

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 464 840**

51 Int. Cl.:

C10L 1/14 (2006.01)

C10L 10/04 (2006.01)

C10M 169/04 (2006.01)

C10M 105/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2003** **E 03013092 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014** **EP 1380633**

54 Título: **Uso de líquidos oleosos para mejorar la estabilidad frente a la oxidación de aceites combustibles**

30 Prioridad:

14.11.2002 DE 10252972

09.07.2002 DE 10230771

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

04.06.2014

73 Titular/es:

CLARIANT PRODUKTE (DEUTSCHLAND) GMBH
(100.0%)

BRÜNINGSTRASSE 50
65929 FRANKFURT AM MAIN, DE

72 Inventor/es:

KRULL, MATTHIAS, DR.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 464 840 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).

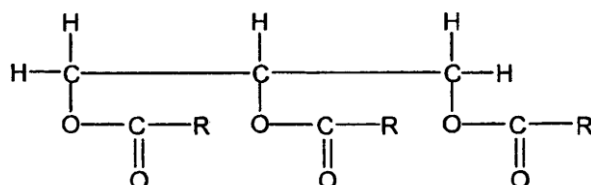
DESCRIPCIÓN

Uso de líquidos oleosos para mejorar la estabilidad frente a la oxidación de aceites combustibles

- 5 La presente invención se refiere a aceites con una estabilidad mejorada frente a la oxidación que contienen ésteres de ácidos grasos y resinas de alquilfenol.

10 Como consecuencia de las reservas decrecientes de petróleo en el mundo y de la discusión sobre las consecuencias que perjudican el medio ambiente del consumo de combustibles fósiles minerales, aumenta el interés por fuentes de energía alternativas, basadas en materias primas renovables. A ellas pertenecen, en particular, aceites y grasas naturales de origen vegetal o animal. Por norma general, estos son triglicéridos de ácidos grasos con 10 a 24 átomos de C que tienen un poder calorífico equiparable a los combustibles habituales, pero que, al mismo tiempo, son biológicamente degradables y pueden clasificarse como no contaminantes.

- 15 Aceites obtenidos a partir de material animal o vegetal son principalmente productos del metabolismo que comprenden triglicéridos de ácidos monocarboxílicos, p. ej. ácidos con 10 a 25 átomos de carbono, y que corresponden a la fórmula



en la que R es un radical alifático con 10 a 25 átomos de carbono que puede estar saturado o insaturado.

- 20 En general, aceites de este tipo contienen glicéridos de una serie de ácidos, cuyo número y tipo varía con la fuente del aceite, y pueden contener adicionalmente fosfoglicéridos. Aceites de este tipo pueden obtenerse según procedimientos conocidos en el estado de la técnica.

- 25 En virtud de las propiedades físicas, en parte insatisfactorias, de los triglicéridos, la técnica ha pasado a transformar los triglicéridos que se presentan de forma natural en ésteres de ácidos grasos de alcoholes inferiores tales como metanol o etanol.

- 30 Junto al empleo directo como combustible, ésteres alquílicos de ácidos grasos se emplean también como aditivos, por ejemplo para aceites minerales y destilados de aceites minerales. En particular, aceites combustibles con un contenido en azufre reducido a menos de 500 ppm poseen propiedades que reducen el rozamiento y el desgaste tan malas que a los mismos deben añadirse los denominados aditivos de lubricidad. Éstos se basan, entre otros, en ésteres de ácidos grasos insaturados con alcoholes inferiores (biodiesel).

- 35 Los líquidos oleosos, empleados en la técnica como aceites combustibles y aditivos, se basan principalmente en aceites de fuentes naturales tales como colza, girasol, soja y semillas oleosas similares. Éstos presentan una elevada proporción de ácidos grasos insaturados de más de 50% y preferiblemente de más de 80%, lo cual les confiere propiedades reológicas aceptables, en particular en frío.

- 40 Así, el documento EP-A-0635558 da a conocer el uso de biodiesel a base de ésteres alquílicos C_1 - C_5 de ácidos grasos C_{12} - C_{22} insaturados y de cadena lineal en calidad de mejoradores de la lubricación para gasóleos con un contenido bajo en azufre y componentes aromáticos.

- 45 El documento EP-A-0935645 da a conocer el uso de resinas de alquil C_{1} - C_{30} -fenol como aditivos de lubricidad para diesel pobre en azufre. En los ejemplos se constatan resinas de alquil C_{18} y C_{24} -fenol.

El documento WO-99/61562 da a conocer mezclas a base de resinas de alquilfenol, compuestos nitrogenados y copolímeros de etileno como aditivos en frío y de lubricidad para diesel pobre en azufre.

