



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0915051-0 A2



(22) Data do Depósito: 14/05/2009

(43) Data da Publicação Nacional: 18/08/2020

(54) Título: ÉSTERES DE POLIOL DE ÁCIDOS GRAXOS DE CADEIA MÉDIA E PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DOS MESMOS

(51) Int. Cl.: C07C 69/533; C07C 69/30; C07C 69/28; C07C 69/33; C10M 105/38.

(30) Prioridade Unionista: 14/05/2008 IN 1201/DEL/2008.

(71) Depositante(es): COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL RESEARCH.

(72) Inventor(es): VENKATA PADMAJA KORLIPARA; VENKATA SURYA KOPPESWARA RAO BHAMIDIPATI; SATYA BHASKAR POTULA; BADARI NARAYANA PRASAD RACHAPUDI; ARUN KUMAR SINGH.

(86) Pedido PCT: PCT IN2009000286 de 14/05/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/139005 de 19/11/2009

(85) Data da Fase Nacional: 12/11/2010

(57) Resumo: ÉSTERES DE POLIOL DE ÁCIDOS GRAXOS DE CADEIA MÉDIA E PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DOS MESMOS. A presente invenção refere-se a uma nova classe de ésteres de polióis baseados em química de óleo de fórmula geral 1 é preparada através da esterificação de polióis diferentes tendo 5-6 átomos de carbono e 2-4 grupos hidroxila com ácido 10-undecenoico e/ou ácido undecenoico com um valor hidroxila de menor igual 1,0 mg KOH/g. Em que Ri, Rz e Rs são selecionados do grupo consistindo em CHs, CHsCHz-, -CHOCOR, onde Rx é selecionado de CH₂=CH-(CHp)_s- ou CHs-(CHz)_e- individualmente ou em combinação dos mesmos. Os ésteres resultantes foram caracterizados quanto a propriedades lubrificantes tais como viscosidade, índice de viscosidade, ponto de fluidez, ponto de fulgor e testes de corrosão de cobre. As propriedades indicam seu potencial como bases lubrificantes promissoras para lubrificantes automotivos, óleo para metalúrgica, óleo hidráulico e outras aplicações industriais. Os óleos vegetais proveem a maior parte das propriedades lubrificantes desejadas, tais como boa lubrificação de limite, índice de viscosidade alto, ponto de fulgor alto e baixa volatilidade. Ésteres sintéticos preparados a partir de recursos renováveis tais como óleos vegetais exibem melhor desempenho em um custo menor comparado com ésteres (...).

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "ÉSTERES DE POLIOL DE ÁCIDOS GRAXOS DE CADEIA MÉDIA E PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DOS MESMOS".

Campo da Invenção

5 A presente invenção refere-se à preparação de ésteres de poliol diferentes com base em ácido 10-undecenoico e ácido undecanoico e sua avaliação quanto às suas propriedades como potenciais óleos de base de lubrificantes.

Antecedentes da Invenção

10 Nos últimos anos, a consciência e a preocupação com o uso de combustíveis e lubrificantes à base de petróleo e seu impacto no ambiente deram início à busca por lubrificantes ambientalmente amigáveis a partir de recursos renováveis tais como óleos vegetais.

Lubrificantes à base de óleo mineral geralmente sofrem de muitas desvantagens tais como toxidez alta para o ambiente e biodegradabilidade pobre. Há a necessidade que o ambiente seja protegido da poluição de lubrificantes que não sejam ambientalmente amigáveis. Também a dependência do minguante fornecimento de petróleo bruto para a produção de óleos básicos à base de óleo mineral é também uma causa de preocupação.

15 Por essas razões uma nova classe de lubrificantes ambientalmente aceitáveis está disponível e óleos vegetais encontram um lugar de destaque entre eles junto com ésteres sintéticos (ésteres de poliol com ácidos graxos de cadeia curta e diésteres) que são consideravelmente dispendiosos e não podem ser sempre usados. O uso de óleos vegetais como lubrificantes é conhecido há muito tempo. Nos últimos anos, grande atenção tem sido dada a triglicerídeos naturais, ácidos graxos derivados dos mesmos e suas aplicações potenciais. Esta matéria-prima é barata e renovável. Além disso, gorduras naturais e produtos derivados delas são geralmente ambientalmente amigáveis. Suas características de lubricidade (antidesgaste, antifricção e capacidade de carregamento de carga) são muito superiores àquelas de óleos minerais e esses óleos podem trabalhar em viscosidades muito menores e remover calor mais rápido do que lubrificantes à base de hidrocarbono.

20

25

30

Esses lubrificantes são eficientes em energia e podem causar economia de combustível substancial em motores de combustão interna (*Journal of Synthetic Lubrication*, Vol. 23, p. 91, 2006). A faixa de temperatura de operação de óleos vegetais e ésteres de ácido graxo depende do grau de comprimento de cadeia e tipo de porção de álcool. No entanto, glicerol, um componente da molécula de triglicerídeo é imediatamente destrutível em temperaturas altas. Esta propriedade desvantajosa tem origem na presença de átomos de hidrogênio em posição β com relação ao grupo hidroxila na molécula de glicerol. Esta característica estrutural conduz à fragmentação parcial da molécula e à formação de compostos insaturados. Os compostos formados sofrem polimerização, aumentando a viscosidade do líquido e resultando na formação de partículas precipitadas. Este problema pode ser resolvido substituindo glicerol com outro álcool poliédrico que não contém átomos de β -hidrogênio, tal como neopentilglicol (NPG), trimetilolpropano (TMP) ou pentaeritritol (*Industrial Lubrication and Tribology*, Vol. 50, p. 6, 1998). Embora tais alcoóis também decomponham em temperaturas altas, sua decomposição térmica tem um caráter radical e prossegue lentamente. Ésteres sintéticos produzidos a partir de ácidos graxos à base de óleo vegetal não podem ser usados em temperaturas extremamente altas, mas eles são muito adequados em aplicações menos extremas tais como óleos de motor de dois tempos, óleos para barra da corrente, óleos de corte, agentes de liberação de molde de concreto e ingredientes cosméticos (*Bioresource Technology*, Vol. 87, p. 35, 2003).

