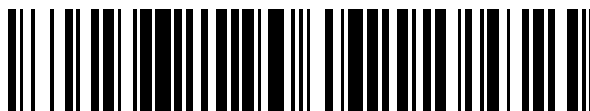


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 646**

51 Int. Cl.:

**C10L 1/19** (2006.01)

**C10L 1/197** (2006.01)

**C10L 1/198** (2006.01)

**C10L 1/196** (2006.01)

**C10L 1/224** (2006.01)

**C10L 1/234** (2006.01)

**C10L 10/08** (2006.01)

**C10L 10/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02762334 .7**

96 Fecha de presentación: **09.07.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1419224**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.05.2004**

54 Título: **Aditivos mejoradores de la lubricación con tendencia reducida a la emulsión para aceites combustibles altamente desulfurados**

30 Prioridad:  
**27.07.2001 DE 10136828**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.07.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.07.2012**

73 Titular/es:  
**CLARIANT PRODUKTE (DEUTSCHLAND) GMBH  
BRÜNINGSTRASSE 50  
65929 FRANKFURT AM MAIN, DE**

72 Inventor/es:  
**KRULL, Matthias y  
KUPETZ, Markus**

74 Agente/Representante:  
**Lehmann Novo, Isabel**

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).

ES 2 385 646 T3

## DESCRIPCIÓN

Aditivos mejoradores de la lubricación con tendencia reducida a la emulsión para aceites combustibles altamente desulfurados

5

La presente invención se refiere a aditivos a base de ésteres entre polioles y mezclas de ácidos grasos, así como a su uso para la mejora del efecto lubricante de aceites combustibles altamente desulfurados con simultánea tendencia reducida a la emulsión.

10 Aceites minerales y destilados de aceites minerales que se utilizan como aceites combustibles contienen, por lo general, 0,5% en peso y más de azufre, el cual, durante la combustión, provoca la formación de dióxido de azufre. Con el fin de reducir las contaminaciones del medio ambiente que resultan de ello, el contenido en azufre de aceites combustibles es reducido cada vez más. La norma EN 590, que se refiere a carburantes Diesel, prescribe actualmente en Alemania un contenido máximo en azufre de 350 ppm. En Escandinavia pasan a emplearse ya  
15 aceites combustibles con menos de 50 ppm y, en casos excepcionales, con menos de 10 ppm de azufre. Por norma general, estos aceites combustibles se preparan sometiendo a un refinado hidrogenante las fracciones obtenidas a partir del petróleo mediante destilación. Durante la desulfuración se eliminan, sin embargo, también otras sustancias que confieren a los aceites combustibles un efecto lubricante natural. A estas sustancias pertenecen, entre otros, compuestos poliaromáticos y polares.

20

Sin embargo, se ha demostrado ahora que las propiedades que reducen el rozamiento y el desgaste de los aceites combustibles empeoran con un grado creciente de desulfuración. A menudo, estas propiedades son tan deficientes que en los materiales lubricados por el carburante tales como p. ej., las bombas de inyección del distribuidor de motores Diesel se debe contar ya después de poco tiempo, con fenómenos de corrosión. El valor máximo  
25 establecido conforme a la norma EN 590 desde el año 2000 para el punto de destilación del 95% de como máximo 360°C y la reducción adicional del punto de destilación del 95% llevada a cabo entretanto en Escandinavia a menos de 350°C y, en parte, a menos de 330°C, continua acentuando esta problemática. Por lo tanto, en el estado conocido de la técnica se describen tandas que deben representar una solución a este problema (los denominados aditivos de lubricidad).

30

El documento EP-A-0 680 506 da a conocer que ésteres de ácidos grasos confieren a aceites combustibles altamente desulfurados un efecto lubricante mejorado. En particular, se menciona mono-oleato de glicerol y adipato de diisodécilo.

35 El documento EP-A-0 739 970 da a conocer la idoneidad de mezclas de ácidos grasos para la mejora de la capacidad lubricante de aceites combustibles pobres en azufre. Se dan a conocer composiciones de diferentes grados de esterificación y diferentes grados de saturación de los ácidos grasos.

40 El documento EP-A-0 839 174 da a conocer aceites combustibles mejorados en su efecto lubricante que son pobres en azufre y que comprenden una mezcla de poliésteres con ácidos grasos insaturados.

