

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 915 944 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
22.10.2003 Bulletin 2003/43

(51) Int Cl.7: **C10L 1/18**, C10L 1/22,
C10L 1/14

(21) Numéro de dépôt: **97935651.6**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR97/01417

(22) Date de dépôt: **29.07.1997**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 98/004656 (05.02.1998 Gazette 1998/05)

(54) **UTILISATION D D'UN ADDITIF D'ONCTUOSITE POUR AMELIORER LES PROPRIETES
LUBRIFIANTES D'UN CARBURANT POUR MOTEURS DIESEL A FAIBLE TENEUR EN SOUFRE**

VERWENDUNG EINES ZUSATZSTOFFES ZUR VERBESSERUNG DER
SCHMIEREIGENSCHAFTEN EINES KRAFTSTOFFS MIT NIEDRIGEM SCHWEFELGEHALT FÜR
DIESELMOTOREN

USE OF AN ADDITIVE FOR THE IMPROVEMENT OF LUBRICATING PROPERTIES OF A FUEL
WITH LOW SULPHUR CONTENT FOR DIESEL ENGINES

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI NL PT
SE**

(30) Priorité: **31.07.1996 FR 9609662**

(43) Date de publication de la demande:
19.05.1999 Bulletin 1999/20

(60) Demande divisionnaire:
**03003395.5 / 1 310 547
03291021.8 / 1 340 801**

(73) Titulaire: **TotalfinaElf France
92800 Puteaux (FR)**

(72) Inventeurs:
• **BERNASCONI, Christian
F-69390 Charly/Vernaison (FR)**

- **GERMANAUD, Laurent
F-38540 Heyrieux (FR)**
- **LAUPIE, Jean-Michel
F-69360 Communay (FR)**
- **MALDONADO, Paul
F-69360 Saint Symphorien d'Ozon (FR)**

(74) Mandataire: **Cabinet Hirsch
34, Rue de Bassano
75008 Paris (FR)**

(56) Documents cités:

EP-A- 0 423 744	WO-A-96/18706
DE-A- 2 022 585	FR-A- 1 388 295
FR-A- 1 405 551	US-A- 2 658 823
US-A- 2 682 336	US-A- 2 686 713
US-A- 2 692 821	US-A- 2 854 324
US-A- 2 882 232	US-A- 2 907 646
US-A- 2 995 428	US-A- 3 336 123
US-A- 3 468 639	US-A- 4 204 481

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 0 915 944 B1

Description

[0001] La présente invention concerne un carburant contenant un additif d'onctuosité pour améliorer les propriétés lubrifiantes des carburants, qu'il s'agisse de carburant diesel ou de carburant aviation (jet fuel), et plus particulièrement de carburants diesels à faible teneur en soufre.

[0002] Il est bien connu que les carburants diesels et les carburants aviations doivent posséder des aptitudes à la lubrification pour la protection des pompes, des systèmes d'injection et de toutes les parties en mouvement avec lesquels ces produits entrent en contact dans un moteur à combustion interne. Avec la volonté d'utiliser des produits de plus en plus purs et non polluants, notamment dépourvus de soufre, l'industrie du raffinage a été amenée à perfectionner de plus en plus ses procédés de traitement d'élimination des composés du soufre. Cependant on a observé qu'en perdant les composés soufrés on perdait également les composés aromatiques et polaires souvent associés, ce qui occasionnait une perte du pouvoir lubrifiant de ces carburants. Ainsi, en deçà de certaines teneurs, la suppression de composés soufrés dans la composition de ces produits favorise très sensiblement les phénomènes d'usure et de rupture de pièces en mouvement au niveau des pompes et des systèmes d'injection. Comme la réglementation de nombreux pays a imposé de limiter la teneur supérieure acceptable en composés soufrés dans les carburants à 0,05% en poids pour diminuer les émissions des voitures, camions ou autobus en gaz de combustion polluants, notamment dans les agglomérations urbaines, il est nécessaire de remplacer ces composés lubrifiants par d'autres composés non polluants au regard de l'environnement mais présentant un pouvoir lubrifiant suffisant pour éviter les risques d'usure.

