



19

OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 N.º de publicación: **ES 2 070 498**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: C10L 1/18

12

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **91910065.1**

86 Fecha de presentación : **29.05.91**

87 Número de publicación de la solicitud: **0 532 556**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **24.03.93**

54 Título: **Composición reodorizante.**

30 Prioridad: **29.05.90 GB 9011909**

45 Fecha de la publicación de la mención BOPI:  
**01.06.95**

45 Fecha de la publicación del folleto de patente:  
**01.06.95**

73 Titular/es: **Exxon Chemical Patents Inc.**  
**200 Park Avenue**  
**Florham Park New Jersey 07932, US**

72 Inventor/es: **Hart, Richard Joseph;**  
**Hirsch, Peter;**  
**Hein, Andreas y**  
**Gschwendtner, Wolfgang, Wilhelm, Josef**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Fernando**

**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 (artº 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCION

Esta invención se refiere al uso de reodorizantes en combustibles líquidos de petróleo, por ejemplo combustibles de destilados medios tales como gasóleos para calefacción.

Los destilados medios son combustibles obtenidos en el refinado de petróleo crudo como la fracción entre la fracción más ligera de queroseno y combustibles para motores a reacción, y la fracción de fuel pesado. Se emplean típicamente como gasóleo para motores Diesel y gasóleo para calefacción. Un problema con los combustibles de destilados medios es su olor que, dependiendo de la procedencia del gasóleo, puede variar desde aceptable a totalmente inaceptable para los que están en la proximidad del gasóleo tales como los usuarios. Hay por lo tanto una necesidad de proporcionar modos de reducir o neutralizar el olor de tales gasóleos.

Se conoce cómo incorporar ésteres en aceites combustibles. Por ejemplo, el documento US-A-4.353.710 describe la adición de extensores de combustibles de ésteres a combustibles de hidrocarburos más pesados que la gasolina. Asimismo, el documento GB-A-2.115.004 describe una composición de aditivos para combustibles de hidrocarburos que comprende una mezcla que incluye un éster alifático  $C_{1-6}$ , siendo el aditivo para mejorar la eficacia del combustible y proporcionar una combustión más limpia.

La invención se refiere al uso de aditivos reodorizantes para aceites tales como los anteriormente mencionados, siendo o incluyendo los aditivos ésteres en combinación con aceites esenciales y siendo usados, si se desea, sin efecto desfavorable en combinación con componentes corrientemente usados como aditivos para gasóleos para calefacción tales como mejoradores de combustión y desactivadores de metales.

La invención proporciona, en un primer aspecto, el uso en un combustible de destilados medios de un aditivo que comprende un éster mencionado en primer lugar que es soluble en el combustible, teniendo el éster hasta 25 átomos de carbono y procediendo de un ácido carboxílico y un alcohol, mezclado con un aceite esencial que es un reodorizante para el combustible, comprendiendo el aceite esencial uno o más aldehídos, cetonas, alcoholes y ésteres en el que cualquier éster en el aceite esencial es diferente del éster mencionado en primer lugar, en el que el aditivo enmascara o reduce el olor del combustible, siendo la concentración total del éster mencionado en primer lugar y el aceite esencial juntos en el combustible hasta de 500 p.p.m (peso:peso).

El descubrimiento de que el aditivo mencionado anteriormente es capaz de enmascarar o reducir el olor del aceite combustible es sorprendente ya que el olor de este último está generado por el efecto de muchos componentes. Así pues, no se podía esperar que se fuese capaz de enmascarar o reducir el olor de un aceite combustible mediante el uso de un éster de acuerdo con esta invención.

La concentración del éster y del aceite esencial juntos en el combustible requerida para producir un efecto reodorizante particular puede ser mu-

cho menor que la concentración del éster o del aceite esencial solos en el combustible requerida para producir un efecto reodorizante similar, es decir, el éster y el aceite esencial pueden actuar sinérgicamente.

Los descubrimientos de esta invención pueden ser económicamente significativos cuando el aceite esencial es mucho más caro que el éster. De este modo, el coste de los materiales para producir un efecto reodorizante dado sería más bajo, utilizando esta invención, que cuando se emplease un aceite esencial como el único reodorizante.

En un segundo aspecto, esta invención proporciona un combustible que comprende en una mezcla una proporción principal de un combustible de destilados medios y una proporción secundaria de un aditivo reodorizante que comprende un éster mencionado en primer lugar que es soluble en el combustible, tiene hasta 25 átomos de carbono y procede de un ácido carboxílico y un alcohol, mezclado con un aceite esencial que comprende uno o más aldehídos, cetonas, alcoholes y ésteres en el que cualquier éster en el aceite esencial es diferente del éster mencionado en primer lugar, siendo la concentración total del éster mencionado en primer lugar y del aceite esencial juntos en el combustible hasta de 500 p.p.m. (peso:peso).