El documento DE-A-196 14 722 da a conocer aditivos lubricantes y de carburantes que, en esencia, se componen de monoésteres de ácidos grasos o mezclas de monoésteres y diésteres de ácidos grasos insaturados con 16 a 22 átomos de C con al menos dos polioles diferentes, presentan un comportamiento en frío más favorable que los correspondientes monoésteres o monoésteres y diésteres de polioles unitarios. Preferiblemente, como poliol se adecua una mezcla a base de glicerol y otro poliol del grupo trimetilolpropano, pentaeritritol y dipentaeritritol en la relación molar 1:1 a 3:1.

45

50 Sin embargo, los ésteres de ácidos grasos del estado conocido de la técnica, basados en mezclas de ácidos grasos comerciales, muestran en los aceites combustibles adicionados con las mismas, una acusada tendencia a la emulsión. Esto significa que al contacto de un aceite combustible de este tipo con agua tiene lugar una emulsión del agua en el aceite combustible. Estas emulsiones que inciden, en particular, en el límite de fases de aceite/agua no se pueden separar o sólo se pueden separar con gran complejidad. Dado que estas emulsiones como tales no pueden emplearse como aceites combustibles, reducen el valor de los productos. Este problema se manifiesta de  
55 manera particularmente intensa cuando se utilizan ésteres basados en mezclas de ácidos grasos naturales.

Por lo tanto, misión de la presente invención era encontrar aditivos mejoradores de la lubricación para aceites combustibles desulfurados que presentaran una tendencia a la emulsión reducida con respecto al estado conocido de la técnica.

60

Sorprendentemente, se encontró que ésteres a base de mezclas de ácidos grasos, que muestran una determinada combinación a base del índice de hidroxilo y el índice de yodo, no presentan la capacidad de emulsión de los ésteres del estado conocido de la técnica y tienen un efecto lubricante extraordinario en aceites combustibles desulfurados. Presumiblemente, la tendencia reducida a la emulsión viene determinada por dos efectos: por una parte, el intervalo de polaridad determinado por el índice OH de los aditivos determina una afinidad reducida de los principios activos anfífilos con respecto al agua. Por otra parte, al mismo tiempo se perturba la configuración de estructuras tensioactivas micelares debido al número de dobles enlaces establecidos por el índice de yodo en los radicales alquilo.

Por lo tanto, objeto de la invención son aceites combustibles con un contenido en azufre de como máximo 0,035% en peso, que contienen al menos un éster a base de un alcohol divalente o polivalente y una mezcla de ácidos grasos insaturados y, eventualmente, saturados, cuyas longitudes de cadenas de carbonos se encuentran entre 8 y 30 átomos de carbono, presentando los ésteres mencionados un índice de OH entre 110 y 195 mg de KOH/g de éster y un índice de yodo de más de 100 g de I/100 g de éster, en cantidades de 0,001 a 0,5% en peso referido al aceite combustible.

Otro objeto de la invención es el uso de los aditivos de acuerdo con la invención en cantidades de 0,001 a 0,5% en peso, referido al aceite combustible, para la mejora del efecto lubricante de aceites combustibles con un contenido en azufre de a lo sumo 0,035% en peso.

Ácidos grasos preferidos, que son componente de la mezcla de ácidos grasos, son aquellos con 10 a 26 átomos de C, en particular 12 a 22 átomos de C. Los radicales alquilo de los ácidos grasos se componen esencialmente de carbono e hidrógeno. Sin embargo, también pueden portar otros sustituyentes tales como, p. ej., grupos hidroxilo, halógeno, amino o nitro, siempre que éstos no perjudiquen al predominante carácter de hidrocarburos. Los ácidos grasos contenidos en la mezcla de ácidos grasos contienen preferiblemente al menos un doble enlace. Pueden contener varios dobles enlaces, por ejemplo 2 ó 3 dobles enlaces y pueden tener un origen natural o sintético. En el caso de ácidos carboxílicos varias veces insaturados, sus dobles enlaces pueden estar aislados o también conjugados. En mezclas preferidas de ácidos grasos, al menos el 50% en peso, en particular al menos el 75% en peso, en especial al menos el 90% en peso de los ácidos grasos contienen uno o varios dobles enlaces. Los índices de yodo de los ácidos grasos en los que se fundamentan los ésteres de acuerdo con la invención se encuentran preferiblemente entre 105 y 190, en particular de 110 a 180 y, en especial, de 120 a 180 g de I/100 g de éster.

