



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 372 344**

② Número de solicitud: 201030961

⑤ Int. Cl.:

**C10M 101/04** (2006.01)

**C10M 145/40** (2006.01)

**C10N 40/04** (2006.01)

**C10N 40/20** (2006.01)

**C10N 40/25** (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **22.06.2010**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **18.01.2012**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**18.01.2012**

⑦ Solicitante/s: **Universidad de Huelva  
Cantero Cuadrado, 6  
21071 Huelva, ES**

⑦ Inventor/es: **Quintia Bustamante, Lida;  
Delgado Canto, Miguel Ángel;  
Franco Gómez, José María;  
Valencia Barragán, Concepción y  
Gallegos Montes, Crispulo**

⑦ Agente: **Temño Cenicerros, Ignacio**

⑤ Título: **Etilcelulosa como agente modificador de la viscosidad de aceites vegetales para su uso como lubricantes biodegradables.**

⑤ Resumen:

Etilcelulosa como agente modificador de la viscosidad de aceites vegetales para su uso como lubricantes biodegradables.

La presente invención se refiere a nuevas composiciones de aceites lubricantes que comprenden, al menos, un aceite vegetal, como componente base, y etilcelulosa, de diferentes pesos moleculares, como aditivo biodegradable usado para modificar su viscosidad. Son también objeto de la presente invención el procedimiento de preparación y su uso.

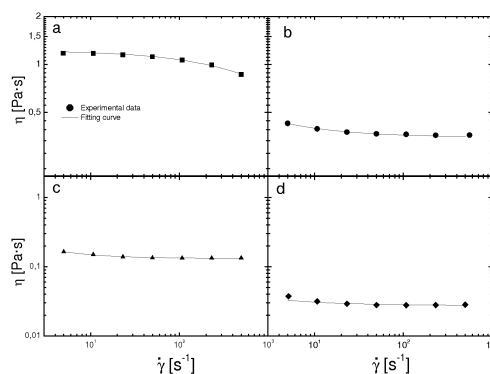


Figura1

## DESCRIPCIÓN

Etilcelulosa como agente modificador de la viscosidad de aceites vegetales para su uso como lubricantes biodegradables.

Esta invención está relacionada con el desarrollo de lubricantes biodegradables, formulados a partir de aceites vegetales y etilcelulosa de diferentes pesos moleculares. Este aditivo, además de ser biodegradable, aumenta considerablemente la viscosidad de dichos aceites vegetales.

**Estado de la técnica anterior**

La patente española ES0156500 describe un procedimiento para transformar aceites vegetales que sean aptos para lubricar los cilindros de máquinas de vapor, donde la técnica utilizada es la hidrogenación de los aceites. Los aceites vegetales utilizados principalmente son el aceite de ricino y el aceite de oliva.

La patente española ES2055349 describe la utilización de un aditivo modificador de viscosidad para aceites lubricantes minerales, a base de un polimetacrilato de alquilo y de un copolímero de olefina, su procedimiento de preparación y las composiciones de los lubricantes formulados.

En la patente española ES2089717, se describe un lubricante a base de aceite vegetal, que comprende una oleína de palma aditivada con un éster para retardar la cristalización, y contiene, además, los ingredientes tradicionales de un lubricante, tales como dispersantes y antioxidantes.

La patente española ES2113479 se refiere a un polímero soluble en aceite, que puede ser un monómero copolimerizable o injertable que contiene nitrógeno. Dicho monómero se selecciona generalmente de entre vinilimidazoles, vinilpirrolidonas, vinilpirridinas y metacrilatos de N,N-dialquil-aminoétilo. Todo esto con el fin de suministrar al producto resultante características de un dispersante que mejoren el índice de viscosidad de aceites lubricantes y disminuyan el punto de fluidez.

La patente europea EP0747466 se refiere a aceites vegetales, al copolímero estireno-butadieno y a depresores del punto de congelación para obtener una mezcla con una adecuada viscosidad, tanto a alta como a baja temperatura. La invención refleja, además, la incorporación de otros aditivos que mejoran el rendimiento en zonas de antifricción, oxidación, corrosión y presión extrema, entre otros.

La patente europea EP0747467 trata de aceites naturales o triglicéridos sintéticos que contienen estireno-butadieno como modificador de la viscosidad, con el fin de darle aplicaciones respetuosas con el medio ambiente, tales como lubricantes para tractores agrícolas y fluidos hidráulicos.

La patente española ES2326067 se refiere a la composición de aceites lubricantes donde se utiliza, como componente base, un aceite vegetal y aditivos poliméricos modificadores de su viscosidad para su uso como biolubricantes.

