restantes en la columna de reacción de la misma manera que en el proceso continuo.

15 En otra variante del proceso, sólo se introducen inicialmente reactante alcohol y catalizador de transesterificación en el reactor de tanque agitado, introduciéndose el reactante carbonato en el reactor de tanque agitado al mismo tiempo que el reactante alcohol restante se alimenta a la columna.

20 Debido a las propiedades físicas y químicas mejoradas inesperadas frente a los carbonatos de dialquilo del estado de la técnica, el carbonato de dialquilo de un alcohol C<sub>16</sub>-C<sub>17</sub> primario ramificado con metilo de fórmula (I) de la presente divulgación se puede usar en diversas aplicaciones y productos, tales como en aplicaciones y productos de lubricación, cosméticos y textiles.

25 Por tanto, en una realización, el carbonato de dialquilo de un alcohol C<sub>16</sub>-C<sub>17</sub> primario ramificado con metilo de fórmula (I) se puede usar: en conexión con fluidos de base lubricante, componentes de fluido de rendimiento, fluidos para trabajo de metales, composiciones lubricantes bajas en humos para motores bifásicos y en fluidos de compresores; como agente suavizante para composiciones de acabado de textiles; en composiciones cosméticas para proporcionar buen tacto, untuosidad y compatibilidad con otros aceites y pigmentos; en determinadas aplicaciones y productos para desbloqueo de tornillos, tuercas y pernos; y como un extractor para disolver la suciedad y la grasa y retirar la humedad que pueda causar interrupciones de energía. En una realización particular, se proporciona una composición lubricante que comprende una cantidad lubricante de un carbonato de dialquilo según la reivindicación 1.

30 En algunas realizaciones, la cantidad de lubricante puede oscilar de 0,5 % en peso a aproximadamente 100 % en peso, basada en el peso total de la composición lubricante. En otras realizaciones más, la cantidad de lubricante puede oscilar de 1 % en peso a aproximadamente 50 % en peso, basada en el peso total de la composición lubricante. En otras realizaciones más, la cantidad de lubricante puede oscilar de 5 % en peso a aproximadamente 30 % en peso, basada en el peso total de la composición lubricante.

35 La composición lubricante de la presente divulgación es especialmente útil como lubricante del cárter de automóviles y camiones; así como lubricante de transmisión, lubricante para engranajes, fluido hidráulico, aceite para compresores y lubricante diésel o marino.

40 En realizaciones adicionales, la composición lubricante de la presente divulgación comprende además al menos un aceite base de viscosidad lubricante. El aceite base, como se usa en el presente documento, se define como un material base o una mezcla de materiales base que es un componente lubricante producido por un solo fabricante con las mismas especificaciones (independientemente de la fuente de alimentación o la localización del fabricante): que cumple con las mismas especificaciones del fabricante y que se identifica mediante una fórmula, un número de identificación de producto únicos o ambos. Los materiales base se pueden fabricar usando una variedad de procesos diferentes incluyendo, pero sin limitación, destilación, refinado con solvente, procesamiento de hidrógeno, oligomerización, esterificación y rerefinado. El material rerefinado debería estar sustancialmente libre de materiales introducidos durante la fabricación, la contaminación o el uso anterior. El aceite base puede ser cualquier fracción de aceite base lubricante natural o sintético, particularmente aquellas que tienen una viscosidad cinemática a 100 °C de aproximadamente 5 centistokes (cSt) a aproximadamente 20 cSt, preferiblemente de aproximadamente 7 cSt a aproximadamente 16 cSt, más preferiblemente de aproximadamente 9 cSt a aproximadamente 15 cSt. Los aceites sintéticos de hidrocarburos pueden incluir, por ejemplo, aceites preparados a partir de la polimerización de etileno, es decir, polialfaolefina o PAO, o de procedimientos de síntesis de hidrocarburos que usan los gases monóxido de carbono e hidrógeno tal como en un proceso de Fisher-Tropsch. Un aceite base preferible es uno que comprende poca o ninguna fracción pesada; por ejemplo, poca o ninguna fracción de aceite lubricante con una viscosidad de 20 cSt o mayor a 100 °C.

