



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 331 353**

(51) Int. Cl.:
C10M 105/38 (2006.01)
C10M 105/40 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **02767243 .5**
(96) Fecha de presentación : **22.07.2002**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1417286**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **12.05.2004**

(54) Título: **Ésteres de hidratos de carbono para aplicaciones como lubricantes.**

(30) Prioridad: **07.08.2001 DE 101 38 687**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.12.2009

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.12.2009

(73) Titular/es: **Südzucker Aktiengesellschaft
Mannheim/Ochsenfurt
Maximilianstrasse 10
68165 Mannheim, DE
Fuchs Petrolub AG.**

(72) Inventor/es: **Kunz, Markwart;
Kowalczyk, Jörg;
Haji Begli, Alireza;
Kohlstrung, Rainer;
Harperscheid, Manfred;
Kessler, Angela;
Luther, Rolf;
Mang, Theo;
Puhl, Christian y
Wagner, Helena**

(74) Agente: **Isern Jara, Jorge**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Ésteres de hidratos de carbono para aplicaciones como lubricantes.

5 La presente invención se refiere a los compuestos, que incluyen mezclas de moléculas cíclicas y de cadena abierta esterificadas con ácidos carboxílicos de los alcoholes de azúcar D-Sorbitol y D-manitol, al procedimiento para la fabricación de estos compuestos y a la utilización de los mismos como materiales lubricantes o aceite hidráulico.

10 En la República Federal de Alemania se emplean anualmente alrededor de 1,15 millones de toneladas de lubricantes. De estas aproximadamente 200.000 toneladas son aceites denominados aceites para el proceso. Por el término “lubricantes” se entiende todos aquellos productos que constan predominantemente de aceite mineral o bien son total o parcialmente sintéticos y se emplean para la lubricación, pero también como materiales de transporte térmico y energético, dieléctricos y aceites para el proceso. En este último caso se trata básicamente de productos del aceite mineral, que se emplean en diferentes aplicaciones industriales como elementos auxiliares en los procesos, por ejemplo, 15 como medios separadores, disolventes, de hinchazón, para la absorción de gases o para aglutinar el polvo. Dentro del mercado de los lubricantes los líquidos hidráulicos poseen en Alemania un volumen de mercado de aproximadamente 160.000 t, donde aproximadamente un 40% se emplea en aplicaciones móviles y un 60% en aplicaciones estacionarias.

20 A partir de las fracciones del destilado del aceite bruto se fabrican en general aceites básicos resistentes al envejecimiento, conocidos como líquidos básicos o de base, que se pueden adaptar por refinación a los requisitos correspondientes. Se consiguen muchas propiedades de los modernos aceites lubricantes gracias a la adición de sustancias activas, los llamados aditivos, sin que se hayan podido cumplir los requisitos actuales de los aceites para motor, por ejemplo. Los lubricantes contienen por tanto un promedio de un 95% en líquido de base y un 5% en aditivos químicos.

25 Los lubricantes actuales representan una carga considerable para el ambiente. Aunque en Alemania aproximadamente un 53% de los lubricantes se recuperan y se reciclan después de su empleo por medio de la recogida del aceite usado o bien se pueden aprovechar para la producción de energía, el resto, aproximadamente 540.000 toneladas al año van a la atmósfera. A pesar de un almacenamiento relativamente seguro de estos productos en depósitos o en bloques de motor etc... los lubricantes van a parar a la atmósfera debido a fugas, escapes, derrames de aceite, pérdidas 30 de gotas, por ejemplo al cambiar los tubos hidráulicos en las excavadoras y todo ello conduce a la contaminación de los suelos, y de las aguas superficiales y subterráneas. Otras cargas ambientales proceden del empleo de determinados lubricantes en lugares donde se pierde lubricante como en la lubricación de cadenas, de sierras mecánicas. También la inevitable combustión de lubricantes en los motores representa una forma de emisión directa, por ejemplo por la evaporación, una forma de contaminación ambiental. Incluso cuando los productos de los aceites minerales se desintegran 35 en unas condiciones de crecimiento favorables para los microorganismos que existen en la naturaleza, se ha demostrado que los sistemas naturales en la práctica se cargan con la descomposición o disgregación de los productos del aceite mineral.

40 Con motivo de esta enorme carga, en particular del suelo y de las aguas, debida a los lubricantes, es preciso desarrollar aceites y lubricantes desintegrables desde el punto de vista biológico, y no contaminantes. En los últimos años se han desarrollado líquidos básicos para lubricantes a base de materias vegetales, en particular empleando aceites vegetales y sus derivados (“éster de síntesis”). En el caso de dichos ésteres de síntesis se emplean como componentes típicos del poliol los alcoholes ramificados como el neopentilglicol, trimetilolpropano y pentaeritritol (Bongardt, Fat. Sci. Technol., 92(1990), 473-478), que se convierten en ésteres saturados. Frente a los lubricantes a 45 base de aceites minerales, en general los aceites vegetales se desintegran más rápidamente y son menos contaminantes. Sin embargo, se ha demostrado que los aceites vegetales inalterados químicamente no satisfacen muchos requisitos técnicos. Determinadas modificaciones químicas muy específicas de dichos aceites vegetales muestran ciertamente unas propiedades técnicas parcialmente aceptables. Pero son muy caras debido a las numerosas etapas de producción requeridas en su fabricación. Otros inconvenientes son que la estabilidad oxidativa, hidrolítica y térmica de los aceites 50 vegetales para su empleo en las plantas o instalaciones de engrase por circulación no es suficiente y hasta el momento no se han desarrollado aditivos para aceites vegetales que no contaminen la atmósfera.

55 Las materias primas renovables como los azúcares de bajo peso molecular se encuentran en el sector de los lubricantes pero su potencial como componente del poliol para el éster sintético es un área casi inexplorada, aunque poseen funciones análogas a las de los alcoholes anteriormente mencionados. Sin embargo, gracias a su disponibilidad, el empleo de estas materias primas en el campo de los líquidos hidráulicos y de los lubricantes es muy atractivo, ya que por su origen natural poseen grandes ventajas en lo que respecta a una rápida disgregación biológica y tolerancia ambiental.

60 De la EP 0 879 872 A1 se conocen fórmulas de aceite lubricante no tóxicas, biológicamente disgregables, que constan de un éster de un azúcar y de un ácido graso. El componente del poliéster con un grupo poliol puede incluir un azúcar, un alcohol de azúcar o una mezcla de los mismos, de manera que el componente con el grupo poliol puede presentar un grado parcial o total de esterificación. La fórmula de aceite lubricante no tóxica descrita debe tener una aplicación especial en las máquinas, que se emplean en la industria de la alimentación y de la agricultura o bien en la 65 industria cosmética y farmacéutica.

La EP 0 572 198 A1 describe compuestos a base de aceite lubricante que se pueden emplear también para máquinas encargadas de la fabricación de alimentos. Los compuestos están formados por una mezcla de un primer éster de un

ES 2 331 353 T3

ácido graso saturado de cadena media con glicerina (componente A) y de un segundo éster de un ácido carboxílico con sacarosa.

La DE 42 29 383 C2 describe un agente lubricante comestible al que se añaden ésteres que mejoran la acción lubricante a base de ácidos grasos y alcoholes superiores. Los aditivos para mejorar la acción lubricante constan de al menos dos ésteres de alcoholes comestibles con al menos dos grupos de alcoholes. Como alcoholes se pueden emplear por ejemplo la glicerina, pentaeritrita, arabitól, manitol y sorbitol.

