

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 133**

51 Int. Cl.:

**C10L 1/14** (2006.01)

**C10L 10/04** (2006.01)

**C10L 10/08** (2006.01)

**C10M 141/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.07.2006 E 06778762 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013 EP 1910503**

54 Título: **Uso de una composición lubricante para mezcla hidrocarbonada y productos que se obtienen**

30 Prioridad:

**05.07.2005 FR 0507128**

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

**09.12.2013**

73 Titular/es:

**TOTAL MARKETING SERVICES (100.0%)  
24, Cours Michelet  
92800 Puteaux, FR**

72 Inventor/es:

**BOITOUT, NATHALIE;  
DALIX, LAURENT;  
DOUCET, CLARISSE y  
GERMANAUD, LAURENT**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 433 133 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Uso de una composición lubricante para mezcla hidrocarbonada y productos que se obtienen

5 La presente invención se refiere al uso de una composición para mezcla hidrocarbonada en particular con un bajo contenido de azufre, destinada a mejorar su poder lubricante, pero también de forma simultánea a limitar su carácter corrosivo con respecto a las partes metálicas con las cuales entra en contacto e incrementar su carácter antiestático aumentando su conductividad. Dicha composición se aplica a cualquier mezcla hidrocarbonada, completamente o en parte sintética, susceptible de proporcionar la energía necesaria para el desplazamiento de vehículos terrestres o voladores, de manera más particular de carburante diesel, de queroseno o de gasolina para los motores de combustión interna, presentando estos hidrocarburos un bajo contenido de azufre de menos de 500 ppm, inferior a 10 50 ppm e incluso inferior a 10 ppm.

15 Sea cual sea la mezcla hidrocarbonada que se puede utilizar como fuente de energía para mover estos vehículos, es bien sabido que esta debe poseer unas capacidades de lubricación para la protección de las bombas, de los sistemas de inyección y de todas las partes en movimiento con las cuales estas mezclas pueden entrar en contacto. Como la normativa de numerosos países ha impuesto limitar el contenido máximo admisible de azufre en los carburantes a menos de 0,05 % en peso y luego a menos de 50 ppm e incluso a menos de 10 ppm para reducir las emisiones de contaminantes de los coches, de los camiones o de los autobuses, en particular en las aglomeraciones urbanas, la industria del refinado ha tenido que perfeccionar cada vez más sus procedimientos de tratamiento de eliminación de los compuestos del azufre. Los carburantes se han convertido en unos productos cada vez más puros y menos contaminantes, desprovistos de azufre y de los compuestos aromáticos y polares a menudo asociados. 20 Ahora bien, todos estos compuestos garantizaban el poder lubricante de los carburantes. Otros efectos negativos han aparecido de forma consecutiva a la pérdida del carácter lubricante, como el aumento de los problemas de electricidad estática, en particular durante todas las operaciones de manipulación de los hidrocarburos, pero también de almacenamiento. Se ha vuelto por lo tanto necesario sustituir estos compuestos que confieren un carácter lubricante a los hidrocarburos, destilados o no, por otros compuestos no contaminantes para el medio ambiente, pero que presentan un poder lubricante suficiente para evitar los riesgos de desgaste en los motores, pero también para paliar los efectos parásitos de electricidad estática y de corrosión, inherentes a los gasóleos. 25

30 La técnica anterior ha proporcionado muchas soluciones para mejorar la lubricidad y/o la corrosión o la lubricidad y/o el efecto antiestático de los aditivos, pero ningún documento ha tratado de atender en su conjunto los problemas de lubricidad limitando al mismo tiempo la corrosión y la conductividad de los hidrocarburos utilizados en los motores manteniendo e incluso disminuyendo las cantidades de aditivos añadidos para una eficacia igual.

35 Para mejorar la lubricidad de un carburante, ya sea gasolina, queroseno o gasóleo, se han propuesto varios tipos de aditivos. Así pues, son en primer lugar los aditivos antidesgaste, conocidos para algunos en el campo de los lubricantes, del tipo de los ésteres de ácidos grasos y de los ácidos grasos dímeros, no saturados, de las aminas alifáticas, de los ésteres de ácidos grasos y de dietanolamina y de los ácidos monocarboxílicos alifáticos de cadena larga como los que se describen en las patentes US 2 252 889, US 4 185 594, US 4 204 481, US 4 208 190, US 4 428 182. La mayoría de estos aditivos presenta un poder lubricante suficiente, pero con unas concentraciones excesivamente altas lo que resulta económicamente muy desfavorable. Además, los aditivos que contienen ácidos dímeros, no se pueden utilizar con altas concentraciones en los carburantes que alimentan los vehículos en los que el carburante puede estar en contacto con el aceite de lubricación, ya que estos ácidos forman, por reacción 40 química, unos depósitos a veces insolubles en el aceite, pero sobre todo incompatibles con los aditivos detergentes, que se utilizan habitualmente.

La patente US 4 609 376 recomienda el uso de aditivos antidesgaste obtenidos a partir de ésteres de ácidos mono- y poli-carboxílicos y de alcoholes polihidroxilados en los carburantes que contienen alcoholes en su composición.

45 Otra vía seleccionada es introducir ésteres de aceites vegetales o los propios aceites vegetales en estos carburantes para mejorar su poder lubricante o su untuosidad. Entre estos, se encuentran los ésteres derivados de aceites de colza, de lino, de soja, de girasol o los propios aceites (véanse las patentes EP 635 558 y EP 605 857). Uno de los inconvenientes principales de estos ésteres es su bajo poder lubricante con un concentración inferior al 0,5 % en peso en los carburantes.