- 50 El documento DE-A-10111857 da a conocer ésteres a base de ácidos monograsos predominantemente saturados y no ramificados con mezclas a base de mono-alcoholes C_1 - C_4 con mono- y/o di-hidroxibencenos metilados como aditivo a combustible diesel mineral exento de azufre. Los hidroxibencenos mejoran, entre otros, la estabilidad frente a la oxidación de los aditivos.

Los líquidos oleosos que se basan en ésteres de ácidos grasos insaturados que, en virtud de sus propiedades reológicas, se prefieren con respecto a los ésteres que se basan en ácidos grasos saturados, pueden resinificarse, durante un almacenamiento prolongado, especialmente bajo temperatura elevada, en productos solubles en aceite sólo ya de manera condicionada. Esto puede conducir a la formación de secreciones y depósitos viscosos en el recipiente de almacenamiento, así como en el aceite combustible al que se le ha añadido aditivo. También en el motor, en particular en las válvulas y en las toberas de inyección, esto puede conducir a deposiciones.

Además de ello, la eficacia de los ésteres de ácidos grasos que se encuentran a disposición de la producción agrícola en grandes cantidades y de manera económica, a base de semillas oleosas como aditivos de lubricidad es relativamente baja. Para conseguir un efecto que sea suficiente en la práctica se requieren, por consiguiente, elevadas tasas de dosificación de 1.000 ppm y más, lo cual requiere una complejidad logística elevada.

Por lo tanto, misión de la presente invención era encontrar aceites combustibles y aditivos a base de aceites vegetales y animales insaturados que presentaran una estabilidad frente a la oxidación mejorada con respecto al estado conocido de la técnica.

Sorprendentemente, se encontró que combinaciones de ésteres a base de ácidos grasos insaturados con resinas de alquilfenol-aldehído presentan una estabilidad frente a la oxidación claramente mejorada.

Por lo tanto, objeto de la invención es el uso de líquidos oleosos que contienen

A) al menos un éster de ácidos grasos, cuyas longitudes de las cadenas de carbono se encuentran entre 8 y 30 átomos de carbono, y un alcohol C_1 - C_5 monovalente, en donde al menos el 50% de los radicales ácido graso contienen al menos un doble enlace, y

B) 0,005 a 20% en peso de al menos una resina de alquilfenol-aldehído, que se puede obtener mediante la condensación de

- (i) al menos un alquilfenol con al menos un radical alquilo C_6 - C_{24} o alqueniilo C_6 - C_{24} y
- (ii) al menos un aldehído o cetona,

en donde el grado de condensación oscila entre 2 y 50 unidades de alquilfenol, en aceites combustibles con un contenido máximo en azufre de 0,035% en peso, en una cantidad de 0,02 a 10% en peso, referido al aceite combustible, para mejorar la estabilidad frente a la oxidación de los aceites combustibles.

Los líquidos oleosos arriba definidos se designan también en lo que sigue como aditivos.

Ácidos grasos preferidos, que son componente de los ésteres A), son aquellos con 10 a 26 átomos de C, en particular 12 a 22 átomos de C. Los radicales alquilo o bien radicales alqueniilo de los ácidos grasos se componen esencialmente de carbono e hidrógeno. Sin embargo, pueden portar otros sustituyentes tales como, p. ej., grupos hidroxilo, halógeno, amino o nitro, en la medida en que éstos no perjudiquen al carácter hidrocarbonado predominante. Los ácidos grasos contienen preferiblemente al menos un doble enlace. Pueden contener varios dobles enlaces, por ejemplo 2 ó 3 dobles enlaces, y pueden ser de origen natural o sintético. En el caso de ácidos carboxílicos varias veces insaturados, sus dobles enlaces pueden aislarse o también conjugarse. Se prefieren mezclas a base de dos o más ácidos grasos insaturados con 10 a 26 átomos de C. En mezclas de ácidos grasos particularmente preferidas, al menos el 75% en peso, especialmente al menos el 90% en peso de los ácidos grasos contiene uno o varios dobles enlaces. Los índices de yodo de los ácidos grasos o bien mezclas de ácidos grasos que se fundamentan en los ésteres de acuerdo con la invención se encuentran preferiblemente por encima de 50 g de I/100 g, de manera particularmente preferida entre 100 y 190 g de I/100 g, en particular entre 110 y 180 g de I/100 g, y en especial entre 120 y 180 g de I/100 de ácido graso o bien mezcla de ácidos grasos.

Ácidos grasos insaturados adecuados son, por ejemplo, ácido oleico, erúcico, palmitoleico, miristoleico, linólico, linolénico, eleosteárico, araquidónico y/o ricinoleico. Se prefieren, de acuerdo con la invención, mezclas o bien fracciones de ácidos grasos obtenidas a partir de ácidos y aceites naturales tales como, p. ej., ácido graso del aceite de cacahuete, de pescado, aceite de lino, aceite de palma, aceite de colza, aceite de ricino, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de cártamo y aceite de talloil, que presentan índices de yodo correspondientes.