Los aceites vegetales están siendo usados, de forma creciente, como lubricantes, debido a sus buenas propiedades lubricantes y de anticorrosión, adecuada relación viscosidad-temperatura y escasas pérdidas por evaporación. Además de estas ventajas, los aceites vegetales son biodegradables y, por consiguiente, más respetuosos con el medio ambiente que los aceites minerales. Las invenciones relacionadas con la mejora y/o modificación de las propiedades de aceites lubricantes, donde los aceites bases siguen siendo aceites minerales y/o sintéticos, son las más usuales.

Es notorio el aumento de las invenciones que utilizan los aceites vegetales como aceite base para la elaboración de aceites lubricantes. Sin embargo, el uso extensivo de aceites vegetales está restringido a algunas aplicaciones industriales, debido a su baja estabilidad termo-oxidativa e hidrolítica, así como a su viscosidad.

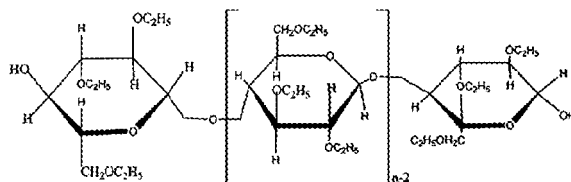
La celulosa, con fórmula química  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , es un homopolímero lineal de unidades de glucosa anhidra, unidas entre sí por enlaces glucosídicos del tipo  $\beta(1-4)$ . Los derivados celulósicos constituyen uno de los grupos de compuestos poliméricos más utilizados en la industria cosmética, alimentaria, farmacéutica y textil, así como en las industrias de fabricación de acetatos, pinturas, embalajes o ceras.

Las propiedades físicas y químicas de los derivados de celulosa quedan determinadas, en gran medida, por el grado de sustitución (GS). Se entiende por GS promedio el número de grupos hidroxilo sustituidos por unidad de anhidroglucosa. Así, el GS teórico máximo sería 3,0, ya que en cada unidad de anhidroglucosa existen 3 grupos hidroxilo que pueden ser sustituidos (posiciones 2, 3 y 6). La solubilidad, la temperatura de gelificación y sus propiedades superficiales e interfaciales son algunas de las propiedades que resultan más afectadas al cambiar dicho grado de sustitución. Los derivados con un grado de sustitución bajo presentan, con frecuencia, más solubilidad en agua que la celulosa original. Por el contrario, aquellos derivados con un alto grado de sustitución con grupos no polares presentan menor solubilidad en el agua, así como una menor capacidad de absorción de la misma, en tanto que disminuye el balance hidrófilo-lipófilo.

## ES 2 372 344 A1

La celulosa es el polímero natural más abundante, por lo que, junto a sus derivados, ha sido ampliamente investigado como material biodegradable para diversas aplicaciones.

La etilcelulosa es un éter derivado de la celulosa que es soluble en disolventes orgánicos. Los éteres de celulosa pueden utilizarse como espesantes, inhibidores de pérdida de agua, etc. Además, la etilcelulosa tiene la propiedad de ser estable a la radiación en el espectro visible y ultravioleta.



### Explicación de la invención

Existe pues la necesidad de desarrollar composiciones de aceites lubricantes biodegradables y de alta viscosidad que puedan ser utilizados en cualquier aplicación industrial y que sean respetuosos con el medio ambiente.

Así pues, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición de aceite lubricante que comprende como componente base al menos un aceite vegetal y hasta el 3% en peso de un aditivo polimérico modificador de la viscosidad caracterizado porque el aditivo polimérico de la viscosidad es un polímero biodegradable derivado de la celulosa.

Los polímeros biodegradables derivados de la celulosa, utilizados en la presente invención, se caracterizan por un contenido en etoxilos comprendido entre el 40 y 56%, diferentes viscosidades en tolueno/alcohol (disolución al 5%) y diferentes pesos moleculares, como se observa a continuación:

Viscosidad (cP)	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	$M_w/M_n$
4	$2,438 \cdot 10^4$	$3,891 \cdot 10^4$	1,60
45	$5,980 \cdot 10^4$	$6,896 \cdot 10^4$	1,15
100	$6,863 \cdot 10^4$	$7,653 \cdot 10^4$	1,12
300	$7,539 \cdot 10^4$	$8,217 \cdot 10^4$	1,09

En un aspecto más en particular de la presente invención, el polímero biodegradable derivado de la celulosa es la etilcelulosa. En otro aspecto más en particular de la presente invención, la etilcelulosa tiene un peso molecular comprendido entre  $3,891 \cdot 10^4$ - $8,217 \cdot 10^4$  g/mol. En otro aspecto más en particular, la etilcelulosa (EC) tiene un peso molecular seleccionado de entre  $3,891 \cdot 10^4$  g/mol,  $6,892 \cdot 10^4$  g/mol,  $7,653 \cdot 10^4$  g/mol o  $8,217 \cdot 10^4$  g/mol.