Mezclas de ácidos grasos adecuadas contienen al menos dos ácidos grasos insaturados con 10 a 26 átomos de C. Ácidos grasos insaturados adecuados son, por ejemplo, ácido oleico, ácido erúcico, ácido palmitoleico, miristoleico, linoleico, linolénico, eleosteárico, araquidónico y/o ricinoleico. Preferiblemente, de acuerdo con la invención, se emplean mezclas o bien fracciones de ácidos grasos obtenidas a partir de grasas y aceites naturales tales como, p. ej., ácido graso de aceite de cacahuete, de pescado, de aceite de lino, de aceite de palma, de aceite de colza, de ricino, aceite de ricino, aceite de colza, aceite de soja, aceite de girasol y aceite de taloil, que presentan correspondientes índices de yodo.

Junto a ellos, las mezclas de ácidos grasos pueden contener cantidades secundarias, es decir de hasta 10% en peso, preferiblemente menos de 5%, en especial menos de 2% de ácidos grasos saturados tales como, por ejemplo, ácido láurico, tridecanoico, mirístico, pentadecanoico, palmítico, margarínico, esteárico, isoesteárico, araquídico y behénico.

Como componente de las mezclas de ácidos grasos son asimismo adecuados ácidos dicarboxílicos tales como ácidos grasos dímeros y ácidos alquil- así como alquenil-succínicos con radicales alqu(en)ilo  $C_8 - C_{50}$ , preferiblemente con radicales alquilo  $C_8 - C_{40}$ , en particular con radical alquilo  $C_{12} - C_{22}$ . Los radicales alquilo pueden ser lineales al igual que ramificados (alquenos oligomerizados, PIB). Se prefieren porciones de hasta 10% en peso, en particular menos de 5% en peso.

Los ácidos grasos pueden contener, además, 1-40, en especial 1-25% en peso, en particular 1-5% en peso de ácidos resinosos.

Alcoholes adecuados contienen preferiblemente 2 a 6, en particular 3 a 4 átomos de carbono, y 2 a 5, en particular 3 a 4 grupos hidroxilo, pero como máximo un grupo hidroxilo por cada átomo de carbono. Alcoholes particularmente adecuados son etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, glicerol y pentaeritrol.

Los ésteres se pueden preparar a partir de alcoholes y ácidos grasos de manera conocida mediante esterificación. Alternativamente, también es posible la saponificación parcial de grasas y aceites que se presentan de forma natural.

Ésteres de acuerdo con la invención son aquellos que se pueden preparar a partir de un alcohol divalente o polivalente y una mezcla de ácidos grasos. En este caso, quedan comprendidas tanto mezclas, por ejemplo a base de monoésteres y un alcohol con diferentes ácidos grasos, de monoésteres de diferentes alcoholes con diferentes ácidos grasos, como también mezclas de monoésteres, diésteres y/o triésteres, o, eventualmente, ésteres superiores, de uno o varios alcoholes con diferentes ácidos grasos. Los ésteres son conforme a la invención, si se pueden preparar a partir de una mezcla de ácidos grasos.

Los índices de yodo de los ésteres de acuerdo con la invención se encuentran preferiblemente entre 100 y 180, en particular de 110 a 150 g de I/100 g de éster. Los índices de yodo resultan del índice de yodo de la mezcla de ácidos grasos en la que se fundamenta y el alcohol utilizado para la esterificación de modo estequiométrico.

El índice de OH de los ésteres en el aditivo de acuerdo con la invención oscila entre 110 y 195, en particular entre 130 y 190 mg de KOH/g de éster. Por norma general, se trata en este caso de mezclas de diferentes ésteres, p. ej. de mezclas a base de mono-, di- y tri-glicéridos, mezclas tal como resultan en la esterificación de polioles.

Los aditivos de acuerdo con la invención se añaden a aceites en cantidades de 0,001 a 0,5% en peso, preferiblemente 0,005 a 0,3% en peso y, en especial, 0,01 a 0,1% en peso. En este caso, pueden emplearse como tales o también disueltos en disolventes tales como, p. ej., hidrocarburos o mezclas de hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos tales como, p. ej., tolueno, xileno, etilbenceno, decano, pentadecano, fracciones de bencina, queroseno o mezclas comerciales de disolventes tal como el disolvente nafta, <sup>®</sup>Shellsol AB, <sup>®</sup>Solvesso 150, <sup>®</sup>Solvesso 200, tipos <sup>®</sup>Exxsol, <sup>®</sup>Isopar y <sup>®</sup>Shellsol D. Preferiblemente, los aditivos de acuerdo con la invención contienen 1-80%, en especial 10-70%, en particular 25-60% de disolventes. Los aditivos que pueden emplearse también sin problemas a temperaturas bajas de, por ejemplo -30°C y menores, mejoran la capacidad lubricante de los aceites adicionados con una simultánea tendencia reducida a la emulsión.