Como componente de las mezclas de ácidos grasos son asimismo adecuados ácidos dicarboxílicos tales como ácidos grasos diméricos y ácidos alquil- así como alqueniil-succínicos con radicales alquilo (alqueniilo) C_8 - C_{50} , preferiblemente con radicales alquilo (alqueniilo) C_8 - C_{40} , en particular con radicales alquilo (alqueniilo) C_{12} - C_{22} . Los radicales alquilo pueden ser lineales al igual que también ramificados (alquenos oligomerizados, poliisobutileno) y

pueden ser saturados o insaturados. Se prefieren porciones de hasta 10% en peso, en particular menos de 5% en peso, referido al componente A).

5 Junto a ello, las mezclas de ácidos grasos pueden contener cantidades secundarias, es decir, de hasta 20% en peso, preferiblemente menores que 10%, en particular menores que 5% y especialmente menores que 2% de ácidos grasos saturados tales como, por ejemplo, ácido láurico, tridecanoico, mirístico, pentadecanoico, palmítico, margarínico, esteárico, isoesteárico, araquínico y behénico.

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

Alcoholes adecuados contienen 1 a 5 átomos de carbono. Alcoholes particularmente adecuados son metanol y etanol, en particular metanol.

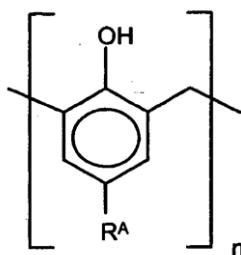
15 Los ésteres se pueden preparar a partir de alcoholes y ácidos grasos de manera conocida mediante esterificación. Se prefiere la transesterificación de aceites y grasas que se presentan de forma natural con alcoholes inferiores y, en particular, con metanol, formándose como producto secundario glicerol. Se prefieren aquellos ésteres que se puedan preparar a partir de una mezcla de ácidos grasos.

20 Las resinas de alquilfenol-aldehído (B) contenidas en el aditivo son en principio conocidas y se describen, por ejemplo, en Römpp Chemie Lexikon, 9ª edición, editorial Thieme 1988-92, tomo 4, pág. 3351 y siguientes. Los radicales alquilo o alqueno del alquilfenol poseen 6-24, preferiblemente 8-22, en particular 9-18 átomos de carbono. Pueden ser lineales o, preferiblemente, ramificados, pudiendo contener la ramificación elementos estructurales secundarios, al igual que también terciarios. Preferiblemente, se trata de n- e iso-hexilo, n- e iso-octilo, n- e iso-nonilo, n- e iso-decilo, n- e iso-dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, eicosilo, así como tripropenilo, tetrapropenilo, pentapropenilo y poliisobutenilo hasta C₂₄. La resina de alquilfenol-aldehído puede contener también hasta 20% en moles de unidades fenol y/o alquilfenoles con cadenas alquilo cortas tales como, p. ej., butilfenol. Para la resina de alquilfenol-aldehído pueden utilizarse alquilfenoles iguales o diferentes.

30 El aldehído en la resina de alquilfenol-aldehído posee 1 a 10, preferiblemente 1 a 4 átomos de carbono y puede portar otros grupos funcionales. Preferiblemente, es un aldehído alifático, de manera particularmente preferida es formaldehído.

35 El peso molecular de la resina de alquilfenol-aldehído asciende preferiblemente a 350 - 10.000, en particular a 400 - 5.000 g/mol. Preferiblemente, esto corresponde a un grado de condensación n de 3 a 40, en particular de 4 a 20. Premisa para ello es en este caso el que las resinas sean solubles en aceite.

En una forma de realización preferida de la invención, en el caso de estas resinas de alquilfenol-formaldehído se trata de aquellas que son oligómeros o polímeros con una unidad estructural repetitiva de la fórmula



40 en donde R^A representa alquilo o alqueno C₆-C₂₄, y n representa un número de 2 a 50.

45 La preparación de la resina de alquilfenol-aldehído tiene lugar de manera conocida mediante catálisis en condiciones básicas, formándose productos de condensación del tipo resol, o mediante catálisis en condiciones ácidas, formándose productos de condensación del tipo novolaca.

Los condensados obtenidos según las dos modalidades son adecuados para las composiciones de acuerdo con la invención. Se prefiere la condensación en presencia de catalizadores de carácter ácido.

50 Para la preparación de las resinas de alquilfenol-aldehído se hacen reaccionar entre sí un alquilfenol con 6-24, preferiblemente 8-22, en particular 9-18 átomos de C por cada grupo alquilo, o mezclas de los mismos, y al menos

un aldehído, haciéndose reaccionar por cada mol de compuesto de alquilfenol aproximadamente 0,5-2 moles, preferiblemente 0,7-1,3 moles y, en particular, cantidades equimolares de aldehído.