En otro aspecto más en particular de la presente invención, el aceite vegetal es seleccionado entre aceite de ricino, aceite de girasol de alto contenido oleico o mezcla de los mismos.

En otro aspecto más en particular, la composición de aceite lubricante de la presente invención comprende aceite de ricino y entre 0.5-2% en peso de etilcelulosa.

En otro aspecto más en particular, la composición de aceite lubricante de la presente invención contiene aceite de ricino y aceite de girasol de alto contenido en ácido oleico en una relación comprendida entre 90:10-10:90, respectivamente, y hasta el 2% en peso del polímero biodegradable derivado de la celulosa, en un aspecto más en particular, la relación entre el aceite de ricino y el aceite de girasol de alto contenido oleico está comprendida entre 70:30-30:70, en un aspecto más en particular la relación entre el aceite de ricino y el aceite de girasol de alto contenido oleico es de 70:30 en otro aspecto más en particular la relación entre el aceite de ricino y el aceite de girasol de alto contenido oleico es de 50:50.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un método de preparación de la composición de aceite lubricante de la presente invención, caracterizado porque la mezcla de los componentes es sometida a una velocidad de agitación de 200-800 rpm durante un tiempo de homogenización comprendido entre 20-120 min y a una temperatura de procesamiento comprendida entre 130-180°C.

## ES 2 372 344 A1

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere al uso de la composición de aceite lubricante de la presente invención como lubricante para automoción, aerogeneradores, motores de dos tiempos, motores de cuatro tiempos, engranajes, fluidos de transmisión, aceites hidráulicos, engranajes y para la mecanización de metales.

5

### Breve descripción de los dibujos

Figura 1. Curvas de flujo viscoso (viscosidad versus velocidad de cizalla) obtenidas a diferentes temperaturas: a) 25°C, con su ajuste al modelo de Williamson; y b) 40°C, c) 60°C y d) 100°C, con sus ajustes al modelo de Sisko (Ejemplo 1).

10

Figura 2. Ajuste a la ecuación de Arrhenius, representando  $\ln \eta$  versus  $1/T$ , en un intervalo de temperatura comprendido entre 25 y 120°C (Ejemplo 1).

15

Para modelizar la evolución de  $\ln(\eta)$  vs  $1/T$  (figura 2), se utilizó una ecuación tipo Arrhenius, con el objetivo de cuantificar la susceptibilidad térmica del biolubricante a través de la energía de activación del flujo viscoso. Dicha ecuación viene expresada de la siguiente forma:

20

$$\eta = A e^{\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Ecuación 1}$$

25

donde,  $\eta$  (Pa·s) es la viscosidad del material,  $T$  (K) es la temperatura,  $A$  (Pa·s) es el factor preexponencial,  $E_a$  (kJ·mol<sup>-1</sup>) es la energía de activación del flujo viscoso, y  $R$  (8,314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>) es la constante universal de los gases ideales.

30

La representación de  $\ln \eta$  frente a  $1/T$  permite linealizar la ecuación 1 de la siguiente forma (figura 2):

$$\ln \eta = E_a/RT + \ln A \quad \text{Ecuación 2}$$

35

y por regresión lineal, se obtienen los valores de  $E_a/R$ , es decir, de la pendiente de la recta. Así, la energía de activación del flujo viscoso,  $E_a$  (kJ·mol<sup>-1</sup>), se deduce multiplicando la pendiente de la recta por la constante de los gases ideales,  $R$  (8,314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>).

40

Los parámetros de ajuste obtenidos (ejemplo 1) son:

45

Mezcla	$\ln A$	$E_a/R^*$
RICETC	-17,184	5077,86

50

\*El valor de energía de activación ( $E_a$ ) es de 42,022 kJ·mol<sup>-1</sup>.

### Exposición detallada de modos de realización

55

#### Ejemplo 1

Para el procesado de este modo de realización, se introdujeron sucesivamente en un recipiente de vidrio de 250 cm<sup>3</sup>:

60

- 99,5 g de aceite de ricino,
- 0,5 g de etilcelulosa de peso molecular 6,896·10<sup>4</sup> g/mol.

