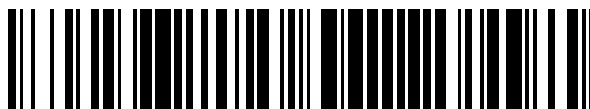


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 937**

51 Int. Cl.:

C10L 1/19 (2006.01)
C10L 10/08 (2006.01)
C07C 69/33 (2006.01)
C07C 69/58 (2006.01)
C07C 69/732 (2006.01)
C10M 105/40 (2006.01)
C10M 129/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.05.2011** **PCT/EP2011/057362**
87 Fecha y número de publicación internacional: **15.11.2012** **WO12152309**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2011** **E 11722358 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017** **EP 2705125**

54 Título: **Mejorador de la lubricidad**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.03.2018

73 Titular/es:

OLEON (100.0%)
Assenedestraat 2
9940 Ertvelde, BE

72 Inventor/es:

VERHAEGHE, BEN;
VAN HECKE, LIEVEN y
PACKET, DIRK

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 656 937 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

Mejorador de la lubricidad

La presente invención se refiere al uso de una composición que comprende un éster parcial de un ácido carboxílico y un alcohol polihídrico como un mejorador de la lubricidad.

5 A lo largo de los años, los sistemas de combustibles disponibles en el mercado se han hecho cada vez más refinados. Se han desarrollado procedimientos para reducir los niveles de azufre y los niveles de compuestos aromáticos, en particular para el combustible diésel, donde se ha propuesto limitar el punto de destilación máximo del combustible diésel. Sin embargo, con estos procedimientos de pretratamiento las propiedades lubricantes proporcionadas por el propio combustible empeoran. En relación con los sistemas de combustibles de baja densidad y baja viscosidad tales como la nafta, queroseno y gases condensados, se ha observado que muestran poca lubricidad a las superficies metálicas. Como resultado de estas propiedades de lubricación baja, componentes críticos tales como las bombas de combustible y divisores de flujo de turbinas de gas tienen el riesgo de mostrar desgaste grave y acelerado tras el uso, lo cual puede dar como resultado el fallo prematuro. Por lo tanto, se ha prestado una atención creciente a la adición de aditivos que mejoran la lubricidad al combustible, con el fin de impartir de nuevo al combustible propiedades lubricantes aceptables.

Para equilibrar las necesidades de los fabricantes de motores y los usuarios, responsables de las normas y productores de combustibles, se ha presentado la especificación de lubricidad del diésel ASTM D-6079, que establece que un ensayo de desgaste normalizado no debería crear una "marca de desgaste" mayor de 520 micrómetros de diámetro. El ensayo usa el aparato con movimiento alternativo de alta frecuencia (HFRR) como se describe en D. Wei y H. Spikes, *Wear*, Vol. 111, N) 2, p. 217, 1986 y R. Caprotti et al, SAE paper 922183; SAE fuels and lubes, Meeting Oct. 1992, San Francisco, EE.UU. Aunque se han desarrollado diferentes ensayos de inyectores y bombas de inyectores y varios ensayos de laboratorio para medir la lubricidad de los combustibles diésel, el ensayo de ASTM D6079 aparato con movimiento alternativo de alta frecuencia ("HFRR") es el más ampliamente usado y aceptado.

25 El uso de ésteres de ácidos grasos de cadena larga como aditivos de lubricidad de combustibles es bien conocido en la técnica, y están disponibles en el mercado una amplia variedad de composiciones de aditivos, siendo optimizados los aditivos en función del combustible con el que se van a usar. Las propiedades que se considera que son importantes en los mejoradores de lubricidad incluyen las siguientes: la concentración de contaminantes metales debe ser tan pequeña como sea posible, el mejorador de la lubricidad debe mostrar una capacidad de mezcla excelente y compatibilidad con el tipo previsto de combustible y una tendencia mínima a formar depósitos de goma, el mejorador de la lubricidad debe tener un bajo contenido de sólidos y debe ser insignificante el riesgo de aparición de interacciones adversas con cantidades en trazas de hierro y otros aditivos de combustibles presentes en el combustible, tales como inhibidores de la corrosión, mejoradores de la combustión etc.

35 El documento EP1216288 describe el uso de un diéster de un ácido monocarboxílico y un alcohol polihídrico como un mejorador de la lubricidad para el combustible diésel. Se dice que el producto presenta una estabilidad en frío mejorada, en particular una mejor tendencia al enturbiamiento o congelación a temperaturas inferiores a 10°C. El ácido monocarboxílico comprende un ácido graso insaturado de cadena lineal o ramificada C₈-C₂₄ o una mezcla de los mismos, preferiblemente un ácido graso insaturado C₁₂-C₂₂. El ácido carboxílico típicamente tiene un índice de yodo de 40 a 180 de acuerdo con el método AOCS cd-1-25. Son particularmente preferidos el ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido palmitoleico, ácido gadoleico, ácido erúico y otros ácidos insaturados con 22 átomos de carbono. El componente ácido carboxílico insaturado se puede seleccionar de ácidos grasos de tall oil, ácidos grasos de soja, ácidos grasos de semillas de colza, ácidos grasos de semillas de girasol, aceite de pescado y ácidos grasos de aceite de palma y sebo fraccionados en frío. El alcohol polihídrico comprende un alcohol de fórmula general

45
$$CR^1R^2R^3R^4 \quad (\text{fórmula 1})$$

o un dímero, un trímero o tetrámero del alcohol que se puede obtener por condensación del alcohol de fórmula 1. En la fórmula 1, R¹, R², R³ son cada uno independientemente entre sí un alquilol de cadena lineal o ramificada C₁-C₁₂ y R⁴ es un alquilo de cadena lineal o ramificada C₁-C₁₂ o un alquilol de cadena lineal o ramificada C₁-C₁₂. El diéster puede ser parte de una mezcla que incluye ésteres superiores tales como triésteres y tetraésteres. Se explica que los diésteres tienen estabilidad en frío que es independiente de la relación molar del ácido graso al alcohol. Se dice que la eficacia de la lubricidad aumenta con una relación decreciente de ácido graso a alcohol tanto para monoésteres como diésteres, mientras que con monoésteres parece que la estabilidad en frío disminuye.

55 Las composiciones mejoradoras de la lubricidad descritas en el documento EP826765 se han desarrollado con el fin de mejorar la capacidad lubricante de "destilados medios del petróleo" para usar con motores, turbinas de gas o motores diésel. Los mejoradores de la lubricidad descritos en el documento EP826765 incluyen ésteres parciales de al menos un poliol y al menos un ácido monocarboxílico. Los polioles adecuados incluyen propanodiol-1,2, propanodiol-1,3, el butanodiol-1,3, butanodiol-1,4, neopentilglicol, glicerol, diglicerol, poligliceroles, trimetilolpropano y pentaeritritol y mezclas que contienen dos o más de los mismos. Los ácidos monocarboxílicos adecuados incluyen

los que tienen entre 4 y 24 átomos de carbono, por ejemplo, ácido butírico, caproico, caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, palmitoleico, esteárico, oleico, linoleico, ricinoleico, araquídico, gadoleico, behénico, erúico y lignocérico. Son particularmente preferidos los diésteres de glicerol o diésteres de glicerol en una mezcla con monoésteres. Los ejemplos describen mezclas de 37% y respectivamente 55% de monoglicéridos, y 62% y respectivamente 45% de diglicéridos.

El documento DE19614722 describe mejoradores de la lubricidad con una estabilidad en frío mejorada, que consisten principalmente en mezclas de mono y diésteres de ácidos grasos insaturados con 16-22 átomos de carbono y al menos dos polioles diferentes con 3-10 átomos de carbono y 3-6 grupos hidroxilo. Los polioles preferidos son trimetilolpropano, pentaeritritol y dipentaeritritol en una relación molar de 1:3 a 3:1. Los ácidos grasos adecuados incluyen ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico.

El documento WO 2006/053664 A1 describe el uso de ésteres de diglicerol derivados de ácidos carboxílicos de fórmula general R-COOH, en la que R es un radical alquilo ramificado o no ramificado, simple, mono o poliinsaturado, que tiene de 11 a 21 átomos de carbono, para mejorar la lubricidad de combustibles, en especial combustibles diésel bajos en azufre. Dichos ésteres de diglicerol pueden estar parcial o completamente esterificados.

El documento US 2.672.444 A describe una composición de prevención del óxido que comprende un lubricante de base de aceite hidrocarbonado que contiene ésteres parciales de poliglicerol, en particular de 0,1 a 10% en peso de un éster monooleato de poliglicerol. El poliglicerol preferiblemente es diglicerol. Dichos ésteres parciales de poliglicerol, además de tener excelentes propiedades de prevención del óxido, se describen como buenos agentes de untuosidad y proporcionan las propiedades de carga del aceite lubricante de base mineral.

El documento GB 775 089 A describe lubricantes de alta presión que comprenden mejoradores de la lubricidad que son multisulfuros orgánicos de cadena corta de xantatos, ésteres de ácidos carboxílicos insaturados y alcoholes monohídricos o dihidricos, que se han hecho reaccionar con azufre; o alcoholes insaturados que se han tratado con azufre. En particular, se describen monooleatos o monoestearatos de diglicerina como agentes que previenen la corrosión, cuyos agentes contrarrestan el ataque destructivo del mejorador de la lubricidad en superficies de metal que se van a lubricar.

El documento GB 1033089 A describe una composición de fluido hidrodinámico que comprende un éster de una di o poliglicerina con un ácido carboxílico monobásico de bajo peso molecular. Se menciona en particular que los productos de esterificación de diglicerina con ácidos hidrocarboxílicos, por ejemplo, ácido ricinoleico, que se pueden condensar posteriormente con una vez y media su peso de óxido de etileno, dan como resultado un aumento considerable del poder lubricante de fluidos hidrodinámicos.