As propriedades de ésteres também dependem da estrutura dos ácidos graxos e alcoóis constituintes, isto é, do comprimento de sua cadeia alifática e do número e posição relativa de ligações insaturadas. Ácidos saturados são altamente resistentes à oxidação e temperatura alta, mas seu ponto de fluidez é alto devido à estrutura linear dos ácidos. Ácidos graxos poli-insaturados, especialmente contendo ligações conjugadas, são aqueles mais suscetíveis à oxidação e degradação térmica, embora seus ésteres exibam pontos de fluidez menores. A melhor opção é usar ácidos graxos monoinsaturados tal como ácido oleico ou outros ácidos graxos monoinsatu-

rados para a fabricação de óleos. Utilização de ácidos graxos de óleo não comestível para o desenvolvimento de óleos básicos lubrificantes é recomendada devido à escassez dos óleos comestíveis. Um dos óleos não comestíveis com mais potencial é óleo de rícino.

5 Artigo de revisão sobre lubrificantes à base de óleo de planta publicado no *Journal of the Science of Food and Agriculture*, Vol. 86, p. 1769, 2006, destaca as vantagens e desvantagens de lubrificantes à base de planta e várias modificações químicas tais como modificação da porção éster e ligações múltiplas para aprimorar as propriedades indesejáveis de
10 óleos de planta nativa.

 Lubrificantes de éster de alto desempenho a partir de óleos naturais foram relatados no *Industrial Lubrication and Tribology*, Vol. 54, p. 165, 2002. Uma nova classe de ésteres de biobase derivados de óleos vegetais que exibem excelentes propriedades de temperatura baixa e estabilidade à
15 oxidação é discutida. Isto é possível devido a avanços recentes na biotecnologia de óleos vegetais através de cultivo de planta e engenharia genética avançados e às modificações químicas tal como mudança dos comprimentos de cadeia ou introdução de ramificação nas cadeias acila/alquila, mudando a estrutura principal do polioli e misturando simetria da estrutura principal/cadeias acila/alquila para converter esses ésteres naturais em biolubrificantes de alto desempenho.
20

 Misturas de palmoleína com ésteres de polioli derivados de óleo de palma compreendendo subprodutos de óleo de palma tendo ácidos graxos de cadeia curta (C₆ a C₁₂) com polióis impedidos tais como neopentilglicol, trimetilolpropano e pentaeritritol como fluidos funcionais biodegradáveis são descritas na patente (EP nº 1533360). A limitação é que esses fluidos são apenas adequados para climas tropicais com temperaturas variando de
25 15-40° C.

 R. Yunus e outros relataram síntese e caracterização de ésteres
30 de TMP quanto a características químicas e lubrificantes de metil ésteres de óleo de semente de palma (*Journal of Oil Palm Research*, Vol. 15, p. 42, 2003). As propriedades lubrificantes dos ésteres de TMP foram comparadas

com ésteres de TMP baseados em óleo vegetal comercial. As propriedades de baixa temperatura dos ésteres preparados eram inferiores a ésteres de TMP de óleo de palma embora suas propriedades de lubrificação fossem comparáveis.

5 Gryglewicz e outros (*Bioresource Technology*, Vol. 87, p. 35, 2003) descreveram a preparação de ésteres de poliol à base de gorduras vegetais e animais, em que óleo de semente de colza, óleo de oliva e metil ésteres de ácido graxo de banha de porco foram transesterificados com NPG e TMP usando metóxido de cálcio como catalisador. Ésteres de ácidos
10 graxos de banha de porco mostraram pontos de fluidez maiores por causa de seu teor de ácido saturado alto.

Ésteres de TMP de ácidos graxos de óleo de semente de colza foram sintetizados e avaliados como fluidos hidráulicos biodegradáveis em comparação com fluidos hidráulicos comercialmente disponíveis (*Journal of
15 the American Oil Chemist's Society*, Vol. 75, 1998). Esses produtos exibiram boas características de estabilidade ao frio, fricção e desgaste e resistência contra oxidação em temperaturas elevadas.

Ésteres de trimetilopropano úteis como base lubrificante para motor de carro foram preparados através de esterificação total de trimetilopropano com uma mistura de ácidos alifáticos saturados, ácidos dicarboxílicos e iso-ácidos (US nº 4061581, 1977).
20

A patente Europeia (EP nº 0712834, 1996) descreve a preparação de ésteres de poliol derivados de misturas de polióis e ácido mono carboxílico alifático derivado de óleos vegetais naturais tal como óleo de semente de colza, girassol, amendoim e soja, em que as misturas de ácido compreendem pelo menos cerca de 72% em peso de ácido oleico para possíveis aplicações tais como fluidos funcionais e graxas.
25

Óleos hidráulicos retardantes de chama contendo ésteres parciais de polióis e ácidos mono carboxílicos acíclicos tendo um total de 6-21 carbonos foram relatados (US nº 6.402.983, 2002). Mesmo que ambos os ácidos undecanoico e 10-undecenoico sejam usados para fabricação de ésteres de poliol, esses ésteres foram relatados ser ésteres de poliol parciais
30

com valor de hidroxila $\geq 35,0$ mg de KOH/g. Isto indica claramente que os ésteres de poliol parciais preparados essencialmente contêm quantidade considerável de porção hidroxila.