Alquilfenoles adecuados son, en particular, n- e iso-hexilfenol, n- e iso-octilfenol, n- e iso-nonilfenol, n- e iso-decilfenol, n- e iso-dodecilfenol, tetradecilfenol, hexadecilfenol, octadecilfenol, eicosilfenol, tripropenilfenol, tetrapropenilfenol y poli(isobutenil)fenol hasta C₂₄.

Los alquilfenoles están preferiblemente sustituidos en posición para. Los alquilfenoles pueden portar uno o varios radicales alquilo. Preferiblemente, están sustituidos a lo sumo en hasta 5% en moles, en particular a lo sumo en hasta 20% en moles, y especialmente a lo sumo en hasta 40% en moles con más de un grupo alquilo. Preferiblemente, a lo sumo 40% en moles, en particular a lo sumo 20% en moles de los alquilfenoles empleados portan un radical alquilo en posición orto. Especialmente, los alquilfenoles en posición orto con respecto al grupo hidroxilo no están sustituidos con grupos alquilo terciarios.

El aldehído puede ser un monoaldehído o dialdehído y puede portar otros grupos funcionales tales como -COOH. Aldehídos particularmente adecuados son formaldehído, acetaldehído, butiraldehído, glutardialdehído y ácido glioxálico, prefiriéndose formaldehído. El formaldehído puede emplearse en forma de paraformaldehído o en forma de una disolución de formalina acuosa preferiblemente al 20-40% en peso. También pueden utilizarse cantidades correspondientes de trioxano.

La reacción de alquilfenol y aldehído tiene lugar habitualmente en presencia de catalizadores alcalinos, por ejemplo hidróxidos de metales alcalinos o alquilaminas, o de catalizadores de carácter ácido, por ejemplo ácidos inorgánicos u orgánicos tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido sulfónico, ácidos sulfamídicos o ácidos halógeno-acéticos. La condensación se lleva a cabo preferiblemente exenta de disolventes a 90 hasta 200°C, preferiblemente a 100 hasta 160°C. En otra forma de realización preferida, la reacción tiene lugar en presencia de un disolvente orgánico que forma un azeótropo, por ejemplo tolueno, xileno, componentes aromáticos superiores o mezclas de los mismos. La mezcla de reacción se calienta hasta una temperatura de 90 a 200°C, preferiblemente 100-160°C, separándose el agua de reacción que resulta durante la reacción mediante destilación azeótropa. Los disolventes que no disocian protones bajo las condiciones de la condensación pueden permanecer en los productos después de la reacción de condensación. Las resinas pueden emplearse directamente o después de la neutralización del catalizador, eventualmente después de dilución ulterior de la disolución con hidrocarburos o mezclas de hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos, p. ej. fracciones de bencina, queroseno, decano, pentadecano, tolueno, xileno, etilbenceno o disolventes tales como los tipos [®]Solvent Naphtha, [®]Shellsol AB, [®]Solvesso 150, [®]Solvesso 200, [®]Exxsol, [®]ISOPAR y [®]Shellsol D.

Las partes en peso de los componentes A) y B) en los aditivos de acuerdo con la invención pueden variar dentro de amplios límites en función del caso de aplicación. Se encuentran preferiblemente entre 10 y 99,999% en peso de A), en particular entre 20 y 99,995% en peso de A). La proporción de los componentes B) asciende a 0,005 hasta 20% en peso.

Sorprendentemente, se encontró asimismo que se consigue un aumento adicional de la eficacia como aditivo de lubricidad si las mezclas de acuerdo con la invención se emplean junto con dispersantes de parafina nitrogenados. Los dispersantes de parafina son aditivos que, en el caso del enfriamiento del aceite, reducen el tamaño de los cristales de parafina que precipitan y, además de ello, determinan que las partículas de parafina no se depositen, sino que permanezcan dispersadas de forma coloidal con una tendencia claramente reducida a la sedimentación.

En el caso de los dispersantes de parafinas se trata preferiblemente de compuestos solubles en aceite de bajo peso molecular o polímeros con grupos iónicos o polares tales como, p. ej., sales de amina, imidas y/o amidas. Dispersantes de parafina particularmente preferidos contienen productos de reacción de aminas grasas secundarias con 8 a 36 átomos de C, en particular amina grasa de dicoco, amina grasa de disebo y diestearilamina. Se han acreditado particularmente dispersantes de parafina que se obtienen mediante 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 α,β -insaturados que pueden hacerse reaccionar eventualmente con monoalquilaminas primarias y/o alcoholes alifáticos (véase el documento EP-A-0 154 177), los productos de reacción de alquenielspirobis lactonas con aminas (véase el documento EP-A-0 413 279 B1) y, según el documento EP-A-0 606 055 A2, productos de reacción de terpolímeros a base de anhídridos de ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados, compuestos α,β -insaturados y polioxialquilenéteres de alcoholes insaturados inferiores.