Para la preparación de paquetes de aditivos para soluciones a problemas especiales, los aditivos de acuerdo con la invención pueden emplearse también junto con uno o varios co-aditivos solubles en aceite, que por sí solos mejoran las propiedades de flujo en frío y/o el efecto lubricante de aceites brutos, aceites lubricantes o aceites combustibles. Ejemplos de co-aditivos de este tipo son copolímeros con contenido en acetato de vinilo, o terpolímeros del etileno, dispersantes de parafina, polímeros peine, resinas de alquifénol-aldehído, así como anfífilos solubles en aceite.

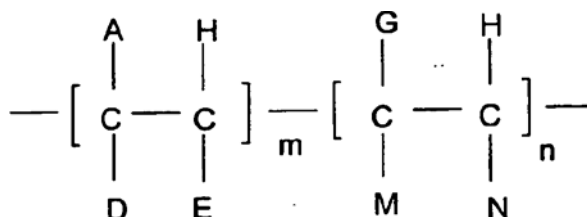
Así, se han acreditado extraordinariamente mezclas de los aditivos de acuerdo con la invención con copolímeros que contienen 10 a 40% en peso de acetato de vinilo y 60 a 90% en peso de etileno. Según otra ejecución de la invención, los aditivos de acuerdo con la invención se emplean en mezcla con terpolímeros de etileno/acetato de vinilo/ésteres vinílicos del ácido neononanoico o terpolímeros de etileno-acetato de vinilo/éster vinílico del ácido neodecanoico para la mejora simultánea de la capacidad de flujo y del efecto lubricante de aceites minerales o destilados de aceites minerales. Los terpolímeros de los ésteres vinílicos del ácido neononanoico o bien de los ésteres vinílicos del ácido neodecanoico contienen, además de etileno, 10 a 35% en peso de acetato de vinilo y 1 a 25% en peso del respectivo compuesto neo. Otros copolímeros preferidos contienen, junto a etileno y 10 a 35% en peso de ésteres vinílicos, además 0,5 a 20% en peso de olefina tal como diisobutileno, 4-metilpenteno o norborneno. La relación de mezcla de los aditivos de acuerdo con la invención con los copolímeros de etileno/acetato de vinilo o bien los terpolímeros a base de etileno, acetato de vinilo y los ésteres vinílicos del ácido neononanoico o bien del ácido neodecanoico, precedentemente descritos, asciende (en partes en peso) a 20:1 hasta 1:20, preferiblemente a 10:1 hasta 1:10.

Para su uso como mejoradores del flujo y/o aditivo de lubricidad, los productos de reacción de acuerdo con la invención pueden emplearse, además, junto con dispersantes de parafina. Los dispersantes de parafina reducen el tamaño de los cristales de parafina y determinan que las partículas de parafina no se depositen, sino que queden dispersadas coloidalmente con una tendencia claramente reducida a la sedimentación. Además, potencian el efecto lubricante de los aditivos de acuerdo con la invención. Como dispersantes de parafina se han acreditado compuestos polares solubles en aceite con grupos iónicos o polares, p. ej. sales de amina y/o amidas que se obtienen por reacción de aminas alifáticas o aromáticas, preferiblemente aminas alifáticas de cadena larga con ácidos mono-, di-, tri- o tetra-carboxílicos alifáticos o aromáticos o sus anhídridos (véase el documento US 4 211 534). Otros dispersantes de parafina son copolímeros del anhídrido del ácido maleico y compuestos  $\alpha,\beta$ -insaturados que pueden hacerse reaccionar, eventualmente, con monoalquilaminas primarias y/o alcoholes alifáticos (véase el documento EP 0 154 177), los productos de reacción de alquienilspirobis lactonas con aminas (véase el documento EP 0 403 279 B1) y, según el documento EP 0 606 055 A2, productos de reacción de terpolímeros a base de anhídridos del ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturados, compuestos  $\alpha,\beta$ -insaturados y polioxialquilenéteres de alcoholes insaturados inferiores. También son adecuadas resinas de alquifénol-aldehído como dispersantes de parafina.

Así, los aditivos de acuerdo con la invención pueden emplearse en mezcla con resinas de alquifénol-formaldehído.