Na técnica anterior para produção de lubrificantes, os ácidos graxos de óleo vegetal usados são ou ácidos graxos superiores tais como oleico, esteárico, palmítico ou ácidos graxos de cadeia curta saturados tais como ácidos graxos de óleo de semente de palma e de coco. As propriedades de ésteres dependem da estrutura dos ácidos graxos e alcoóis constituintes, isto é, do comprimento da cadeia alifática e do número e posição relativa de ligações insaturadas. Não há relatos sobre a preparação de ésteres de poliol totais baseados em ácido 10-undecenoico e ácidos undecanoicos contendo menos do que 1,0 mg de KOH /g de valor hidroxílico úteis para aplicação lubrificante.

Objetivos da invenção

O principal objetivo da presente invenção é prover ésteres de poliol diferentes de ácido 10-undecenoico e undecanoico.

Um objetivo adicional da presente invenção é sintetizar ésteres de poliol diferentes com uma mistura de ácido 10-undecenoico e ácido undecanoico.

Ainda outro objetivo da presente invenção é sintetizar ésteres de poliol diferentes com polióis diferentes tendo 5-6 átomos de carbono e um total de 2-4 grupos hidroxila.

Outro objetivo adicional da invenção é produzir ésteres totais de polióis tendo um valor de hidroxila $\leq 1,0$ mg KOH/g.

É também um objetivo da presente invenção avaliar os ésteres de poliol quanto ao seu potencial como óleos básicos lubrificantes através da caracterização quanto a propriedades tais como viscosidade, índice de viscosidade, ponto de fluidez, ponto de fulgor e testes de corrosão de cobre.

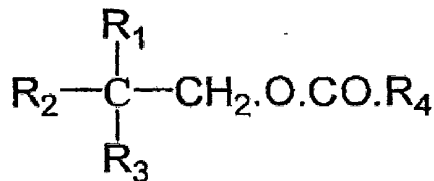
Sumário da Invenção

Na presente invenção novos ésteres de poliol foram preparados com ácidos graxos insaturados puros de ácido undecenoico ou com seu derivado hidrogenado ácido undecanoico. Ácido undecenoico é geralmente

preparado a partir de óleo de rícino (óleo vegetal não comestível) usando reação de pirólise. Tipos diferentes de óleos básicos lubrificantes que foram preparados com ácido 10-undecenoico e ácido undecanoico ou suas misturas com polióis diferentes têm 5-6 átomos de carbono e um total de 2-4 grupos hidroxila. Os produtos foram caracterizados pelas suas propriedades físico-químicas e avaliados quanto ao seu uso como óleos básicos lubrificantes potenciais.

Descrição Detalhada da Invenção

Desta maneira, a presente invenção provê um composto de fórmula geral 1



Fórmula geral 1

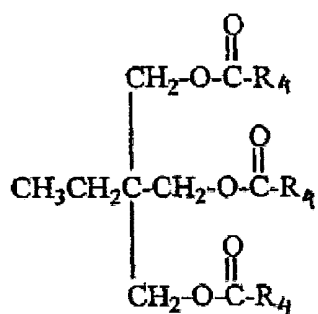
em que R_1 , R_2 , R_3 são selecionados do grupo consistindo em CH_3 , CH_3CH_2- , $-CH_2OCOR_4$

em que R_4 é selecionado de $CH_2=CH-(CH_2)_8-$ ou $CH_3-(CH_2)_9-$ individualmente ou em combinação dos mesmos.

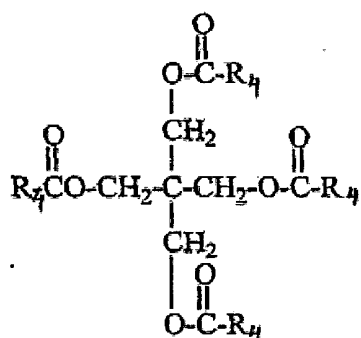
Em uma modalidade da presente invenção em que R_1 e R_3 são $-CH_2OCOR_4$; R_2 é selecionado de um grupo consistindo em CH_3 , CH_3CH_2- , $-CH_2OCOR_4$ em que R_4 é selecionado de $CH_2=CH-(CH_2)_8-$ ou $CH_3-(CH_2)_9-$ individualmente ou em combinação dos mesmos.

Em outra modalidade da presente invenção em que R_1 e R_3 são CH_3 , R_2 é CH_2OCOR_4 em que R_4 é selecionado de $CH_2=CH-(CH_2)_8-$ ou $CH_3-(CH_2)_9-$ individualmente ou em combinação dos mesmos.

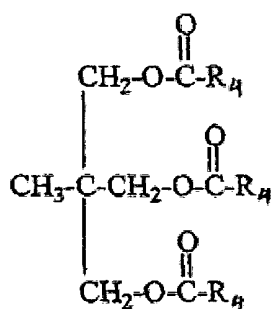
Em ainda outra modalidade da presente invenção em que a fórmula estrutural do composto de fórmula geral 1 compreendendo:



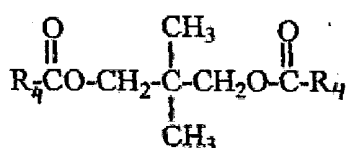
Triéster de TMP



Tetraésteres de PE



Triésteres de TME



Diéster de neopentilglicol

em que R é $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_8-$ ou $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-$ ou uma combinação dos mesmos.