Los ésteres de síntesis conocidos en la actualidad, que se obtienen a base de azúcar o derivados de azúcar de bajo peso molecular, poseen sin embargo algunas desventajas, de manera que no se pueden emplear a gran escala como líquido de base del lubricante o como líquido hidráulico. No presentan las propiedades requeridas en cuanto al comportamiento viscosidad-temperatura, viscosidad-presión, resistencia al envejecimiento y a la oxidación, resistencia a la hidrólisis, compresibilidad, tolerancia a los elastómeros, tolerancia con los materiales empleados en las máquinas correspondientes, grado de espumación, comportamiento en su emisión al aire, propiedades en frío, coeficiente de rozamiento, protección contra el desgaste en un aparato de cuatro bolas (VKA) según DIN 58524, etc.. Por un lado su fabricación es demasiado cara, lo que se atribuye al empleo de materiales de partida especiales debido a sus específicas aplicaciones. Además algunos de estos ésteres de síntesis no se pueden descomponer sin dejar residuos mediante sistemas naturales o bien es difícil su descomposición.

El problema técnico en el que se basa la presente invención consiste también en que los ésteres de síntesis recién sintetizados a base de materias primas renovables, que en particular se obtienen del empleo de azúcares de bajo peso molecular y de ácidos grasos aislados de fuentes vegetales, se han dispuesto como líquidos de base para lubricantes y líquidos hidráulicos, de manera que los ésteres de síntesis por un lado poseen las propiedades técnicas necesarias como la resistencia a la oxidación, la resistencia térmica y el comportamiento de la viscosidad frente al frío, y por otro lado, debido a su origen natural, se desintegran rápidamente y sin dejar residuos y por tanto son tolerados desde el punto de vista ambiental y además se pueden fabricar de forma económica.

La presente invención ha resuelto este problema técnico mediante la preparación de un compuesto que incluye una mezcla de D-sorbitol, monoanhidrosorbitol, dianhidrosorbitol, D-manitol, monoanhidromanitol y dianhidromanitol total o casi totalmente esterificados con ácido carboxílico, que es apropiado para su uso como líquido de base para los lubricantes o líquidos hidráulicos. Es decir, la presente invención proporciona una mezcla de moléculas de D-sorbitol y D-manitol cíclicas y de cadena abierta esterificadas, que se puede emplear en el sector de la lubricación.

Los alcoholes de azúcar D-sorbitol y D-manitol poseen frente a otros azúcares o bien frente a los alcoholes de azúcar algunas ventajas, que los hacen predestinados a su uso como materiales de partida para la fabricación de ésteres n-alquílicos. Ambos alcoholes de azúcar presentan una muy buena estabilidad térmica e hidrolítica. El D-sorbitol y el D-manitol se pueden fabricar a buen precio a partir de materiales vegetales renovables. Por ejemplo, el D-sorbitol se puede fabricar por medio de la hidrogenación catalítica de la glucosa, el almidón hidrolizado o la sacarosa hidrolizada. La utilización de sacarosa como material de partida en la que inicialmente se realiza una hidrólisis ácida con la formación de azúcar invertido, conduce tras la hidrogenación no solo a sorbitol sino que también al D-manitol.

Los ésteres de ácidos grasos del sorbitol y de sorbitán, la forma del sorbitol parcialmente deshidrogenada, encuentran múltiples aplicaciones como emulgentes o estabilizadores. No son ni tóxicas ni agresivas (Maag, J. Am. Oil. Chem. Soc., 61(1984), 259-267; Khan, Adv. Carbohyd. Chem. Biochem., 33(1976), 235-294). Los mono-, di y triésteres de sorbitán, los llamados "Spans" tienen junto con sus derivados etoxilados, los llamados "Tweens" ya un lugar fijo en los alimentos, farmacéuticos y numerosas aplicaciones técnicas (Kosswig, in: Ullmanns Enzykl. Tech. Chem., Herausgeber Bartholome *et al.*, 4ª edición, tomo 22 (1982), 455-515, Verlag Chemie, Weinheim). Debido a su estructura y síntesis y a las propiedades resultantes los ésteres de D-sorbitol y D-manitol son también adecuados para su empleo en el sector de los lubricantes, en particular como líquido de base.

Los derivados parcialmente deshidratados de ambos alcoholes de azúcar D-sorbitol y D-manitol son especialmente adecuados como componentes de partida para la síntesis de ésteres, puesto que presentan unas propiedades sorprendentes de estabilidad química, térmica e hidrolítica. La deshidratación intramolecular de los alcoholes de azúcar conduce a compuestos cíclicos, que se pueden emplear como polioles para la fabricación de ésteres. Por medio de la deshidratación intramolecular de ambos alcoholes de azúcar puede controlarse especialmente el grado de ramificación del éster de poliol y por tanto también se puede ver influido su potencial característico, por ejemplo, su uso como lubricante o líquido hidráulico. Aquí también interviene la estereoquímica de los compuestos.

Las investigaciones sobre la presente invención han demostrado sorprendentemente que la esterificación de las mezclas que incluyen el D-sorbitol y sus derivados deshidratados el monoanhidrosorbitol y el dianhidrosorbitol así como el D-manitol y sus derivados deshidratados el monoanhidromanitol y el dianhidromanitol, es decir la esterificación de las mezclas que contienen las moléculas cíclicas y de cadena abierta del D-sorbitol y el D-manitol, con los ácidos carboxílicos, en particular los ácidos grasos de materias primas renovables, conduce a mezclas de productos a base de éster n-alquílico total o parcialmente esterificados. Las mezclas de productos obtenidas que contienen moléculas cíclicas y de cadena abierta totalmente esterificadas de ambos alcoholes de azúcar presentan unas propiedades destacadas como líquidos hidráulicos y lubricantes, por ejemplo, un comportamiento viscosidad-temperatura muy adecuado para este campo de aplicación, un excelente comportamiento de circulación en frío y una muy buena estabilidad en frío, un comportamiento en caso de desgaste muy bueno, es decir el comportamiento en caso de transporte

de carga, una resistencia excelente frente al envejecimiento oxidativo, una espumación excelente, una capacidad de eliminación al aire muy buena y una viscosidad preferida. Se ha observado que las propiedades del producto obtenido por un lado dependen de la estructura de cada uno de los productos cíclicos y de cadena abierta y por otro lado aparecen dentro de la mezcla de productos unos sinergismos que se valoran como extremadamente positivos en particular en lo que se refiere a las propiedades para su empleo como lubricantes como las propiedades en frío de la viscosidad y la estabilidad frente a la oxidación.

En relación con la presente invención, el término “adecuado para su empleo como lubricante” significa que una materia o mezcla de materias puede evitar la fricción y el esfuerzo contra partes de la máquina en movimiento. Dichas materias evitarán con ello el consumo de energía y el desgaste del material y actúan además como medios refrigerantes. “Adecuado para ser utilizado como líquido hidráulico” significa que una materia o mezcla de materias presenta aquellas propiedades que facilitan un empleo de la materia o mezcla de materias en los sistemas hidrostáticos o hidrocínicos (hidrodinámicos) como líquido transmisor de energía. “Para su uso como lubricante o como líquido hidráulico” significa que dichas materias o mezclas de materias son adecuadas para ser utilizadas como líquido de base para los lubricantes o aceites hidráulicos y no excluye la adición de otros aditivos empleados habitualmente para lubricantes o aceites hidráulicos, como los antioxidantes fenólicos y/o amínicos, los aditivos antidesgaste/presión extrema de fósforo/azufre, los inhibidores de la corrosión, inhibidores de espumación y otros.

Una configuración preferida de la invención es pues un compuesto que incluye una mezcla de D-sorbitol y D-manitol y sus derivados cíclicos, de manera que estos componentes han sido esterificados con al menos un ácido carboxílico, como líquido de base para los lubricantes o los aceites hidráulicos, de manera que dicho compuesto contiene además unos aditivos típicos de los aceites hidráulicos o de los lubricantes, seleccionados del grupo formado por antioxidantes fenólicos y/o amínicos, aditivos antidesgaste/presión extrema de fósforo/azufre, inhibidores de la corrosión e inhibidores de espumación.