Finalmente, en otra forma de realización de la invención, los aditivos de acuerdo con la invención pueden utilizarse junto con polímeros peine. Por ello se entienden polímeros en los que los radicales hidrocarbonados están unidos a una cadena principal del polímero con al menos 8, en particular al menos 10 átomos de carbono. Preferiblemente, se trata de homopolímeros, cuyas cadenas laterales de alquilo contienen al menos 8 y, en particular, al menos 10 átomos de carbono. En el caso de los copolímeros, al menos el 20%, preferiblemente al menos el 30% de los monómeros presentan cadenas laterales (véase Comb-like Polymers-Structure and Properties; N.A: Platé y V.P. Shibaev, J. Polym. Sci. Macromolecular Revs. 1974, 8, 117 y siguientes). Ejemplos de polímeros peine adecuados son, p. ej., copolímeros de fumarato/acetato de vinilo (véase el documento EP 0 153 176 A1), copolímeros a base de una  $\alpha$ -olefina  $C_6$ - $C_{24}$  y una imida del ácido N-alquil- $C_6$ - $C_{22}$ -maleico (véase el documento EP 0 320 766), además copolímeros esterificados de olefina/anhídrido de ácido maleico, polímeros y copolímeros de  $\alpha$ -olefinas y copolímeros esterificados de estireno y anhídrido del ácido maleico.

Los polímeros peine pueden describirse, por ejemplo, por la fórmula



En ella significan

- A  $R'$ ,  $\text{COOR}'$ ,  $\text{OCOR}'$ ,  $R''\text{-COOR}'$  u  $\text{OR}'$ ;
- D H,  $\text{CH}_3$ , A o R;
- E H o A;
- G H,  $R''$ ,  $R''\text{-COOR}'$ , un radical arilo o un radical heterocíclico;
- M H,  $\text{COOR}''$ ,  $\text{OCOR}''$ ,  $\text{OR}''$  o  $\text{COOH}$ ;
- N H,  $R''$ ,  $\text{COOR}''$ ,  $\text{OCOR}$ ,  $\text{COOH}$  o un radical arilo;
- $R'$  una cadena hidrocarbonada con 8-150 átomos de carbono;
- $R''$  una cadena hidrocarbonada con 1 a 10 átomos de carbono;
- m un número entre 0,4 y 1,0; y
- n un número entre 0 y 0,6.

La relación de mezcla (en partes en peso) de los aditivos de acuerdo con la invención con resinas o bien polímeros peine asciende en cada caso a 1:10 hasta 20:1, preferiblemente a 1:1 hasta 10:1.

Los aditivos de acuerdo con la invención son particularmente bien adecuados para uso en destilados medios. Como destilados medios se designan, en particular, aquellos aceites minerales que se obtienen por destilación de aceite bruto y que tienen un punto de ebullición en el intervalo de 120 a 450°C, por ejemplo queroseno, combustible jet, Diesel y aceite de calefacción. Los aceites pueden contener también alcoholes tales como metanol y/o etanol o pueden consistir en éstos. Preferiblemente, los aditivos de acuerdo con la invención se utilizan en destilados medios que contienen menos de 350 ppm de azufre, en particular menos de 200 ppm de azufre y, en casos especiales, menos de 50 ppm de azufre. En este caso se trata, por lo general, de aquellos destilados medios que han sido sometidos a un refinamiento hidrogenante y que, por lo tanto, sólo contienen pequeñas proporciones de compuestos poliaromáticos y polares que les confieren un efecto lubricante natural. Los aditivos de acuerdo con la invención se utilizan, además, de preferencia en aquellos destilados medios que presentan puntos de destilación del 95% por debajo de 370°C, en particular, 350°C y, en casos especiales, por debajo de 330°C. También pueden emplearse como componentes en aceites lubricantes.

Las mezclas pueden utilizarse solas o también junto con otros aditivos, p. ej. con reductores del punto de solidificación o coadyuvantes de desparafinación, como inhibidores de la corrosión, antioxidantes, inhibidores de lodos, supresores de la neblina, mejoradores de la conductividad, aditivos de lubricidad y aditivos para reducir el punto de turbidez. Además de ello, se emplean con éxito junto con paquetes de aditivos que, entre otros, contienen aditivos dispersantes exentos de cenizas conocidos, detergentes, desespumantes e inhibidores de la corrosión. Entre los aditivos de acuerdo con la invención y los otros aditivos mencionados se consiguen en este caso las sinergias descritas en el estado conocido de la técnica en relación con las propiedades de flujo en frío conforme al documento WO-95/03377 y la lubricidad conforme al documento WO-96/18708 así como WO-96/23855.