Dispersantes de parafina particularmente preferidos se preparan mediante reacción de compuestos que contienen

un grupo acilo con una amina. En el caso de esta amina se trata de un compuesto de la fórmula $NR^6R^7R^8$, en donde R^6 , R^7 y R^8 pueden ser iguales o diferentes, y al menos uno de estos grupos representa alquilo C_8-C_{36} , cicloalquilo C_6-C_{36} , alqueno C_8-C_{36} , en particular alquilo $C_{12}-C_{24}$, alqueno $C_{12}-C_{24}$ o ciclohexilo, y los restantes grupos significan hidrógeno, alquilo C_1-C_{36} , alqueno C_2-C_{36} , ciclohexilo o un grupo de las fórmulas $-(A-O)_x-E$ o $-(CH_2)_n-NYZ$, en donde A representa un grupo etileno o propileno, x significa un número de 1 a 50, E = H, alquilo C_1-C_{30} , cicloalquilo C_5-C_{12} o arilo C_6-C_{30} , y n significa 2, 3 ó 4, e Y y Z, independientemente uno de otro, significan H, alquilo C_1-C_{30} o $-(A-O)_x$. Por grupo acilo se entiende en este caso un grupo funcional de la siguiente fórmula:



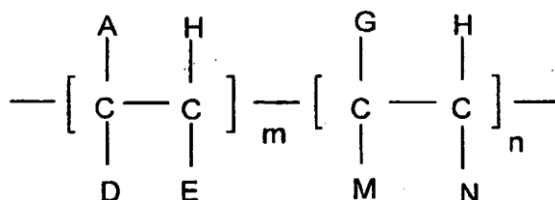
Los dispersantes de parafina pueden añadirse por mezcladura a los aditivos de acuerdo con la invención o agregarse por separado al destilado medio aditivado. La relación cuantitativa entre dispersantes de parafina y los aditivos de acuerdo con la invención oscila entre 5:1 y 1:5, y preferiblemente entre 3:1 y 1:3.

Para la preparación de paquetes aditivos para disoluciones problemáticas especiales, los aditivos de acuerdo con la invención pueden emplearse también junto con uno o varios aditivos de Co solubles en aceite que mejoran por sí solos el efecto lubricante y/o las propiedades de flujo en frío de aceites brutos, aceites lubricantes o aceites combustibles. Ejemplos de aditivos de Co de este tipo son copolímeros o terpolímeros del etileno con contenido en acetato de vinilo, polímero peine, 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/2-etilhexanoato de vinilo, terpolímeros de etileno/acetato de vinilo/éster vinílico del ácido neononanoico y/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 2-etilhexanoico, 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 éster vinílico de cadena larga respectivo. 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 con 3 a 10 átomos de C tal como, p. ej., isobutileno, diisobutileno, 4-metilpenteno o norborneno.

Finalmente, en una forma de realización adicional de la invención, los aditivos de acuerdo con la invención se utilizan junto con polímeros peine. Por ellos se entienden polímeros en los que radicales hidrocarbonados con al menos 8, en particular al menos 10 átomos de carbono, están unidos a una cadena principal del polímero. Preferiblemente, se trata de homopolímeros, cuyas cadenas laterales 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 una α -olefina C_6-C_{24} y una amida del ácido N-alquil C_6-C_{22} -maleico (véase el documento EP-A-0 320 766), además copolímeros de olefina/anhídrido del ácido maleico esterificados, polímeros y copolímeros de α -olefinas y copolímeros esterificados de estireno y anhídrido del ácido maleico.

Polímeros peine pueden describirse, por ejemplo, por la fórmula



En ella significan

A R' , COOR' , OCOR' , $R''\text{-COOR}'$ u OR' ;
D H, CH_3 , A o R;
E H o A;
G H, R'' , $R''\text{-COOR}'$, 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.

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

Los líquidos oleosos de acuerdo con la invención son adecuados, en particular, para uso como aceite combustible en motores diesel.

A los líquidos oleosos de acuerdo con la invención se agregan aceites como aditivos en cantidades de 0,02 a 10% 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, diesel, queroseno o mezclas de disolventes comerciales tales como los tipos Solvent Naphtha, ®Shellsol AB, ®Solvesso 150, ®Solvesso 200, ®Exxsol, ®Isopar y ®Shellsol D, así como disolventes polares tales como alcoholes, glicoles y ésteres. Preferiblemente, los aditivos de acuerdo con la invención contienen hasta 70%, especialmente 5 - 60%, en particular 10 - 40% en peso de disolvente. De manera particularmente preferida, se emplean sin la adición de otros disolventes.