El documento EP 0612833 (A1) describe el uso de un compuesto éster entre un poliglicerol y ácido(s) graso(s) como un componente esencial contenido en un agente de tratamiento de superficies para una lata de metal. Dicho agente de tratamiento de superficie disminuye la fricción en una superficie exterior de la lata sin influir negativamente en la capacidad de unión de la pintura, laca y similares, y muestra alta seguridad para el cuerpo humano.

El documento US 3.968.169 A describe en particular la esterificación de una composición de poliglicerol con un ácido graso para proporcionar una composición de éster de ácido graso y poliglicerol que se puede usar ventajosamente como un ingrediente emulsionante en aplicaciones de alimentos. Con referencia al ejemplo II, se describe una composición de poliglicerol que comprende glicerol, diglicerol, triglicerol, tetraglicerol, pentaglicerol, y glicerol de más de 7 unidades de glicerol, en donde dicha composición de poliglicerol se esterifica con ácido esteárico.

El documento DE 19949518 A1 describe ésteres de monoácido graso primarios y glicerol que tienen fórmulas específicas, tales como en particular monoéster de β,β -diglicerinlaurilo y monoéster de α,β -diglicerinlaurilo, y su preparación.

También describen en particular monolaurato de diglicerol preparado a partir de diglicerol y ácido láurico Eva Garcia et al. en *Journal of Surfactants and detergents* July 2001, Volume 4, Issue 3, pp 257-262. Se ha llevado a cabo un estudio por el que se ha optimizado la esterificación enzimática de diglicerol y ácido láurico en un sistema sin disolventes.

El documento FR 781842 A describe la esterificación de poligliceroles en donde dichos poligliceroles se preparan en particular por la polimerización de glicerol a diglicerol, triglicerol, tetraglicerol o a gliceroles superiores, o mezclas de los mismos.

Hasta la fecha, los intentos de mejorar las propiedades de lubricación de ésteres de ácidos grasos y polioles se han concentrado principalmente en optimizar la composición de ácido graso. Las aplicaciones de ésteres de diglicerol seguían estando limitadas hasta hoy, y se encontraban en su mayoría en el campo de la cosmética.

La presente invención busca mejorar más las propiedades lubricantes proporcionadas por composiciones de ésteres de ácidos grasos.

Por lo tanto, la presente invención se refiere al uso de composiciones de ésteres grasos como un mejorador de la lubricidad, en particular al uso de composiciones de ésteres grasos con el fin de mejorar las propiedades lubricantes de fueloil y aceite de motor.

5 Esto se logra de acuerdo con la invención con las características técnicas de la parte que caracteriza la primera reivindicación.

Así pues, como el alcohol polihídrico se usa una composición de diglicerol que comprende al menos 75,0% en peso de diglicerol y como el ácido graso se usa al menos un ácido graso C₈-C₂₂ o una mezcla de dos o más de los mismos.

10 El al menos un ácido graso C₈-C₂₂ o una mezcla de dos o más de los mismos, puede contener cadena lineal o ramificada, que puede ser saturada o contener uno o más enlaces insaturados, que puede estar sustituida o no. Normalmente, el ácido graso estará disponible en el mercado como una mezcla de varios ácidos grasos.

15 Los autores de la invención han observado que el diglicerol está disponible en el mercado como una mezcla de varios compuestos, que contiene diglicerol y otros polioles. La composición química de las composiciones de diglicerol disponibles en el mercado puede variar sustancialmente dependiendo, entre otros, de su procedimiento de producción. Se ha encontrado que las composiciones de diglicerol disponibles en el mercado incluyen además de diglicerol, monoglicerol que puede estar presente en una concentración de hasta 40% en peso, triglicerol, tetraglicerol y pentaglicerol que juntos pueden estar presentes en concentraciones de hasta 25% en peso o más. Los autores de la invención han encontrado que usando una composición de diglicerol con (i) un contenido mayor de diglicerol de al menos 75,0% en peso, y (ii) un contenido reducido de glicerol y otros polioles convencionalmente presentes en composiciones de diglicerol disponibles en el mercado, se pueden obtener ésteres de ácido graso y diglicerol con mejores propiedades lubricantes. Mediante la adición de ésteres de ácido graso y diglicerol de la presente invención a una composición de combustible, en particular una composición de fueloil, o a una composición de lubricante, se puede construir una película lubricante que presenta una buena afinidad en particular para superficies metálicas y buena cohesión. El uso del éster de diglicerol y ácido graso de esta invención en composiciones lubricantes y de combustible permite mejorar sus propiedades de lubricación y reducir más la fricción entre piezas que se mueven y el desgaste cuando se compara con ésteres de diglicerol convencionales y ésteres de polioles superiores. Se cree que cuanto mejor es la pureza de la composición de diglicerol y menor es la concentración de polioles distintos del diglicerol, mayor es la afinidad, en particular para superficies metálicas y mejores son las propiedades de formación de película que se pueden lograr.

30 Preferiblemente la composición de diglicerol comprende al menos 80,0% en peso de diglicerol, preferiblemente al menos 85,0% en peso, más preferiblemente al menos 87% en peso, lo más preferiblemente al menos 90,0% en peso.

35 La presente invención también se refiere a un éster parcial de un ácido carboxílico y un alcohol polihídrico como se define en la reivindicación 11, en donde como alcohol polihídrico se usa una composición de diglicerol que comprende al menos 75,0% en peso de diglicerol, preferiblemente al menos 80,0% en peso, preferiblemente al menos 85,0% en peso, más preferiblemente al menos 87% en peso, lo más preferiblemente al menos 90,0% en peso, y en donde como ácido carboxílico se usa una composición de ácido graso que contiene al menos un ácido graso C₈-C₂₂.

40 Las propiedades de lubricación óptimas y la reducción de desgaste se pueden lograr cuando en el éster se usa una composición de diglicerol que contiene al menos 90,0% en peso de isómeros no cíclicos de diglicerol, preferiblemente al menos 95,0% en peso, más preferiblemente al menos 97,5% en peso, lo más preferiblemente al menos 99,0% en peso. Asegurando que la concentración de isómeros cíclicos de diglicerol es lo más pequeña posible, se proporcionan ésteres con buenas propiedades de formación de película lubricante, con riesgo mínimo de que los ésteres de ácido carboxílico e isómeros cíclicos del diglicerol afecten de forma adversa a la homogeneidad de la película lubricante.

45 Con el fin de permitir lograr las propiedades de lubricación óptimas, propiedades de reducción de la fricción máximas y proporcionar una película lubricante con afinidad óptima para la superficie que se va a lubricar, la suma de triglicerol, tetraglicerol y glicerol superiores en la composición de diglicerol normalmente será menor de 20,0% en peso, preferiblemente menor de 15,0% en peso, más preferiblemente menor de 13,0% en peso, lo más preferiblemente menor de 10,0% en peso, incluso más preferiblemente menor de 2,5% en peso.

Poliol

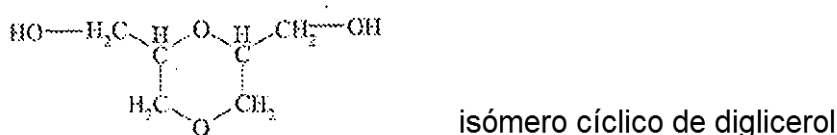
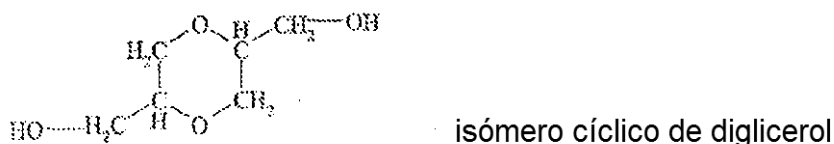
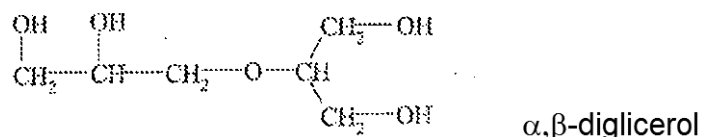
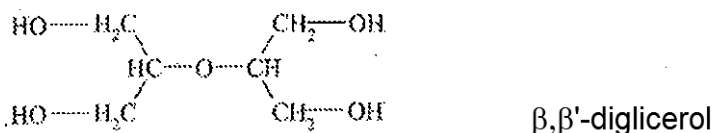
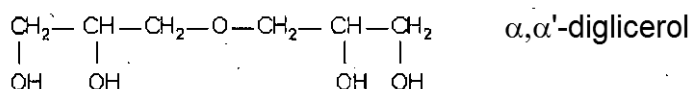
55 El alcohol polihídrico usado para producir el éster parcial de la presente invención comprenderá una composición de diglicerol. Dentro del alcance de la presente invención "composición de diglicerol" abarca una composición que comprende principalmente diglicerol C₆H₁₄O₅ como un compuesto, pero que además del diglicerol como compuesto, puede contener otros compuestos polioles tales como por ejemplo monoglicerol y triglicerol, aunque también puede haber presente algún tetraglicerol, pentaglicerol, hexaglicerol y posiblemente polioles superiores. Parece que el diglicerol disponible en el mercado normalmente es una mezcla de los componentes mencionados antes.

El alcohol polihídrico usado de acuerdo con la presente invención contiene al menos 75,0% en peso de diglicerol $C_6H_{14}O_5$, preferiblemente al menos 80,0% en peso, más preferiblemente al menos 85,0% en peso, lo más preferiblemente al menos 87,0% en peso, a veces incluso más de 90,0% en peso. Para aplicaciones específicas se puede considerar el uso de un alcohol polihídrico que contiene al menos 92,5% en peso, preferiblemente al menos 95,0% en peso de diglicerol como compuesto.