50 Para resolver estos problemas, la solicitante ha propuesto introducir en los carburantes con bajo contenido de azufre, inferior a 500 ppm, unas composiciones obtenidas mediante la mezcla de ácidos mono carboxílicos grasos y de ácidos monocarboxílicos poliaromáticos, de preferencia de origen vegetal, en forma de ácido, éster o sales de aminas (patentes EP 915944, EP 1310547 y EP 1340801).

55 En la actualidad, la industria busca mejorar la lubricidad y la conductividad o la lubricidad y la corrosión mediante el empleo de una selección de mezclas que se pueden introducir en los hidrocarburos en unas cantidades razonables y que presentan una eficacia idéntica, si no mejor, a la de los productos que se utilizaban solos anteriormente, pero a veces en unas concentraciones mucho mayores.

De este modo, para mejorar la lubricidad y limitar los riesgos de acumulación de electricidad estática durante la fabricación, la manipulación y el uso de los hidrocarburos con bajos contenidos de azufre, inferiores a 500 ppm, la

solicitud WO 01/88064 reivindica una composición de carburante que comprende un carburante líquido de menos de 500 ppm de azufre, entre 0,001 y 1 ppm de al menos una monoamina o una poliamina N sustituida y entre 10 y 500 ppm de al menos un ácido graso que contiene entre 8 y 24 átomos de carbono o de su equivalente éster con un alcohol o polialcohol de como mucho ocho átomos de carbono.

5 Para mejorar la lubricidad, la solicitud WO 97/45507 propone introducir en los hidrocarburos, unos compuestos del tipo derivados de anhídridos de alqueniols esterificados, en unas proporciones que varían entre 5 y 5.000 ppm. Los solicitantes han comprobado que al añadir algunos de estos compuestos, las propiedades anticorrosivas de estos carburantes han mejorado considerablemente.

10 El documento US 4 448 586 describe un carburante líquido que tiene unas propiedades anticorrosivas que comprende una cantidad mayor de alcohol monohidroxilado que tiene entre 1 y 5 átomos de carbono y una cantidad inhibidora de la corrosión de una mezcla de un ácido o éster alquilo o alqueniolo succínico y de al menos un ácido monocarboxílico alifático insaturado polimerizado que tiene entre 16 y 18 átomos de carbono.

15 El documento US 4 032 303 describe una composición de carburante que tiene una tendencia reducida a la formación de depósitos que comprende un carburante líquido, un éster de ácido carboxílico y un dispersante liposoluble de tipo éster derivado de un polialcohol caracterizado por una cadena hidrocarbonada que tiene al menos 30 átomos de carbono.

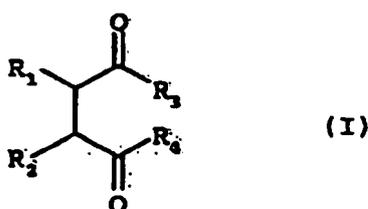
20 El documento US 2004/0118033 describe una composición de carburante que tiene unas propiedades antiestáticas mejoradas y que comprende un carburante líquido, una monoamina hidrocarbonada o una poli(alquilamina) sustituida por unos compuestos hidrocarbonados y al menos un ácido graso que comprende entre 8 y 24 átomos de carbono o uno de sus derivados éster.

El documento WO 02/02720 describe un procedimiento que permite aumentar el poder lubricante de un carburante hidrocarbonado líquido que comprende la adición de uno o de varios compuesto(s) derivados del anhídrido succínico.

25 A pesar de estas mejoras, es un objetivo de la presente invención mejorar de forma simultánea la lubricidad y las propiedades antiestáticas y anticorrosivas de las mezclas hidrocarbonadas con bajo contenido de azufre, limitando al mismo tiempo su cantidad con una eficacia igual. Esta pretende, de manera más particular, la mejora de las características de los carburantes, gasolina, diesel y querosenos, con un bajo contenido de azufre, en forma de emulsión en el agua o no, e incluso de determinados lubricantes.

La presente invención tiene por objeto el uso de al menos 50 ppm de una composición lubricante, anticorrosiva y antiestática para mezcla hidrocarbonada que comprende:

30 a) entre un 40 y un 70 % en peso de al menos un compuesto A de la siguiente fórmula (I):



35 en la que R<sub>1</sub> es un grupo alqueniolo de entre 1 y 22 átomos de carbono, y R<sub>2</sub> es el hidrógeno o viceversa, y en la que R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, idénticos o diferentes, son seleccionados entre los grupos OH, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> que no pueden ser el grupo OH simultáneamente, o que derivan de un grupo monol o poliol lineal o ramificado que contiene entre 1 y 20 átomos de carbono con una funcionalidad de 2 a 5 incluidos;

b) y entre un 60 y un 30 % de al menos un compuesto B que corresponde a un ácido graso de ente 16 y 24 átomos de carbono, insaturado o no, eventualmente mezclado con un ácido carboxílico que comprende al menos un ciclo o un policiclo aromático y/o olefínico, y/o sus derivados ésteres, amidas o sal de amina correspondiente, considerados solos o mezclados.

40 A pesar de los efectos inherentes a los compuestos A o B, se ha observado que la combinación de estos compuestos mejoraba de forma inesperada la lubricidad de las mezclas hidrocarbonadas que los contenían, pero también aumentaba su conductividad reduciendo al mismo tiempo su corrosividad con respecto a las partes metálicas con las que estas mezclas podían ponerse en contacto. Se ha comprobado, además, que esta composición era compatible con todas las mezclas hidrocarbonadas que se pueden utilizar como combustible y/o  
45 lubricante, necesarios para la propulsión de los vehículos terrestres o voladores.