45 50 55 60 65 El aceite base puede derivar de aceites lubricantes naturales, aceites lubricantes sintéticos o mezclas de los mismos. El aceite base adecuado incluye los materiales base obtenidos por isomerización de cera sintética y cera floja, así como los materiales base hidrocraqueados producidos por hidrocraqueo (en lugar de extracción con disolvente) de los componentes aromáticos y polares del crudo. Los aceites base adecuados incluyen aquellos en todas las categorías API I, II, III, IV y V como se define en la Publicación API1509, 14ª Edición, Anexo I, diciembre de 1998. Los niveles de productos saturados y los índices de viscosidad para los aceites base de los Grupos I, II y III se enumeran en la siguiente tabla. Los aceites base del Grupo IV son polialfaolefinas (PAO). Los aceites base del Grupo V incluyen todos los demás aceites base no incluidos en los Grupos I, II, III o IV.

## ES 2 813 334 T3

Grupo	Productos saturados (según lo determinado por la ASTM D2007) Azufre (según lo determinado por la ASTM D2270)	Índice de viscosidad (según lo determinado por la ASTM D4294, D4297 o D3120)
I	Menos de 90 % de productos saturados y/o más de 0,03 % de azufre	Mayor o igual a 80 y menor de 120
II	Mayor o igual a 90 % de productos saturados y menor o igual a 0,03 % de azufre	Mayor o igual a 80 y menor de 120
III	Mayor o igual a 90 % de productos saturados y menor o igual a 0,03 % de azufre	Mayor o igual a 120

5 Los aceites lubricantes naturales pueden incluir aceites animales, aceites vegetales (por ejemplo, aceites de colza, aceites de ricino y aceite de manteca de cerdo), aceites de petróleo, aceites minerales y aceites derivados de carbón o esquisto.

10 Los aceites sintéticos pueden incluir aceites hidrocarbonados y aceites hidrocarbonados halosustituidos tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas, alquilbencenos, polifenilos, difeniléteres alquilados, sulfuros de difenilo alquilados, así como sus derivados, análogos y homólogos de los mismos y similares. Los aceites lubricantes sintéticos también incluyen polímeros, interpolímeros, copolímeros de óxido de alquileo y derivados de los mismos, en los que los grupos hidroxilo terminales se han modificado por esterificación, eterificación, etc. Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos con una variedad de alcoholes. Los ésteres útiles como aceites sintéticos también incluyen aquellos compuestos de ácidos monocarboxílicos C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> y polioles y polioléteres. Los aceites de éster fosfato de trialquilo tales como los ejemplificados por fosfato de tri-n-butilo y fosfato de tri-iso-butilo también son adecuados para su uso como aceites base.

20 Los aceites a base de silicio (tales como los aceites de poliaquil-, poliaryl-, polialcoxi- o poliariloxisiloxano y aceites de silicato) comprenden otra clase útil de aceites lubricantes sintéticos. Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo, tetrahidrofuranos poliméricos, polialfaolefinas y similares.

25 El aceite base puede derivar de aceites sin refinar, refinados, rerefinados o mezclas de los mismos. Los aceites sin refinar se obtienen directamente de una fuente natural o sintética (por ejemplo, carbón, esquisto o betún de arena de alquitrán) sin más purificación o tratamiento. Los ejemplos de aceites sin refinar incluyen un aceite de esquisto obtenido directamente de una operación de retortado, un aceite de petróleo obtenido directamente de la destilación o un aceite de éster obtenido directamente de un proceso de esterificación, cada uno de los cuales puede usarse luego sin tratamiento adicional. Los aceites refinados son similares a los aceites sin refinar excepto que los aceites refinados se han tratado en una o más etapas de purificación para mejorar una o más propiedades. Las técnicas de purificación adecuadas incluyen destilación, hidrocrackeo, hidrotreatmento, desparafinado, extracción con disolvente, extracción ácida o básica, filtración y percolación, todas las cuales son conocidas por los expertos en la materia. Los aceites refinados se obtienen tratando aceites usados en procesos similares a los usados para obtener los aceites refinados. Estos aceites refinados también se conocen como aceites regenerados o reprocesados y, a menudo, se procesan adicionalmente mediante técnicas para la retirada de aditivos gastados y productos de degradación del aceite.