La concentración de monoglicerol en la composición de diglicerol preferiblemente es menor de 2,5% en peso, preferiblemente será menor de 2,0% en peso, más preferiblemente menor de 1,0% en peso, lo más preferiblemente menor de 0,5% en peso.

Puede estar presente triglicerol en la composición de diglicerol, y si está presente, su concentración normalmente será menor que 25,0% en peso, preferiblemente menor que 20,0% en peso, más preferiblemente menor que 15,0% en peso, a menudo inferior a 10,0% en peso o incluso inferior a 7,5% en peso. Puede estar presente tetraglicerol también, y si está presente, su concentración normalmente será menor que 5,0% en peso, preferiblemente menor que 2,0% en peso, más preferiblemente menor que 1,0% en peso, a menudo inferior a 0,5% en peso. Cuando están presentes, las concentraciones de penta- y hexaglicerol normalmente serán bajas, en la mayoría de los casos menores que 2,5% en peso, preferiblemente menores que 1,0% en peso, a menudo menores que 0,5% en peso. Sin embargo, preferiblemente la suma de triglicerol, tetraglicerol y glicerol superiores en la composición de diglicerol es menor que 20,0% en peso, preferiblemente menor que 10,0% en peso, más preferiblemente menor que 5,0% en peso, a veces menor que 2,5% en peso. La concentración de glicerol superiores en la composición de diglicerol preferiblemente se mantiene dentro de los límites descritos antes, ya que la presencia de dichos polioles superiores puede dar como resultado un éster con menor afinidad por la superficie que necesita lubricación y menores propiedades lubricantes, conduciendo a un mayor riesgo de desgaste de la superficie de contacto con el combustible o aceite de motor, así como una mayor fricción entre piezas que se mueven.

Dentro del alcance de la presente invención "diglicerol" se refiere al diglicerol $C_6H_{14}O_5$ como un compuesto, que incluye los isómeros habituales del diglicerol. Dentro del alcance de la presente invención "diglicerol" incluye los isómeros no cíclicos o acíclicos de diglicerol incluyendo α,α' -diglicerol, α,β -diglicerol, β,β' -diglicerol representados por las siguientes fórmulas, así como isómeros cíclicos de diglicerol:



En la composición de diglicerol usada para producir los ésteres parciales de la presente invención, el diglicerol puede ser una mezcla que comprende los isómeros mencionados antes en concentraciones ampliamente variables. Preferiblemente, el α,α' -diglicerol estará presente como el componente principal; el β,β' -diglicerol, α,β -diglicerol y los

isómeros cíclicos normalmente estarán presentes como componentes minoritarios. La concentración de los isómeros cíclicos de diglicerol no será mayor que 10,0% en peso, preferiblemente menos de 7,5% en peso, más preferiblemente menos de 5,0% en peso, lo más preferiblemente menos de 2,5% en peso. Se prefiere que la concentración de isómeros acíclicos del diglicerol sea tan alta como sea posible, ya que esto permite proporcionar un lubricante con buenas propiedades de formación de películas y construir una película lubricante sobre la superficie que se va a lubricar con la mejor homogeneidad posible. Los autores de la invención han observado que cuanto mayor es el contenido de isómeros acíclicos del diglicerol, más uniformes son las propiedades físicas y el comportamiento físico de la composición lubricante tendrá mejores propiedades de lubricación y de reducción de fricción y como resultado un desgaste reducido. La concentración de los isómeros cíclicos del diglicerol preferiblemente se mantiene en un mínimo, ya que tienden a afectar de forma adversa a la homogeneidad de la película lubricante, aumentando así el desgaste y la fricción.

Los ejemplos de composición de diglicerol disponible en el mercado incluyen las disponibles en Solvay (Bélgica) con una pureza relativamente alta, que a menudo contiene al menos 90,0% en peso de diglicerol, siendo el resto principalmente glicerol y triglicerol, aunque también puede estar presente algo de tetraglicerol, pentaglicerol y hexaglicerol.

Ácidos grasos

Dentro del alcance de la presente invención, el éster parcial de un ácido carboxílico y un alcohol polihídrico comprende un ácido carboxílico que es un ácido monocarboxílico C_8-C_{22} , más preferiblemente $C_{12}-C_{22}$. El ácido monocarboxílico puede ser un ácido carboxílico de cadena lineal o ramificada, puede ser saturado o insaturado y puede estar sustituido. Si se desea, se puede usar también una mezcla de dos o más ácidos carboxílicos. El ácido monocarboxílico es un ácido graso C_8-C_{22} , más preferiblemente $C_{12}-C_{22}$.

El uso de un ácido graso insaturado o una mezcla de dos o más ácidos grasos insaturados, que posiblemente también contiene algunos ácidos grasos saturados, puede ser preferido ya que estas mezclas están fácilmente disponibles en el mercado, a menudo proceden de fuentes naturales renovables. Los ácidos grasos insaturados particularmente útiles comprenden mezclas que comprenden ácido oleico o ácido ricinoleico como el componente principal. Sin embargo, también se pueden usar mezclas de estos ácidos grasos.

El componente ácido carboxílico normalmente será de origen vegetal, pero también se pueden usar de forma adecuada grasas animales. Las fuentes adecuadas para el componente ácido carboxílico incluyen ácidos grasos que proceden de aceites vegetales, por ejemplo, aceite de soja, aceite de semilla de colza, aceite de girasol, aceite de palma, aceite de sebo, aceite de oliva, aceite de nuez pecan, aceite de cacahuete, aceite de oliva, aceite de palmiste y aceite de coco, fracciones de estas grasas y aceites, así como mezclas de dos o más de las grasas y aceites mencionados antes y fracciones de los mismos. Debe quedar claro que esta lista de fuentes adecuadas para los ácidos grasos no es exhaustiva y que también se pueden usar otras fuentes. Los ácidos grasos que proceden de una fuente natural normalmente estarán disponibles en el mercado como una mezcla de varios ácidos grasos.

De acuerdo con una primera realización preferida, se prefieren mezclas de ácidos grasos que tengan un contenido alto de $C_{18}:1$, ya que proporcionan agentes lubricantes con estabilidad en frío extremadamente buena. Estas mezclas se denominarán "mezclas de ácido oleico". Son particularmente preferidas estas mezclas de ácido oleico que contienen al menos 50,0% en peso, preferiblemente al menos 55,0% en peso, más preferiblemente al menos 60,0% en peso, lo más preferiblemente al menos 65,0% en peso de ácido graso $C_{18}:1$, en particular ácido oleico. Dentro del alcance de la presente invención, también se pueden usar composiciones de ácido oleico de alta pureza que contienen al menos 90,0% en peso o al menos 95,0% en peso de ácido graso $C_{18}:1$. El ácido oleico es un ácido graso monoinsaturado omega-9 que se encuentra en diferentes fuentes animales y vegetales, que responde a la fórmula química $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$. Las mezclas de ácido oleico preferidas normalmente contendrán un máximo de 25,0% en peso, preferiblemente un máximo de 20,0% en peso de ácido graso $C_{18}:2$, para asegurar suficiente estabilidad frente a la oxidación, y un máximo de 10,0% en peso, preferiblemente máximo de 7,5% en peso de $C_{18}:3$. En las composiciones de ácido oleico de alta pureza, la concentración de ácido graso $C_{18}:2$ y $C_{18}:3$ normalmente será significativamente menor. Las mezclas de ácido oleico disponibles en el mercado normalmente contendrán menos de 7,5% en peso, preferiblemente menos de 5,0% en peso de ácido graso saturado $C_{18}:0$; un máximo de 10,0% en peso, preferiblemente un máximo de 7,5% en peso de ácido graso saturado $C_{16}:0$; un máximo de 7,5% en peso preferiblemente un máximo de 5,0% en peso de ácidos grasos saturados e insaturados que contienen más de 18 átomos de carbono y un máximo de 7,5% en peso, preferiblemente máximo de 5,0% en peso de ácidos grasos saturados e insaturados que contienen menos que 16 átomos de carbono. En las composiciones de ácido oleico de alta pureza, la concentración de los compuestos mencionados antes normalmente será significativamente menor. Por lo tanto, la invención proporciona agentes lubricantes con suficiente estabilidad frente a la oxidación, que son capaces de formar una película lubricante con la mayor homogeneidad posible, con propiedades de lubricación optimizadas así como estabilidad en frío optimizada. Las mezclas de ácido oleico que tienen la composición descrita antes se pueden obtener por fraccionamiento más o menos extenso de las fuentes de ácidos grasos.

De acuerdo con una segunda realización preferida, se prefieren las mezclas de ácidos grasos que tienen un alto contenido de ácidos grasos $C_{18}:1$ sustituidos, en particular ácidos grasos $C_{18}:1$ sustituidos con un grupo hidroxilo

tal como ácido ricinoleico. Son particularmente preferidas las mezclas de ácido ricinoleico que contienen al menos 60,0% en peso, preferiblemente al menos 65,0% en peso, más preferiblemente al menos 70,0% en peso, lo más preferiblemente al menos 75,0% en peso de ácido ricinoleico, y estas se denominarán en lo sucesivo "mezcla de ácido ricinoleico". El ácido ricinoleico es un ácido graso monoinsaturado omega-9, que responde a la fórmula química, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5(\text{CHOH})(\text{CH}_2)\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$. Las mezclas de ácido ricinoleico preferidas normalmente contendrán

- un máximo de 15,0% en peso, preferiblemente un máximo de 10,0% en peso de ácido graso linoleico C18:2,

- un máximo de 10,0% en peso, preferiblemente un máximo de 7,5% en peso de ácido graso oleico C18:1

- un máximo de 5,0% en peso, preferiblemente un máximo de 2,5% en peso de ácido esteárico C18:0

para asegurar la buena estabilidad en frío y la suficiente estabilidad frente a la oxidación. Las mezclas de ácido ricinoleico que tienen la composición descrita antes normalmente se obtendrán por fraccionamiento más o menos extenso de las correspondientes fuentes de ácido graso.