Para tener una eficacia óptima en materia de lubricidad, de efecto anticorrosivo y de efecto antiestático en las mezclas hidrocarbonadas, la composición de aditivos de acuerdo con la invención, comprenderá entre un 40 y un 70 % en peso de al menos un compuesto A y de entre un 60 y un 30 % en peso de al menos un compuesto B.

Esta eficacia se podrá mejorar si esta composición comprende, además, al menos un 0,1 % en peso de un compuesto C seleccionado entre los ésteres de ácido mono y/o policarboxílico de C<sub>5</sub> a C<sub>30</sub>. La adición de dichos ésteres en las concentraciones de la invención permite mejorar la viscosidad de la mezcla de aditivos que de este modo se pueden dispersar mejor en la mezcla hidrocarbonada.

- 5 Esta composición será más eficaz, en términos de eficacia antiestática y lubricante, cuanto comprenda entre un 30 y un 60 % en peso de al menos un compuesto A, entre un 60 y un 30 % en peso de al menos un compuesto B y entre un 5 y un 20 % en peso de al menos un compuesto C.

Para alcanzar esta eficacia los compuestos A, B y C se describirán a continuación de manera más precisa mediante la definición de los radicales R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>.

- 10 Así pues, los compuestos A se describirán con respecto a los radicales R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, por una parte, y R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, por otra parte. Cualquier compuesto que incorpore una cualquiera de estas características se considerará como que forma parte de los compuestos A de la invención.

En los compuestos A de fórmula (I), R<sub>1</sub> es un grupo alqueno de entre 1 y 22 átomos de carbono, y R<sub>2</sub> es el hidrógeno o viceversa.

- 15 Para cada una de estas posibilidades para los radicales R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, definidos con anterioridad, los radicales R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> del compuesto A de fórmula (I) también pueden variar.

En un primer caso, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, idénticos o diferentes, son OR<sub>5</sub> siendo R<sub>5</sub> un grupo seleccionado entre  $-(\text{CH}_2)_n\text{-O}]_m\text{-H}$  con n variando de 1 a 4 y m variando de 1 a 5;  $-\text{[CH}_2\text{-CHOH]}_p\text{-CH}_2\text{-OH}$ , con p variando de 1 a 3;  $-\text{CH}_2\text{-CR}_6\text{R}_7\text{-OH}$ , con R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> que pueden ser cada uno el hidrógeno, un radical metilo o un radical  $-\text{CH}_2\text{OH}$ .

- 20 En un segundo caso, R<sub>3</sub> es OR<sub>5</sub> siendo R<sub>5</sub> un grupo alquilo lineal o ramificado de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, eventualmente sustituido por al menos un grupo OH, y R<sub>4</sub> es OH o viceversa.

En un tercer caso, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son unos grupos OR<sub>5</sub>, idénticos o diferentes, siendo R<sub>5</sub> un grupo alquilo lineal o ramificado de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, eventualmente sustituido por al menos un grupo OH.

- 25 En un cuarto caso, R<sub>3</sub> es OH o un grupo OR<sub>5</sub> siendo R<sub>5</sub> un grupo alquilo lineal o ramificado de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, eventualmente sustituido por al menos un grupo OH, y R<sub>4</sub> es OR<sub>5</sub> siendo R<sub>5</sub> un grupo  $-(\text{CH}_2)_n\text{-O}]_m\text{-H}$  con n variando de 1 a 4 y m variando de 1 a 5;  $-\text{[CH}_2\text{-CHOH]}_p\text{-CH}_2\text{-OH}$ , con p variando de 1 a 3;  $-\text{CH}_2\text{-CR}_6\text{R}_7\text{-OH}$ , con R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> que pueden ser cada uno el hidrógeno, un radical metilo o un radical  $-\text{CH}_2\text{OH}$ .

De preferencia, los grupos OR<sub>5</sub> son los grupos  $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$  o  $-\text{O-CH}_2\text{-CHOH-CH}_2\text{-OH}$  o  $-\text{O-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})\text{-CH}_2\text{-OH}$  o  $-\text{O-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_2\text{OH})\text{-CH}_2\text{-OH}$ .

- 30 Por supuesto, no nos saldríamos del marco de la invención si se utilizaran unas mezclas de compuestos A.

En paralelo, el compuesto B necesario en la invención, se seleccionará de preferencia comprendiendo al menos un ácido carboxílico saturado o insaturado lineal y/o sus derivados ésteres, amidas o sales de aminas. Entre estos ácidos se prefieren los ácidos oleico, linoleico, linolénico, palmítico, esteárico e isosteárico y/o sus derivados ésteres, amidas o sales de aminas, considerados solos o mezclados.

- 35 De manera más precisa, el compuesto B comprenderá mayoritariamente una mezcla de ácido oleico y de ácido linoleico, y/o sus derivados ésteres, amidas o sales de aminas. De preferencia, el compuesto B comprenderá una mezcla de ácidos grasos de origen vegetal, de colza, de ricino, de girasol, de maíz, de copra, de pino o de lino, y/o sus derivados ésteres, amidas o sales de aminas, siendo por lo general estos productos unos productos comerciales.

- 40 El compuesto B estará constituido de manera preferente por una mezcla de ácidos grasos lineales procedentes de la destilación de los aceites de pino y/o sus derivados ésteres, amidas o sales de aminas, sean del origen que sea.