Una configuración especialmente preferida de la invención hace referencia a un compuesto que además de englobar moléculas esterificadas de cadena abierta de D-sorbitol y D-manitol también incluye derivados cíclicos esterificados de D-sorbitol y D-manitol, en particular las mono- y dianhidrohexitas.

Las investigaciones del autor de la presente invención han dado como resultado que los compuestos que contienen moléculas de D-manitol y D-sorbitol cíclicas y de cadena abierta, total o casi totalmente esterificadas, presentan unas propiedades especialmente preferidas en el sector de los lubricantes. Los compuestos, en los cuales los grupos hidroxilo libres de los elementos a base de polioles empleados solamente han sido parcialmente esterificados con ácidos carboxílicos, presentan por el contrario un efecto emulgente adicional. Dicha acción emulgente conduce sin embargo a aplicaciones técnicas de la mezcla del producto con efectos inesperados, por ejemplo, la formación de espuma.

De acuerdo con la invención se ha previsto que en los compuestos conforme a la invención, que incluyen moléculas de D-manitol y D-sorbitol cíclicas y de cadena abierta, esterificadas al menos con un ácido carboxílico, en cada molécula al menos dos grupos hidroxilo disponibles, libres hayan sido esterificados con un ácido carboxílico. En relación con la presente invención, el término “esterificado con al menos un ácido carboxílico” significa que los grupos hidroxilo libres de una única molécula de poliol, independientemente de que sea una molécula cíclica o de cadena abierta de D-sorbitol o de D-manitol, pueden ser esterificados con diferentes radicales del ácido carboxílico. Según la invención es preferible un compuesto en el cual en cada molécula de D-sorbitol o D-manitol hayan sido esterificados todos o casi todos los grupos hidroxilo libres. El compuesto conforme a la invención, que incluye una mezcla de moléculas de D-manitol y D-sorbitol cíclicas y de cadena abierta, es preferiblemente esterificado totalmente con al menos un ácido carboxílico, ya que el compuesto presenta unas propiedades que tienen un significado esencial para el empleo del compuesto como líquido de base para los lubricantes o líquidos hidráulicos.

De acuerdo con la invención se ha previsto en particular que las moléculas de D-sorbitol y D-manitol cíclicas y de cadena abierta empleadas conforme a la invención sean esterificadas con ácidos alquilcarboxílicos alifáticos y/o sus derivados. Una configuración de la invención se refiere por tanto a un compuesto, en el cual el elemento ácido de la mezcla de poliol conforme a la invención es un ácido carboxílico insaturado o saturado, ramificado o no ramificado, o un derivado del mismo o una mezcla de ello. De acuerdo con la invención, puede tratarse de un ácido monocarboxílico, un ácido dicarboxílico, un ácido tricarboxílico, un derivado de ellos o una mezcla de los mismos. Para el ajuste de la viscosidad se puede realizar la reacción con ácidos di- y tricarboxílicos, que en otra fase serán esterificados con alcoholes grasos, para poder mantener de ese modo unos índices de acidez bajos, es decir, el derivado del ácido carboxílico es un éster de un ácido di- o tricarboxílico con un alcohol graso. De acuerdo con la invención, para la esterificación de los grupos polioles del compuesto conforme a la invención se emplean ácidos grasos que se pueden obtener de materias primas vegetales renovables. La utilización de ácidos grasos obtenidos a partir de materias primas renovables del propio país como los componentes alifáticos del compuesto conforme a la invención se realiza en particular bajo el punto de vista del respecto hacia los recursos naturales y la biodegradabilidad de los productos esterificados con grupos polioles.

Una configuración preferida de la invención hace referencia a un compuesto en el cual las moléculas cíclicas y de cadena abierta de D-sorbitol y D-manitol han sido esterificadas con ácidos monocarboxílicos. La longitud de la cadena del componente alifático tiene una influencia significativa en las propiedades del producto esterificado resultante, por ejemplo, en el comportamiento a alta temperatura y en frío de la viscosidad. Según la invención se ha previsto pues

que los componentes a base de polioles del compuesto conforme a la invención sean esterificados preferiblemente con ácidos monocarboxílicos C_2 - C_{24} , es particular con ácidos monocarboxílicos C_4 - C_{18} .

Una configuración especialmente preferida de la invención equivale a un compuesto en el cual las moléculas cíclicas y de cadena abierta de D-sorbitol y D-manitol han sido esterificadas con ácido acético, butírico, isobutírico, valerianico, isovalerianico, caprónico, enantínico, caprílico, 2-etilcaprónico, pelargónico, caprico, láurico, miristínico, miristoleínico, palmítico, palmitoleínico, estearico, oleico, elaidico, de ricino, linoléico, linolínico, eleostearico, araquídico, behénico o erúico o bien mezclas de los mismos. Preferiblemente se trata de ácidos grasos vegetales de origen natural.

En otra configuración preferida de la invención, las moléculas cíclicas y de cadena abierta de D-sorbitol y D-manitol han sido esterificadas con ácidos dicarboxílicos, en particular C_2 - C_{24} , preferiblemente con ácidos dicarboxílicos C_4 - C_{18} . En una configuración preferida se trata del ácido oxálico, malónico, succínico, glutárico, adipínico, pimelico, maleico, fumárico o sórbico.

En otra configuración preferida de la invención, las moléculas de alcohol de azúcar, cíclicas y de cadena abierta, han sido esterificadas con ácidos tricarboxílicos, por ejemplo, el ácido cítrico.

De acuerdo con la invención se ha previsto también que se puedan emplear derivados de los ácidos carboxílicos, como los anhídridos, anhídridos mixtos, ésteres de alquilo y en particular cloruros de ácidos carboxílicos, para la esterificación de los derivados. En el caso de anhídridos se trata de productos que se obtienen por deshidratación de un ácido, por ejemplo un ácido carboxílico. En el caso de salida de agua de dos ácidos diferentes se pueden obtener anhídridos mezclados. Los ésteres de alquilo se pueden producir a través de una reacción de ácidos carboxílicos con alcoholes catalizada por ácidos como el ácido sulfúrico. Otra configuración preferida de la invención se refiere a aquellos compuestos en los cuales las moléculas cíclicas y de cadena abierta de D-sorbitol y D-manitol han sido esterificadas con derivados de ácidos carboxílicos, por ejemplo anhídridos, anhídridos mezclados, ésteres de acilo y/o cloruros de ácido carboxílico.

En otra configuración preferida las moléculas de alcohol de azúcar pueden ser esterificadas también con isómeros de ácidos carboxílicos, como los isómeros cis-trans dentro de la estructura o en posiciones geométricas. En el caso de isómeros se trata de compuestos con la misma fórmula empírica pero diferente fórmula estructural. Los isómeros cis-trans son estereoisómeros, que se caracterizan por una disposición de los átomos diferente en un espacio tridimensional, en particular por una disposición distinta de los sustituyentes. Los estereoisómeros se diferencian entre sí en la configuración y/o la conformación.

Según la invención se ha previsto que la parte de derivados esterificados, cíclicos y de cadena abierta del D-sorbitol sea respecto a la composición global de un 95% hasta un 5% y la parte de derivados esterificados, cíclicos y de cadena abierta del D-manitol sea del 5% hasta el 95%. Preferiblemente, la proporción de derivados esterificados, cíclicos y de cadena abierta del D-sorbitol sea respecto a la composición global de un 92% hasta un 50% y la parte de derivados esterificados, cíclicos y de cadena abierta del D-manitol sea del 8% hasta el 50%. Muy especialmente la proporción en derivados del D-sorbitol sea respecto a la composición global de un 90% hasta un 70% y la parte de derivados esterificados del D-manitol sea del 10% hasta el 30%.