De acuerdo con una tercera realización preferida, otras mezclas de ácidos grasos preferidas son las que contienen ácidos grasos saturados, en particular ácido láurico C12:0. Las fuentes principales de ácido láurico o ácido dodecanoico incluyen aceite de coco y aceite de palmiste. Las mezclas de ácido láurico preferidas son aquellas que contienen al menos 90,0% en peso de ácido láurico, preferiblemente al menos 95,0% en peso, más preferiblemente al menos 98,0% en peso, lo más preferiblemente al menos 99,0% en peso. Las impurezas presentes en el ácido láurico normalmente incluirán algo de ácido mirístico C14 y algo de ácido graso C10:0.

Con el fin de lograr propiedades de formación de película óptimas y una película que sea tan homogénea como sea posible en relación con la composición y las propiedades físicas, preferiblemente se usa una composición de ácidos grasos en la que uno de los ácidos grasos está presente como un componente mayoritario; preferiblemente en una concentración de al menos 50,0% en peso, preferiblemente al menos 60,0% en peso o 65,0% en peso, más preferiblemente al menos 70,0% en peso o 75,0% en peso, lo más preferiblemente al menos 90,0% en peso o 95,0% en peso.

Reacción de esterificación

Los ésteres parciales de una composición de diglicerol de acuerdo con la presente invención se pueden producir por esterificación parcial de la composición de diglicerol en presencia del ácido carboxílico o mezcla de ácidos carboxílicos. La esterificación normalmente se llevará a cabo en las condiciones de reacción convencionales bien conocidas, de acuerdo con las cuales el ácido carboxílico, en particular el ácido graso, se suministra en exceso estequiométrico con respecto al diglicerol, para lograr el grado previsto de esterificación del poliol. El grado de esterificación no es crítico para la invención y puede variar dentro de algunos intervalos. La esterificación se puede llevar a cabo a una temperatura entre 150 y 230°C, la temperatura puede variar en el transcurso de la reacción. Dentro del alcance de la presente invención, la relación de ácido graso: diglicerol preferiblemente se selecciona para así lograr una densidad de restos de ácido graso unidos al diglicerol que asegure la lubricación óptima y reducción del desgaste. Como se pondrá de manifiesto más adelante, la relación óptima puede variar con la naturaleza de la composición de diglicerol y/o la naturaleza del ácido graso o mezcla de ácidos grasos.

Cuando se usa una mezcla de ácidos grasos láuricos para producir el éster parcial de diglicerol, las condiciones de reacción normalmente se adaptarán de modo que se obtenga un grado mínimo de esterificación de al menos 0,90, preferiblemente al menos 1,0. Cuando se usa una mezcla de ácido oleico o ácido graso ricinoleico para producir el éster parcial de diglicerol, las condiciones de reacción normalmente se adaptarán de modo que se obtenga un grado mínimo de esterificación de al menos 0,75, preferiblemente al menos 0,80, más preferiblemente al menos 0,90, lo más preferiblemente mayor de 1,0. Por grado de esterificación se entiende la relación de monoéster de diglicerol a diéster de diglicerol.

Con el grado de esterificación en los intervalos preferidos mencionados antes, se observa una buena miscibilidad del mejorador de la lubricidad de esta invención con las composiciones de combustible y lubricantes habituales, con riesgo mínimo de sedimentación del mejorador de la lubricidad y separación de fases de la composición de combustible o lubricante. Se ha encontrado que los ésteres que tienen un grado de esterificación dentro de los intervalos mencionados y los intervalos preferidos son capaces de mostrar interacciones polares suficientemente fuertes con una superficie metálica, mejorando así la capacidad de lubricación.

La esterificación se puede llevar a cabo enzimáticamente, por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento descrito por E. Garcia et al, en *the Journal of Surfactants and detergents*, 2001, vol. 4, n° 3, 257-262. Sin embargo, también se pueden usar catalizadores alcalinos convencionales.

Los ésteres parciales de diglicerol de acuerdo con la presente invención normalmente contendrán una determinada cantidad de tri y tetraésteres y ésteres superiores de diglicerol, que puede ser de hasta 20% en peso o 30% en peso o más. Sin embargo, preferiblemente, la cantidad de tri y tetraésteres y ésteres superiores es tan pequeña como sea posible, ya que su presencia puede dar lugar a mayor desgaste. Por ejemplo, la cantidad de tri y tetraésteres y

ésteres superiores es menos de 5,0% en peso, preferiblemente menos de 2,5% en peso, más preferiblemente menos de 1,0% en peso.

- Los ésteres parciales del ácido ricinoleico y oleico normalmente están dirigidos a aplicaciones donde se considera una buena estabilidad en frío a temperaturas inferiores a 10°C o incluso inferiores a 0°C. Los ésteres parciales del ácido láurico normalmente estarán dirigidos a aplicaciones donde se considera una buena estabilidad frente a la oxidación.

El alcance de la presente invención también abarca el uso de ésteres mixtos de ácido láurico y ácido oleico con diglicerol, y el uso de mezclas de ésteres de diglicerol y ácido oleico y ésteres de diglicerol y ácido láurico.

Uso

- Las composiciones de la presente invención son adecuadas para usar en una amplia variedad de aplicaciones donde la lubricación está en riesgo. Por ejemplo, las composiciones de la presente invención se pueden usar como un aditivo para composiciones de combustible tales como, por ejemplo, los destilados de petróleo comunes, por ejemplo, gasóleo, combustible para turbinas, etc. Estas composiciones de combustible pueden consistir principalmente en hidrocarburos y su temperatura de destilación a presión atmosférica es entre aproximadamente 130 y 400°C. Sin embargo, las composiciones de la presente invención también se pueden usar para mejorar o alterar las propiedades de lubricación de composiciones de lubricación, tales como aceites lubricantes, por ejemplo, aceites de motor.

- Las composiciones de la presente invención pueden consistir principalmente en un éster parcial de un ácido graso C8-C22 y una composición de diglicerol. Sin embargo, las composiciones de la presente invención también se pueden usar como una mezcla de ésteres de ácido graso y monoglicerol y una composición de diglicerol, o una mezcla de ésteres de ácido graso y monoglicerol, una composición de diglicerol y polioles superiores.

- La cantidad de mejorador de la lubricidad de acuerdo con la invención que se va a incorporar puede variar según la aplicación considerada. Los estándares industriales usados normalmente implican la incorporación de aproximadamente 200-400 ppm de lubricante cuando se usa como un aditivo de combustible principalmente con el fin de reducir el desgaste. Cuando se usa en composiciones de aceites lubricantes principalmente con el fin de reducción la fricción, el aditivo lubricante normalmente se añadirá en cantidades inferiores a 5,0% en peso, a menudo aproximadamente 0,5% en peso, con respecto al peso total de la composición lubricante.

La invención se ilustra además en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos.

- En los ejemplos, se midieron el punto de fluidez y la estabilidad en frío de acuerdo con la norma ASTM D97-04. La lubricación y el desgaste se midieron de acuerdo con la norma ASTM D6079-04 (HFRR). Aunque este ensayo permite determinar las marcas de desgaste con un grado de precisión suficiente, la medición de coeficientes de fricción del orden de magnitud de 0,5 y ciertamente 0,2 no se pueden hacer con suficiente precisión. Por lo tanto los coeficientes de fricción se han determinado usando un microtribómetro MUST de Falex como sigue.

- El elemento de medición de este dispositivo es un cantiléver de 25 por 50 mm con una rigidez tangencial (k_t) y normal (k_n) dadas. Las deflexiones del cantiléver en las direcciones X y Z son independientes entre sí, y son detectadas con un conjunto de sensores ópticos (FOS) colocados en la dirección normal y tangencial del cantiléver. La punta de un sensor FOS contiene un haz de fibras de vidrio, que consiste tanto en transmisores como en receptores de luz. Dos espejos unidos al cantiléver tienen superficies reflectantes hacia las direcciones -X y +Z. Los dos sensores tangencial y normal están colocados aproximadamente separados 1 mm de los espejos. La luz emitida por los transmisores de luz es recibida de vuelta por el haz de receptores después de reflexión en el espejo en el cantiléver. Estas señales recibidas se convierten en señales eléctricas por transductores optoelectrónicos. La característica de detección de la fibra óptica, $U_y = f(y)$, siendo y la distancia desde el espejo, se determina por la ley de la distancia fotométrica. En la deflexión del cantiléver sea en la dirección tangencial o normal, las intensidades recibidas del cambio de luz conducen a posteriores cambios en el voltaje. Estos voltajes diferenciales se convierten en fuerzas usando ficheros de calibración de FOS ya grabados en el instrumento. El contracuerpo se pega en un extremo de este cantiléver y la muestra que se va a ensayar se coloca en una mesa de movimiento alternante. La posición relativa del contracuerpo frente a la muestra se puede alterar con la ayuda de controles de posicionamiento completamente automáticos. Mediante el cálculo de las deflexiones en la dirección tangencial dx, se mide la fuerza de fricción entre la pareja de materiales. Dependiendo del intervalo de fuerzas normales necesario, se usa cantiléver de diferente rigidez. Por ejemplo, se usa un cantiléver de acero con rigidez normal baja de 50 N/m y rigidez tangencial de 100 N/m para fuerzas normales en el intervalo de 50 μ N a 1 mN, mientras que se usa un cantiléver de acero con rigidez normal de 520 N/m y rigidez tangencial de 1025 N/m en el intervalo de 10 a 250 mN. Mediante el uso de cantiléver con diferentes valores de rigidez, la fuerza normal se puede variar de mN a μ N. Se llevaron a cabo dos configuraciones de ensayo, ensayo unidireccional o de bola sobre disco y ensayos de deslizamiento alternante bidireccionales con este principio de ensayo. En los ensayos de bola sobre disco, una bola se pone en contacto con el disco que contiene aceite y se presiona con cierta fuerza. Cuando se alcanza la fuerza de contacto requerida, el disco empieza a girar. Debido a la fricción el cantiléver se desvía y se mide la fuerza de fricción. En los ensayos de deslizamiento bidireccional o movimiento alternante, la bola contracuerpo presiona contra

el disco con aceite y se mueve de una forma alternante lineal. Así, un movimiento hacia delante y hacia atrás de la mesa se refiere a un ciclo. El deslizamiento bidireccional o alternante se percibe habitualmente en el conjunto de cilindro-pistón de un motor. La diferencia principal entre los dos métodos es solo la forma en la que las dos superficies se mueven una con respecto a la otra.