35 También puede usarse aceite base derivado de la hidroisomerización de cera, ya sea solo o en combinación con el aceite base natural y/o sintético citado anteriormente. Dicho aceite de isomerato de cera se produce mediante la hidroisomerización de ceras naturales o sintéticas o mezclas de las mismas sobre un catalizador de hidroisomerización.

40 La composición lubricante puede incluir además uno o más aditivos tales como dispersantes, detergentes, inhibidores de corrosión/herrumbre, antioxidantes, agentes antidesgaste, antiespumantes, modificadores de fricción, agentes de dilatación de sello, emulsionantes, mejoradores del IV, depresores del punto de fluidez y similares.

45 Los siguientes aditivos se proporcionan para ilustrar los que se pueden usar en la presente divulgación, pero no pretenden limitarla.

(A) Dispersantes sin cenizas: alquenilsuccinimidas, alquenilsuccinimidas modificadas con otros compuestos orgánicos tales como carbonato de etileno, polisuccinimidas y alquenilsuccinimidas modificadas con ácido bórico, éster alquenilsuccínico.

50 (B) Inhibidores de la oxidación:

1) Inhibidores de la oxidación fenólicos de tipo fenol: 4,4'-metilénbis(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-bis(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-bis(2-metil-6-terc-butilfenol), 2,2'-(metilénbis(4-metil-6-terc-butilfenol)), 4,4'-butilidénbis(3-metil-6-terc-butilfenol), 4,4'-isopropilidénbis(2,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-metilénbis(4-metil-6-nonilfenol), 2,2'-

isobutilidenbis(4,6-dimetilfenol), 2,2'-metilenbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol, 2,4-dimetil-6-terc-butilfenol, 2,6-di-terc-alfa-dimetilamino-p-cresol, 2,6-di-terc-4-(N,N'-dimetilaminometilfenol), 4,4'-tiobis(2-metil-6-terc-butilfenol), 2,2'-tiobis(4-metil-6-terc-butilfenol), sulfuro de bis(3-metil-4-hidroxi-5-terc-butilbencilo) y bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo).

5 2) Inhibidor de la oxidación tipo difenilamina: difenilamina alquilada, fenil- $\alpha$ -naftilamina y  $\alpha$ -naftilamina alquilada.

10 3) Otros tipos: ditiocarbamato de metal (por ejemplo, ditiocarbamato de cinc) y metilenbis(dibutilditiocarbamato).

(C) Inhibidores de la herrumbre (agentes antiherrumbre):

15 1) Agentes tensioactivos de polioxietileno no iónicos: polioxietilenaureiléter, polioxietilenoalcohol superior-éter, polioxietileno-nonilfeniléter, polioxietilenoctilfeniléter, polioxietilenoctilesteariléter, polioxietilenoileiléter, monoestearato de polioxietilensorbitol, monooleato de polioxietilensorbitol y monooleato de polietilenglicol.

20 2) Otros compuestos: ácido esteárico y otros ácidos grasos, ácidos dicarboxílicos, jabones metálicos, sales de amina de ácidos grasos, sales metálicas de ácido sulfónico pesado, éster parcial de ácido carboxílico de alcohol polihidroxílico y éster fosfórico.

(D) Demulsificadores: producto de adición de alquilfenol y óxido de etileno, polioxietilenaureiléter y éster de polioxietilensorbitano.