65

Esta mezcla se agitó a 300 rpm, durante 40 min, a 150°C; después del enfriamiento a temperatura ambiente, se obtuvo una mezcla homogénea estable durante el almacenamiento.

## ES 2 372 344 A1

La estabilidad de las mezclas se determinó por observación visual. Se consideraron inestables las muestras en las cuales se observó una fuerte opalescencia o separación de fases.

Con estas condiciones, se obtuvieron los resultados que se reflejan en las figuras 1 y 2.

5

### Ejemplo 2

Se preparó, según el protocolo de procesado descrito en el ejemplo 1, una mezcla constituida por:

10

- 99,0 g de aceite de girasol de alto contenido en ácido oleico,
- 1,0 g de etilcelulosa de peso molecular  $6,896 \cdot 10^4$  g/mol.

15

### Ejemplo 3

Se preparó, según el protocolo de procesado descrito en el ejemplo 1, una mezcla constituida por:

20

- 99,0 g de aceite de ricino,
- 1,0 g de etilcelulosa de peso molecular  $6,896 \cdot 10^4$  g/mol.

25

### Ejemplo 4

Se preparó, según el protocolo de procesado descrito en el ejemplo 1, una mezcla constituida por:

30

- 49,5 g de aceite de ricino,
- 49,5 g de aceite de girasol de alto contenido en ácido oleico,
- 1,0 g de etilcelulosa de peso molecular  $6,896 \cdot 10^4$  g/mol.

35

### Ejemplo 5

Se preparó, según el protocolo de procesado descrito en el ejemplo 1, una mezcla constituida por:

40

- 29,7 g de aceite ricino,
- 69,3 g aceite de girasol de alto contenido en ácido oleico,
- 1,0 g de etilcelulosa de peso molecular  $6,896 \cdot 10^4$  g/mol.

45

### Ejemplo 6

Se preparó, según el protocolo de procesado descrito en el ejemplo 1, una mezcla constituida por:

50

- 69,3 g de aceite de ricino,
- 29,7 g de aceite de girasol de alto contenido en ácido oleico,
- 1,0 g de etilcelulosa de peso molecular  $6,896 \cdot 10^4$  g/mol.

55

### Ejemplo 7

Se preparó, según el protocolo de procesado descrito en el ejemplo 1, una mezcla constituida por:

60

- 99,5 g de aceite de ricino,
- 0,5 g de etilcelulosa de peso molecular  $3,891 \cdot 10^4$  g/mol.

65

## ES 2 372 344 A1

### Ejemplo 8

Se preparó, según el protocolo de procesado descrito en el ejemplo 1, una mezcla constituida por:

- 5 - 99,5 g de aceite de ricino,
- 0,5 g de etilcelulosa de peso molecular  $7,653 \cdot 10^4$  g/mol.

### 10 Ejemplo 9

Se preparó, según el protocolo de procesado descrito en el ejemplo 1, una mezcla constituida por:

- 15 - 99,5 g de aceite de ricino,
- 0,5 g de etilcelulosa de peso molecular  $8,217 \cdot 10^4$  g/mol.

### 20 Ejemplo 10

Se preparó, según el protocolo de procesado descrito en el ejemplo 1, una mezcla constituida por:

- 25 - 98,0 g de aceite de ricino,
- 2,0 g de etilcelulosa de peso molecular  $6,896 \cdot 10^4$  g/mol.

30 En todos los ejemplos citados, después del enfriamiento de la formulación, se obtuvo una mezcla homogénea estable en el tiempo y, además, sin pérdida del brillo y color original del aceite puro, excepto en el último ejemplo citado, cuya formulación contiene mayor cantidad de etilcelulosa, que gelificó durante su envejecimiento.

35 En la Tabla I, se presentan los valores de las viscosidades cinemáticas, índices de viscosidad y energía de activación para las formulaciones correspondientes a los ejemplos 1-9. Del mismo modo, se presentan los valores correspondientes a los aceites sin aditivo, con el fin de realizar un análisis comparativo. Las distintas variables han sido estimadas de la siguiente forma:

40 - Viscosidad cinemática, a 40°C y 100°C, obtenida a partir de la viscosidad dinámica ( $\eta$ ) y la densidad de la formulación. La viscosidad dinámica ha sido medida en un reómetro de velocidad de deformación controlada, modelo ARES (Rheometric Scientific, USA), utilizando una geometría tipo *Couette* (diámetro 34 mm, longitud 33,35 mm), en un intervalo de velocidades de cizalla comprendido entre 5 y 1000  $s^{-1}$  (figura 1). En el caso de comportamientos no newtonianos, se tomó el valor de viscosidad límite a altas velocidades de cizalla ( $> 500 s^{-1}$ ). Por otra parte, la densidad ha sido medida en un densímetro, modelo DMA-5000 (Antón Paar, Austria). Ambas propiedades físicas fueron determinadas en un rango de temperatura comprendido entre 25-120°C.