5 Em ainda outra modalidade da presente invenção em que os compostos representativos da fórmula geral compreendendo:

- i. Triésteres de Trimetilolpropano do Ácido 10-Undecenoico, isto é, 10-undecenoato de 2,2-Di[(10-undecenoiloxi)metil]butil
- ii. Tetra Ésteres de Pentaeritritol do Ácido 10-Undecenoico, isto

é, 10-undecenoato de 3-(10-Undecenoiloxi)-2,2-di[(10-undecenoiloxi)metil]propil

iii. Triésteres de trimetiloletano do Ácido 10-Undecenoico, isto é, 10-undecenoato de 2-Metil-3-(10-undecenoiloxi)-2-[(10-undecenoiloxi)metil]propil

iv. Diésteres de neopentilglicol do Ácido 10-Undecenoico, isto é, 10-undecenoato de 2,2-Dimetil-3-(10-undecenoiloxi)propil

v. Triésteres de Trimetilolpropano do Ácido Undecanoico, isto é, undecanoato de 2,2-Di(undecanoiloxi)metil]butil.

10 Desta maneira, a presente invenção provê um processo para preparação de compostos da fórmula geral I compreendendo as etapas: reação de um ácido graxo de cadeia média tal como ácido 10-undecenoico, ácido undecanoico e suas misturas com grupo alquenila terminal ou sua forma hidrogenada ou suas misturas com polióis di-, tri- e tetra-hídricos na presença de um catalisador sob atmosfera inerte em uma temperatura variando

15 entre 180 e 190° C por um período variando entre 5 a 7 horas, purificação do composto através de destilação de ácido não reagido em pressão reduzida e tratamento com alumina básica.

Em uma modalidade da presente invenção em que os polióis di-, tri- e tetra-hídricos usados são selecionados de um grupo consistindo em neopentilglicol, trimetilolpropano, trimetiloletano e pentaeritritol.

Em outra modalidade da presente invenção em que a reação pode ser realizada usando uma razão molar de poliol para ácido carboxílico ou suas misturas na faixa de 1:6 a 1:10.

25 Em ainda outra modalidade da presente invenção em que o cloreto estanhoso é usado como catalisador na concentração de 0,1% com base na quantidade de reagentes.

Em uma modalidade adicional da presente invenção em que os valores hidroxila dos compostos preparados através do processo é $\leq 1,0$ mg KOH/g.

30 Em uma modalidade da presente invenção em que os compostos são úteis como óleos básicos lubrificantes e adequados para preparação

de formulações lubrificantes para aplicação em lubrificantes automotivos, óleos de trabalho em metal, óleos hidráulicos e outros óleos industriais.

Óleos vegetais proveem a maioria das propriedades lubrificantes desejáveis tal como boa lubrificação de limites, índice de viscosidade alto, ponto de fulgor alto e baixa volatilidade. Ésteres sintéticos preparados a partir de recursos renováveis tais como óleos vegetais exibem melhor desempenho em um custo menor comparado com ésteres sintéticos à base de óleo mineral. Uma nova classe de ésteres de polioliol à base de óleo vegetal é preparada através da esterificação de polióis diferentes tendo 5-6 átomos de carbono e grupos 2-4 hidroxila com ácido 10-undecenoico e/ou ácido undecanoico com um valor de hidroxila de $\leq 1,0$ mg KOH/g. Os ésteres resultantes foram caracterizados quanto a suas propriedades lubrificantes tais como viscosidade, índice de viscosidade, ponto de fluidez, ponto de fulgor e testes de corrosão de cobre. As propriedades indicam seu potencial como óleos básicos lubrificantes para lubrificantes automotivos, óleo de trabalho em metal, óleo hidráulico e outras aplicações industriais.

De acordo com a presente invenção, uma nova faixa de ésteres de polioliol é obtida através de esterificação de polióis com ácido 10-undecenoico, ácido undecanoico ou suas misturas. Polióis usados nesta invenção são exemplificados por trimetilolpropano, pentaeritritol, trimetiloletano e neopentil glicol. Os ésteres de polioliol foram preparados através de esterificação com ácido 10-undecenoico/undecanoico ou suas misturas na presença de cloreto estanhoso sob atmosfera de nitrogênio em temperatura elevada preferivelmente na faixa de 180-190° C com excesso de ácidos carboxílicos. O ácido em excesso foi destilado preferivelmente em temperatura na faixa de 140-160° C sob vácuo preferivelmente na faixa de 2-10 mm e o produto foi passado em alumina básica para remover impurezas ácidas.

Todos os ésteres de polioliol foram caracterizados quanto ao valor de hidroxila, número ácido total e avaliados quanto a propriedades tais como viscosidade, índice de viscosidade, ponto de fluidez, ponto de fulgor e valor de corrosão de cobre e constatados ser óleos básicos lubrificantes potenciais.

Os ésteres de poliol foram feitos através da reação de ácidos carboxílicos e polióis. Ácidos carboxílicos alifáticos não podem ser usados como lubrificante uma vez que eles são de natureza corrosiva, ácido 10-undecenoico e undecanoico são ácidos graxos de peso molecular inferior de
5 cadeia média com pressão de vapor mais alta e evaporaram durante seu uso como lubrificante. Os pontos de fusão de ácido 10-undecenoico e ácidos undecanoicos são 23-25° C e 28-31° C, respectivamente.

O número ácido total (TAN) (*Total Acid Number*) é uma propriedade muito importante para qualquer lubrificante. TAN indica a quantidade
10 de ácido livre presente no lubrificante. É conhecido dos especialistas na técnica de lubrificante que o valor de TAN tem que ser o mais baixo possível para obter um lubrificante de melhor qualidade. Então, uso de ácido como lubrificante não é possível.

Não há relatos sobre poliol usado diretamente como óleo básico
15 lubrificante.