En otro modo de realización de la invención, el compuesto B podría comprender unos ácidos resínicos entre los que se encuentran el ácido abiético, el ácido dihidroabiético, el ácido tetrahidroabiético, el ácido dehidroabiético, el ácido neoabiético, el ácido pimárico, el ácido levopimárico y el ácido parastínico, y/o sus derivados ésteres, amidas o sales de aminas.

- 45

En este último caso, el compuesto B está constituido por una mezcla de ácidos grasos y de ácidos resínicos que corresponden a un destilado más pesado de la destilación de aceite de origen vegetal. Se prefieren los destilados que se obtienen mediante la destilación de aceite de pino y/o sus derivados ésteres, amidas o sales de aminas.

- 50 El compuesto C, cuando se añade a la composición, es un éster de aceite vegetal del grupo que consiste en los aceites de colza, de ricino, de girasol, de maíz, de copra, de pino o de lino, prefiriéndose el éster metílico de colza.

Un segundo objeto de la invención es una mezcla hidrocarbonada con un bajo contenido en azufre, inferior a 50 ppm, constituida de forma mayoritaria por hidrocarburos procedentes de la destilación de petróleo crudo, una gasolina, un gasóleo o un queroseno que se pueden utilizar como combustible necesario para el desplazamiento de vehículos terrestres o voladores, comprendiendo esta mezcla al menos 50 ppm de la composición definida con anterioridad. La composición es especialmente eficaz para las mezclas hidrocarbonadas con un contenido en azufre inferior a 10 ppm.

Una mezcla hidrocarbonada de acuerdo con la invención comprenderá, ventajosamente, entre 50 y 350 ppm de dicha composición.

De manera más particular, la invención se refiere a unas mezclas hidrocarbonadas, en particular que comprenden entre 50 y 350 ppm de la composición de acuerdo con la invención, que son:

- una gasolina que comprende al menos un aditivo seleccionado dentro del grupo que consiste en los aditivos antidetonantes, anticongelantes, detergentes, desemulsionantes, antioxidantes, modificadores de fricción, reductores de depósitos y sus mezclas;
- un carburante diesel que comprende al menos un aditivo seleccionado dentro del grupo que consiste en los aditivos de filtrabilidad, antiespumantes, detergente, desemulsionante, procetano y sus mezclas;
- un fuel doméstico que comprende al menos un aditivo seleccionado dentro del grupo que consiste en los aditivos promotores de combustión, aditivos para la resistencia al frío, fluidificantes, anticorrosivos, antioxidantes, biocidas, reodorantes y sus mezclas;
- un queroseno que comprende al menos un aditivo seleccionado dentro del grupo que consiste en los aditivos antiestáticos, antioxidantes y sus mezclas.

A continuación se describen en los ejemplos siguientes las ventajas de esta composición en una mezcla hidrocarbonada en sus diferentes aplicaciones, dándose únicamente estos resultados para ilustrar la invención y no para limitarla.

**Ejemplo I**

El presente ejemplo describe la preparación de diferentes compuestos A de acuerdo con la invención.

La reacción consiste en una mono- o di-esterificación de la función anhídrido con un poliol o mono alcohol sin catalizador según los reactivos utilizados.

De este modo, se puede hacer que reaccione un compuesto diácido alquilado en forma de ácido o anhídrido con un alcohol o poliol en un reactor de cuatro bocas provisto de un refrigerante de reflujo, de un termómetro, de un embudo de adición y de una admisión de nitrógeno.

Por medio de un embudo de adición y bajo agitación mecánica, el alcohol o el poliol cae gota a gota en el ácido o el anhídrido calentado previamente y mantenido a 70 °C.

Al final de la adición, la muestra se lleva a la temperatura de reflujo del alcohol. El reactor se mantiene a esta temperatura y bajo barrido de nitrógeno durante un periodo de alrededor de cinco horas.

Al final de la reacción, el compuesto A obtenido de este modo se destila en vacío con el fin de eliminar el agua producida y/o el alcohol excedente.

Se han preparado diferentes compuestos A. Los productos obtenidos mediante la reacción de poliol se presentan en forma de diésteres. Los productos obtenidos mediante la reacción de mono alcohol se presentan en forma de hemiésteres. Los compuestos A se recogen en la siguiente tabla 1.

TABLA I

| Producto  | Anhídrido | Alcohol                              | Proporción anhídrido/alcohol |
|---|-----------|--------------------------------------|------------------------------|
| A <sub>1</sub>  | ODSA      | Glicol de etileno                    | 1:3                          |
| A <sub>2</sub>  | ODSA      | Etanol                               | 1:2                          |
| A <sub>4</sub>  | ODSA      | Butanol                              | 1:2                          |
| A <sub>6</sub>  | ODSA      | Etapa 1: etanol                      | 1:2                          |
|   |           | Etapa 2: glicol de etileno           | 1:2                          |
| A <sub>7</sub>  | ODSA      | Etanol / glicol de dietileno - 50/50 | 1:2                          |
|   |           |                                      | 1:3                          |
| A <sub>8</sub>  | OSA       | Glicol de etileno                    | 1:3                          |
| ODSA= anhídrido octadecenil succínico<br>OSA= anhídrido octenil succínico |           |                                      |                              |

**Ejemplo II**

El presente ejemplo pretende describir las prestaciones de lubricidad de los compuestos A<sub>i</sub> mezclados con un compuesto B<sub>i</sub> de acuerdo con la invención, y a continuación mezclados con un tercer compuesto C<sub>i</sub>.

- 5 Todas las pruebas de aditivos se han realizado en dos tipos de gasóleos GO1 y GO2 cuyas características se muestran en la siguiente tabla II.