- 5 En estos ensayos se usó un disco de acero 52100 de automoción estándar con dimensiones de Ø24 x 7,9 mm, dureza 60 Rc. La superficie de los discos estaba recubierta con una rugosidad de pico-valle Rz entre 0,5 µm - 0,65 µm. Se usó una bola de acero al cromo de 3,175 mm de diámetro como contracuerpo. La razón para seleccionar la bola 100Cr6 es porque los anillos de los pistones normalmente están cromados. Para los ensayos, se aplicaron 2 ml de aceite y se distribuyeron uniformemente sobre la superficie usando una pipeta desechable.

- 10 Ejemplos I-VI comparativos y ejemplo 1: influencia del grado de polimerización del diglicerol en las propiedades de reducción de la fricción del éster de ácido oleico.

Se produjeron varios ésteres de ácido oleico sometiendo una composición de ácido oleico a una reacción de esterificación con composiciones de diglicerol de diferentes grados de polimerización como se resume en la tabla 2. El diglicerol contenido en la composición de diglicerol contenía aproximadamente 75% en peso de α,α'-diglicerol, 25% en peso de α,β-diglicerol, la composición de diglicerol contenía aproximadamente 7% en peso de compuestos cíclicos. La composición de ácido oleico está disponible en el mercado en Oleon y tiene la composición dada en la tabla 1.

- 20 La reacción de esterificación se llevó a cabo como sigue. La composición de diglicerol y el ácido graso se alimentaron a un reactor de 4 vías agitado, con un volumen de 1 litro, en la relación dada en la tabla 2 a continuación. Se suministró un catalizador alcalino. Se suministró nitrógeno gaseoso al reactor. En cuanto el índice de ácido de la mezcla de reacción disminuyó por debajo de 1 mg de KOH/g, la mezcla de reacción se neutralizó y se enfrió. El producto se filtró. La cantidad de poliol suministrada a la mezcla de reacción se eligió de modo que el índice de OH después de la reacción de esterificación fuera aproximadamente 300.

- 25 El desgaste de una pieza de metal se determinó mezclando 200 ppm del éster de la siguiente tabla 2 con combustible diésel, a 60°C, 50 Hz, carga de 200 g y 1 mm de recorrido, usando ensayos HFRR de acuerdo con el método de ASTM D6079-04 descrito antes.

Tabla 1: composición de ácidos grasos del ácido oleico.

Ácido graso	% en peso
C14	≤ 4
C16	≤ 6
C18:0	≤ 2,5
C18:1	≥ 70
C18:2	≤ 18
C18:3	≤ 1

Tabla 2

	Éster	Carga del reactor*	Composición de la "composición de diglicerol"	Desgaste (μm)	índice de OH (mg KOH/g)
Ejemplo comparativo I	Monooleato de glicerol	1/0,74	> 99,7 glicerol	330	222
Ejemplo 1	Monooleato de diglicerol	1/1,13	90,7% diglicerol	251,5	336
Ejemplo comparativo II	Monooleato de triglicerol	1/1,41	27,9% diglicerol 46% triglicerol 17,9% tetraglicerol 5,6% pentaglicerol 2,6% glicerol C6 y superior	330	268
Ejemplo comparativo III	Monooleato de tetraglicerol	1/1,97	2% diglicerol 40,2% triglicerol 35,3% tetraglicerol 19,8% penta- y hexaglicerol 7,8% heptaglicerol y superior	389,5	290
Ejemplo comparativo IV	Monooleato de poliglicerol	1/1,98	3,7% glicerol 28,3% diglicerol 18,4% triglicerol 14,9% tetraglicerol 12,6% pentaglicerol 13,5% hexaglicerol 8,5% superior a hexaglicerol	323,5	294
Ejemplo comparativo V	Monooleato de poliglicerol	1/1,19	56,68% glicerol 28,13% diglicerol 9,13% triglicerol 2,96% tetraglicerol 0,85% pentaglicerol 0,24% hexaglicerol 1,61% superior a hexaglicerol	313,5	280
Ejemplo comparativo VI	Monooleato de poliglicerol	1/1,41	3,56% glicerol 59,33% diglicerol 22,65% triglicerol 9,23% tetraglicerol 3,52% pentaglicerol 1,29% hexaglicerol 2,97% superior a hexaglicerol	328	270

Carga del reactor = número de moles de alcohol que se hacen reaccionar con número de moles de ácido graso

5 Ejemplo 2: Influencia del grado de concentración de diglicerol en la composición de diglicerol en las propiedades de reducción del desgaste del éster de ácido oleico y diglicerol

Se produjeron monoésteres de ácido oleico sometiendo 1,38 moles de la composición de ácido oleico de la tabla 1 a una reacción de esterificación con 1 mol de una composición de diglicerol que contenía 82,0% en peso de diglicerol como compuesto, como se resume en la tabla 3. La reacción de esterificación se llevó a cabo como se ha descrito en el ejemplo 1.

10 Tabla 3.

	Concentración de diglicerol en la composición de diglicerol (% en peso)	Carga del reactor (moles de alcohol/moles de ácido graso)	Desgaste (μm)
Ej. 2	82,0% en peso	1/1,38	334,5

Ejemplo 3a y 3b: Influencia del grado de la concentración de diglicerol en la composición de diglicerol en las propiedades de reducción del desgaste del éster de ácido láurico y diglicerol.

15 Se produjeron monoésteres de ácido láurico sometiendo una composición de ácido láurico en las cantidades dadas en la tabla 4 a continuación, a una reacción de esterificación con la cantidad de composición de diglicerol indicada en la tabla 4 a continuación. Las composiciones de diglicerol contenían cantidades variables de diglicerol como compuesto, como se resume en la tabla 4a. La composición de ácido láurico está disponible en el mercado en Oleon

y tiene la composición dada en la tabla 4b. La reacción de esterificación se llevó a cabo como se ha descrito antes en el ejemplo 1.

Tabla 4a.

	Concentración de diglicerol en la composición de diglicerol (% en peso)	Carga del reactor (moles de alcohol/moles de ácido graso)	Desgaste (μm)
Ej. 3a	72,2% en peso *	1/0,785	436,0
Ej. 3b	82,0% en peso	1/0,782	345,5

*Ejemplo de referencia

5 Tabla 4b: composición de ácidos grasos del ácido láurico

Ácido graso	% en peso
C14	
C10	
C12:0	≥ 98

A partir de la tabla 4a parece que aumentando la pureza del diglicerol se puede reducir el desgaste.

Ejemplos comparativos VII-X y ejemplo 4: influencia del grado de polimerización del glicerol en las propiedades de reducción del desgaste de ésteres de glicerol y ácido láurico.

- 10 Se produjeron varios ésteres de ácido láurico sometiendo una composición de ácido láurico disponible en el mercado en Oleon a una reacción de esterificación con composiciones de glicerol con grado variable de polimerización como se resume en la tabla 5. La reacción de esterificación se llevó a cabo como se ha descrito antes, suministrando el ácido graso y el diglicerol en una relación que permitía alcanzar el índice de OH indicado en la tabla 5.
- 15 El desgaste de una pieza de metal se determinó mezclando 200 ppm del éster de la siguiente tabla 2 con combustible diésel, a 60°C, 50 Hz, carga de 200 g y 1 mm de recorrido, usando ensayos HFRR de acuerdo con el método de ASTM D6079-04 descrito antes.

Tabla 5

	Éster	Carga del reactor (moles alcohol/moles ácido graso)	Composición de diglicerol	Desgaste (μm) ¹	índice de OH (mg de KOH/g de éster)
Ejemplo comparativo VII	Monolaurato de glicerol	1/0,95	> 99,7% glicerol	405,5	414
Ejemplo 4	Monolaurato de diglicerol	1/1,01	90,7% diglicerol	293,5	437
Ejemplo comparativo VIII	Monolaurato de triglicerol	1/0,80	27,9% diglicerol 46% triglicerol 17,9% tetraglicerol 5,6% pentaglicerol 2,6% hexaglicerol y superior	395,5	482
Ejemplo comparativo IX	Monolaurato de tetraglicerol	1/0,94	2% diglicerol 40,2% triglicerol 35,3% tetraglicerol 19,8% penta y hexaglicerol 7,8% heptaglicerol y superior	618	596
Ejemplo comparativo X	Monolaurato de poliglicerol	1/0,78	27,6% glicerol 29,8% diglicerol 19,3% triglicerol 11,1% tetraglicerol 6,1% pentaglicerol 3,6% hexaglicerol 2,1% superior a hexaglicerol	436	568

- 20 Los resultados de la tabla 5 muestran que las propiedades de lubricación proporcionadas por un éster de monoglicerol así como las de ésteres de tri, tetra y poliglicerol permanecen significativamente por detrás cuando se

comparan con el éster de diglicerol. Se encontró que el desgaste era más pronunciado cuando se aumentaba el grado de polimerización de glicerol a tri, tetra y poliglicerol.