Otra configuración preferida de la presente invención hace referencia a un compuesto conforme a la invención, que incluye una mezcla de moléculas de D-manitol y D-sorbitol cíclicas y de cadena abierta esterificada con al menos un ácido carboxílico, y adicionalmente contiene al menos otro hidrato de carbono, poliol, un derivado de los mismos o una mezcla de ellos, cíclico y/o de cadena abierta, que es esterificado con al menos un ácido carboxílico, un derivado del mismo o una mezcla de ellos. Mediante la adición de otros hidratos de carbono esterificados y/o polioles se pueden adaptar y modificar las propiedades técnicas de uso del compuesto conforme a la invención, en particular en lo que se refiere al comportamiento de viscosidad-temperatura, viscosidad-presión, resistencia al envejecimiento y a la oxidación, resistencia a la hidrólisis, compresibilidad, tolerancia del elastómero, tolerancia con los materiales empleados en las máquinas correspondientes, comportamiento de la espuma, capacidad de emisión al aire, propiedades en frío, coeficiente de fricción, protección contra el desgaste en un aparato de cuatro bolas (VKA) conforme a DIN 58524, etc.

En otra configuración preferida de la invención se ha previsto que el hidrato de carbono y/o el poliol se elijan del grupo compuesto por un monosacárido como la glucosa, fructosa, manosa, arabinosa, xilosa, sorbosa y galactosa, un disacárido como la sacarosa, maltosa, trehalosa, lactosa, isomaltulosa y trehalulosa, un trisacárido como la rafinosa, un alcohol de azúcar como la eritrita, xilita, sorbitol, manitol, maltita, lactita, arabita, 6- α -D-glucopiranosil-D-sorbitol(1,6-GPS), 1- α -D-glucopiranosil-D-sorbitol (1,1-GPS), y el 1- α -D-glucopiranosil-D-manitol (1,1-GPM), hidrolizados de almidón, fructooligosacáridos, productos hidrogenados de los mismos o una mezcla de ellos, como la isomaltosa como mezcla de 1,6-GPS y 1,1-GPM.

De acuerdo con la invención los derivados esterificados cíclicos y de cadena abierta de los hidratos de carbono o polioles son esterificados con los mismos ácidos carboxílicos que los derivados de D-sorbitol y D-manitol. Es preferible que sean esterificados con ácidos n-alquilo carboxílicos alifáticos y/o sus derivados, es decir con ácidos carboxílicos saturados o insaturados, ramificados o no ramificados o bien derivados de los mismos o bien con una mezcla de los mismos. En una configuración preferida, otros derivados de hidrato de carbono y/o de poliol son esterificados con

ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos, tricarboxílicos, derivados de los mismos o bien una mezcla de ellos. Para el ajuste de la viscosidad se puede llevar a cabo la reacción con un ácido di- y tricarboxílico, que en otra etapa va a ser esterificado con alcoholes grasos, para mantener así los índices de acidez bajos. Es decir, para la reacción se puede emplear un éster de un ácido di- o tricarboxílico con un alcohol graso. De acuerdo con la invención se emplean para la esterificación de estos elementos del compuesto conforme a la invención en particular ácidos grasos, que se pueden obtener de materias primas vegetales renovables del país.

Según la invención se ha previsto que la proporción de los demás derivados esterificados de alcohol de azúcar y/o de hidratos de carbono sea respecto a la composición global de un 0,5% hasta un 50%, preferiblemente de un 1 hasta un 40%, en particular de un 5 hasta un 30%.

La presente invención se refiere también a un procedimiento para la fabricación de un compuesto que incluya una mezcla de D-sorbitol y D-manitol esterificados parcial o totalmente con ácido carboxílico, y de los derivados cíclicos de los mismos, lo que incluye

- a) Ciclización de alcoholes de azúcar por deshidratación, de manera que se obtiene una mezcla de monoanhidrohexitas, dianhidrohexitas y moléculas de alcohol de azúcar de cadena abierta, y
- b) Esterificación parcial o total de las hexitas deshidratadas en una escala diferente con al menos un ácido carboxílico, al menos un derivado del mismo o una mezcla del mismo, o bien
- c) Ciclización y esterificación parcial o completa como reacción de un componente.

La ciclización del D-sorbitol es bien conocida. Así lo ha demostrado Lewis (Surfactant Sci. Ser., 72 (1998), 219-223) mediante el aislamiento y la caracterización de los productos, demostrando que el D-sorbitol por medio de una deshidratación puede convertirse en un anillo de furano sustituido, el 1,4-sorbitán o el monoanhidrosorbitán (MAS), y por una nueva deshidratación pasa a una estructura bicíclica, el isosorbitol o el 1,4:3,6-dianhidrosorbitol (DAS). De las recientes investigaciones se deduce que además de la forma del 1,4-sorbitán se pueden crear otros isómeros del sorbitán, por ejemplo, el 3,6-sorbitán, el 2,5-sorbitán y el 5,2-sorbitán (Bock y cols., Acta. Chem. Acad., 35(1981), 441). En el 1,4- o bien 3,6-sorbitán se produce otra deshidratación, de manera que en ambos casos se obtiene el 1,4:3,6-dianhidrosorbitol. En los isómeros 2,5- y 5,2-sorbitán ya no es posible otra deshidratación. El isómero 1,4-sorbitán se puede aislar fácilmente como materia sólida cristalizante, mientras que el isómero 3,6 es difícil de detectar. Mediante la elección de las condiciones de reacción adecuadas se puede conseguir que la ciclización del D-sorbitol solamente se lleve a cabo de forma parcial, de tal manera que se obtenga una mezcla, que esencialmente contiene la forma D-sorbitol no ciclizada, es decir la forma de cadena abierta, el monoanhidrosorbitol y el dianhidrosorbitol. Análogamente a ello se transformará la D-manitol en monoanhidromanitol (MAM) y dianhidromanitol (DAM) (Reiff, en: Ullmanns Enzyk. Techn. Chem., Herausgeber Bartholome y cols., 4ª edición, tomo 24 (1983)772-777, Verlag Chemie Weinheim).

Partiendo de los alcoholes de azúcar D-sorbitol y D-manitol en las proporciones respectivas deseadas se fabrica inicialmente en la primera etapa, preferiblemente en presencia de un catalizador, una mezcla de moléculas de alcohol de azúcar de cadena abierta, es decir el D-sorbitol y D-manitol, y moléculas de alcohol de azúcar cíclicas, es decir el anhidro- y el dianhidrohexita. Seguidamente en la segunda etapa, por ejemplo con el mismo catalizador o con un segundo catalizador, mediante el empleo de los reactivos apropiados, se realiza la esterificación o transesterificación de esta mezcla con ácidos carboxílicos saturados o insaturados, ramificados o no ramificados, derivados de los mismos o mezclas de los mismos. Conforme a la invención, se pueden emplear para la esterificación ácidos monocarboxílicos, dicarboxílicos, ácidos tricarboxílicos, derivados de los mismos o una mezcla de ellos.

Según la invención se prefiere el empleo de ácidos monocarboxílicos C₂-C₂₄ como el ácido acético, butírico, isobutírico, valerianico, isovalerianico, caprónico, enantínico, caprílico, 2-etilcaprónico, pelargónico, capríco, láurico, miristínico, miristoleínico, palmítico, palmitoleínico, estearico, oleico, elaidico, de ricino, linoléico, linolínico, eleostearico, araquídico, behénico o erúcido.

En otra configuración preferida de la invención se pueden emplear para la esterificación incluso derivados del ácido carboxílico, como los anhídridos, anhídridos mezclados, ésteres de alquilo, en particular cloruros del ácido carboxílico, o bien isómeros cis-trans dentro de la propia estructura o en una posición geométrica.

Según la invención se ha previsto que esta esterificación o transesterificación se lleve a cabo de manera que al menos dos grupos hidroxilo sean esterificados por cada molécula de alcohol de azúcar de cadena abierta o cíclica. Según la invención, se esterifican preferiblemente todos los grupos hidroxilo libres de cada molécula de alcohol de azúcar cíclica y de cadena abierta. La esterificación de la molécula se puede controlar eligiendo las condiciones de reacción adecuadas.