El éster mencionado en primer lugar en esta invención tiene, como se ha indicado anteriormente, hasta 25 átomos de carbono. Preferiblemente tiene hasta 20 átomos de carbono tal como de 4 a 14, en particular, de 6 a 12 átomos de carbono. El ácido carboxílico, que preferiblemente tiene de 1 a 4 átomos de carbono, puede ser, por ejemplo, un ácido monocarboxílico alifático saturado. El alcohol, que preferiblemente tiene de 3 ó 4 a 10 átomos de carbono puede ser, por ejemplo, un alcohol monovalente alifático saturado. Los ésteres preferidos son ésteres alquílicos  $C_{4-10}$  de ácido acético. Pueden usarse ésteres solos o mezclas de los mismos tales como acetato de n-hexilo o una mezcla equimolecular de acetato de n-hexilo y acetato de n-octilo. Los ésteres, que pueden ser conocidos en la técnica, pueden obtenerse, por ejemplo, haciendo reaccionar un ácido carboxílico con el alcohol apropiado.

Por "aceite esencial" en esta memoria descriptiva se entiende cualquier sustancia distinta del éster mencionado en primer lugar, que tiene un olor que es capaz, cuando se usa solo, de enmascarar un olor de un combustible líquido de petróleo que se vaya a tratar. El aceite esencial no imparte necesariamente un olor fragante o agradable al combustible. Como se ha indicado anteriormente, tal aceite puede comprender uno o más aldehídos, cetonas, ésteres y alcoholes. Puede ser, por ejemplo, una mezcla que incluya todos los anteriores y puede contener otros constituyentes tales como compuestos de orgánicos de nitrógeno, lactonas, éteres (incluyendo acetales y cetales), hidrocarburos, y otros materiales orgánicos. Los aceites esenciales pueden ser, por ejemplo, mezclas patentadas. Son ejemplos de aceites esenciales, las mezclas patentadas producidas por Bush, Boake y Allen y otros perfumes patentados.

En la práctica de la invención, el combustible puede ser cualquier producto líquido de petróleo

entre GLP y fuel pesado, por ejemplo que hierva en el intervalo de 100°C a 500°C (por ejemplo, de 150°C a 400°C). Es preferible un gasóleo para motores Diesel o un gasóleo para calefacción, siendo el gasóleo para motores Diesel un combustible de destilados medios tal como el que está de acuerdo con una Especificación ASTM y siendo el gasóleo para calefacción un combustible de destilados medios para su uso en calefacción de espacios, por ejemplo de acuerdo con la Especificación ASTM D-396-80. Si se desea, puede incluir otros componentes tales como un mejorador de combustión o un desactivador de metales o ambos, ejemplos de los cuales son conocidos en la técnica. Adicionalmente, también puede incluirse un mejorador de flujo tal como los conocidos en la técnica.

Un mejorador de combustión es un compuesto tal como un compuesto organometálico que, cuando se usa en un gasóleo para calefacción, ayuda a la combustión de una pequeña gota de gasóleo para calefacción liberando un metal químicamente activo a la temperatura de la llama. De esta manera, se proporciona una superficie catalítica para que los hidrocarburos todavía no quemados den como resultado una mayor conversión del hollín generado. Un ejemplo de tales mejoradores de combustión son compuestos organometálicos emparejados tales como dicitropentadienilhierro, corrientemente conocido como ferroceno, en el que cada uno de los anillos de ciclopentadieno puede no estar sustituido o puede estar sustituido independientemente con uno o más grupos alquilo, cicloalquilo, arilo o grupos heterocíclicos.

Un desactivador de metales es un componente para desactivar metales que de otra manera ocasionarían que el aceite se deteriorara durante un periodo de almacenamiento. Tal deterioro, que es el de los materiales inestables tales como hidrocarburos insaturados en el aceite, puede dar como resultado la formación de sedimentos y gomas los cuales, en la utilización del aceite en una instalación para calefacción, afectan al funcionamiento global bloqueando los filtros de combustible y, cuando se depositan en la boquilla del quemador, perturbando el patrón de pulverización del combustible. Una causa de tal deterioro es la presencia de cobre que surge de su utilización como material de construcción en las instalaciones para calefacción; dicho cobre cataliza los procesos de deterioro. Un ejemplo de un desactivador de metales es un compuesto que contiene funcionalidad de amina secundaria, que permite que la circulación de los iones metálicos, y las cadenas laterales hidrófobas suficientemente grandes proporcionen solubilidad en el combustible. Un ejemplo específico es el producto de condensación de Mannich en forma de un fenol alquilado que tiene una cadena lateral de amina secundaria.