Ésteres de poliol preparados usando ácidos graxos de cadeia média tal como ácido 10-undecenoico e ácidos undecanoicos têm cadeias ramificadas principais e isto é uma característica importante para ponto de fluidez baixo dos produtos.

20 Os ésteres em si são materiais ativos com alta eficácia lubrificante e suas matérias-primas, ácidos e polióis não exibem quaisquer propriedades lubrificantes.

Desta maneira, processo de esterificação cria uma classe totalmente nova de produtos no que diz respeito a propriedades lubrificantes.
25 Não há apenas aprimoramento de propriedades de substâncias e produtos de partida conhecidos. Esses ésteres derivados têm propriedades lubrificantes desejadas onde como material de partida não são adequados para serem usados como lubrificantes. Esses ésteres de poliol não diferem apenas significativamente, mas totalmente com relação à eficácia.

30 A presente invenção é ainda descrita através dos exemplos que seguem que são dados apenas para o propósito de ilustração e não pretendem limitar o escopo da invenção. Embora a invenção tenha sido descrita

em conjunto com exemplos e através de referência às suas modalidades, é evidente que muitas modificações e variações alternativas serão aparentes àqueles versados na técnica à luz do relatório acima, desta maneira é pretendido que a invenção compreenda essas e todas alternativas, variações e modificações similares que possam se encaixar no espírito e no escopo das reivindicações apensas.

EXEMPLO 1

Preparação de Triésteres de Trimetilolpropano do Ácido 10-Undecenoico

Trimetilolpropano (67 g, 0,5 mol) e ácido 10-undecenoico (920 g, 5,0 mols) foram carregados em um frasco de reação de 4 gargalos equipado com agitador, termômetro, condensador de água e uma purga de nitrogênio. A mistura de reação foi aquecida para 190° C sob atmosfera de nitrogênio na presença de cloreto estanhoso (1,0 g). A esterificação foi deixada continuar até que quantidade teórica de água fosse coletada. O produto bruto foi destilado em temperatura de 143° C e vácuo de 3 mm para remover ácido 10-undecenoico em excesso e passado em alumina básica para remover impurezas ácidas para render o produto (304 g) com valor ácido de 0,05. O produto foi avaliado quanto à viscosidade, índice de viscosidade (V.I.) (*Viscosity Index*), ponto de fluidez, ponto de fulgor e corrosão de tira de cobre e os dados são providos na tabela que segue.

Propriedade	Valor
Viscosidade a 40 °C cSt	23,87
Viscosidade a 100 °C cSt	5,33
Índice de Viscosidade	214
Ponto de Fluidez (°C)	-36
Ponto de Fulgor (°C)	286
Corrosão da tira de cobre	1 a
Valor de hidroxila (mg KOH/g)	0,3

A estrutura do produto título foi estabelecida através de estudos de ¹H RMN.

¹H RMN (CDCl₃, δ ppm): 0,9 [t, -CH₃], 1,2-1,5 [m, CH₃-CH₂], 3 x (-CH₂)₅, 1,5-1,7 [m, 3 x (-CO-CH₂-CH₂)], 2,0 [q, 3 x (-CH₂-CH=CH₂)], 2,3 (t,

3 x (-CO-CH₂-)], 4,0 [s, 3 x (-O-CH₂-)], 4,9-5,0 [m, 3 x (-CH=CH₂)], 5,7-5,8 [m, 3 x (-CH=CH₂)].

EXEMPLO 2

Preparação de Tetra Ésteres de Pentaeritritol do Ácido 10-

5 Undecenoico

Pentaeritritol (68 g, 0,5 mol) e ácido 10-undecenoico (920 g, 5 moles) foram carregados em um frasco de reação de 4 gargalos equipado com agitador, termômetro, condensador de água e uma purga de nitrogênio. A mistura de reação foi aquecida para 190° C sob atmosfera de nitrogênio na presença de cloreto estanhoso (1,0 g). A esterificação foi deixada continuar até que quantidade teórica de água fosse coletada. O produto bruto foi destilado em temperatura de 142° C e vácuo de 2 mm para remover ácido 10-undecenoico em excesso e passado em alumina básica para remover impurezas ácidas para dar o produto (366,6 g) com valor ácido de 0,17. O produto foi avaliado quanto à viscosidade, índice de viscosidade (V.I.), ponto de fluidez, ponto de fulgor e corrosão de tira de cobre e os dados são providos na tabela que segue.

Propriedade	Valor
Viscosidade a 40 °C cSt	36,17
Viscosidade a 100 °C cSt	7,31
Índice de Viscosidade	173
Ponto de Fluidez (°C)	+3
Ponto de Fulgor (°C)	296
Corrosão da tira de cobre	1 a
Valor de hidroxila (mg KOH/g)	0,7

A estrutura do produto título foi estabelecida através de estudos de ¹H RMN.

20 ¹H RMN (CDCl₃, δ ppm): 1,1-1,4 [m, 4 x (-CH₂)₅], 1,5-1,6 [m, 4 x (-CO-CH₂-CH₂)], 2,0 [q, 4 x (-CH₂-CH=CH₂)], 2,3 [t, 4 x (-CO-CH₂-)], 4,0 [s, 4 x (-O-(CH₂-)], 4,8-4,95 [m, 4 x (-CH=CH₂)], 5,6-5,8 [m, 4 x (-CH=CH₂)].