Los líquidos oleosos de acuerdo con la invención pueden almacenarse a temperatura elevada a lo largo de un período prolongado sin efectos de envejecimiento, sin que se produzcan manifestaciones de envejecimiento tales como una resinificación o la formación de estructuras insolubles o depósitos en recipientes de almacenamiento y/o piezas del motor. Además de ello, mejoran la estabilidad frente a la oxidación de los aceites aditivados con ellos. Esto es particularmente ventajoso en el caso de aceites que contengan mayores proporciones de aceites procedentes de procesos de craqueo.

Otra ventaja de los líquidos oleosos de acuerdo con la invención es su temperatura de cristalización reducida con respecto a los ésteres de ácidos grasos empleados según el estado conocido de la técnica como aditivos de lubricidad. También pueden emplearse sin problemas a temperaturas bajas de, por ejemplo, 0°C a -20°C y, en parte, también más bajas.

Los líquidos oleosos de acuerdo con la invención son particularmente bien adecuados como aditivos para uso en destilados medios. Como destilados medios se designan, en particular, aquellos aceites minerales que se obtienen mediante la destilación de aceite bruto y que hierven en el intervalo de 120 a 450°C, por ejemplo queroseno, combustible de aviones, diesel y aceite para calefacción. Los aceites pueden contener también alcoholes tales como metanol y/o etanol o pueden componerse de 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 o bien menos de 10 ppm de azufre. En este caso se trata, por lo general, de aquellos destilados medios que fueron sometidos a un refinado hidratante y que, por lo tanto, sólo contienen pequeñas proporciones de compuestos poli-aromáticos y polares que les confieren un efecto lubricante natural. Los aditivos de acuerdo con la invención se utilizan, además, preferiblemente en aquellos destilados medios que presentan un 95% de los puntos de destilación por debajo de 370°C, en particular 350°C, y en casos especiales por debajo de 330°C. De igual manera, los aditivos de acuerdo con la invención son adecuados para su uso en combustibles sintéticos con una capacidad lubricante asimismo pequeña tal como se pueden preparar, p. ej., en el proceso de Fischer-Tropsch. Los aceites mejorados en su capacidad lubricante poseen un diámetro de la marca de desgaste ("Wear Scar") medido en el ensayo HFRR preferiblemente menor que 460 µm, especialmente menor que 450 µm. Los líquidos oleosos de acuerdo con la invención pueden emplearse también como componentes en aceites lubricantes.

Los líquidos oleosos pueden utilizarse solos o también junto con otros aditivos, p. ej. con reductores del punto de solidificación, inhibidores de la corrosión, antioxidantes, inhibidores de la formación de lodos, opacificantes, mejoradores de la conductancia, aditivos de lubricidad y aditivos para reducir el punto de turbidez. Además de ello, se emplean con éxito junto con paquetes de aditivos que contienen, entre otros, aditivos dispersantes exentos de cenizas, detergentes, desespumantes, antioxidantes, opacificantes, desemulsionantes e inhibidores de la corrosión conocidos.

Las ventajas de los líquidos oleosos de acuerdo con la invención, se explica con mayor detalle mediante los

siguientes Ejemplos.

Ejemplos

- 5 En lo que sigue se caracterizan los componentes empleados de los líquidos oleosos.

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

10

Tabla 1: Caracterización de los ésteres de ácidos grasos empleados

Ejemplo	Denominación química	Índice de yodo [g de I/100 g]
A1	éster metílico del aceite de colza que contiene como componentes principales 45% de ácido oleico, 39% de ácido linólico, 4,5% de ácido linolénico	123
A2	éster metílico de aceite de soja que contiene como componentes principales 25% de ácido oleico, 51% de ácido linólico, 7% de ácido linolénico	134
A3	éster metílico del ácido graso de sebo que contiene como componentes principales 65% de ácido oleico, 18% de ácido linólico	102

- 15 Tabla 2: Caracterización de las resinas de alquilfenol empleadas

Ejemplo	Denominación química
B1	resina de alquil C ₂₀ -C ₂₄ -fenol-formaldehído, preparada mediante condensación de una mezcla de alquil C ₂₀ -C ₂₄ -fenol con 35% en moles de di-(alquil C ₂₀ -C ₂₄)fenol, con formaldehído, PM 2500 g/mol; al 50% en Solvent Naphta
B2	resina de dodecilfenol-formaldehído, preparada mediante condensación de una mezcla de dodecilfenol con 1,3% en moles de didodecilfenol, con formaldehído, PM 2200 g/mol; al 50% en Solvent Naphta
B3	resina de nonilfenol-formaldehído, preparada mediante condensación de una mezcla de nonilfenol con 0,5% en moles de dinonilfenol, con formaldehído, PM 2000 g/mol; al 50% en Solvent Naphta