[0003] Pour résoudre ce problème, plusieurs types d'additifs ont déjà été proposés. Ainsi, on a ajouté aux gazoles des additifs anti-usures, connus pour certains dans le domaine des lubrifiants, du type des esters d'acides gras et des acides gras dimères non saturés, des amines aliphatiques, des esters d'acides gras et de diéthanolamine et des acides monocarboxyliques aliphatiques à chaîne longue tels que décrits dans les brevets US 2.252.889, US 4.185.594, US 4.204.481, US 4.208.190, US 4.428.182. La plupart de ces additifs présente un pouvoir lubrifiant suffisant mais à des concentrations bien trop élevées ce qui est très défavorable économiquement à l'achat. En outre, les additifs contenant des acides dimères, comme ceux contenant des acides trimères, ne peuvent être utilisés dans les carburants alimentant les véhicules dans lesquels le carburant peut être en contact avec l'huile de lubrification, car ces acides forment par réaction chimique des dépôts parfois insolubles dans l'huile, mais surtout incompatibles avec les détergents usuellement utilisés.

[0004] Le brevet US 4.609.376 préconise l'utilisation d'additifs anti-usures obtenus à partir d'esters d'acides mono- et poly-carboxyliques et d'alcools polyhydroxylés dans les carburants contenant des alcools dans leur composition.

[0005] Le brevet US 2.686.713 préconise l'introduction de tall oil jusqu'à 60 ppm dans les carburants diesel afin de prévenir la formation de rouille sur les surfaces métalliques en contact avec ces carburants.

[0006] Une autre voie choisie est d'introduire des esters d'huiles végétales ou les huiles végétales elles-mêmes dans ces carburants pour améliorer leur pouvoir lubrifiant ou leur onctuosité. Parmi ceux-ci, on trouve les esters dérivés d'huiles de colza, de lin, de soja, de tournesol ou les huiles elles-mêmes (voir brevets EP 635.558 et EP 605.857). Un des inconvénients majeurs de ces esters est leur faible pouvoir lubrifiant à une concentration inférieure à 0,5 % en poids dans les carburants.

[0007] Pour améliorer le pouvoir lubrifiant des gazoles, la demande de brevet WO 95/33805 préconise l'introduction d'un additif de tenue à froid constitué par des additifs azotés comprenant un à plusieurs groupements $>N-R^{13}$ dans lequel R^{13} comprend de 12 à 24 atomes de carbone, est linéaire, légèrement ramifié ou alicyclique et aromatique le groupement azoté pouvant être relié par CO ou CO₂ et former des carboxylates d'amines ou des amides.

[0008] FR-A-1388295 décrit un procédé d'incorporation de solides dans un liquide, ainsi que les liquides ainsi obtenus. Le liquide organique porteur peut être du gazole mais ce liquide n'est jamais utilisé seul. Un tel liquide n'est pas adapté comme "carburant pour moteur diesel"; il n'y aucune mention de la lubrification des gazoles.

[0009] Le brevet US2658823 décrit l'utilisation d'un sel de tall oil comme additif anti-sédimentation dans les carburants. Il n'y a aucune mention de la teneur en soufre du gazole ni de l'effet de lubrification du tall oil.

[0010] Le brevet US2907646 décrit l'utilisation de tall oil en combinaison avec une imidazoline comme additif anti-rouille dans les carburants. Il n'y a aucune mention de la teneur en soufre du gazole si ce n'est une quantité suffisante pour être susceptible de réagir), ni de l'effet de lubrification du tall oil.

[0011] Le brevet US2686713 décrit l'utilisation de tall oil comme additif anti-rouille dans les carburants. Il n'y a aucune mention de la teneur en soufre du gazole ni de l'effet de lubrification du tall oil. La teneur en tall oil dans le cas d'un gazole est nécessairement au plus de 60ppm.

[0012] Le brevet US3667152 (correspondant du DE2022585) décrit l'utilisation de l'acide de tall oil (tall oil fatty acid) comme additif anti-usure, séparation de l'eau et stabilité thermique. Cependant, ce document indique que le tall oil en tant que tel n'est pas approprié.

[0013] La présente invention vise à résoudre les problèmes rencontrés avec les additifs proposés par l'art antérieur, c'est-à-dire à améliorer le pouvoir lubrifiant des carburants désulfurés et désaromatisés, tout en restant compatibles avec les autres additifs, notamment les détergents, et les huiles lubrifiantes, notamment en ne formant pas de dépôts

et en diminuant le coût notamment par une teneur moindre en additif, nettement inférieure à 0,5%.

[0014] L'invention fournit donc une utilisation, pour améliorer les propriétés lubrifiantes de carburants diesels à faible teneur en soufre, d'un additif d'onctuosité constitué par une combinaison d'au moins un hydrocarbure aliphatique monocarboxylique, saturé ou insaturé, de chaîne linéaire comprise entre 12 et 24 atomes de carbone, et au moins un composé hydrocarboné polycyclique choisi dans le groupe constitué par les acides résiniques naturels obtenus à partir des résidus de distillation des huiles naturelles extraites des arbres résineux, notamment des conifères résineux, et les dérivés les carboxylates d'amines, esters et nitriles de ces acides.