Los productos esterificados deseados pueden ser fabricados de forma continua pero también discontinua, es decir, la ciclización y la esterificación de los alcoholes de azúcar se puede llevar a cabo de forma continua o discontinua. Ambas etapas de reacción pueden realizarse en conocidos disolventes orgánicos como el tolueno, DMSO, piridina, DMF etc... o en presencia de uno o varios catalizadores adecuados.

ES 2 331 353 T3

Como catalizadores o mezclas de catalizadores se emplean los compuestos a base de metales de transición de Sn, Ti, Zn/Cu etc..., sales, óxidos, alquilos etc. de los mismos, ácidos minerales como HCl, H₂SO₄ y H₃PO₄, ácidos orgánicos como el ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico y ácido sulfosuccínico, así como un intercambiador de iones ácido, sales alcalinas como el hidróxido de sodio o de potasio, metanolato de sodio o de potasio, zeolita o una mezcla de ello. De acuerdo con la invención se prefiere especialmente una combinación de ácido p-toluenosulfónico como catalizador para la reacción de ciclización y un catalizador de oxalato de zinc, por ejemplo el Tegokat 160® de Fa. Goldschmidt, como catalizador de esterificación. Esta combinación de catalizadores resulta ser extremadamente eficaz en lo que se refiere a la síntesis de los productos deseados. Se prefiere especialmente el color que adquirirían los productos así obtenidos, de manera que no se debían realizar ninguna o solamente alguna etapa de limpieza adicional. Al emplear anhídrido de ácido caprílico como reactivo de esterificación, esta combinación preferida de catalizadores conduce a una reacción prácticamente completa. Utilizando esta combinación de catalizadores es también posible una esterificación total con ácido caprílico como reactivo de esterificación. Otra combinación de catalizadores especialmente preferida conforme a la invención incluye el ácido p-toluenosulfónico como catalizador de ciclización y el óxido de dibutilo de zinc como catalizador de la esterificación.

Otra configuración preferida de la invención prevé que la reacción de ciclización se lleve a cabo a una temperatura de 80°C hasta 190°C, en particular a 100°C hasta 170°C. La reacción de esterificación tiene lugar en particular a una temperatura de 120°C hasta 280°C, preferiblemente a una temperatura de 160°C hasta 250°C.

Según la invención se ha previsto que durante ambas etapas, en particular durante la ciclización de los alcoholes de azúcar, el agua formada durante la reacción sea permanentemente evacuada. El agua que se forma en la reacción actúa especialmente de modo desfavorable en la posición del equilibrio en la esterificación definitiva y por ello es preferible eliminarla. Por ejemplo, el agua formada en la ciclización puede ser eliminada como vapor con ayuda de una corriente de nitrógeno que se introduce hacia el final de la reacción por medio de un émbolo. Conforme a la invención se ha previsto también que el agua formada durante la ciclización y/o la esterificación pueda ser eliminada preferiblemente mediante rectificación o rectificación en presencia de azeótropos.

Resumiendo las condiciones de reacción preferidas para la ciclización incluyen los siguientes parámetros: la utilización de un reactor de agitación, donde el nitrógeno pueda ser conducido a través del reactor o no, la eliminación del agua formada durante la reacción por destilación, en particular mediante un proceso de rectificación y de rectificación de azeótropos, la realización de la ciclización en un disolvente, preferiblemente a una temperatura de 70°C hasta 180°C, en particular a 100°C hasta 160°C, una duración de la reacción de 0,2 hasta 6 horas, preferiblemente de 0,5 hasta 3 horas, y la realización de la reacción en presencia de un catalizador, de forma que la cantidad de catalizador empleado respecto a las materias de partida sea del 0,05 hasta del 10% en peso, preferiblemente del 0,1 hasta del 5% en peso.

Resumiendo las condiciones de reacción preferidas para la esterificación en funcionamiento discontinuo incluyen los siguientes parámetros: Utilización de un reactor de agitación, donde la esterificación pueda ser llevada a cabo en una cascada de calderas con agitación en dos hasta cinco etapas, eliminación del agua durante la reacción por rectificación/destilación o rectificación en presencia de azeótropos, realización de la reacción en un disolvente orgánico, por ejemplo, tolueno, DMF o éter, o sin disolvente, una duración de la reacción de 0,2 hasta 36 horas, preferiblemente de 8 hasta 26 horas, y la realización de la esterificación en presencia de un catalizador, de forma que la cantidad de catalizador empleado respecto a la cantidad total sea del 0,05 hasta del 10% en peso, preferiblemente del 0,1 hasta del 5% en peso. Las sustancias de partida, el poliol y el ácido, se encuentran preferiblemente en una relación de 1:1 hasta 1:10, en particular de 1:1,5 hasta 1:7, respecto a las unidades monoméricas. La esterificación en un funcionamiento discontinuo se realiza conforme a la invención en un vacío a 1013 hasta 5 mbar, preferiblemente a 300 hasta 10 mbar.

Las condiciones de reacción preferidas según la invención para la esterificación en un modo de funcionamiento continuado incluyen el uso de un plato de columna con campana con tramos para la rectificación/destilación así como para la reacción, de manera que se emplea el principio de contracorriente conforme a la invención. La solución de alcohol de azúcar (preferiblemente una solución acuosa del 30 hasta el 80%) alimenta o se carga de forma continua un plato situado arriba o bien una solución de un poliol ya ciclizado o bien una mezcla de los componentes mencionados y/o una solución del poliol parcialmente esterificado. Como en el modo de funcionamiento discontinuo, se emplea una cantidad de catalizador respecto a la masa total, de un 0,05 hasta un 10% en peso, preferiblemente de un 0,1 hasta un 5% en peso. En el caso de catalizadores homogéneos estos se colocarán en el plato más alto de forma continua o bien se mezclan con la corriente de educto. Los catalizadores sólidos se distribuyen por el plato de la columna con campana. Los componentes ácidos o bien las mezclas de los mismos alimentan el plato inferior como el vapor recalentado. Se recoge el producto en el depósito de la columna mientras que el agua sale por la parte superior de la misma.

Los componentes ácidos vuelven de nuevo a la columna por un separador de fases. Las temperaturas para llevar a cabo la esterificación en modo continuo se sitúan preferiblemente en 120 hasta 280°C, a ser posible en 160 hasta 250°C. Los tiempos de reacción equivalen a 1 hasta 24 horas, preferiblemente a 4 hasta 10 horas. La proporción de componentes de poliol y ácido se sitúa en 1:1 hasta 1:10, preferiblemente en 1:1,5 hasta 1:7. En una configuración preferida de la invención, en una caldera de agitación transcurre la reacción previa hasta la homogenización y seguidamente la esterificación prácticamente total se lleva cabo en la columna.

La presente invención se refiere también a la utilización de los compuestos conforme a la invención que contienen una mezcla de derivados cíclicos y de cadena abierta de D-sorbitol y D-manitol, que han sido esterificados con al me-

ES 2 331 353 T3

nos un ácido carboxílico, al menos un derivado del mismo o una mezcla del mismo, de tal forma que los compuestos pueden contener otros derivados de poliol o de hidrato de carbono, cíclicos y/o de cadena abierta, esterificados, que asimismo habrán sido esterificados con al menos un ácido carboxílico, al menos un derivado del mismo o una mezcla del mismo. Conforme a la invención se ha previsto que estos compuestos, que han podido ser fabricados siguiendo un procedimiento conforme a la invención, puedan ser empleados como lubricantes y líquidos para el funcionamiento, en particular como fluidos para la lubricación de máquinas motrices de combustión, transmisiones mecánicas de fuerza como mecanismos en vehículos y aplicaciones estacionarias, compresores de gas, máquinas refrigerantes, turbinas y cadenas como las cadenas de sierras, como aceite para la lubricación de piezas móviles en máquinas de tipo industrial y de moldes y encofrados en la fabricación de piezas perfiladas, como aceite universal para tractores y otras máquinas móviles, como grasa lubricante, como líquido amortiguador de choques, como fluido para transmisiones de fuerza y mecanismos de tipo hidráulico, el endurecimiento del material metálico, la modulación de metales sin aporte de virutas, el tratamiento de metales con aporte de virutas en procesos de lubricación por inundación y el tratamiento de metales con aporte de virutas bajo una lubricación con cantidades mínimas, como fluido protector de la corrosión, como aceite para el aislamiento de piezas eléctricas como transformadores y como aceite transmisor del calor.