45 - índice de viscosidad (IV): calculado según la norma ASTM D 2270.

- Energía de activación del flujo viscoso ( $E_a$ ): obtenida a partir del ajuste de la ecuación de Arrhenius a los datos obtenidos (In  $\eta$  versus  $1/T$ ), cuya pendiente es  $E_a/R$  (figura 2).

50

(Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

TABLA I

Viscosidades cinemáticas, índices de viscosidad y energías de activación de las formulaciones correspondientes a los ejemplos citados

Ejemplo	Mezcla*	Viscosidad Cinemática (cSt)		Índice de Viscosidad (IV)	Energía de Activación (kJ/mol)
		40°C	100°C		
1	RIC-EC	381	31	114	43
2	GAO-EC	51	15	314	22
3	RIC-EC	547	40	117	43
4	GAORICEC	174	26	185	33
5	GAORICEC	95	22	264	27
6	GAORICEC	293	29	134	39
7	RIC-EC	256	24	116	42
8	RIC-EC	379	32	120	42
9	RIC-EC	390	33	123	41
10	RIC-EC	686	69	176	39
	<i>Aceite de girasol alto oleico puro</i>	39	10	257	24
	<i>Aceite de ricino puro</i>	210	21	116	39

\* Aceite girasol alto oleico (GAO); Aceite de ricino (RIC); Etilcelulosa (EC).

En la formulación del ejemplo 1, se pueden observar dos comportamientos reológicos diferentes, que quedan definidos de forma satisfactoria por los modelos de Williamson y Sisko (ecuaciones 3 y 4, respectivamente). El comportamiento de flujo viscoso de la formulación varía con la temperatura, observándose una curva de flujo descrita por el modelo de Williamson, a 25°C (Figura 1, a), mientras que, a partir de 40°C y hasta 100°C, se obtiene un comportamiento de flujo viscoso descrito por el modelo de Sisko (Figura 1 (b, c, d)). Se determinaron los correspondientes valores de los parámetros de ajuste de cada uno de estos modelos, para la mezcla RIC+EC (ejemplo 1), a las temperaturas de 25, 40, 60 y 100°C (Tabla II, parámetros modelo Sisko para las temperaturas 40, 60 y 100°C). Para temperaturas superiores a 120°C, el comportamiento de la mezcla responde a un fluido newtoniano.

Modelo de Williamson

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + (K\dot{\gamma})^m} \quad \text{Ecuación 3}$$

Modelo de Sisko

$$\eta = \eta_\infty + k_s \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad \text{Ecuación 4}$$

El modelo de Williamson (ecuación 3) tiene tres parámetros ajustables:  $\eta_0$  (Pa·s) que es la viscosidad a baja velocidad de cizalla,  $K$  (s) es una constante de tiempo característico igual al recíproco del valor de  $\gamma$ , y  $m$  es un parámetro de ajuste adimensional.

Para la formulación del ejemplo 1, a la temperatura de 25°C, los parámetros de ajuste son:  $\eta_0 = 1,221$  Pa·s,  $K = 5,0E-04$  s y  $m = 0,654$ .

El modelo de Sisko (ecuación 4) tiene tres parámetros ajustables:  $\eta_\infty$  (Pa·s) que es la viscosidad a alta velocidad de cizalla,  $k_s$  que es el índice de consistencia (Pa·s<sup>n</sup>) y  $n$  que es el índice de flujo. Así, para cada temperatura, se han obtenido los valores que se presentan en la Tabla II:

# ES 2 372 344 A1

TABLA II

*Valores de los parámetros del modelo de Sisko para la formulación del ejemplo 1*

Parámetros	Temperatura (°C)		
	40	60	100
$\eta_{\infty}$ (Pa·s)	0,362	0,128	0,027
$k_s$ (Pa·s <sup>n</sup> )	0,312	0,159	0,016
n	0,028	0,247	0,311