Ejemplo 5-11: Influencia de la relación de monoéster de diglicerol:diéster de diglicerol en las propiedades de reducción del desgaste para ésteres de ácido oleico.

- 5 Se produjeron ésteres de ácido oleico y diglicerol con un grado variable de esterificación, es decir, una relación variable de monooleato de diglicerol con respecto a dioleato de diglicerol, usando el procedimiento descrito antes en el ejemplo 1, sometiendo la composición de ácido oleico de la tabla 1 a una reacción de esterificación con una composición de diglicerol que tiene la composición descrita en el ejemplo 1 anterior. Las propiedades de reducción del desgaste de los ésteres así obtenidos se determinaron como se ha descrito antes. Los resultados se resumen en la tabla 6.

El desgaste de una pieza de metal y el coeficiente de fricción se determinaron mezclando 200 ppm del éster de la siguiente tabla 6 con combustible diésel, y usando esta mezcla en el ensayo de ASTM D6079-04.

Tabla 6.

	Desgaste (μm)	Relación molar de monooleato de diglicerol/dioleato de diglicerol
Ejemplo 5	344	0,72
Ejemplo 6	307,5	0,81
Ejemplo 7	300,5	1
Ejemplo 8	289	1,14
Ejemplo 9	268	1,39
Ejemplo 10	267	1,41
Ejemplo 11	257	1,44

- 15 Ejemplos 12-17: Influencia de la relación de monoéster de diglicerol:diéster de diglicerol en las propiedades de reducción del desgaste para ésteres de ácido ricinoleico.

- 20 Se produjeron ésteres de ácido ricinoleico y diglicerol con una relación variable de monorricinoleato de diglicerol con respecto al dirricinoleato de diglicerol usando el procedimiento descrito antes para los ejemplos 5-11, como se muestra en la tabla 7a. Las propiedades de reducción de la fricción se determinaron como se ha descrito antes. La composición de diglicerol usada para producir los ésteres tenía la composición descrita en el ejemplo 2. El ácido ricinoleico tenía la composición mostrada en la tabla 7b a continuación. Los resultados se resumen en la tabla 7a.

A partir de la tabla 7a parece que para los ésteres de diglicerol y ácido ricinoleico se proporciona una reducción del desgaste óptima con una relación molar de monorricinoleato de diglicerol/dirricinoleato de diglicerol de aproximadamente 1,15.

- 25 El desgaste de una pieza de metal y el coeficiente de fricción se determinaron mezclando 200 ppm del éster de la siguiente tabla 7a con combustible diésel, usando el método ASTM D6079-04.

Tabla 7a.

	Desgaste (μm)	Relación molar de monorricinoleato de diglicerol/dirricinoleato de diglicerol
Ejemplo 12	366	0,81
Ejemplo 13	341	0,95
Ejemplo 14	291,5	1,14
Ejemplo 15	302,5	1,24
Ejemplo 16	368,5	1,40
Ejemplos 17	342	1,49

Tabla 7b: composición del ácido ricinoleico

Ácido graso	% en peso
C16:0	<5,0
C18:1	> 80,0
C18:1	< 10,0
C18:2	< 15,0
C18:3	< 5,0

Ejemplos 18-25: Influencia de la relación de monoéster de diglicerol:diéster de diglicerol en las propiedades de reducción del desgaste para ésteres de ácido láurico.

Se produjeron ésteres de ácido láurico y diglicerol con un grado variable de esterificación, es decir, la relación de monolaurato de diglicerol con respecto al dilaurato de diglicerol, como se ha descrito antes, sometiendo el ácido láurico con la composición dada en la tabla 4b a una reacción de esterificación con la composición de diglicerol del ejemplo 2.

- 5 Las propiedades de reducción del desgaste se determinaron como se ha descrito antes. El desgaste de una pieza de metal se determinó mezclando 200 ppm del éster de la siguiente tabla 8 con combustible diésel, usando el método de ASTM D6079-04. Los resultados se resumen en la tabla 8.

A partir de la tabla 8 parece que para los ésteres de diglicerol y ácido oleico se proporcionan propiedades de reducción del desgaste óptimas mediante ésteres parciales con una relación molar de monolaurato de diglicerol/dilaurato de diglicerol de más de 1,0.

10

Tabla 8.

	Desgaste (μm)	Relación molar de monolaurato de diglicerol/dilaurato de diglicerol
Ejemplo 18	379,5	0,61 *
Ejemplo 19	350	0,72 *
Ejemplo 20	366,5	0,85
Ejemplo 21	342	0,93
Ejemplo 22	334	1,06
Ejemplo 23	317,5	1,14
Ejemplo 24	306	1,31
Ejemplo 25	359,5	1,42

* Ejemplos de referencia

Ejemplos comparativos XI-XIII y ejemplos 26-27: Influencia de la naturaleza del ácido graso en las propiedades de reducción de la fricción del éster de diglicerol.

- 15 En los ejemplos comparativos XI-XIII se usó ácido erúico para producir el éster de monoerucato de diglicerol. El ácido erúico tenía la composición dada en la tabla 9:

Tabla 9: composición de ácidos grasos del ácido erúico y ácido elaídico

Ácido graso	% en peso	
	Ácido erúico	Ácido elaídico
C12		1,66
C16	<1,0	
C16:0		7,49
C16:1		0,12
C17:1		0,14
C18:0	< 0,5	2,82
C18:1	< 1,5	82,62
C18:2	< 1,5	0,63
C18:3	< 0,5	
C20:0	<,6	0,30
C20:1	< 4,0	0,57
C22:0	< 2,0	
C22:1	90,0-94,0	
C22:2	< 2,0	
otros	< 1,0	3,65

- 20 En los ejemplos 26 y 27 respectivamente se usó una composición de ácido oleico y una composición de ácido láurico como se describe en la tabla 1 y 4b. El desgaste de una pieza de metal y la reducción del coeficiente de fricción se determinaron mezclando 200 ppm del éster de la siguiente tabla 10 con combustible diésel, y usando el método de ASTM D6079-04. Los resultados se resumen en la tabla 10.

Tabla 10.

	Producto	Desgaste (μm)
Ejemplo comparativo XI	Monoerucato de diglicerol	331,5
Ejemplo comparativo XII	Monoelaidato de diglicerol	343
	Monorricinoleato de diglicerol	291,5
Ejemplo comparativo XIII	Monolinoleatode diglicerol	322,5
Ejemplo 26	Monolaurato de diglicerol	293,5
Ejemplo 27	Monooleato de diglicerol	251,5

Tabla 11: estabilidad en frío de varios ésteres de diglicerol y diferentes ácidos grasos.

	Producto	Punto de turbidez ($^{\circ}\text{C}$)	Punto de fluidez ($^{\circ}\text{C}$) / Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)
Ejemplo comparativo XXI	Monolaurato de glicerol	Demasiado alto para ser detectable	42 (punto de fusión)
Ejemplo comparativo XXII	Monooleato de glicerol	< 10	6
Ejemplo 26	Monooleato de diglicerol	12	-11 (punto de fluidez)
Ejemplo 27	Monolaurato de diglicerol	26	19 (punto de fluidez)

- 5 A partir de la tabla 11 parece que los ésteres de diglicerol tienen un punto de fluidez/punto de fusión menor que sus correspondientes ésteres de glicerol, lo que permite su uso en un intervalo mayor de temperaturas y a una temperatura menor.

Ejemplo 28. Evaluación del coeficiente de fricción de una composición de gasóleo que contiene diferentes cantidades de la composición lubricante de esta invención

- 10 Se usó el ensayo de bola sobre plano, con una carga respectivamente de 50 mN (presión de contacto 240 MPa) y 150 mN (presión de contacto 320 MPa) de carga, y una velocidad de 0,5 y 2,5 mm/s, 50 ciclos alternantes. Los resultados se muestran en la figura 1.

La figura 1 muestra el coeficiente de fricción medio cuando se usa diésel como una composición de combustible sin adición de un compuesto de reducción de la fricción para diferentes cargas y velocidades.

- 15 La figura 2 muestra el coeficiente de fricción de una composición de diésel a la que se había añadido monooleato de glicerol como un compuesto de reducción de la fricción para diferentes cargas y velocidades.

La figura 3 muestra el coeficiente de fricción de una composición de diésel a la que se había añadido un éster de diglicerol y ácido oleico de acuerdo con la invención.

- 20 A partir de la comparación de los resultados mostrados en la figura 3 con la figura 2 y 1, resulta evidente que tras la adición del éster de la presente invención el coeficiente de fricción se puede reducir significativamente y que el coeficiente de fricción varía dentro de pequeños intervalos solo tras variar la carga y la velocidad.