La invención se aclara con ayuda de los ejemplos siguientes.

20 Ejemplo 1

Ciclización del D-sorbitol

En numerosos ensayos previos se han averiguado las condiciones de reacción adecuadas para la ciclización del D-sorbitol a los productos principales monoanhidrosorbitol (MAS) y dianhidrosorbitol (DAS). A partir de estos ensayos se deducía que se puede prescindir del empleo de un disolvente. Además se ha demostrado que las temperaturas de reacción superiores a 140°C o los tiempos de reacción superiores a más de dos horas dan lugar a productos con un intenso color, de manera que tras la esterificación ya no se pueden emplear como líquido de base para los lubricantes.

La deshidratación tenía lugar directamente en la mezcla fundida de D-sorbitol, de manera que se podía excluir el uso de un disolvente. La dependencia del compuesto de la mezcla del producto de la duración del proceso de deshidratación se estudiaba con ayuda de unas muestras que habían sido analizadas por cromatografía de gas. Se eliminaba el agua liberada en la deshidratación como vapor por su influencia perturbadora en la posterior esterificación, con ayuda de una corriente de nitrógeno que se hacía pasar hacia el final de la reacción por medio de un émbolo. Mientras que el contenido de dianhidrosorbitol (DAS) aumentaba lentamente durante la reacción, el porcentaje en sorbitán aumentaba bastante más rápidamente. El incremento lento de la cantidad de DAS se debía al hecho de que su formación era una reacción consecuente de la deshidratación del D-sorbitol en MAS. Todavía no se había alcanzado el máximo de concentración de MAS o de DAS después de dos horas, es decir quedaba todavía D-sorbitol no ciclizado.

Las ciclizaciones previas a las esterificaciones se llevaban a cabo a 140°C en un tiempo de reacción de 1 hora 45 minutos, puesto que en este intervalo de tiempo se obtenían las mezclas de producto adecuadas. El producto principal tras finalizar la ciclización era el monoanhidro con una proporción del 56 hasta el 74%, seguido del D-sorbitol no deshidratado (37 hasta 12%) y del dianhidrosorbitol (2 hasta 6%).

Ejemplo 2

50 *Ciclización de una mezcla equimolar de D-sorbitol/D-manitol*

La ciclización de una mezcla equimolar de D-sorbitol/D-manitol se realizaba de forma análoga a la deshidratación del D-sorbitol. Debido al elevado punto de fusión del D-manitol, que se sitúa a 168°C (punto de fusión del D-sorbitol 110°C hasta 112°C), la deshidratación se realizaba a temperatura elevada. Inicialmente a 155°C se disolvía por completo el D-manitol en la masa fundida de D-sorbitol y se ciclaba mediante la adición del 0,3% de ácido p-toluolsulfónico (p-TSA), respecto a la masa de hexita, por lo que el tiempo de reacción se limitaba a 75 minutos. De este modo la coloración de la mezcla de reacción resultante de la carga térmica se mantenía relativamente baja. Al igual que en la deshidratación del D-sorbitol se eliminaba el agua formada de la mezcla de reacción.

Del proceso de ciclización de una mezcla equimolar de D-sorbitol/D-manitol utilizando p-TSA se podía sacar la conclusión de que la deshidratación para el D-manitol es claramente más lenta que para el D-sorbitol. Mientras que después de un incremento rápido del contenido en sorbitán ya se alcanzaba el máximo en el D-sorbitol deshidratado, al cabo de 90 minutos, la concentración en monoanhidromanitol (MAM) seguía subiendo. Al cabo de 2 horas la concentración en MAS había retrocedido ligeramente en beneficio del DAS deshidratado formado. El contenido en DAS aumentaba asimismo más rápido que el contenido en DAM.

ES 2 331 353 T3

Ejemplo 3

Ciclización discontinua del D-sorbitol/D-manitol y esterificación con ácido caprílico (Variante I)

- 5 En un reactor de agitación se deshidrataban 250 g de una mezcla 1:1 de D-sorbitol y D-manitol en presencia de 0,8 g de ácido p-toluolsulfónico, durante 1,25 horas a 155°C. Tras la adición de 1,05 kg de ácido caprílico y 6 g de oxalato de zinc se agitaba la mezcla durante 10 horas a 195°C, y se retiraba el agua mediante destilación. Una vez finalizada la reacción y eliminado el catalizador, se eliminaba el exceso de ácido al vacío. Como producto se obtenía un aceite transparente de color amarillo claro.

10

Ejemplo 4

Ciclización discontinua del D-sorbitol/D-manitol y esterificación con ácido caprílico (Variante II)

15

- En un reactor de agitación se deshidrataban 500 g de una mezcla 1:1 de D-sorbitol y D-manitol en presencia de 1,6 g de ácido p-toluolsulfónico, durante 1,25 horas a 155°C. Tras la adición de una mezcla de 1,95 kg de ácido caprílico y 0,2 kg de ácido acético así como de 11,5 g de oxalato de zinc se agitaba la mezcla durante 8 horas a 190°C, y se retiraba el agua mediante destilación. Una vez finalizada la reacción y eliminado el catalizador, se eliminaba el exceso de ácido al vacío. Como producto se obtenía un aceite incoloro casi transparente.

20

Ejemplo 5

- 25 *Ciclización continua del D-sorbitol/D-manitol y esterificación con ácido caprílico*

- La reacción transcurría en un plato de columna con campana (11 platos prácticos, hold-up estadístico = 200 ml/plato, diámetro interior del plato = 80 mm, altura = 100 mm/plato). En el tercer plato de arriba se añadían 1,4 mol/h de una mezcla 1:1 de D-sorbitol y D-manitol como solución acuosa al 60%. Se llenaban los platos 2 hasta 30 12 con 200 ml respectivamente de resina de intercambio ácida estable a la elevada temperatura. Además se añadían 3 kg/h de ácido caprílico (9,1 mol/h) como vapor recalentado al plato inferior. La columna funcionaba a 195°C. Una mezcla de ácido caprílico/agua se extraía por la parte superior de la columna. Tras el enfriamiento y la separación de fases se retiraba el agua, mientras que el ácido caprílico volvía a la columna por la parte superior de la misma. De la burbuja fría de la columna se obtenían 3,1 kg/h de éster de azúcar que contiene ácido caprílico. El ácido en exceso se 35 eliminaba al vacío y el producto se aislaba como aceite casi incoloro.

Ejemplo 6

- 40 Utilización de un compuesto que incluye una mezcla de derivados de D-sorbitol/D-manitol esterificados, cíclicos y de cadena abierta (éster de MMDDSM)

- Se analiza la mezcla de ésteres obtenida en los ejemplos 3 hasta 5 anteriores, que incluye el monoanhidrosorbitol, monoanhidromanitol, dianhidrosorbitol, dianhidromanitol, D-sorbitol y D-manitol, donde todos los derivados han sido 45 esterificados por completo con ácido caprílico o ácido caprílico, en lo que se refiere a su capacidad como líquido de base para aceites hidráulicos. A la mezcla de ésteres MMDDSM se añadían aditivos típicos para los aceites hidráulicos, como antioxidantes amínicos y fenólicos, aditivos antidesgaste/presión extrema de fósforo/azufre, inhibidores de la corrosión y un inhibidor de la espumación. El compuesto así obtenido presentaba las siguientes propiedades:

- 50 *Viscosidad cinemática a 40°C*: 44 mm²/s. La viscosidad cinemática se evalúa siempre ya que el valor sorprendentemente averiguado corresponde a la clase de viscosidad más utilizada ISO VG 46.