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Composición de aceite lubricante que comprende como componente principal al menos un aceite vegetal y hasta el 3% en peso de un aditivo polimérico modificador de la viscosidad **caracterizado** porque el aditivo polimérico modificador de la viscosidad es un polímero biodegradable derivado de la celulosa.
- 10 2. Composición según la reivindicación 1, donde el polímero biodegradable derivado de la celulosa es la etilcelulosa.
- 15 3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1- 2, donde la etilcelulosa tiene un peso molecular comprendido entre  $3,5 \cdot 10^4$ - $8,5 \cdot 10^4$  g/mol.
- 20 4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etilcelulosa (EC) tiene un peso molecular seleccionado de entre  $3,891 \cdot 10^4$  g/mol,  $6,892 \cdot 10^4$  g/mol,  $7,653 \cdot 10^4$  g/mol o  $8,217 \cdot 10^4$  g/mol.
- 25 5. Composición de aceite lubricante según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el aceite vegetal es seleccionado entre aceite de ricino, aceite de girasol de alto contenido oleico o mezcla de los mismos.
- 30 6. Composición de aceite lubricante según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, que comprende aceite de ricino y entre 0.5-2% en peso de etilcelulosa.
- 35 7. Composición de aceite lubricante según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, que contiene aceite de ricino y aceite de girasol de alto contenido en ácido oleico en una relación comprendida entre 90:10-10:90, respectivamente, y hasta el 2% en peso del polímero biodegradable derivado de la celulosa.
- 40 8. Composición de aceite lubricante según la reivindicación 6, donde la relación entre el aceite de ricino y el aceite de girasol de alto contenido oleico es seleccionada de entre 70:30 o 50:50.
- 45 9. Método de preparación de la composición de aceite lubricante según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la mezcla de los componentes es sometida a una velocidad de agitación de 200-800 rpm durante un tiempo de homogenización comprendido entre 20-120 min y a una temperatura de procesado comprendida entre 130-180°C.
- 50 10. Uso de la composición de aceite lubricante según cualquiera de las reivindicaciones 1-7 como lubricante para automoción, aerogeneradores, motores de dos tiempos, motores de cuatro tiempos, engranajes, fluidos de transmisión, aceites hidráulicos, engranajes y para la mecanización de metales.
- 55
- 60
- 65

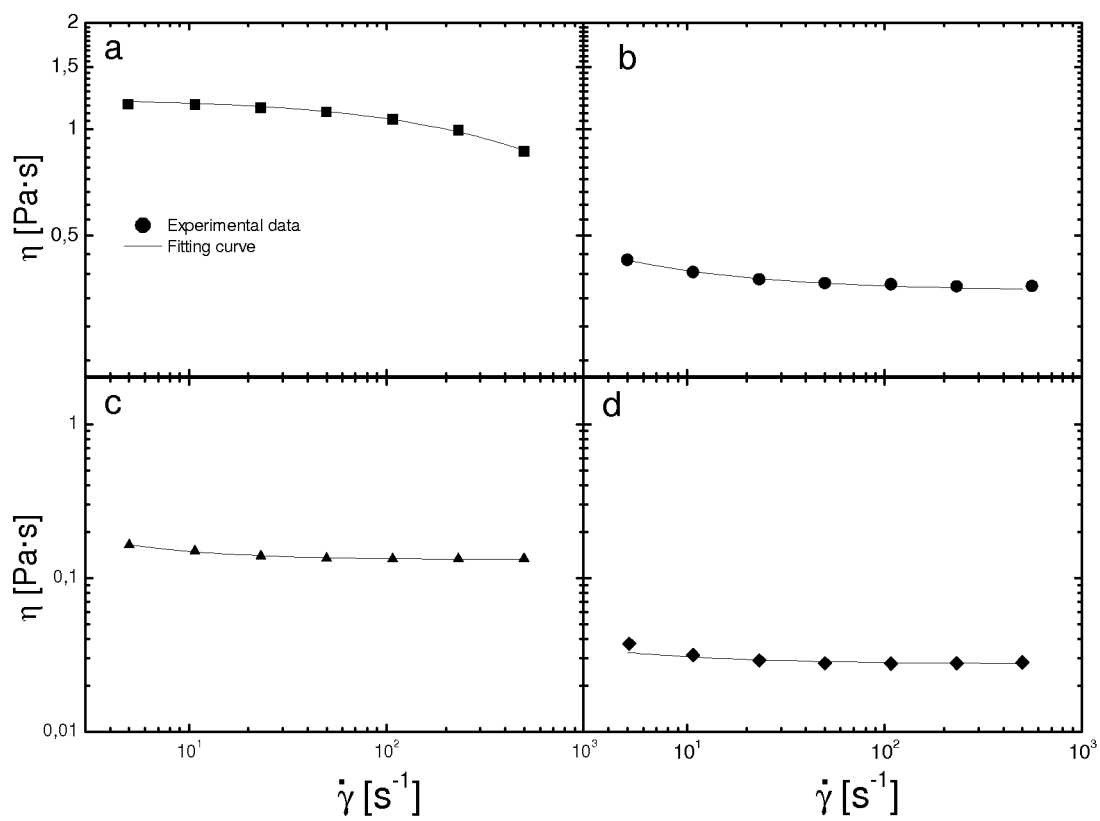
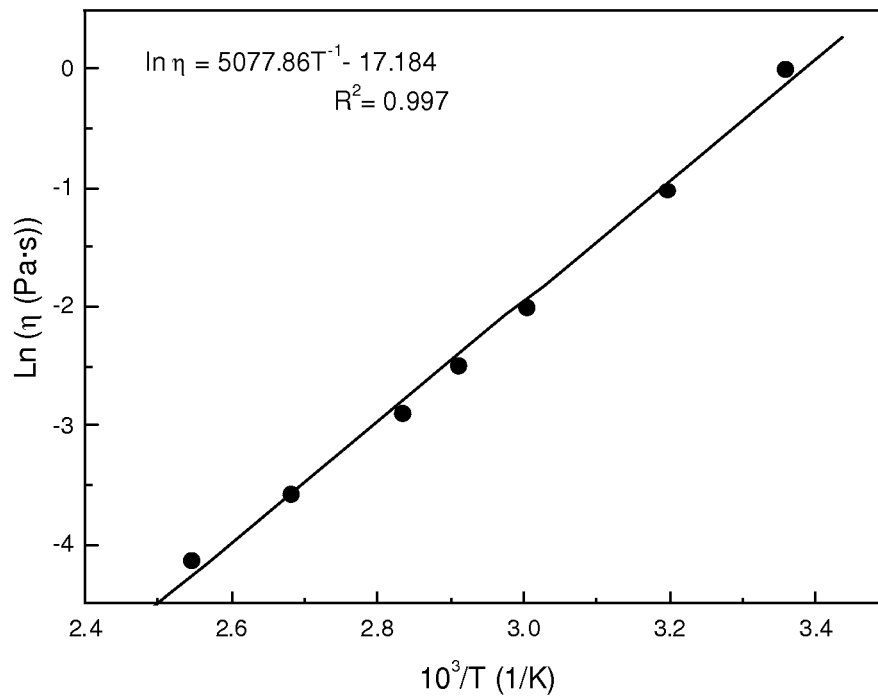