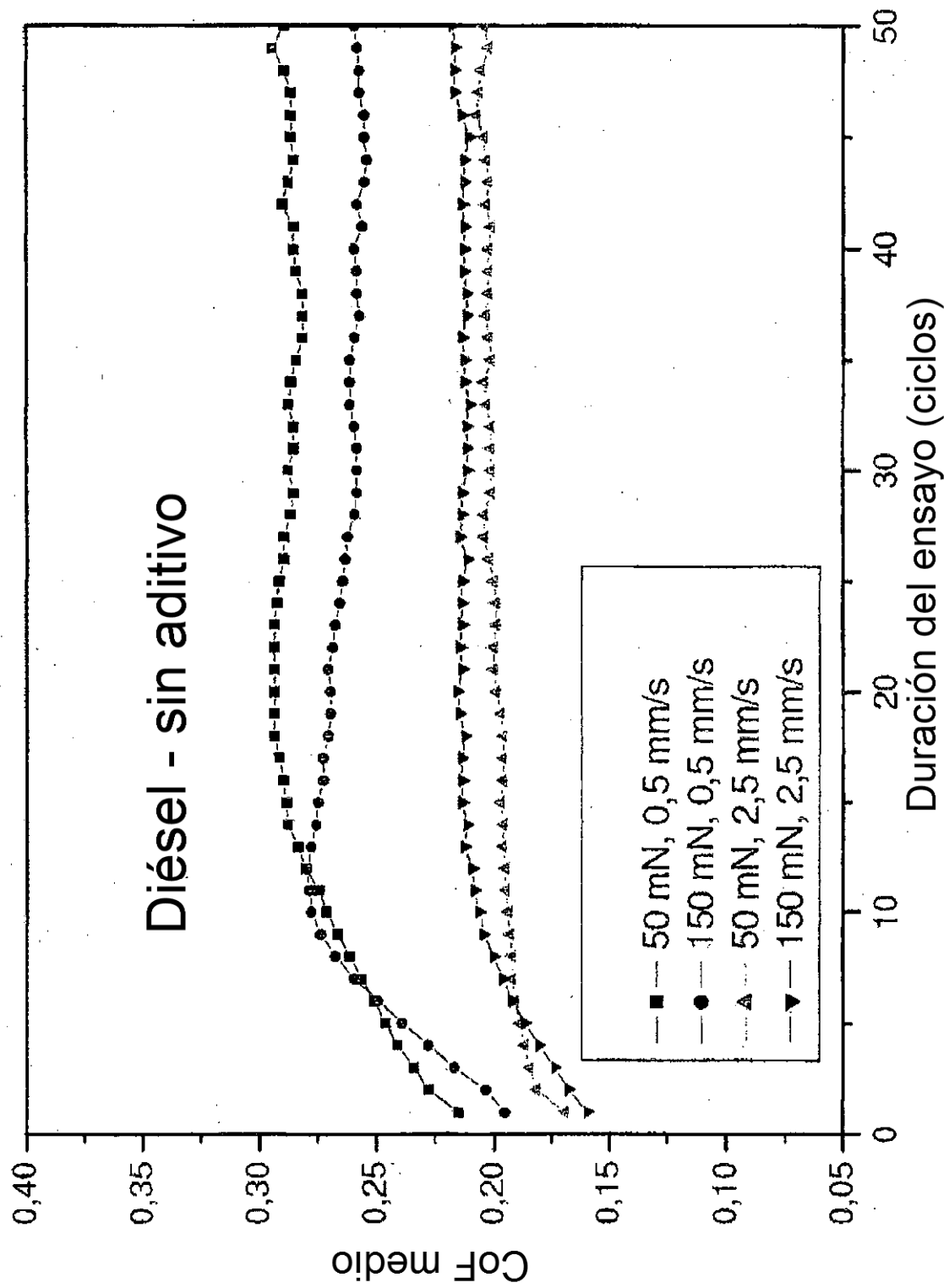
- 25 La figura 4 muestra el coeficiente de fricción en un ensayo de duración con un número de ciclos significativamente superior, en particular un ensayo a 150 mN, 1000 ciclos, 2,5 mm/s. A partir de la figura 4 se puede ver que incluso para periodos largos de uso, la adición del éster de la presente invención (curva inferior) permite obtener un coeficiente de fricción reducido cuando se compara con el diésel solo ($\blacktriangle$), diésel al que se le ha añadido monooleato de glicerol (segunda curva desde abajo $\bullet$) y diésel al que se le ha añadido un mejorador de la lubricidad disponible en el mercado (segunda curva desde arriba $\blacktriangledown$). Esto apoya la premisa de que el desgaste menor logrado por la adición del éster de esta invención al aceite de motor o combustible, da como resultado que se reduzca el riesgo de formación de partículas abrasivas, de modo que así se pueden mantener propiedades lubricantes a largo plazo.

- 30 Se supone que las observaciones descritas antes se pueden atribuir a la capacidad de los ésteres de la presente invención a formar una película estable sobre la superficie que se va a lubricar, en donde los ésteres proporcionan una película lubricante con una alta afinidad y adherencia mejorada a la superficie que se va a lubricar. Se ha encontrado que la afinidad y adherencia son tales que la fricción se puede reducir incluso después de largos periodos de uso.

35

REIVINDICACIONES

1. Uso de una composición que comprende un éster parcial de un ácido carboxílico y un alcohol polihídrico como un mejorador de la lubricidad, en donde como alcohol polihídrico se usa una composición de diglicerol que comprende al menos 75,0% en peso de diglicerol y como ácido carboxílico se usa una composición de ácido graso que contiene al menos un ácido graso C8-C22 o una mezcla de dos o más de los mismos; caracterizada porque el diglicerol comprende menos de 10,0% en peso de isómeros cíclicos de diglicerol.
2. Uso según la reivindicación 1, en donde la composición de diglicerol comprende al menos 80% en peso de diglicerol.
3. Uso según la reivindicación 1 o 2, en donde el diglicerol contiene al menos 90,0% en peso de isómeros no cíclicos de diglicerol.
4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la suma de triglicerol, tetraglicerol y glicerol superiores en la composición de diglicerol es menor de 20,0% en peso.
5. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el ácido carboxílico contiene al menos 50,0% en peso de ácido oleico C18:1.
6. Uso según la reivindicación 5, en donde el ácido carboxílico contiene un máximo de 5,0% en peso de C18:0, un máximo de 25,0% en peso de C18:2, un máximo de 10,0% en peso de C18:3 y un máximo de 5,0% en peso de ácidos grasos que contienen más de 18 átomos de carbono.
7. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el ácido carboxílico contiene al menos 60,0% en peso de ácido ricinoleico.
8. Uso según la reivindicación 7, en donde el ácido carboxílico contiene un máximo de 15,0% en peso de ácido graso C18:2, un máximo de 10,0% en peso de ácido graso C18:1, un máximo de 5,0% en peso de ácido graso C18:0.
9. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el ácido carboxílico contiene al menos 90,0% en peso de ácido láurico.
10. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde la composición comprende un éster parcial de monoglicerol con al menos un ácido graso C8-C22.
11. Un éster parcial de un ácido carboxílico y un alcohol polihídrico como se usa en la reivindicación 1, en donde como alcohol polihídrico se usa una composición de diglicerol que comprende al menos 75% en peso de diglicerol, y en donde como ácido carboxílico se usa una composición de ácido graso que contiene al menos un ácido graso C8-C22; caracterizado porque el diglicerol comprende menos de 10,0% en peso de isómeros cíclicos del diglicerol.
12. El éster parcial de la reivindicación 11, en donde el diglicerol contiene al menos 90,0% en peso de isómeros no cíclicos de diglicerol.
13. El éster parcial según cualquiera de las reivindicaciones 11-12, en donde la suma de triglicerol, tetraglicerol y glicerol superiores en la composición de diglicerol es menor de 20,0% en peso.
14. El éster parcial según una cualquiera de las reivindicaciones 11-13, en donde el ácido carboxílico contiene al menos 50,0% en peso de ácido oleico C18:1.
15. El éster parcial según una cualquiera de las reivindicaciones 11-13, en donde el ácido carboxílico contiene al menos 60,0% en peso de ácido ricinoleico.
16. El éster parcial según las reivindicaciones 11-13, en donde el ácido carboxílico contiene al menos 90,0% en peso de ácido láurico.