TABLA II

| Características                       | GO1     | GO2     |
|---------------------------------------|---------|---------|
| MV15 (kg/m <sup>3</sup> )             | 818,4   | 835,4   |
| Contenido en azufre (mg/kg)           | 8       | 6       |
| Viscosidad 40 °C (mm <sup>2</sup> /s) | 2,13    | 2,45    |
| Contenido en monoaromáticos           | 19,5    | 25,5    |
| Contenido en diaromáticos             | 1,7     | 2,3     |
| Contenido en poliaromáticos           | 0       | 0,1     |
| ASTM D86                              |         |         |
| Punto inicial °C                      | 168,2   | 178,2   |
| Punto 5 % v                           | 190,2   | 198,7   |
| Punto 10 % v                          | 196,8   | 204     |
| Punto 20 % v                          | 210,7   | 216,2   |
| Punto 30 % v                          | 223,6   | 228,6   |
| Punto 40 % v                          | 235,8   | 241,5   |
| Punto 50 % v                          | 247     | 255     |
| Punto 60 % v                          | 257,6   | 268,2   |
| Punto 70 % v                          | 269,1   | 282,1   |
| Punto 80 % v                          | 282,7   | 299,4   |
| Punto 90 % v                          | 303,1   | 325,9   |
| Punto 95 % v                          | 320,4   | 348,9   |
| Punto final                           | 335,7   | 352,5   |
| V. destilado                          | 98,5 ml | 96,8 ml |
| Residuo                               | 1,4 ml  | 2,8 ml  |
| Pérdidas                              | 0,1 ml  | 0,4 ml  |

Entre los compuestos B<sub>i</sub> de la invención, B<sub>1</sub> es una mezcla de ácidos grasos de cadena larga que contienen un 2 % de una mezcla de ácidos resínicos derivados de aceite de pino comúnmente denominado en inglés *Tall oil fatty acid*.

- 10 La lubricidad de las mezclas A<sub>i</sub>/B<sub>i</sub> se ha probado en dos gasóleos diferentes GO<sub>1</sub> y GO<sub>2</sub> de acuerdo con la norma ISO 12156-1 para cada concentración en el gasóleo de 100, 150 y 200 ppm. Los resultados que muestran la eficacia de los compuestos A<sub>i</sub> y B<sub>1</sub> se ofrecen en la siguiente tabla III.

TABLA III

| Compuesto o mezcla            | 100 ppm | 150 ppm | 200 ppm |
|-------------------------------|---------|---------|---------|
| GO1                           |         |         |         |
| B1                            | 445 µm  | 427 µm  | 407 µm  |
| A1 (75%-pda en solvarex 10)   | 609 µm  | 472 µm  | 394 µm  |
| B1 / A1 - 80/20 (comparativo) | 496 µm  | 439 µm  | 410 µm  |
| B1 / A1 - 60/40               | 504 µm  | 399 µm  | 363 µm  |
| B1 / A1 - 50/50               | 458 µm  | 392 µm  | 361 µm  |
| B1 / A1 - 45/55               | 407 µm  | 330 µm  | 299 µm  |
| B1 / A1 - 40/60               | 515 µm  | 364 µm  | 322 µm  |
| B1 / A1 - 35/65               | 416 µm  | 306 µm  | 286 µm  |
| B1 / A1 - 30/70               | 384 µm  | 318 µm  | 325 µm  |

(continuación)

| Compuesto o mezcla | 100 ppm           | 150 ppm             | 200 ppm           |
|--------------------|-------------------|---------------------|-------------------|
| GO2                |                   |                     |                   |
| B1                 | 454 $\mu\text{m}$ | 428 4 $\mu\text{m}$ | 426 $\mu\text{m}$ |
| B1 / A1 - 50/50    | 336 $\mu\text{m}$ | 36 $\mu\text{m}$    | 249 $\mu\text{m}$ |

Como A<sub>1</sub> es sólido a temperatura ambiente, se sitúa en una estufa a 60 °C antes de la formulación. Para unas proporciones superiores al 50 % de A<sub>1</sub>, es necesario colocar la mezcla unos minutos en la estufa a 60 °C con el fin de homogeneizarla.

- 5 Por ello, la cantidad máxima de A<sub>1</sub> en B<sub>1</sub> está limitada por el estado de la mezcla a temperatura ambiente. En efecto, parece que la proporción máxima de A<sub>1</sub> aceptable para tener una mezcla binaria líquida a temperatura ambiente está comprendida entre un 80 % (mezcla pastosa) y un 60 % (líquido, pero viscoso).

No obstante, los resultados de la tabla III muestran una buena eficacia de la lubricidad de las mezclas A<sub>1</sub>/B<sub>1</sub>.

- 10 Los mejores resultados se obtienen con las mezclas A<sub>1</sub>/B<sub>1</sub> - 50/50: mejor compromiso entre la eficacia HFRR y la facilidad de homogeneización de la mezcla.

Sin embargo, con el fin de mejorar la viscosidad de la mezcla A<sub>1</sub>/B<sub>1</sub>, se ha introducido un compuesto C<sub>i</sub> en estas composiciones.

- 15 La lubricidad de las mezclas A<sub>i</sub>/B<sub>i</sub>/C<sub>i</sub> se ha probado en un gasóleo GO<sub>1</sub> para una concentración en el gasóleo de 200 ppm. Entre las C<sub>i</sub> potenciales, C<sub>1</sub> es un éster metílico de colza o EMC. Los resultados relativos a la mezclas A<sub>1</sub>/B<sub>1</sub>/C<sub>1</sub> se muestran en la siguiente tabla IV.