Figura1

Figura 2





OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201030961

②② Fecha de presentación de la solicitud: 22.06.2010

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	SÁNCHEZ R. et al. Development of new green lubricating grease formulations based on cellulosic derivatives and castor oil. Green Chemistry. 25.02.2009, Vol. 11, páginas 686-693, todo el documento.	1-10
Y	ES 2326067 A1 (UNIVERSIDAD DE HUELVA) 29.09.2009, todo el documento.	1-10
A	QUINCHIA L. A. et al. Viscosity modification of high-oleic sunflower oil with polymeric additives for the design of new biolubricant formulations. Environmental Science & Technology. 17.02.2009, Vol. 43, Nº 6, páginas 2060-2065, todo el documento.	1-10
A	FOX N. J. et al. Vegetable oil-based lubricants: a review of oxidation. Tribology International. 28.11.2006, Vol. 40, páginas 1035-1046, todo el documento.	1-10

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
03.10.2011

Examinador  
M. Cumbreño Galindo

Página  
1/5

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C10M101/04** (2006.01)

**C10M145/40** (2006.01)

C10N40/04 (2006.01)

C10N40/20 (2006.01)

C10N40/25 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C10M, C10N

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, BIOSIS, MEDLINE, NPL, EMBASE

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 03.10.2011

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 1-10	<b>SI</b>
	Reivindicaciones	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-10	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	SÁNCHEZ R. et al. Green Chemistry. Vol.11, páginas 686-693.	25.02.2009
D02	ES 2326067 A1	29.09.2009
D03	QUINCHIA L. A. et al. Environmental Science & Technology. Vol. 43, N°6, páginas 2060-2065.	17.02.2009
D04	FOX N. J. et al. Tribology International. Vol. 40, páginas 1035-1046.	28.11.2006

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

La presente invención tiene por objeto una composición de aceite lubricante que comprende un aceite vegetal y hasta el 3% en peso de un aditivo polimérico modificador de la viscosidad caracterizado porque dicho aditivo es un polímero biodegradable derivado de la celulosa, en concreto, etilcelulosa (reivindicaciones 1 y 2). La etilcelulosa tiene un peso molecular entre  $3.5 \times 10^4$  y  $8.5 \times 10^4$  g/mol (reivindicaciones 3 y 4) y el aceite vegetal es seleccionado entre aceite de ricino, aceite de girasol de alto contenido oleico o sus mezclas (reivindicaciones de la 5 a la 8). También tiene por objeto el método de preparación de la composición de aceite lubricante (reivindicación 9) y el uso de la misma como lubricante (reivindicación 10).