EXEMPLO 3

Preparação de Triésteres de Trimetiloletano do Ácido 10-

25 Undecenoico

Trimetiloletano (200 g, 1,66 mol) e ácido 10-undecenoico (3054 g, 16,6 mols) foram carregados em um frasco de reação de 4 gargalos equipado com agitador, termômetro, condensador de água e uma purga de nitrogênio. A mistura de reação foi aquecida para 190° C sob atmosfera de nitrogênio na presença de cloreto estanhoso (3,2 g). A esterificação foi deixada continuar até que quantidade teórica de água fosse coletada. O produto bruto foi destilado em temperatura de 144° C e vácuo de 3 mm para remover ácido 10-undecenoico em excesso e passado em alumina básica para remover impurezas ácidas para render o produto (994,0 g) com valor ácido de 0,11. O produto foi avaliado quanto à viscosidade, índice de viscosidade (V.I.), ponto de fluidez, ponto de fulgor e corrosão de tira de cobre e os dados são providos na tabela que segue.

Propriedade	Valor
Viscosidade a 40 °C cSt	24,49
Viscosidade a 100 °C cSt	5,51
Índice de Viscosidade	173
Ponto de Fluidez (°C)	-15
Ponto de Fulgor (°C)	296
Corrosão da tira de cobre	1 a
Valor de hidroxila (mg KOH/g)	0,4

A estrutura do produto título foi estabelecida através de estudos de ¹H RMN.

¹H RMN (CDCl₃, δ ppm): 1,0 [s, -CH₃], 1,2-1,4 [m, 3x (-CH₂)₅], 1,5-1,7 [m, 3 x (-CO-CH₂-CH₂)], 2,0 [q, 3 x (-CH₂-CH=CH₂)], 2,3 [t, 3 x (-CO-CH₂-)], 4,0 [s, 3 x (-O-CH₂-)], 4,9-5,0 [m, 3 x (-CH=CH₂)], 5,7-5,8 [m, 3 x (-CH=CH₂)].

EXEMPLO 4

Preparação de Diésteres de Neopentilglicol do Ácido 10-Undecenoico

Neopentilglicol (260 g, 2,5 mols) e ácido 10-undecenoico (2760 g, 15,0 mols) foram carregados em um frasco de reação de 4 gargalos equipado com agitador, termômetro, condensador de água e uma purga de nitrogênio. A mistura de reação foi aquecida para 190° C sob atmosfera de nitro-

gênio na presença de cloreto estanhoso (3,0 g). A esterificação foi deixada continuar até que quantidade teórica de água fosse coletada. O produto bruto foi destilado em temperatura de 143° C e vácuo de 3 mm para remover ácido 10-undecenoico em excesso e passado em alumina básica para remover impurezas ácidas para render o produto (1042,0 g) com valor ácido igual a 0,05. O produto foi avaliado para viscosidade, índice de viscosidade (V.I.), ponto de fluidez, ponto de fulgor e corrosão de tira de cobre e os dados são providos na tabela que segue.

Propriedade	Valor
Viscosidade a 40 °C cSt	11,21
Viscosidade a 100 °C cSt	3,20
Índice de Viscosidade	164
Ponto de Fluidez (°C)	-33
Ponto de Fulgor (°C)	254
Corrosão da tira de cobre	1 a
Valor de hidroxila (mg KOH/g)	0,3

A estrutura do produto título foi estabelecida através de estudos de ¹H RMN.

¹H RMN (CDCl₃, δ ppm): 0,87 [s, (-CH₃)₂], 1,2-1,4 [m, 2 x (-CH₂)₅], 1,6 [m, 2 x (-CO-CH₂-CH₂)], 2,0 [q, 2 x (-CH₂-CH=CH₂)], 2,3 [t, 2 x (-CO-CH₂-)], 3,8 [s, 2 x (-O-CH₂-)], 4,9-5,0 [m, 2 x (-CH=CH₂)], 5,6-5,8 [m, 2 x (-CH=CH₂)].

EXEMPLO 5

Preparação de Triésteres de Trimetilolpropano do Ácido Undecanoico

Trimetilolpropano (93,8 g, 0,7 mol) e ácido undecanoico (1302 g, 7,0 mols) foram carregados em um frasco de reação de 4 gargalos equipado com agitador, termômetro, condensador de água e uma purga de nitrogênio. A mistura de reação foi aquecida para 190° C sob atmosfera de nitrogênio na presença de cloreto estanhoso (1,4 g). A esterificação foi deixada continuar até que quantidade teórica de água fosse coletada. O produto bruto resultante foi destilado em temperatura de 155° C e vácuo de 7 mm para remover ácido undecanoico em excesso e passado em alumina básica para

remover impurezas ácidas para dar o produto (430,0 g) com valor ácido de 0,57. O produto foi avaliado quanto à viscosidade, índice de viscosidade (V.I.), ponto de fluidez, ponto de fulgor e corrosão de tira de cobre e os dados são providos na tabela que segue.

Propriedade	Valor
Viscosidade a 40 °C cSt	29,50
Viscosidade a 100 °C cSt	6,03
Índice de Viscosidade	157
Ponto de Fluidez (°C)	-9
Ponto de Fulgor (°C)	296
Corrosão da tira de cobre	1 a
Valor de hidroxila (mg KOH/g)	0,8

5 A estrutura do produto título foi estabelecida através de estudos de ^1H RMN.

^1H RMN (CDCl_3 , δ ppm): 0,8-0,9 [m, 4 x (- CH_3)], 1,15-1,35 [s amplo, 3 x (- CH_2)₇], 1,35-1,55 [m, CH_3 - CH_2 -C], 2,3 [t, 3 x (-CO- CH_2 -)], 4,0 [s, 3 x (-O- CH_2 -)],

10 EXEMPLO 6

Preparação de Triésteres de Trimetilolpropano de Mistura de Ácido 10-Undecenoico e Undecanoico em Razão Molar 1:1