La actividad de los aditivos de acuerdo con la invención como aditivos de lubricidad se explica con mayor detalle

mediante los siguientes ejemplos.

#### Ejemplos

- 5 Tabla 1: Caracterización de los aditivos utilizados  
(ci = conforme a la invención, C = comparativo)

| Aditivo | Índice de OH<br>[mg de KOH/g] | Índice de yodo<br>[g de I/100 g] | Caracterización química                                                |
|---------|-------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| A (ci)  | 158                           | 103                              | Ésteres parciales a base de glicerol y ácido graso de aceite de soja   |
| B (C)   | 181                           | 52                               | Ésteres parciales a base de glicerol y ácido graso de sebo             |
| C (C)   | 153                           | 76                               | Ésteres parciales a base de glicerol y oleína                          |
| D       | 88                            | 116                              | Ésteres parciales a base de glicerol y ácido graso de aceite de taloíl |
| E (ci)  | 193                           | 122                              | Ésteres parciales a base de glicerol y ácido graso de aceite de taloíl |
| F (C)   | 278                           | 77                               | Ésteres parciales a base de glicerol y oleína                          |

- 10 Los índices de OH se determinan conforme a la norma DIN 53240 mediante reacción con una cantidad definida de acetanhidrido en exceso y subsiguiente titulación del ácido acético formado.

- 15 Los índices de yodo se determinan según Kaufmann. Para ello, una muestra de masa conocida se mezcla con una cantidad en exceso definida de una disolución metanólica de bromo, añadiéndose en los dobles enlaces una cantidad de bromo equivalente al contenido de dobles enlaces en la muestra. El exceso de bromo se vuelve a titular con tiosulfato de sodio.

Tabla 2: Ésteres conforme al estado conocido de la técnica  
(valores comparativos)

| Éster                          | Índice de OH [mg de KOH/g] | Índice de yodo [g de I/100 g] |
|--------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| Monooleato de glicerilo (puro) | 315                        | 71                            |
| Dioleato de glicerilo (puro)   | 90                         | 82                            |
| EP 0 839 174, Ej. A            | 181                        | 78                            |
| EP 0 839 174, Ej. B            | 315                        | 71                            |
| EP 0 839 174, Ej. C            | 317                        | 143                           |
| EP 0 739 970, Ej. A            | 181                        | 77                            |
| EP 0 739 970, Ej. G            | 284                        | 120                           |
| EP 0 739 970, Ej. H            | 141                        | 44                            |
| EP 0 739 970, Ej. I            | 155                        | 72                            |
| EP 0 739 970, Ej. J            | 111                        | 74                            |
| EP 0 739 970, Ej. K            | 185                        | 78                            |
| EP 0 739 970, Ej. L            | 122                        | 81                            |
| EP 0 739 970, Ej. M            | 192                        | 77                            |
| EP 0 739 970, Ej. N            | 8                          | 86                            |
| EP 0 739 970, Ej. O            | 84                         | 75                            |
| EP 0 739 970, Ej. P            | 227                        | 76                            |
| EP 0 739 970, Ej. Q            | 184                        | 73                            |
| EP 0 739 970, Ej. R            | 192                        | 62                            |

- 20 Tendencia a la emulsión en destilados medios

- 25 El examen de la tendencia a la emulsión de aditivos tiene lugar conforme a la norma ASTM D 1094-85. 80 ml de un combustible Diesel se mezclan en un cilindro vertical de 100 ml con 250 ppm del aditivo a ensayar y se atempera durante 15 minutos a 60°C y se sacude. Después del enfriamiento hasta la temperatura ambiente, se añaden 2 ml de

disolución tampón y se sacude durante 2 minutos. Al cabo de 5 minutos, la muestra se valora ópticamente según los siguientes criterios:

| Evaluación de la capa de separación                                                                                                                                                               | Evaluación de la separación de fases                                                                                                                                                                                            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 Transparente y limpia                                                                                                                                                                           | 1 Ausencia completa de todas las emulsiones y/o deposiciones en ambas fases o arriba sobre la fase oleosa.                                                                                                                      |
| 1b Pequeñas ampollas transparentes que aproximadamente no cubren más del 50% de la capa de separación. Ninguna estría, ninguna formación de película u otra humectación en la capa de separación. | 2 Como en (1), pero adicionalmente pequeñas burbujitas de aire o pequeñas gotitas de agua en la fase oleosa.                                                                                                                    |
| 2 Estrías, formación de película u otra humectación en la capa de separación                                                                                                                      | 3 Emulsiones y/o precipitados en ambas fases o arriba sobre la fase oleosa, y/o gotas en la fase acuosa o adheridas a la pared (exceptuada la pared por encima de la fase oleosa). Entre paréntesis: cantidad de la fase acuosa |
| 3 Reborde estrecho o ligera formación de espuma, o ambos                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                 |
| 4 Reborde denso o intensa formación de espuma, o ambos                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                 |