Los ejemplos de mejoradores de flujo conocidos en la técnica son copolímeros de etileno/éster de vinilo, copolímeros de fumarato/éster de vinilo, derivados de ácido ftálico, propionatos de etileno y terpolímeros que incluyen etileno y ésteres de vinilo.

Si se desea, el combustible puede incluir componentes adicionales. Algunos ejemplos son agentes dispersantes y detergentes tales como una

mezcla de anhídrido poliisobutilen-succínico y poliamina conocida en la técnica, y compuestos macrocíclicos tales como los descritos en los documentos US-A-4.637.886 y US-A-4.880.923 que se incorporan en este documento como referencia.

El éster y el aceite esencial pueden proporcionarse al combustible mediante adición al mismo de un concentrado que comprende, en una mezcla en solución en un disolvente para el mismo, un éster mencionado en primer lugar que es soluble en el combustible y que tiene hasta 25 átomos de carbono y que es de un ácido carboxílico y un alcohol, mezclado con un aceite esencial que comprende uno o más aldehídos, cetonas, alcoholes y ésteres en el que cualquier éster en el aceite esencial es diferente del éster mencionado en primer lugar. El disolvente debe ser compatible con el combustible; son ejemplos, disolventes aromáticos tales como los de una media de número de átomos de C de 9.

El concentrado puede incluir otros componentes, por ejemplo un mejorador de combustión, un desactivador de metales, un mejorador de flujo, o un agente dispersante/detergente tal como se ha descrito anteriormente. Como una generalización que sirva de ejemplo, la composición del concentrado puede caer dentro de los siguientes intervalos en los que los porcentajes se expresan en peso/peso: éster (1-25 %), aceite esencial (0,5-25 %), mejorador de combustión (1-50 %), desactivador de metales (2-25 %), y disolvente (25-80 %).

En ambos aspectos de la invención, las proporciones relativas de éster y aceite esencial pueden ser significativas. Así pues, la relación de aditivo y aceite (peso de aditivo:peso de aceite) puede estar en el intervalo de 1:20 a 20:1, por ejemplo, de 5:1 a 20:1. En ambos aspectos la concentración total de éster y aceite esencial juntos puede ser, por ejemplo de 5 ppm a 200 ppm, por ejemplo de 25 ppm a 200 ppm (peso:peso).

Lo que sigue son ejemplos de la invención.

#### Ejemplo 1

##### *Preparación de Concentrado*

Los siguientes componentes se mezclaron conjuntamente en las proporciones indicadas en las que todos los porcentajes se expresan en peso:peso. Los nombres patentados y/o fuentes pueden darse entre paréntesis.

Éster : acetato de n-heptilo; P.V. 0,5 kPa a 38°C (9,6 %)

Aceite esencial : un aceite esencial patentado que comprende una mezcla que incluye uno o más aldehídos, alcoholes y ésteres (1,2 %) (de Bush Boake y Allen; Referencia 11598).

Mejorador de Combustión: ferroceno (3,66 %) (de Pluto)

Desactivador de metales : fenol alquilado con cadena lateral de amina secundaria (10 %)

Disolvente : líquido aromático de una media de número de átomos de C de 9 (75,54 %).

*Uso del Concentrado*

El concentrado anteriormente preparado (11) se añadió a un gasóleo para calefacción (2.000 l) que tenía un olor desagradable y se mezcló completamente con el mismo mediante agitación para proporcionar 500 ppm del concentrado en el gasóleo, es decir, 48 ppm de éster y 6 ppm de aceite esencial.

*Ensayos*

Se introdujeron muestras del gasóleo para calefacción tratado mencionado anteriormente en recipientes y se evaluó el olor por seis personas independientemente en cada uno de los cinco días sucesivos a la misma hora cada día, siendo mantenidos cerrados los recipientes entre evaluaciones. Cada una de las personas evaluó el olor en una escala de 1 a 6 en cada uno de los días: 3 representa un olor neutro; más de 3 representa un olor desagradable en que un número más alto representa un olor más desagradable; y menos de 3 representa un olor agradable en que un número más bajo representa un olor más agradable. La evaluación media fue entre 2 y 3, lo que muestra que el concentrado había enmascarado completamente el olor desagradable original del gasóleo para calefacción.