25 (E) Agentes de presión extrema (agentes EP): aceites sulfurados, sulfuro de difenilo, tricloroestearato de metilo, naftaleno clorado, yoduro de bencilo, fluoroalquilpolisiloxano y naftenato de plomo.

(F) Modificadores de la fricción: alcohol graso, ácido graso, amina, éster de borato y otros ésteres.

30 (G) Aditivos multifuncionales: ditiocarbamato de oximolibdeno sulfurado, organofosforoditioato de oximolibdeno sulfurado, monoglicérido de oximolibdeno, dietilato amida de oximolibdeno, compuesto complejo de amina-molibdeno y compuesto complejo de molibdeno que contiene azufre.

35 (H) Mejoradores del índice de viscosidad: polímeros de tipo polimetacrilato, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de estireno-isopreno, copolímeros de estireno-isopreno hidratados, poliisobutileno y mejoradores del índice de viscosidad de tipo dispersante.

(I) Depresores del punto de fluidez: poli(metacrilato de metilo).

40 (K) Inhibidores de espumación: polímeros de metacrilato de alquilo y polímeros de dimetilsilicona.

(L) Inhibidores del desgaste: dialquilditiofosfato de cinc (Zn-DTP, de tipo alquilo primario y tipo alquilo secundario).

45 En la presente divulgación, también se proporciona un producto envasado que comprende: a) un recipiente que tiene al menos una salida; y b) un carbonato de dialquilo de fórmula (I) de la presente divulgación dentro del recipiente.

50 El producto envasado de la presente divulgación puede comprender un recipiente que tiene un medio de cierre, tal como una tapa, cubierta, copa o tapón para sellar el recipiente. En otra realización, el recipiente sellado también tiene una boquilla o pico vertedor. El recipiente sellado puede tener la forma de un cilindro, ovalada, redonda, rectangular, de bote, cuba, cuadrado o jarra y contiene la mezcla de catalizador. En algunas realizaciones, el recipiente sellado se rellena con un gas inerte, como tal nitrógeno.

55 El recipiente puede estar compuesto por cualquier material, tal como acero, vidrio, aluminio, cartón, hojalata, plásticos incluyendo HDPE, PP, PVC, PET, OPP, PE o poliamida e incluyendo mezclas, laminados u otras combinaciones de estos. El carbonato de dialquilo de fórmula (I) de la presente divulgación se puede dispensar desde el recipiente a través de la salida. En una realización, el carbonato de dialquilo de fórmula (I) de la presente divulgación se dispensa desde una boquilla cuando se activa la boquilla. En otra realización, el carbonato de dialquilo de fórmula (I) de la presente divulgación se dispensa a través de un pico vertedor.

60 Ejemplos

Ejemplo 1. Síntesis de carbonato de dialquilo de la presente divulgación a partir de Neodol® 67

65 Se mezclaron alcohol Neodol® 67 y carbonato de dimetilo (DMC) a una relación molar de 2:1. La reacción de transesterificación se realizó en un reactor discontinuo de tanque agitado con un catalizador base. La mezcla de DMC/metanol se retiró durante la transesterificación. Una vez completada la transesterificación, los productos ligeros

## ES 2 813 334 T3

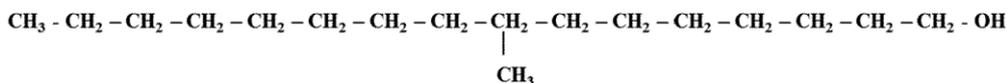
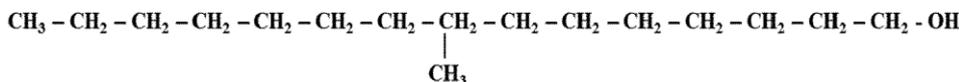
que incluían DMC y metanol se retiraron mediante vacío a una temperatura elevada. El producto carbonato de dialquilo, alcohol Neodol® 67 residual y carbonato de monometilo se separaron mediante calor y vacío.