TABLA IV

| Mezcla | A1   | B1   | C1   | HFRR ( $\mu\text{m}$ ) | Viscosidad 40 °C (mm <sup>2</sup> /s) |
|--------|------|------|------|------------------------|---------------------------------------|
| M1     | 40 % | 60 % | 0 %  | 363 $\mu\text{m}$      | 89,65                                 |
| M2     | 40 % | 60 % | 0 %  | 355 $\mu\text{m}$      | 99,54                                 |
| M3     | 40 % | 40 % | 20 % | 330 $\mu\text{m}$      | 71,28                                 |
| M4     | 70 % | 30 % | 0 %  | 291 $\mu\text{m}$      | 564,14                                |
| M5     | 50 % | 30 % | 20 % | 352 $\mu\text{m}$      | 115,96                                |
| M6     | 40 % | 50 % | 10 % | 282 $\mu\text{m}$      | 100                                   |
| M7     | 55 % | 45 % | 0 %  | 299 $\mu\text{m}$      | 373,76                                |
| M8     | 55 % | 45 % | 0 %  | 315 $\mu\text{m}$      | 222,53                                |
| M9     | 60 % | 30 % | 10 % | 287 $\mu\text{m}$      | 251,18                                |
| M10    | 50 % | 40 % | 10 % | 239 $\mu\text{m}$      | 142,15                                |
| M11    | 45 % | 50 % | 5 %  | 275 $\mu\text{m}$      | 175                                   |
| M12    | 60 % | 35 % | 5 %  | 280 $\mu\text{m}$      | 288,34                                |

Los mejores compromisos entre viscosidad (entre 70 y 120 mm<sup>2</sup>/s a 40 °C) y lubricidad (< 350  $\mu\text{m}$ ) se obtienen para las mezclas M<sub>7</sub> y M<sub>11</sub>, resultando insuficiente la viscosidad de M<sub>8</sub>.

### Ejemplo III

- 20 El presente ejemplo pretende ilustrar la eficacia de la lubricidad de los demás compuestos A<sub>i</sub> de acuerdo con la invención, solos o mezclados con B<sub>i</sub> y C<sub>1</sub>. Entre los demás compuestos B<sub>i</sub>, B<sub>2</sub> es un éster resultado de la reacción de B<sub>1</sub> con glicerol en una proporción 1:1 y B<sub>3</sub> es el producto de reacción de B<sub>1</sub> con la dietanolamina en una proporción 1:1. Los resultados se muestran en la siguiente tabla V.

TABLA V

| Compuesto      | 100 ppm           | 150 ppm           | 200 ppm           |
|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| GO1            |                   |                   |                   |
| B1             | 445 $\mu\text{m}$ | 427 $\mu\text{m}$ | 407 $\mu\text{m}$ |
| A2             | 595 $\mu\text{m}$ | 409 $\mu\text{m}$ | 438 $\mu\text{m}$ |
| B1/ A2 - 50/50 | 455 $\mu\text{m}$ | 403 $\mu\text{m}$ | 327 $\mu\text{m}$ |
| A4             | 560 $\mu\text{m}$ | 488 $\mu\text{m}$ | 374 $\mu\text{m}$ |

(continuación)

| Compuesto           | 100 ppm | 150 ppm | 200 ppm |
|---------------------|---------|---------|---------|
| GO1                 |         |         |         |
| B1/ A4 - 50/50      | 457 µm  | 426 µm  | 327 µm  |
| A6                  | 581 µm  | 494 µm  | 313 µm  |
| B1/ A6 - 50/50      | 476 µm  | 379 µm  | 340 µm  |
| A7                  | 595 µm  | 553 µm  | 330 µm  |
| B1/ A7 - 50/50      | 555 µm  | 468 µm  | 345 µm  |
| A8                  | 537 µm  | 525 µm  | 333 µm  |
| B1/A8 - 50/50       | 415 µm  | 420 µm  | 287 µm  |
| B1/A8/C1 - 42/43/15 | 481 µm  | 348 µm  | 312 µm  |
| B2                  | -       | -       | 320 µm  |
| B3                  | -       | -       | 382 µm  |
| B2/A2 - 55/45       | -       | -       | 290 µm  |
| B3/A2 - 55/45       | -       | -       | 310 µm  |
| B3/A1/C1 - 42/43/15 | -       | -       | 379 µm  |
| B2/A1/C1 - 42/43/15 | -       | -       | 380 µm  |
| GO2                 |         |         |         |
| B1                  | 454 µm  | 428 µm  | 426 µm  |
| A2                  | 488 µm  | 385 µm  | 385 µm  |
| B1/A2 - 50/50       | 459 µm  | 377 µm  | 369 µm  |

Como para A<sub>1</sub>, se observa un efecto de sinergia entre los compuestos B<sub>1</sub> y A<sub>i</sub>, mejorando la adición de C<sub>1</sub> la viscosidad de la mezcla si fuera necesario.

#### Ejemplo V

- 5 El presente ejemplo pretende ilustrar el efecto significativo de la mezcla A/B<sub>i</sub> sobre la conductividad y sobre las corrosión.

Se han introducido 200 ppm de la mezcla A/B<sub>i</sub> en el gasóleo GO<sub>1</sub>. Las mediciones de conductividad se han llevado a cabo de acuerdo con la norma ASTM D2624-2, y las de la corrosión de acuerdo con la norma ASTM D 655.

Se muestran los resultados en las siguientes tablas VI y VII.