Trimetilolpropano foi carregado (93,8 g, 0,7 mol) com mistura de ácido 10-undecenoico e ácido undecanoico em razão molar 1:1 (1288 g, 7,0 mols) em um frasco de reação de 4 gargalos equipado com agitador, termômetro, condensador de água e uma purga de nitrogênio. A mistura de reação foi aquecida para 190° C sob atmosfera de nitrogênio na presença de cloreto estanhoso (1,4 g). A esterificação foi deixada continuar até que quantidade teórica de água fosse coletada. O produto bruto resultante foi destilado em temperatura de 156° C e vácuo de 8 mm para remover ácidos 10-undecenoico e undecanoico em excesso e passado em alumina básica para remover impurezas ácidas para dar o produto (427,5 g) com valor ácido de 0,11. O produto foi avaliado quanto à viscosidade, índice de viscosidade (V.I.), ponto de fluidez, ponto de fulgor e corrosão de tira de cobre e os dados são providos na tabela que segue.

Propriedade	Valor
Viscosidade a 40 °C cSt	33,56
Viscosidade a 100 °C cSt	6,77
Índice de Viscosidade	165
Ponto de Fluidez (°C)	-18
Ponto de Fulgor (°C)	292
Corrosão da tira de cobre	1 a
Valor de hidroxila (mg KOH/g)	0,6

EXEMPLO 7

Preparação de Triésteres de Trimetilolpropano de Mistura de Ácido 10-Undecenoico e Ácido Undecanoico em Razão Molar 3:1

Trimetilolpropano (33,5 g, 0,25 mol) foi carregado com mistura de ácido 10-undecenoico e ácido undecanoico em razão molar 3:1 (461,3 g, 2,5 mols) em um frasco de reação de 4 gargalos equipado com agitador, termômetro, condensador de água e uma purga de nitrogênio. A mistura de reação foi aquecida para 190° C sob atmosfera de nitrogênio na presença de cloreto estanhoso (0,49 g). A esterificação foi continuada até que quantidade teórica de água fosse coletada. O triéster resultante foi destilado em temperatura de 158° C e vácuo de 8 mm para remover ácidos 10-undecenoico e undecanoico em excesso e passado em alumina básica para remover impurezas ácidas para render o produto (140,0 g) com valor ácido de 0,05. O produto foi avaliado quanto à viscosidade, índice de viscosidade (V.I.), ponto de fluidez, ponto de fulgor e corrosão de tira de cobre e os dados são providos na tabela que segue.

Propriedade	Valor
Viscosidade a 40 °C cSt	27,98
Viscosidade a 100 °C cSt	5,96
Índice de Viscosidade	150
Ponto de Fluidez (°C)	-24
Ponto de Fulgor (°C)	302
Corrosão da tira de cobre	1 a
Valor de hidroxila (mg KOH/g)	0,3

Vantagens da invenção:

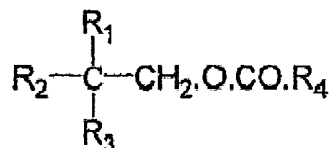
1. Ésteres de polioli do ácido 10-Undecenoico têm propriedades

lubrificantes superiores tais como pontos de fluidez baixos, índice de viscosidade alto e pontos de fulgor altos. Óleos vegetais com teor oleico alto são considerados candidatos potenciais para preparar óleos básicos biolubrificantes devido às suas boas propriedades de temperatura baixa e estabilidade à oxidação. Este teor oleico alto é geralmente conseguido através de modificação genética de óleos vegetais tais como óleos de soja, de semente de colza, girassol ou através de modificações químicas tal como hidrogenação seletiva de óleos poli-insaturados tal como óleo de soja. Ácido 10-undecenoico é um ácido graxo monoinsaturado tal como ácido oleico e ésteres de poliol do ácido 10-Undecenoico também têm propriedades de baixa temperatura e eles podem também exibir propriedades térmicas e oxidativas boas tais como ésteres de poliol de óleos vegetais oleicos superiores.

2. Embora ésteres de poliol preparados com ácido undecanoico tenham pontos de fluidez relativamente altos, eles terão propriedades de estabilidade à oxidação e térmica superiores devido ao seu teor de saturação alto e eles podem ser usados em aplicação onde necessidade de temperatura muito baixa não é um critério.

REIVINDICAÇÕES

1. Composto de fórmula geral 1



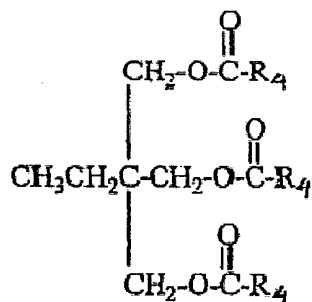
Fórmula geral 1

5 em que R_1 , R_2 e R_3 são selecionados do grupo consistindo em CH_3 , CH_3CH_2- , $-CH_2OCOR_4$ onde R_4 é selecionado de $CH_2=CH-(CH_2)_8-$ ou $CH_3-(CH_2)_9-$ individualmente ou em combinação dos mesmos.

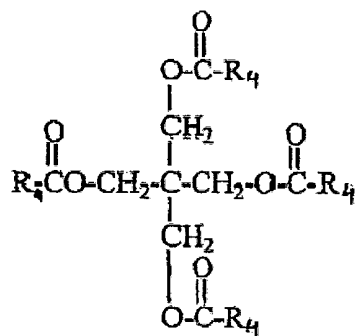
2. Composto, de acordo com a reivindicação 1, em que R_1 e R_3 são $-CH_2OCOR_4$; R_2 é selecionado de um grupo consistindo em CH_3 , CH_3CH_2- , $-CH_2OCOR_4$ onde R_4 é selecionado de $CH_2=CH-(CH_2)_8-$ ou $CH_3-(CH_2)_9-$ individualmente ou em combinação dos mesmos.