5 Tabla 3: Tendencia a la emulsión de los aditivos

| Ejemplo | Aditivo | Capa de separación | Separación de fases           | Fase oleosa        | Fase acuosa  |
|---------|---------|--------------------|-------------------------------|--------------------|--------------|
| 1       | A       | 1b                 | 2 (20 ml de H <sub>2</sub> O) | ligeramente turbia | transparente |
| 2 (C)   | B       | 3                  | 3 (8 ml de H <sub>2</sub> O)  | turbia             | transparente |
| 3 (C)   | C       | 4                  | 3 (10 ml de H <sub>2</sub> O) | turbia             | transparente |
| 4       | D       | 2                  | 2 (20 ml de H <sub>2</sub> O) | ligeramente turbia | transparente |
| 5       | E       | 2                  | 2 (20 ml de H <sub>2</sub> O) | ligeramente turbia | transparente |
| 6 (C)   | F       | 3                  | 3 (6 ml de H <sub>2</sub> O)  | turbia             | transparente |

Efecto lubricante en destilados medios

10 El efecto lubricante de los aditivos se llevó a cabo por medio de un aparato HFRR de la razón social PCS Instruments en aceites adicionados a 60°C. El High Frequency Reciprocating Rig Test (HFRR – siglas en inglés de Ensayo Reciprocante de Alta Frecuencia) se describe en D. Wei, H. Spikes, Wear, Vol. 111, n° 2, pág. 217, 1986. Los resultados se indican como coeficiente de rozamiento y cicatriz de desgaste (WS 1.4). Un bajo coeficiente de rozamiento y una baja cicatriz de desgaste muestran un buen efecto lubricante.

15 Como aceite de ensayo se empleó un Diesel de invierno escandinavo con las siguientes características:

Intervalo de ebullición: 185-320°C  
 Densidad: 0,820 g/cm<sup>3</sup>  
 20 Punto de turbidez: -29°C  
 Contenido en azufre: 3 ppm

La determinación de los datos característicos de ebullición tiene lugar conforme a la norma ASTM D-86 y la determinación del punto de turbidez conforme a la norma ISO 3015.

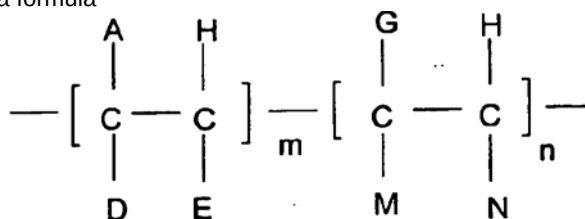
Tabla 4: Cicatriz de desgaste en el Aceite de Ensayo 2

| Ejemplo | Aditivo                         | Tasa de dosificación | Cicatriz de desgaste | Fricción |
|---------|---------------------------------|----------------------|----------------------|----------|
| 7 (C)   | Sin                             | -                    | 679 $\mu\text{m}$    | 0,40     |
| 8 (C)   | Monooleato de glicerol (al 99%) | 100 ppm              | 230 $\mu\text{m}$    | 0,13     |
| 9 (C)   | Dioleato de glicerol            | 100 ppm              | 306 $\mu\text{m}$    | 0,16     |
| 10      | A                               | 100 ppm              | 210 $\mu\text{m}$    | 0,12     |
| 11 (C)  | B                               | 100 ppm              | 263 $\mu\text{m}$    | 0,14     |
| 12 (C)  | C                               | 100 ppm              | 284 $\mu\text{m}$    | 0,14     |
| 13      | D                               | 100 ppm              | 206 $\mu\text{m}$    | 0,12     |
| 14      | E                               | 100 ppm              | 301 $\mu\text{m}$    | 0,14     |
| 15 (C)  | F                               | 100 ppm              | 291 $\mu\text{m}$    | 0,13     |