10

TABLA VI

| Productos probados                  | Conductividad |
|-------------------------------------|---------------|
| GO1                                 | 44 pS/m       |
| GO1 + 200 ppm Al (75 % en solvarex) | 367 pS/m      |
| GO1 + 100 ppm Al (75 % en solvarex) | 204 pS/m      |
| GO1 + 200 ppm B1                    | 45 pS/m       |
| GO1 + 200 ppm B2                    | 47 pS/m       |
| GO1 + 200 ppm B3                    | 40 pS/m       |
| GO1 + 200 ppm C1                    | 70 pS/m       |
| GO1 + 200 ppm B1/A1 - 50/50         | 163 pS/m      |
| GO1 + 200 ppm B1/A1/C1 - 42/43/15   | 145 pS/m      |
| GO1 + 200 ppm B2/A1/C1 - 42/43/15   | 104 pS/m      |
| GO1 + 200 ppm B3/A1/C1 - 42/43/15   | 182 pS/m      |

TABLA VII

| Ensayo de corrosión                     | agua dulce |
|---|------------|
| GO1                                     | E          |
| GO1 + 200 ppm A1                        | A          |
| GO1 + 200 ppm B1                        | A          |
| GO1+ 200 ppm B1/A1 - 50/50              | A          |
| GO1+ 200 ppm B1/A1/C1 - 42/43/15        | A          |
| GO1+ 200 ppm B2/A1/C1 - 42/43/15        | A          |
| GO1+ 200 ppm B3/A1/C1 - 42/43/15        | A          |
| E = corroido, A = ausencia de corrosión |            |

Aunque la eficacia de la conductividad es buena y hay ausencia de corrosión con A<sub>1</sub> solo, no sucede lo mismo para la lubricidad (véase la tabla III del ejemplo II).

Por el contrario, las B<sub>i</sub> proporcionan poca conductividad para una alta lubricidad.

- 5 Para alcanzar los objetivos de la invención, se trata por lo tanto de establecer el mejor compromiso entre A<sub>i</sub>, B<sub>i</sub> y C<sub>i</sub>, favoreciendo a la vez la lubricidad y la conductividad para una ausencia de corrosión. El mejor compromiso se obtiene para una proporción A1/B1/C1 que corresponde a 43/42/15, variando la lubricidad entre 300 µm y 350 µm.

**Ejemplo VI**

- 10 El presente ejemplo pretende ilustrar el efecto significativo de la mezcla A<sub>i</sub>/B<sub>i</sub> sobre la lubricidad, la conductividad y sobre la corrosión en un queroseno que contiene menos de 3.000 ppm de azufre. Los resultados se dan en la siguiente tabla VIII.

TABLA VIII

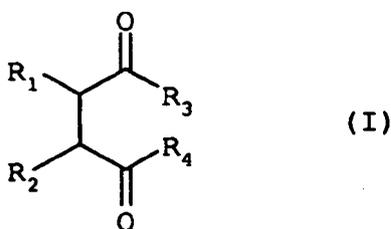
| Prueba                                  | WSIM | Conductividad ASTM D2624 | HFRR (µm) |
|---|------|--------------------------|-----------|
| Queroseno                               | 98   | 50 pS/m                  | 808 µm    |
| Queroseno + A1 (200 ppm)                | 99   | 356 pS/m                 | 440 µm    |
| Queroseno + A1 (100 ppm)                | 98   | 2.046 pS/m               | 660 µm    |
| Queroseno + B1 (200 ppm)                | 95   | 56 pS/m                  | 435 µm    |
| Queroseno + B1 (100 ppm)                |      | <56 pS/m                 | 516 µm    |
| Queroseno + A1/B1/C1-(200 ppm) 42/43/15 | 48   | 164 pS/m                 | 386 µm    |

Los efectos de la composición de acuerdo con la invención también se pueden ver claramente para los querosenos.

## REIVINDICACIONES

1. Uso de al menos 50 ppm de una composición en una mezcla de hidrocarburos para mejorar la lubricidad, aumentar la conductividad y reducir la corrosividad, comprendiendo dicha composición:

a) entre un 40 y un 70 % en peso de al menos un compuesto A de la siguiente fórmula (I):



5

en la que R<sub>1</sub> es un grupo alquenilo de entre 1 y 22 átomos de carbono, y R<sub>2</sub> es el hidrógeno o viceversa, y en la que R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, idénticos o diferentes, son seleccionados entre los grupos OH, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> que no pueden ser el grupo OH simultáneamente, o que derivan de un grupo monol o poliil lineal o ramificado que contiene entre 1 y 20 átomos de carbono con una funcionalidad de 2 a 5 incluidos;

10

b) y entre un 60 y un 30 % en peso de al menos un compuesto B que corresponde a un ácido graso con entre 16 y 24 átomos de carbono, insaturado o no, eventualmente mezclado con un ácido carboxílico que comprende al menos un ciclo o un policiclo aromático y/o olefínico, y/o sus derivados ésteres, amidas o sal de amina correspondiente, considerados solos o mezclados.

15

2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la composición comprende, además, al menos un 0,1 % en peso de un compuesto C seleccionado entre los ésteres de ácido mono y/o policarboxílico de C<sub>5</sub> a C<sub>30</sub>.

3. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** la composición comprende entre un 30 y un 60 % en peso de al menos un compuesto A, entre un 30 y un 60 % en peso de al menos un compuesto B y entre un 5 y un 20 % en peso de al menos un compuesto C.