Estabilidad frente a la oxidación de los aditivos

- 20 En un matraz Erlenmeyer de 500 ml se pesan 10 g de la mezcla de ácidos grasos a examinar y la cantidad de resina indicada en la Tabla 3. El matraz se almacena durante tres días a una temperatura de 90°C en el armario de secado, reemplazándose diariamente la atmósfera que se encuentra por encima del aditivo haciendo pasar una corriente de aire.
- 25 Después del acondicionamiento, la mezcla se deja enfriar durante una hora a la temperatura ambiente. A continuación, se combina con 500 ml de combustible diesel (aceite de ensayo 1) y se mezcla bien a fondo. Después de un tiempo de exposición de dos horas, la mezcla se evalúa visualmente en cuanto a eventuales deposiciones, turbideces, porciones insolubles, etc., que proporcionan indicios sobre modificaciones oxidativas (evaluación visual). Acto seguido, se filtra a través de un filtro de 0,8 µm a una diferencia de presiones de 800 mbar. La cantidad
- 30 total debe poderse filtrar en el espacio de 2 minutos, de lo contrario se anota el volumen filtrado al cabo de 2 minutos.

Tabla 3: Estabilidad frente a la oxidación

Ejemplo	A	B	Evaluación visual	Filtración
1 (Comp.)	---	---	Transparente	34 s
2 (Comp.)	10 g de A1	---	resina turbia + insoluble	120 s /210 ml
3 (Comp.)	10 g de A2	---	resina turbia + insoluble	120 s /330 ml
4 (Comp.)	10 g de A3	---	resina turbia + insoluble	120 s /470 ml
5	10 g de A1	0,5 g de B3	homogéneamente turbia	79 s

6	10 g de A1	1 g de B3	casi transparente	52 s
7	10 g de A1	2 g de B3	transparente	46 s
8	10 g de A1	0,5 g de B1	Transparente	45 s
9	10 g de A1	2 g de B1	Transparente	43 s
10	10 g de A1	1 g de B2	Transparente	47 s
11	10 g de A1	2 g de B2	Transparente	43 s
12	10 g de A2	1 g de B1	Transparente	39 s
13	10 g de A2	1 g de B3	transparente	37 s
14	10 g de A2	0,1 g de B3	transparente	42 s
15	10 g de A3	1 g de B3	transparente	40 s

n.a = no aplicable, dado que no es soluble por completo

Efecto lubricante en destilados medios

5 El efecto lubricante de los aditivos se examinó por medio de un aparato HFRR de la razón social PCS Instruments en aceites aditivados a 60°C. El ensayo con aparato de movimiento alternativo de alta frecuencia (HFRR – siglas en inglés) se describe en D. Wei, H. Spikes, Wear, Vol. 111, N° 2, pág. 217, 1986. Los resultados se indican como coeficiente de rozamiento y marca de desgaste (WS 1.4). Una marca de desgaste baja y un coeficiente de rozamiento (fricción) bajo muestran un buen efecto lubricante. Valores de la marca de desgaste menores que 460 μm se consideran indicio de un efecto lubricante suficiente, pretendiéndose en la práctica, sin embargo, valores menores que 400 μm . Las tasas de dosificación en la Tabla 6 se refieren a la cantidad de principio activo dosificado.

Tabla 4: Caracterización de los aceites de ensayo empleados

	Aceite de ensayo 1	Aceite de ensayo 2
Destilación		
IBP [°C]	171	164
20% [°C]	218	214
90% [°C]	323	342
FBP [°C]	352	367
Punto de turbidez [°C]	-8,2	-7,7
CFPP [°C]	-12	-13
Densidad a 15°C [g/cm ³]	0,8262	0,8293
Azufre [ppm]	15	195

Tabla 5: Caracterización de los compuestos nitrogenados polares empleados

C1	producto de reacción de una dodecenil-espirobis lactona con una mezcla de amina grasa de sebo primaria y secundaria, al 60% en Solvent Naphtha (preparado conforme al documento EP-A-0413279)
C2	producto de reacción de un terpolímero a base de una α -olefina C 14/16, anhídrido del ácido maleico y alquilpoliglicol con 2 equivalentes de diamina grasa de sebo, al 50% en Solvent Naphtha (preparado conforme al documento EP-A-0606055)
C3	producto de reacción a base de anhídrido del ácido ftálico y 2 equivalentes de diamina grasa de sebo hidrogenada, al 50% en Solvent Naphtha (preparado conforme al documento EP-A-0061894)
C4	producto de reacción a base de ácido etilendiaminotetraacético con 4 equivalentes de diamina grasa de sebo con respecto a la sal de amida-amonio (preparado conforme al documento EP-A-0398101)