## REIVINDICACIONES

- 1.- Aceites combustibles con un contenido en azufre de como máximo 0,035% en peso, que contienen al menos un éster a base de un alcohol divalente o polivalente y una mezcla de ácidos grasos insaturados y, eventualmente, saturados, cuyas longitudes de cadenas de carbonos se encuentran entre 8 y 30 átomos de carbono, presentando los ésteres mencionados un índice de OH entre 110 y 195 mg de KOH/g de éster y un índice de yodo de más de 100 g de I/100 g de éster, en cantidades de 0,001 a 0,5% en peso referido al aceite combustible.
- 2.- Aceites combustibles conforme a la reivindicación 1, en donde el índice de yodo oscila entre 100 y 180 g de I/100 g de éster.
- 3.- Aceites combustibles conforme a la reivindicación 1 y/o 2, en donde los ácidos grasos, que son componente de la mezcla de ácidos grasos, contienen 10 a 26 átomos de C.
- 4.- Aceites combustibles conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en donde las mezclas de ácidos grasos contienen hasta 10% en peso de ácidos grasos saturados.
- 5.- Aceites combustibles conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en donde los alcoholes contienen 2 a 6 átomos de carbono.
- 6.- Aceites combustibles conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, en donde los alcoholes contienen 2 a 5 grupos hidroxilo, pero como máximo un grupo hidroxilo por cada átomo de carbono.
- 7.- Aceites combustibles conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, en donde un componente de los ácidos grasos son ácidos dicarboxílicos.
- 8.- Aceites combustibles conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, en donde adicionalmente está contenida una resina de alquilfenol-formaldehído en la relación aditivo:resina de 1:10 a 20:1 según el peso.
- 9.- Aceites combustibles conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, en donde, adicionalmente, están presentes copolímeros que contienen 10 a 40% en peso de acetato de vinilo y 60 a 90% en peso de etileno, terpolímeros de etileno/acetato de vinilo/ésteres vinílicos del ácido neononanoico o terpolímeros de etileno/acetato de vinilo/éster vinílico del ácido neodecanoico que, además de etileno, contienen 10 a 35% en peso de acetato de vinilo y 1 a 25% en peso del respectivo compuesto neo, o copolímeros que, junto a etileno y 10 a 35% en peso de ésteres vinílicos, contienen además 0,5 a 20% en peso de olefina, en una relación de mezcla de aditivo a los copolímeros o bien terpolímeros precedentemente descritos (en partes en peso) de 20:1 hasta 1:20.
- 10.- Aceites combustibles conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, en donde están contenidos adicionalmente compuestos polares solubles en aceite con grupos iónicos o polares que se obtienen mediante reacción de aminas alifáticas o aromáticas con ácidos mono-, di-, tri- o tetra-carboxílicos alifáticos o aromáticos o sus anhídridos.
- 11.- Aceites combustibles conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, en donde, adicionalmente, están presentes polímeros peine de la fórmula



en donde significan

- A      R', COOR', OCOR', R"-COOR' u OR';  
D      H, CH<sub>3</sub>, A o R;  
E      H o A;  
G      H, R", R"-COOR', un radical arilo o un radical heterocíclico;

- M H, COOR", OCOR", OR" o COOH;  
 N H, R", COOR", OCOR, COOH o un radical arilo;  
 R' una cadena hidrocarbonada con 8-150 átomos de carbono;  
 R" una cadena hidrocarbonada con 1 a 10 átomos de carbono;  
 5 m un número entre 0,4 y 1,0; y  
 n un número entre 0 y 0,6,  
 en una relación de mezcla (en partes en peso) de los aditivos con polímeros peine de 1:10 a 20:1.
- 10 12.- Aceites combustibles conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, en donde están contenidos adicionalmente copolímeros del anhídrido del ácido maleico y compuestos  $\alpha,\beta$ -insaturados que pueden hacerse reaccionar eventualmente con monoalquilaminas primarias y/o alcoholes alifáticos.
- 15 13.- Aceites combustibles conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, en donde están contenidos adicionalmente productos de reacción de alqueniropirobis lactonas con aminas.
- 14.- Aceites combustibles conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, en donde están contenidos adicionalmente productos de reacción de terpolímeros a base de anhídridos de ácidos dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, compuestos  $\alpha,\beta$ -insaturados y polioxialquilenéteres de alcoholes insaturados inferiores.
- 20 15.- Uso de un aditivo como se define en una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, en cantidades de 0,001 a 0,5% en peso referido al aceite combustible, para la mejora del efecto lubricante de aceites combustibles con un contenido de azufre de a lo sumo 0,035% en peso.