**Fig. 1**

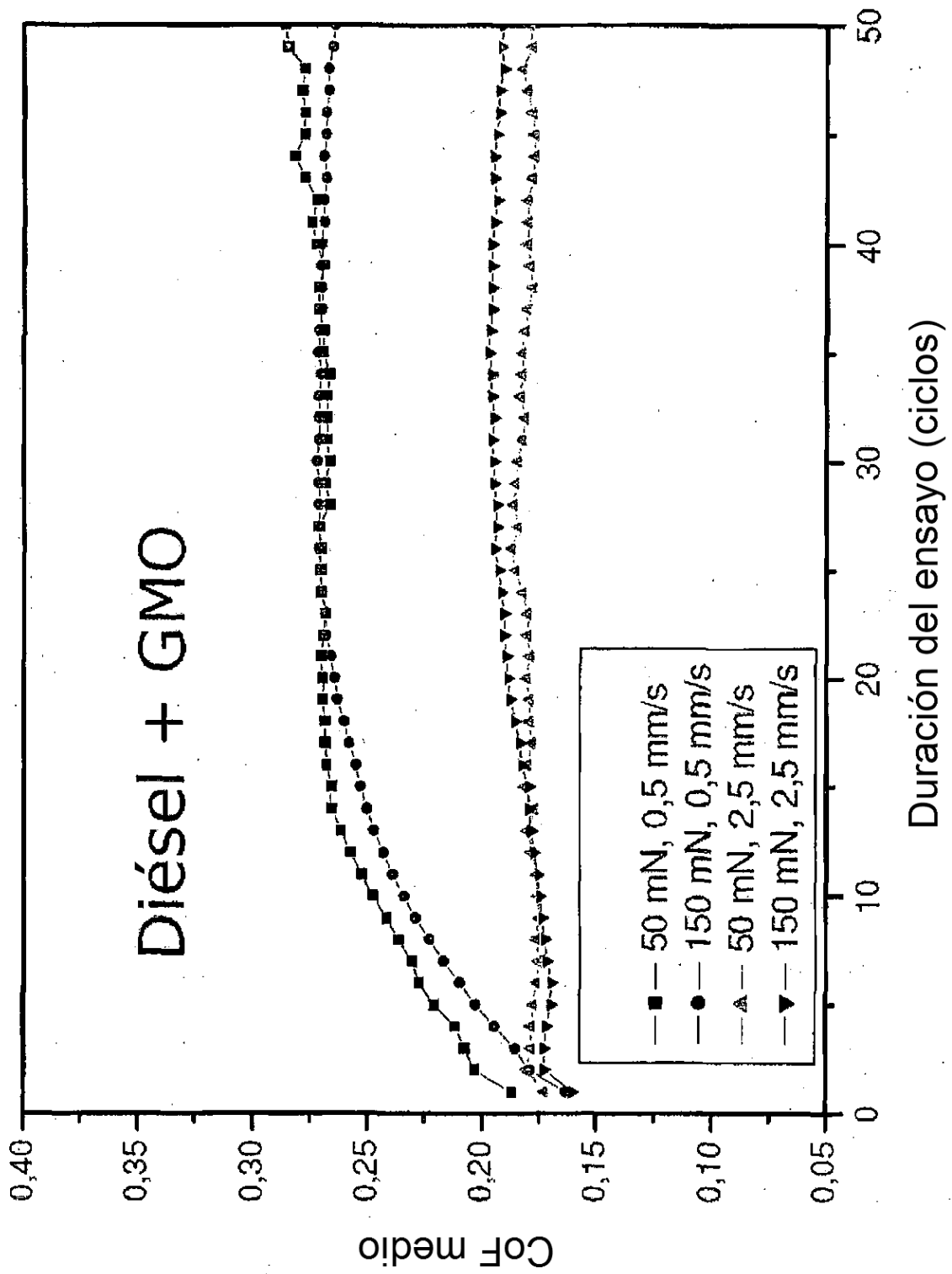
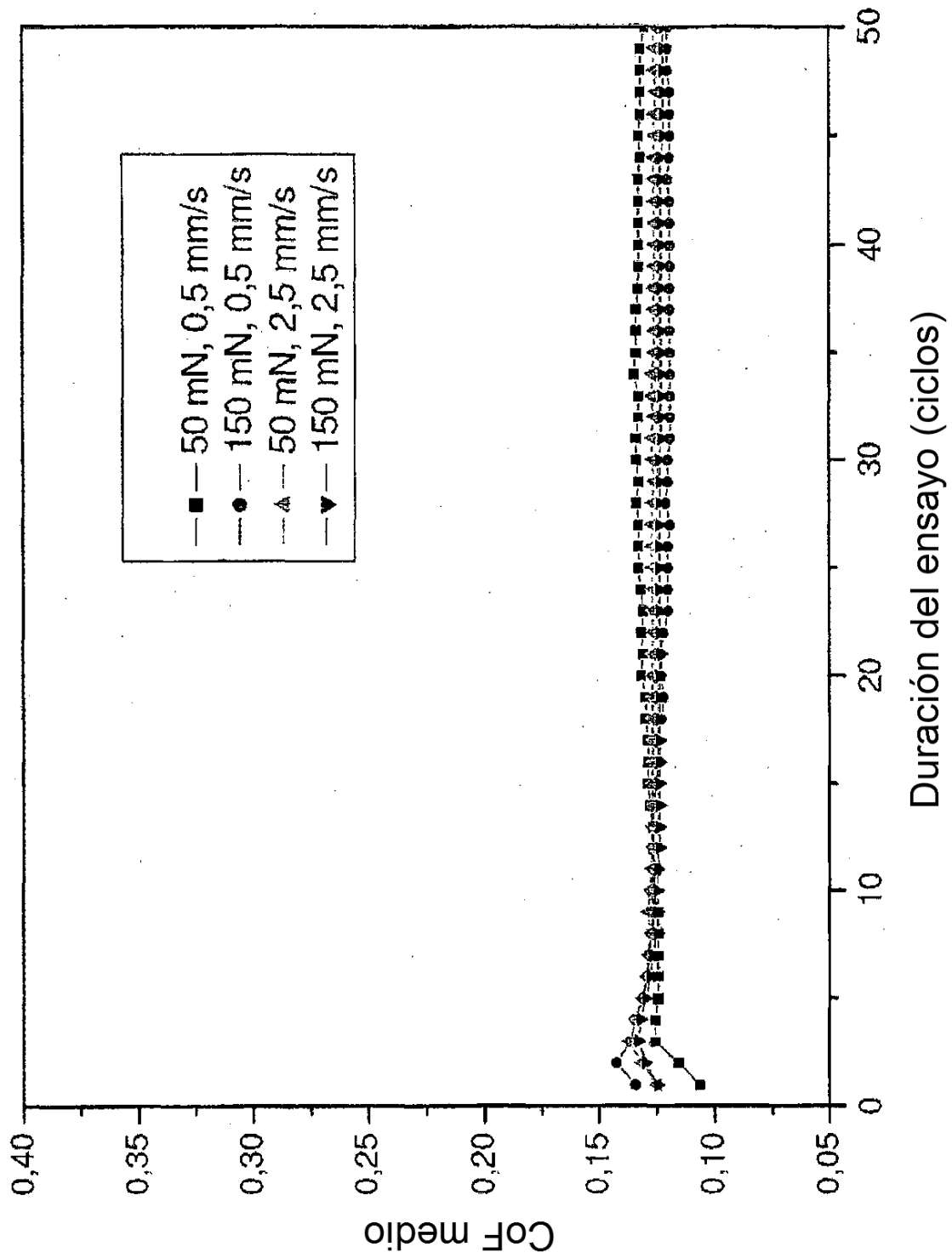


Fig. 2

**Fig. 3**

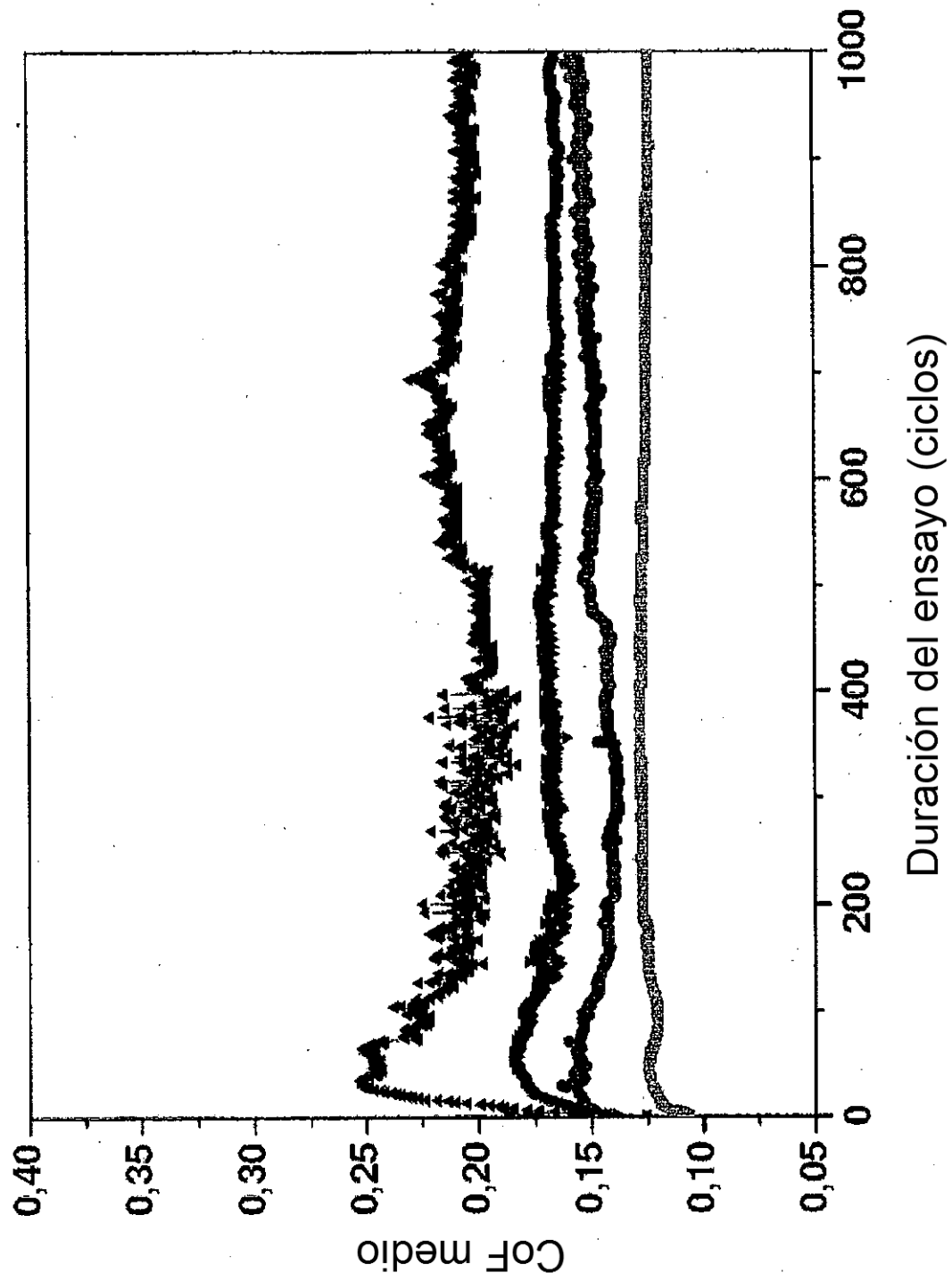


Fig. 4