[0015] Des modes de réalisation particuliers font l'objet des revendications 2 à 11.

[0016] On s'est aperçu que le pouvoir lubrifiant apporté par l'additif d'onctuosité contenant une telle combinaison est bien supérieur à celui prévisible par ajout des pouvoirs lubrifiants de chacun de ses composants pris séparément. Ce résultat imprévisible traduit l'effet de synergie des différents composants de la dite combinaison au regard de la lubrification.

[0017] Dans un premier mode de réalisation, le composé hydrocarboné polycyclique est choisi dans le groupe constitué par les acides résiniques naturels obtenus à partir des résidus de distillation des huiles naturelles extraites des arbres résineux, notamment des conifères résineux, ainsi que les carboxylates d'amines, les esters et les nitriles de ces acides.

[0018] Parmi les acides résiniques, on préfère l'acide abiétique, l'acide dihydroabiétique, l'acide tétrahydroabiétique, l'acide dehydroabiétique, l'acide néoabiétique, l'acide pimérique, l'acide levopimérique et l'acide parastrinique et leurs dérivés.

[0019] Selon l'invention, l'hydrocarbure aliphatique monocarboxylique est sous forme d'acide, de carboxylate d'amines et d'esters.

[0020] Dans un mode plus poussé de l'invention, la combinaison comprend de 1 à 50% en poids d'au moins un composé hydrocarboné polycyclique, et de 50 à 99% en poids d'au moins un acide monocarboxylique linéaire, saturé ou insaturé, comprenant de 12 à 24 atomes de carbones, ces produits étant présents sous forme d'acide, de carboxylate d'amines ou d'esters.

[0021] Par carboxylates d'amines, on entend les composés résultant de la réaction de ces acides avec des amines ou polyamines primaires, secondaires et tertiaires comprenant de 1 à 8 atomes de carbone par chaîne et les alkylèneamines et alkylènepolyamines primaires, secondaires ou tertiaires comprenant de 2 à 8 atomes de carbone. Dans un mode préféré de l'invention, ces sels d'amines dérivent d'amines choisies dans le groupe constitué par l'éthyl-2-hexylamine, la N,N-dibutylamine, l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine et la tétraéthylènepentamine.

[0022] Parmi les esters, on préfère les esters d'alcanols primaires comprenant de 1 à 8 atomes de carbone ou encore des polyalcool du groupe constitué par l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le glycérol, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, la diéthanolamine, la triéthanolamine et leurs dérivés.

[0023] Dans un mode préféré de l'invention, le carburant contient de 50 à 1000 ppm de l'additif d'onctuosité.

[0024] Selon la présente invention, on peut ajouter au dit carburant au moins un additif du groupe des additifs usuellement ajoutés dans de tels carburants tels que les additifs détergents, les additifs améliorant l'indice de cétane, les additifs désémulsifiants, les additifs anti-corrosion, les additifs améliorant la tenue à froid, et les additifs modificateurs d'odeur.

[0025] Pour expliciter les avantages de la présente invention au regard de l'art antérieur, des exemples sont donnés ci-après à titre illustratif mais non limitatif de la portée de l'invention revendiquée.

EXEMPLE I

[0026] Le présent exemple décrit le choix des additifs en fonction de leur solubilité dans un gazole faiblement soufré.

[0027] On dilue chaque additif en test à 5% poids dans un gazole (GO) à 500 ppm de soufre, à température ambiante.

[0028] On désigne par Y les additifs selon l'invention et par C les exemples comparatifs dans le tableau I ci-après. Les additifs Y consistent pour une part, en un mélange d'une combinaison d'acides gras renfermant en poids 50 à 55 % d'acide oléique, 30 à 40 % d'acide linoléique, 3 à 5 % d'acide palmitique et 1 à 2 % d'acide linoléique, et pour une autre part en acides résiniques obtenus par distillation du tall oil, sous produit de fabrication de la pulpe de bois par le procédé sulfate. Pour les exemples comparatifs, C₁ correspond à l'acide oléique pur, C₂ au colophane qui est un mélange d'acides résiniques correspondant au résidu de distillation des gemmes de pins et C₃ est un mélange d'acides dimères obtenus par dimérisation thermique et/ou catalytique d'acides gras insaturés.

TABLEAU I

Additif	% acides gras	% acides résiniques	solubilité dans le GO
Y ₁	70	30	soluble

EP 0 915 944 B1

TABLEAU I (suite)

Additif	% acides gras	% acides résiniques	solubilité dans le GO
Y ₂	85	15	soluble
Y ₃	98	2	soluble
C ₁	100	0	soluble
C ₂	0	100	très trouble
C ₃	0	0	soluble

[0029] On constate d'après ce tableau qu'à l'exception des acides résiniques (C₂), tous ces composés sont très solubles dans le gazole.