5 A continuación, se comparan las propiedades del carbonato de dialquilo de alcohol Neodol® 67 y de un carbonato de dialquilo a base de un alcohol Oxo C<sub>14</sub>-C<sub>15</sub> ramificado:

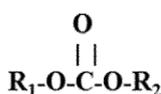
	Carbonato de dialquilo de alcohol Neodol® 67	Carbonato de dialquilo de alcohol Oxo C <sub>14</sub> -C <sub>15</sub> ramificado
Viscosidad cinemática (cSt, 100 °C)	5,8862	4,1
Viscosidad cinemática (cSt, 40 °C)	28,027	18
Índice de viscosidad	148,5	126
Punto de fluidez (°C)	-32	-36
Nota: 1 El punto de fluidez del carbonato de dialquilo de alcohol Neodol® 67 se basó en la ASTM D97.2. Los datos para el carbonato de dialquilo basado en el alcohol Oxo C <sub>14</sub> -15 ramificado fueron los de "Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants: Chemistry and Technology, segunda edición, por Leslie R. Rudnick, página 251).		

## REIVINDICACIONES

1. Un carbonato de dialquilo de un alcohol C<sub>16</sub>-C<sub>17</sub> primario ramificado con monometilo que tiene la siguiente estructura:



- 10 en la que la ramificación en el alcohol C<sub>16</sub>-C<sub>17</sub> ramificado con monometilo puede variar del segundo carbono al decimocuarto o decimoquinto carbono en la cadena lineal, teniendo el carbonato de dialquilo una estructura según la fórmula (I):

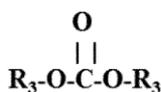


(I)

15 donde R<sub>1</sub> es el radical alquilo del alcohol C<sub>16</sub>-C<sub>17</sub> ramificado con monometilo; y

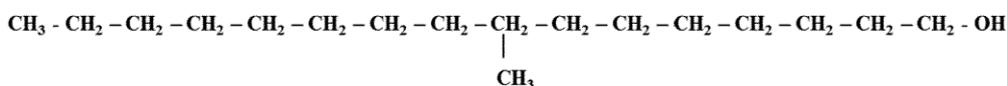
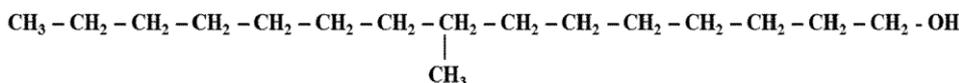
R<sub>2</sub> tiene igual significado que R<sub>1</sub>.

- 20 2. Un proceso para preparar un carbonato de dialquilo según la reivindicación 1 que comprende transesterificar un reactante carbonato de dialquilo que tiene una estructura según la fórmula (II):



(II)

- 25 donde R<sub>3</sub> es un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alicíclico que tiene de 3 a 20 átomos de carbono o un grupo aralquilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono con un alcohol C<sub>16</sub>-C<sub>17</sub> primario ramificado con monometilo que tiene la siguiente estructura,



35 en la que la ramificación en el alcohol C<sub>16</sub>-C<sub>17</sub> ramificado con monometilo puede variar del segundo carbono al decimocuarto o decimoquinto carbono en la cadena lineal, y opcionalmente un catalizador de transesterificación.

3. El proceso según la reivindicación 2, en el que R<sub>3</sub> es un grupo alquilo inferior que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.
4. El proceso según la reivindicación 3, en el que R<sub>3</sub> es metilo.
- 40 5. Una composición lubricante que comprende una cantidad lubricante de un carbonato de dialquilo según la reivindicación 1.
6. La composición lubricante de la reivindicación 5 que comprende además al menos un aceite base.
- 45 7. La composición lubricante de la reivindicación 6 que comprende además uno o más aditivos que comprenden un dispersante, un detergente, un inhibidor de la corrosión/herrumbre, un antioxidante, un agente antidesgaste, un antiespumante, un modificador de la fricción, un agente de dilatación de sello, un emulsionante., un mejorador del IV o un depresor del punto de fluidez.