Tabla 6: Marca de desgaste en el aceite de ensayo 1

Ejemplo	Tasa de dosificación A	Tasa de dosificación B	Tasa de dosificación C	Marca de desgaste	Fricción
16 (Comp.)	--	--	--	575	0,329
17	0,2% de A1	--	--	537	0,260
18	0,5% de A1	--	--	498	0,205
19	0,75% de A1	--	--	423	0,180
20	1,0% de A1	--	--	373	0,171
21 (Comp.)	--	0,025% de B1	--	555	0,312
22 (Comp.)	--	0,05% de B1	--	467	0,201
23	0,5% de A1	0,05% de B1	--	387	0,178
24	0,4% de A1	0,02% de B1	--	448	0,195
25	0,3% de A1	0,03% de B1	--	408	0,178
26 (Comp.)	--	0,05% de B3	--	565	0,320
27 (Comp.)	--	1% de B3	--	510	0,243
28	0,5% de A1	0,05% de B3	--	382	0,180
29	0,5% de A1	0,1% de B3	--	303	0,174
30	0,3% de A1	0,075% de B3	--	432	0,181
31	0,3% de A2	--	--	523	0,248
32	0,3% de A2	0,03% de B1	--	376	0,182
33	0,3% de A2	0,03% de B2	--	391	0,185
34	0,25% de A2	0,02% de B1	0,01% de C1	371	0,178
35	0,25% de A2	0,02% de B1	0,01% de C2	343	0,176
36	0,25% de A2	0,02% de B1	0,01% de C3	365	0,177
37	0,25% de A2	0,02% de B1	0,01% de C4	358	0,178

Tabla 7: Marca de desgaste en el aceite de ensayo 2

5

Ejemplo	Tasa de dosificación A	Tasa de dosificación B	Tasa de dosificación C	Marca de desgaste	Fricción
38 (Comp.)	--	--	--	540	0,266
39 (Comp.)	0,2% de A2	--	--	502	0,240
40 (Comp.)	0,4% de A2	--	--	435	0,207
41 (Comp.)	0,6% de A2	--	--	386	0,177
42 (Comp.)	--	200 ppm de B2	--	535	0,255
43 (Comp.)	--	400 ppm de B2	--	502	0,235
44	0,5% de A2	200 ppm de B2	--	275	0,166
45	0,4% de A2	300 ppm de B2	--	375	0,174
46	0,3% de A2	150 ppm de B2	100 ppm de C1	398	0,187
47	0,25% de A2	150 ppm de B2	100 ppm de C1	403	0,188

REIVINDICACIONES

1. Uso de líquidos oleosos que contienen

- 5 A) al menos un éster de ácidos grasos, cuyas longitudes de las cadenas de carbono se encuentran entre 8 y 30 átomos de carbono, y un alcohol C₁-C₅ monovalente, en donde al menos el 50% de los radicales ácido graso contienen al menos un doble enlace, y
 - 10 B) 0,005 a 20% en peso de al menos una resina de alquilfenol-aldehído, que se puede obtener mediante la condensación de
 - (i) al menos un alquilfenol con al menos un radical alquilo C₆-C₂₄ o alqueno C₆-C₂₄ y
 - (ii) al menos un aldehído o cetona,en donde el grado de condensación oscila entre 2 y 50 unidades de alquilfenol, en aceites combustibles con un contenido máximo en azufre de 0,035% en peso, en una cantidad de 0,02 a 10% en peso, referido al aceite combustible, para mejorar la estabilidad frente a la oxidación de los aceites combustibles.
 - 15
2. Uso según la reivindicación 1, en donde el índice de yodo del componente A) asciende a más de 50 g de I/100 g de éster.
- 20
3. Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 2, en donde los ácidos grasos, que son constituyente del componente A), contienen 10 a 26 átomos de C.
- 25
4. Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en donde los ésteres de ácidos grasos A) contienen al menos 75% en peso de ácidos grasos con uno o varios dobles enlaces.
- 30
5. Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en donde las mezclas de ácidos grasos contienen uno o varios ácidos dicarboxílicos.
- 35
6. Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, en donde los alcoholes, de los que se deriva el componente A), son metanol o etanol.
7. Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el componente A) se deriva de mezclas de ácidos grasos que contienen hasta 20% en peso de ácidos grasos saturados.
- 40
8. Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, que contiene, además, al menos un dispersante de parafina nitrogenado.
9. Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, que contiene, además, al menos un copolímero de etileno.
- 45
10. Uso según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, que contiene, además, al menos un polímero peine.