D01 describe el desarrollo de nuevos oleogeles que pueden emplearse como lubricantes biodegradables, utilizando aceite de ricino y derivados de celulosa. El uso de una mezcla de etil y metil celulosa como espesante proporciona una estabilidad mecánica comparable a la de las grasas comerciales.

D02 anticipa nuevas composiciones de aceites lubricantes que comprenden, al menos, un aceite vegetal como componente base y un aditivo polimérico modificador de su viscosidad, así como el procedimiento de preparación de tales composiciones y su uso.

D03 tiene como objetivo el desarrollo de nuevos lubricantes respetuosos con el medio ambiente que presenten una viscosidad cinemática y susceptibilidad térmica mejorada. Así, aceite de girasol alto oleico (HOSO) es mezclado con aditivos poliméricos como etil vinil acetato (EVA) y estireno-butadieno-estireno (SBS) a diferentes concentraciones, dando como resultado un aumento de la viscosidad de HOSO pero también de la susceptibilidad térmica.

D04 expone que la oxidación es una de las principales limitaciones que presentan los aceites vegetales, investigados como una nueva fuente de biolubricantes. Entre otros aspectos, detalla los mecanismos de la oxidación, los métodos utilizados en el análisis de los productos de oxidación y los procedimientos disponibles para mejorar la estabilidad de los aceites vegetales utilizados como lubricantes, entre los que menciona el aceite de ricino y el aceite de girasol alto oleico.

**NOVEDAD Y ACTIVIDAD INVENTIVA**

D01 describe el desarrollo de nuevos oleogeles que pueden emplearse como lubricantes biodegradables, utilizando aceite de ricino y derivados de celulosa. El uso de una mezcla de etil y metil celulosa como espesante proporciona una estabilidad mecánica comparable a la de las grasas comerciales. Menciona que para minimizar la contaminación que originan los derivados del petróleo ha aumentado la demanda de biolubricantes respetuosos con el medio ambiente entre los que destacan los mencionados, fabricados con grasas vegetales y derivados de celulosa como la etilcelulosa de  $6.6 \times 10^4$  g/mol. Para su elaboración, se mezclan el aceite de ricino con los derivados de celulosa a 50 rpm durante 30 minutos y, en el caso de los que contienen etilcelulosa, se someten a calentamiento a 150 °C. La adición de etilcelulosa reduce la separación de fases por incrementar la viscosidad del aceite de ricino y da lugar a valores más altos de temperatura de descomposición máxima.

La diferencia entre D01 y la presente invención es que en dicho documento no se contempla que el aceite vegetal pueda ser una mezcla de aceite de ricino con aceite de girasol alto oleico y alguna de las condiciones en las que se lleva a cabo la mezcla son diferentes, como es la velocidad de agitación o la concentración del aditivo polimérico.

D02 anticipa nuevas composiciones de aceites lubricantes que comprenden, al menos, un aceite vegetal como componente base y un aditivo polimérico modificador de su viscosidad, así como el procedimiento de preparación de tales composiciones y su uso. En concreto, la composición comprende un aceite de girasol de alto contenido en ácido oleico, un aceite de ricino o mezcla de los mismos, siendo la relación entre ambos de 30:70 a 70:30. El aditivo polimérico es un copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA) o bien un copolímero de estireno y butadieno (SBS) añadiéndose a la composición lubricante en una cantidad entre el 1% y el 4%. Para la preparación de la composición lubricante la mezcla de los diferentes componentes se somete a agitación a una velocidad entre 300 y 700 rpm, a una temperatura comprendida entre 100-150 °C durante un tiempo de homogenización entre 5-10 horas.

Para un experto en la materia sería evidente utilizar en la fabricación de un biolubricante aceite de girasol alto oleico junto con aceite de ricino y entre el 1% y el 4% de un aditivo polimérico, sometiendo la mezcla a agitación a una velocidad entre 300 y 700 rpm (D02) y utilizando como aditivo polimérico derivados de celulosa como la etilcelulosa de  $6.6 \times 10^4$  g/mol. (D01) y, por tanto, las reivindicaciones de la 1 a la 10 son nuevas pero no presentan actividad inventiva.