- Pourpoint*: -48°C. La medición se realizaba conforme a DIN ISO 3016. EL valor de Pourpoint determinado se considera como muy bueno.

55

- Estabilidad en frío a largo plazo*: El líquido de base era capaz de fluir después de 3 días a -25°C. El valor se ha evaluado como bueno.

- 60 *Capacidad separadora al aire a 50°C*: 1 minuto. La capacidad separadora se ha medido conforme a DIN 51381 y se ha evaluado como muy buena.

- Capacidad desemulsionante*: 15 minutos a 50°C. La medición se realizaba conforme a DIN 51599. El valor se ha evaluado como bueno.

- 65 *Capacidad de soporte de carga/comportamiento en el desgaste*: Nivel de carga (12) sin daños en el método de prueba FZG A/8,3/90. El diámetro de las cazoletas de desgaste es de 0,30 mm en el aparato de cuatro bolas conforme a DIN 51350. Los valores se han evaluado como muy buenos.

ES 2 331 353 T3

Estabilidad al envejecimiento: 2100 horas en la Turbine Oil Stability-Test sin adición de agua, hasta un índice de acidez de 2 mg de KOH/g. Este valor se ha considerado como muy bueno, ya que para un aceite hidráulico de calidad máxima a base de éster se exigen un mínimo de 2000 horas.

5 Ejemplo comparativo 1

Para la comparación se utilizó un líquido de base a base de glicerina, esterificado por completo con una mezcla de ácido caprílico y ácido caprílico. A este líquido de base se añadían antioxidantes fenólicos y amínicos, aditivos antidesgaste/presión extrema de fósforo/azufre, inhibidores de corrosión y un inhibidor de espumación, de manera que los aditivos eran idénticos a los empleados en el ejemplo 6. Para este líquido de base se averiguaban las propiedades siguientes como líquido hidráulico:

15 *Viscosidad cinemática a 40°C:* 15 mm²/s. Para la mayoría de aplicaciones el valor averiguado se ha considerado como bajo.

Pourpoint: -10°C. La medición se realizaba conforme a DIN ISO 3016. Para la mayoría de aplicaciones, en particular en climas fríos, este valor no es suficientemente bajo.

20 *Estabilidad en frío a largo plazo:* Después de tres días a -25°C ya no era capaz de fluir. En climas fríos este valor no es aceptable.

Capacidad separadora al aire a 50°C: 6 minutos. La capacidad separadora se ha medido conforme a DIN 51381 y se ha evaluado como moderadamente buena.

25 *Capacidad desemulsionante:* 20 minutos a 50°C. La medición se realizaba conforme a DIN 51599. El valor se ha evaluado como bueno.

30 *Capacidad de soporte de carga/comportamiento en el desgaste:* Nivel de carga 10 sin daños en el método de prueba FZG A/8,3/90. El diámetro de las cazoletas de desgaste era de 0,35 mm en el aparato de cuatro bolas conforme a DIN 51350. Los valores se han evaluado como moderadamente buenos.

35 *Estabilidad al envejecimiento:* 1200 horas en la Turbine Oil Stability-Test sin adición de agua, hasta un índice de acidez de 2 mg de KOH/g. Este valor se ha considerado como moderadamente bueno.

Ejemplo comparativo 2

40 En este ejemplo se utilizó como líquido de base glicerina, esterificada por completo con aceite de girasol-ácido graso (calidad high oleic, porcentaje de ácido oleico 80%). Como aditivos se empleaban los antioxidantes fenólicos y amínicos, aditivos antidesgaste/presión extrema de fósforo/azufre, inhibidores de corrosión y un inhibidor de espumación, de manera que los aditivos eran idénticos a los empleados en el ejemplo 6. Para este líquido de base se averiguaban las propiedades siguientes:

45 *Viscosidad cinemática a 40°C:* 38 mm²/s.

Pourpoint: -10°C. La medición se realizaba conforme a DIN ISO 3016. Para la mayoría de aplicaciones, en particular en climas fríos, este valor no es suficientemente bajo.

50 *Estabilidad en frío a largo plazo:* Después de tres días a -25°C ya no era capaz de fluir. En climas fríos este valor no es aceptable.

Capacidad separadora al aire a 50°C: 4 minutos. La capacidad separadora se ha medido conforme a DIN 51381 y se ha evaluado como buena.

55 *Capacidad desemulsionante:* 22 minutos a 50°C. La medición se realizaba conforme a DIN 51599. El valor se ha evaluado como bueno.

60 *Capacidad de soporte de carga/comportamiento en el desgaste:* Nivel de carga 12 sin daños en el método de prueba FZG A/8,3/90. El diámetro de las cazoletas de desgaste era de 0,31 mm en el aparato de cuatro bolas conforme a DIN 51350. Los valores se han evaluado como muy buenos.

65 *Estabilidad al envejecimiento:* 450 horas en la Turbine Oil Stability-Test sin adición de agua, hasta un índice de acidez de 2 mg de KOH/g. Este valor se ha considerado como malo.

Resumiendo los valores para la mezcla de éster MMDDSM y para ambos líquidos de base comparativos se evalúan del siguiente modo. La mezcla de éster MMDDSM conforme a la invención muestra un comportamiento de fluidez en frío muy bueno y una muy buena estabilidad en frío, un muy buen comportamiento en el desgaste, es decir la

ES 2 331 353 T3

capacidad de soporte de carga, una muy buena resistencia frente al envejecimiento oxidativo, una muy buena capacidad separadora al aire y una viscosidad preferida.