*Ejemplo 2*

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, con la excepción de que el aceite esencial era un aceite patentado designado como BBA 11597 (de Bush Boake y Allen) y el gasóleo para calefacción contenía, después del tratamiento, 30 ppm del éster y 6 ppm del aceite esencial.

Las clasificaciones medias del olor fueron:

Día:	1	2	3	4	5
Clasificación:	2 <sup>1/2</sup>	2 <sup>1/2</sup>	2 <sup>1/2</sup>	2 <sup>1/2</sup>	2 <sup>1/2</sup>

*Ejemplo 3*

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2, con la excepción de que el aceite esencial era un aceite patentado designado como BBA 11622 (de Bush Boake y Allen).

Las clasificaciones medias del olor fueron:

Día:	1	2	3	4	5
Clasificación:	2	2	2 <sup>1/2</sup>	2	2

*Ejemplo 4*

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 2, con la excepción de que el aceite esencial era un aceite patentado designado como BBA 11621 (de Bush Boake y Allen).

Las clasificaciones medias del olor fueron:

Día:	1	2	3	4	5
Clasificación:	3 <sup>1/2</sup>	2 <sup>1/2</sup>	3	2	2

Los resultados anteriores ilustran la eficacia de la presente invención para enmascarar o volver agradable el olor desagradable original del gasóleo para calefacción. En cada ejemplo el aceite esencial y el éster eran cada uno independientemente incapaces de enmascarar el olor desagradable original del gasóleo para calefacción en las concentraciones indicadas.

## REIVINDICACIONES

1. El uso en un combustible de destilados medios de un aditivo que comprende un éster mencionado en primer lugar que es soluble en el combustible, teniendo el éster hasta 25 átomos de carbono y procediendo de un ácido carboxílico y un alcohol, mezclado con un aceite esencial que es un reodorizante para el combustible, comprendiendo el aceite esencial uno o más aldehídos, cetonas, alcoholes y ésteres en el que cualquier éster en el aceite esencial es diferente del éster mencionado en primer lugar en el que el aditivo enmascara o reduce el olor del combustible, siendo la concentración total del éster mencionado en primer lugar y el aceite esencial juntos en el combustible hasta de 500 p.p.m. (peso:peso).

2. El uso de la reivindicación 1, en el que el éster mencionado en primer lugar tiene de 4 a 14 átomos de carbono.

3. El uso de cualquiera de las dos reivindicaciones precedentes, en el que el ácido carboxílico tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

4. El uso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el alcohol tiene de 3 a 10 átomos de carbono.

5. El uso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el ácido es un ácido monocarboxílico alifático saturado.

6. El uso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el alcohol del éster mencionado en primer lugar es un alcohol monovalente alifático saturado.

7. El uso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el éster mencionado en primer lugar es un éster alquílico de ácido acético.

8. El uso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el combustible es un gasóleo para calefacción.

9. El uso de cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la razón de éster mencionado en primer lugar a aceite esencial está en el intervalo de 5:1 a 20:1 (peso:peso).

10. El uso de cualquiera de las reivindicaciones

precedentes, en el que la concentración de éster mencionado en primer lugar y aceite esencial juntos en el combustible está en el intervalo de 5 ppm a 200 ppm (peso:peso).

11. Una composición de combustible que comprende en una mezcla una proporción principal de un combustible de destilados medios y una proporción secundaria de un aditivo reodorizante que comprende un éster mencionado en primer lugar que es soluble en el combustible y que tiene hasta 25 átomos de carbono y que es procedido de un ácido carboxílico y un alcohol, mezclado con un aceite esencial que comprende uno o más aldehídos, cetonas, alcoholes y ésteres en el que cualquier éster en el aceite esencial es diferente del éster mencionado en primer lugar, siendo la concentración total del éster mencionado en primer lugar y el aceite esencial juntos en el combustible hasta de 500 p.p.m. (peso:peso).

12. La composición de la reivindicación 11, en la que el combustible es un gasóleo para calefacción.

13. La composición de la reivindicación 11 ó 12, en la que el éster mencionado en primer lugar tiene de 4 a 14 átomos de carbono.

14. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en la que el ácido carboxílico tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

15. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en la que el alcohol del éster mencionado en primer lugar tiene de 3 a 10 átomos de carbono.

16. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15, en la que el ácido es un ácido monocarboxílico alifático saturado.

17. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, en la que el alcohol del éster mencionado en primer lugar es un alcohol monovalente alifático saturado.

18. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17, en la que el éster mencionado en primer lugar es un éster alquílico de ácido acético.

---

**NOTA INFORMATIVA:** Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

---

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.

---