3. Composto, de acordo com a reivindicação 1, em que R_1 e R_3 são CH_3 , R_2 é $-CH_2OCOR_4$ em que R_4 é selecionado de $CH_2=CH-(CH_2)_8-$ ou $CH_3-(CH_2)_9-$ individualmente ou em combinação dos mesmos.

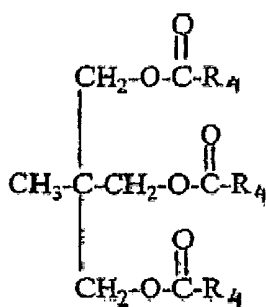
15 4. Composto, de acordo com a reivindicação 1, em que a fórmula estrutural do composto da fórmula geral compreende:



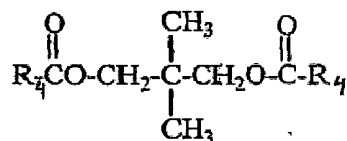
Triéster de TMP



Tetraésteres de PE



Triésteres de TME



Diéster de neopentilglicol

- 5 onde R é CH₂=CH-(CH₂)₈- ou CH₃-(CH₂)₉- ou uma combinação dos mesmos.
5. Composto, de acordo com a reivindicação 1, em que os compostos representativos de fórmula geral compreendem:
- vi. Triésteres de Trimetilolpropano do Ácido 10-Undecenóico, isto é, 2,2-Di[(10-undecenoiloxi)metil]butil 10-undecenoato
- 10 vii. Tetra Ésteres de Pentaeritritol do Ácido 10-Undecenóico, isto é, 3-(10-Undecenoiloxi)-2,2-di[(10-undecenoiloxi)metil]propil 10-undecenoato
- viii. Triésteres de trimetiloletano do Ácido 10-Undecenóico, isto é,
- 15 2-Metil-3-(10-undecenoiloxi)-2-[(10-undecenoiloxi)metil]propil 10-undecenoato
- ix. Diésteres de neopentilglicol do Ácido 10-Undecenóico, isto é, 2,2-Dimetil-3-(10-undecenoiloxi)propil 10-undecenoato
- x. Triésteres de Trimetilolpropano do Ácido Undecanóico, isto é, undecanoato de 2,2-Di(undecanoiloxi)metil]butil.
- 20 6. Processo para preparação de compostos de fórmula geral 1 compreendendo as etapas de: reação de um ácido graxo de cadeia média tais como ácido 10-undecenóico, ácido undecanóico e suas misturas com grupo alquenila terminal ou sua forma hidrogenada ou suas misturas com polióis di, tri e tetrahídricos na presença de um catalisador sob atmosfera
- 25 inerte em uma temperatura variando entre 180 e 190° C por um período va-

riando entre 5 a 7 horas, purificação do composto através de destilação de ácido não reagido em pressão reduzida e tratamento com alumina básica.

5 7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, em que os polióis di, tri- e tetrahídricos usados são selecionados de um grupo consistindo em neopentilglicol, trimetilolpropano, trimetiloletano e pentaeritritol.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 6, em que a reação é realizada usando uma razão molar de polioliol para ácido carboxílico ou suas misturas na faixa de 1:6 a 1:10.

10 9. Processo, de acordo com a reivindicação 6, em que o cloreto estanhoso é usado como catalisador na concentração de 0,1% com base na quantidade de reagentes.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 6, em que os valores hidroxila dos compostos preparados através do processo são $\leq 1,0$ mg KOH/g.

15 11. Processo, de acordo com a reivindicação 6, em que os compostos são úteis como óleos de base lubrificantes e adequados para preparação de formulações lubrificantes para aplicação em lubrificantes automotivos, óleos para metalurgia, óleos hidráulicos e outros óleos industriais.

20 12. Composto da fórmula geral 1 e processo para sua preparação substancialmente conforme aqui descrito com referência aos exemplos que acompanham o relatório.

RESUMO

Patente de Invenção: **"ÉSTERES DE POLIOL DE ÁCIDOS GRAXOS DE CADEIA MÉDIA E PROCESSO PARA PREPARAÇÃO DOS MESMOS"**.

A presente invenção refere-se a uma nova classe de ésteres de poliol baseados em química de óleo de fórmula geral 1 é preparada através da esterificação de polióis diferentes tendo 5-6 átomos de carbono e 2-4 grupos hidroxila com ácido 10-undecenóico e/ou ácido undecanóico com um valor hidroxila de $\leq 1,0$ mg KOH/g. Em que R_1 , R_2 e R_3 são selecionados do grupo consistindo em CH_3 , CH_3CH_2- , $-CH_2OCOR_4$ onde R_4 é selecionado de $CH_2=CH-(CH_2)_8-$ ou $CH_3-(CH_2)_9-$ individualmente ou em combinação dos mesmos. Os ésteres resultantes foram caracterizados quanto a propriedades lubrificantes tais como viscosidade, índice de viscosidade, ponto de fluidez, ponto de fulgor e testes de corrosão de cobre. As propriedades indicam seu potencial como bases lubrificantes promissoras para lubrificantes automotivos, óleo para metalúrgica, óleo hidráulico e outras aplicações industriais. Os óleos vegetais proveem a maior parte das propriedades lubrificantes desejadas, tais como boa lubrificação de limite, índice de viscosidade alto, ponto de fulgor alto e baixa volatilidade. Ésteres sintéticos preparados a partir de recursos renováveis tais como óleos vegetais exibem melhor desempenho em um custo menor comparado com ésteres sintéticos baseados em óleo mineral.