5 El ejemplo comparativo 1 muestra en comparación al éster MMDDSM conforme a la invención una viscosidad útil solamente para pocas aplicaciones, un comportamiento de fluidez claramente peor a temperaturas bajas, una capacidad de soporte de carga inferior y una resistencia moderada frente al envejecimiento oxidativo. El ejemplo comparativo 2 muestra frente al éster MMDDSM conforme a la invención un comportamiento de fluidez claramente peor a temperaturas bajas y una resistencia mala frente al envejecimiento oxidativo.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Composición lubricante que comprende una mezcla de D-sorbitol, monoanhidrosorbitol, dianhidrosorbitol, D-manitol, monoanhidromanitol y dianhidromanitol, total o casi totalmente esterificados con ácido carboxílico.
2. Composición conforme a la reivindicación 1, en la que el ácido carboxílico se elige del grupo formado por ácidos carboxílicos saturados, ácidos carboxílicos insaturados, ácidos carboxílicos ramificados, ácidos carboxílicos no ramificados, derivados y mezclas de los mismos.
3. Composición conforme a la reivindicación 2, en la que el ácido carboxílico es un ácido monocarboxílico, dicarboxílico, tricarboxílico, un derivado o mezcla del mismo.
4. Composición conforme a la reivindicación 2 ó 3, en la que el ácido monocarboxílico es un ácido carboxílico C₂-C₂₄.
5. Composición conforme a cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en la que el ácido monocarboxílico es un ácido carboxílico C₄-C₁₈.
6. Composición conforme a cualquiera de las reivindicaciones 2 a 54, en la que el ácido monocarboxílico es un ácido acético, ácido butírico, isobutírico, valérico, isovalérico, caproico, enantico, caprílico, 2-etilcaprílico, pelargónico, caprílico, láurico, miristínico, miristoleínico, palmítico, palmitoleínico, estearico, oleico, elaidico, de ricino, linoléico, linolínico, eleostearico, araquídico, behénico o erúcico.
7. Composición conforme a cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en la que el derivado del ácido carboxílico es un anhídrido, un anhídrido mixto, un éster de alquilo o un cloruro carboxílico.
8. Composición conforme a la reivindicación 7, en la que el derivado del ácido carboxílico es un éster de un ácido di- o tricarboxílico con un alcohol graso.
9. Composición conforme a cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en la que el derivado del ácido carboxílico es un isómero como un isómero cis/trans dentro de la estructura o en una posición geométrica.
10. Composición conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que en cada caso al menos dos grupos hidroxilo del D-sorbitol, D-manitol y de los derivados cíclicos de los mismos son esterificados.
11. Composición conforme a la reivindicación 10, en la que todos los grupos hidroxilo libres de D-sorbitol, D-manitol y de los derivados cíclicos de los mismos son esterificados.
12. Composición conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que la proporción de derivados esterificados de D-sorbitol en la composición global es del 95% hasta el 5% y la proporción de derivados esterificados de D-manitol en la composición global es del 5% hasta el 95%.
13. Composición conforme a la reivindicación 12, en la que la proporción de derivados esterificados de D-sorbitol en la composición global es del 92% hasta el 50% y la proporción de derivados esterificados de D-manitol en la composición global es del 8% hasta el 95%.
14. Composición conforme a la reivindicación 12 o 13, en la que la proporción de derivados esterificados de D-sorbitol en la composición global es del 90% hasta el 70% y la proporción de derivados esterificados de D-manitol en la composición global es del 10% hasta el 30%.
15. Composición conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en la que la mezcla que comprende D-sorbitol, D-manitol y derivados cíclicos de los mismos, que han sido esterificados con al menos un ácido carboxílico, comprende además al menos otro carbohidrato, poliol, un derivado del mismo o una mezcla de los mismos, cada uno de los cuales ha sido esterificado con al menos un ácido carboxílico, un derivado de ácido carboxílico o una mezcla de los mismos.
16. Composición conforme a la reivindicación 15, en la que el carbohidrato y/o el poliol se han elegido del grupo formado por un monosacárido como la glucosa, fructosa, manosa, arabinosa, xilosa, sorbosa o galactosa, un disacárido como la sucrosa, trehalosa, maltosa, lactosa, isomaltulosa o trehalulosa, un trisacárido como la rafinosa, un alcohol de azúcar como la eritrita, xilita, sorbitol, manitol, maltita, lactita, arabita, 6-0- α -D-glucopiranosil-D-sorbitol(1,6-GPS), 1-0- α -D-glucopiranosil-D-sorbitol (1,1-GPS), y el 1-0- α -D-glucopiranosil-D-manitol (1,1-GPM), hidrolizados de almidón, fructooligosacáridos, productos hidrogenados de los mismos o una mezcla de ellos, como la isomaltosa como mezcla de 1,6-GPS y 1,1-GPM.
17. Composición conforme a la reivindicación 15 ó 16, en la que la proporción de otros carbohidratos esterificados y/o de grupos poliol en la composición global oscila entre un 0,5% y un 50%.

ES 2 331 353 T3

18. Composición conforme a la reivindicación 17, en la que la proporción de otros carbohidratos esterificados y/o de grupos poliol en la composición global oscila entre un 5% y un 30%.

19. Método para preparar una composición que comprende una mezcla de D-sorbitol, D-manitol y derivados cíclicos de los mismos, habiendo sido estos constituyentes parcial o totalmente esterificados con ácido carboxílico, que comprende las etapas de:

a) ciclización de alcoholes de azúcar por deshidratación, de manera que se obtiene una mezcla de monoanhidroxitas, dianhidroxitas y moléculas de alcohol de azúcar de cadena abierta, y

b) Esterificación parcial o total de las hexitas deshidratadas en una escala diferente con al menos un ácido carboxílico, al menos un derivado del mismo o una mezcla del mismo, o bien

c) Realización del método como reacción de un componente con al menos un catalizador

20. Método conforme a la reivindicación 19, en el que el ácido carboxílico utilizado para la esterificación se elige del grupo formado por un ácido carboxílico saturado, un ácido carboxílico insaturado, un ácido carboxílico ramificado, un ácido carboxílico no ramificado, un derivado y una mezcla de los mismos.

21. Método conforme a la reivindicación 19 ó 20, en el que el ácido carboxílico utilizado para la esterificación es un ácido monocarboxílico, dicarboxílico, tricarboxílico, un derivado o una mezcla del mismo.

22. Método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, en el que el ácido carboxílico es un ácido monocarboxílico C2-C24 como el ácido acético, butírico, isobutírico, valeriano, isovaleriano, caprónico, enantínico, caprílico, 2-etilcaprónico, pelargónico, caprico, láurico, miristínico, miristoleínico, palmitico, palmitoleínico, estearico, oleico, elaidico, de ricino, linoléico, linolínico, eleostearico, araquídico, behénico o erúxico.

23. Método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 19 a 22, en el que la esterificación se realiza usando un derivado del ácido carboxílico como un anhídrido, un anhídrido mixto, un ester de alquilo, un cloruro carboxílico, o un isómero como un isómero cis/trans en la estructura o en una posición geométrica.

24. Método conforme a la reivindicación 23, en el que la esterificación se realiza usando un ácido di- o tricarboxílico que ha sido esterificado con un alcohol graso.

25. Método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 19 a 24, en el que las etapas se realizan de forma intermitente o continuada.

26. Método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 19 a 25, en el que las dos etapas se realizan en un disolvente o sin disolvente, en presencia de un catalizador adecuado.

27. Método conforme a la reivindicación 26, en el que se utiliza un disolvente orgánico como el tolueno, DMSO, piridina o DMF.

28. Método conforme a la reivindicación 26 ó 27, en el que el catalizador utilizado es un compuesto metálico de transición como una sal, óxido o grupo alquilo de Sn, Ti, ó Zn/Cu, un ácido mineral como HCl, H₂SO₄ y H₃PO₄, un ácido orgánico como el ácido p-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico y ácido sulfosuccínico, así como un intercambiador de iones ácido, sales alcalinas como el hidróxido, carbonato, metóxido o etóxido de sodio o de potasio, una zeolita o una mezcla de los mismos.

29. Método conforme a la reivindicación 28, en el que el catalizador utilizado para la ciclización es el ácido p-toluensulfónico y el catalizador utilizado para la esterificación es un catalizador de oxalato de estaño o bien el óxido de dibutilo de estaño.

30. Método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 19 ó 25 a 29, en el que la ciclización se realiza a una temperatura entre 80°C y 190°C.

31. Método conforme a la reivindicación 30, en el que la ciclización se realiza a una temperatura entre 100°C y 170°C.

32. Método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 19 a 29, en el que la esterificación se realiza a una temperatura entre 120°C y 280°C.

33. Método conforme a la reivindicación 32, en el que la esterificación se realiza a una temperatura entre 160°C y 250°C.

34. Método conforme a cualquiera de las reivindicaciones 19 hasta 33, en el que durante ambas etapas el agua es eliminada por rectificación o rectificación en presencia de azeotropos.

ES 2 331 353 T3

35. Uso de una composición conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 18 o bien de un compuesto fabricado conforme a una de las reivindicaciones de la 19 hasta la 34, como lubricante y líquido para el funcionamiento, en particular como fluido para la lubricación de máquinas motrices de combustión, transmisiones mecánicas de fuerza como mecanismos en vehículos y aplicaciones estacionarias, compresores de gas, máquinas refrigerantes, turbinas y cadenas como las cadenas de sierras, como aceite para la lubricación de piezas móviles en máquinas de tipo industrial y de moldes y encofrados en la fabricación de piezas perfiladas, como aceite universal para tractores y otras máquinas móviles, como grasa lubricante, como líquido amortiguador de choques, como fluido para transmisiones de fuerza y mecanismos de tipo hidráulico, el endurecimiento del material metálico, la modulación de metales sin aporte de virutas, el tratamiento de metales con aporte de virutas en procesos de lubricación por inundación y el tratamiento de metales con aporte de virutas bajo una lubricación con cantidades mínimas, como fluido protector de la corrosión, como aceite para el aislamiento de piezas eléctricas como transformadores y como aceite transmisor del calor.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65