20

4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque**, en la fórmula (I) del compuesto A, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, idénticos o diferentes, son OR<sub>5</sub> siendo R<sub>5</sub> un grupo seleccionado entre -[(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O]<sub>m</sub>-H con n variando de 1 a 4 y m variando de 1 a 5; -[CH<sub>2</sub>-CHOH]<sub>p</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, con p variando de 1 a 3; -CH<sub>2</sub>-CR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>-OH, con R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> que pueden ser cada uno hidrógeno, un radical metilo o un radical -CH<sub>2</sub>OH.

25

5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque**, en la fórmula (I) del compuesto A, R<sub>3</sub> es OR<sub>5</sub> siendo R<sub>5</sub> un grupo alquilo lineal o ramificado de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, eventualmente sustituido por al menos un grupo OH, y R<sub>4</sub> es OH o viceversa.

6. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque**, en la fórmula (I) del compuesto A, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son unos grupos OR<sub>5</sub>, idénticos o diferentes, siendo R<sub>5</sub> un grupo alquilo lineal o ramificado de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, eventualmente sustituido por al menos un grupo OH.

30

7. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque**, en la fórmula (I) del compuesto A, R<sub>3</sub> es OH o un grupo OR<sub>5</sub> siendo R<sub>5</sub> un grupo alquilo lineal o ramificado de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, eventualmente sustituido por al menos un grupo OH, y R<sub>4</sub> es OR<sub>5</sub> siendo R<sub>5</sub> un grupo -[(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-O]<sub>m</sub>-H con n variando de 1 a 4 y m variando de 1 a 5; -[CH<sub>2</sub>-CHOH]<sub>p</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, con p variando de 1 a 3; -CH<sub>2</sub>-CR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>-OH, con R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> que pueden ser cada uno hidrógeno, un radical metilo o un radical -CH<sub>2</sub>OH.

35

8. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque**, en la fórmula (I) del compuesto A los grupos OR<sub>5</sub> son los grupos -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH o -O-CH<sub>2</sub>-CHOH-CH<sub>2</sub>-OH o -O-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>OH)-CH<sub>2</sub>-OH o -O-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>2</sub>OH)(CH<sub>2</sub>OH)-CH<sub>2</sub>-OH.

9. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el compuesto B comprende al menos un ácido carboxílico saturado o insaturado lineal y/o sus derivados ésteres, amidas o sales de aminas, considerados solos o mezclados.

40

10. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el compuesto B comprende de forma mayoritaria una mezcla de ácidos oleico, linoleico, palmítico, esteárico e isosteárico y/o sus derivados ésteres, amidas o sales de aminas, considerados solos o mezclados.

45

11. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** el compuesto B comprende una mezcla de ácidos grasos de origen vegetal, de colza, de ricino, de girasol, de maíz, de copra, de pino o de lino, y/o sus derivados ésteres, amidas o sales de aminas.

12. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el compuesto B está constituido por una mezcla de ácidos grasos procedentes de la destilación de los aceites de pino y/o sus derivados ésteres o sales de aminas.
- 5 13. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** el compuesto B comprende unos ácidos resínicos entre los que se encuentran el ácido abiótico, el ácido dihidroabiótico, el ácido tetrahydroabiótico, el ácido dehidroabiótico, el ácido neoabiótico, el ácido pimárico, el ácido levopimárico y el ácido parastínico, y/o sus derivados ésteres, amidas o sales de aminas, considerados solos o mezclados.
- 10 14. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** el compuesto B está constituido por una mezcla de ácidos grasos y de ácidos resínicos que son el resultado de la destilación de aceite vegetal, sus derivados ésteres, amidas o sales de aminas.
- 15 15. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** el compuesto C es un éster de aceite vegetal de colza, de ricino, de girasol, de maíz, de copra, de pino o de lino.
16. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado porque** el compuesto C es el éster metílico de colza.
- 15 17. Mezcla hidrocarbonada con bajo contenido en azufre, inferior a 50 ppm, constituida de forma mayoritaria por hidrocarburos procedentes de la destilación de petróleo crudo, una gasolina, un gasóleo o un queroseno y que comprende al menos 50 ppm de una composición tal como se define en una de las reivindicaciones 1 a 16.
18. Mezcla hidrocarbonada de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizada porque** comprende entre 50 y 350 ppm de dicha composición.
- 20 19. Mezcla hidrocarbonada de acuerdo con la reivindicación 17 o 18, **caracterizada por** un contenido en azufre inferior a 10 ppm.
20. Mezcla hidrocarbonada de acuerdo con una de las reivindicaciones 17 a 19 que es una gasolina que comprende al menos un aditivo seleccionado dentro del grupo que consiste en los aditivos antidetonantes, anticongelantes, detergentes, desemulsionantes, antioxidantes, modificadores de fricción, reductores de depósitos y sus mezclas.
- 25 21. Mezcla hidrocarbonada de acuerdo con una de las reivindicaciones 17 a 19, que es un carburante diesel que comprende al menos un aditivo seleccionado dentro del grupo que consiste en los aditivos de filtrabilidad, antiespumantes, detergentes, desemulsionantes, proctanos y sus mezclas.
- 30 22. Mezcla hidrocarbonada de acuerdo con una de las reivindicaciones 17 a 19, que es un fuel doméstico que comprende al menos un aditivo seleccionado dentro del grupo que consiste en los aditivos promotores de combustión, aditivos para la resistencia al frío, fluidificantes, anticorrosivos, antioxidantes, biocidas, reodorantes y sus mezclas.
23. Mezcla hidrocarbonada de acuerdo con una de las reivindicaciones 17 a 19, que es un queroseno que comprende al menos un aditivo seleccionado dentro del grupo que consiste en los aditivos antiestáticos, antioxidantes y sus mezclas.