EXEMPLE II

[0030] Le présent exemple étudie le pouvoir lubrifiant des additifs décrits dans l'exemple I.

[0031] Le pouvoir lubrifiant de ces additifs a été mesuré dans les conditions de l'essai HFRR (High Frequency Reciprocating Rig) tel que décrit dans l'article SAE 932692 par J.W. HADLEY de l'université de Liverpool.

[0032] Le test consiste à imposer conjointement à une bille d'acier en contact avec un plateau métallique immobile, une pression correspondant à un poids de 200 g et un déplacement alternatif de 1 mm à une fréquence de 50 Hz. La bille en mouvement est lubrifiée par la composition à tester. La température est maintenue à 60°C pendant toute la durée de l'essai, c'est-à-dire 75 mn. Le pouvoir lubrifiant est exprimé par la valeur moyenne des diamètres de l'empreinte d'usure de la bille sur le plateau. Un faible diamètre d'usure (généralement inférieur à 400µm) indique un bon pouvoir lubrifiant ; à l'inverse, un diamètre d'usure important (supérieur à 400µm) traduit un pouvoir d'autant plus insuffisant que la valeur du diamètre d'usure est élevée.

[0033] Le pouvoir lubrifiant des additifs a été mesuré sur un gazole identique à celui de l'exemple I, chaque échantillon testé ne contenant que 100 ppm d'additif. Les résultats sont donnés dans le tableau II ci-après.

TABLEAU II

Echantillon	Diamètre d'usure (µm)
Gazole seul (GO)	510
GO + Y ₁	350
GO + Y ₂	385
GO + Y ₃	410
GO + C ₁	440
GO + C ₂	470
GO + C ₃	380

[0034] Ce tableau montre que les additifs (Y₁ et Y₂) selon l'invention ont un effet identique sinon meilleur que les acides dimères (C₃). De plus, on constate que le mélange d'acides gras avec des acides résiniques a un pouvoir lubrifiant bien meilleur que ceux obtenus avec ces mêmes composés pris séparément, traduisant une synergie de ces composants entre eux.

EXEMPLE III

[0035] Le présent exemple étudie la compatibilité des additifs décrits dans l'exemple I avec les lubrifiants utilisés usuellement dans les moteurs diesel selon le protocole décrit ci-après.

[0036] 70 ml d'une huile moteur de basicité totale égale à 15 mg de KOH par gramme sont mélangés avec 700 ml de gazole à 500 ppm de soufre identique à celui de l'exemple I, dans lequel on rajoute 35 g d'additif. Chaque mélange ainsi constitué est placé dans une étuve à 50°C, puis on évalue visuellement la présence ou l'absence de dépôts, d'un précipité ou d'un trouble résultant d'une incompatibilité entre les additifs dits « d'onctuosité », au pouvoir lubrifiant suffisant, avec un lubrifiant moteur appelé KM2+ commercialisé par la société des Huiles Renault Diesel.

[0037] Les résultats de compabilité sont rassemblés dans le tableau III ci-après.

TABLEAU III

Additif	Compatibilité avec le lubrifiant
Y ₁	Aucun dépôt - solution limpide
Y ₂	Aucun dépôt - solution limpide
Y ₃	Aucun dépôt - très léger voile
C ₁	Très léger trouble après 48 heures
C ₂	Présence de quelques insolubles
C ₃	Formation d'un trouble dès l'ajout de GO additivé

[0038] Les additifs de l'invention, Y₁ et Y₂ ne donnent ni dépôt, ni trouble lorsque que le gazole additivé à 100 ppm est ajouté à l'huile.

EXEMPLE IV

[0039] Le présent exemple vise à décrire des additifs d'onctuosité adaptés pour être introduits dans les carburants selon l'invention.

[0040] Ce sont d'une part des esters obtenus en faisant réagir des alcools avec l'additif Y₁ de l'exemple I dans un mélange équimolaire, à maintenir ce mélange à reflux entre 130 et 150°C sous pression atmosphérique, puis à distiller l'azéotrope eau/toluène.

[0041] D'autre part, il s'agit de carboxylates d'amine obtenues par simple mélange à température ambiante et à pression atmosphérique de Y₁ avec une amine ou polyamine selon l'invention, permettant ainsi la neutralisation des sites carboxyliques.

[0042] Ces additifs sont introduits dans un gazole tel que décrit dans l'exemple II à une concentration de 100 ppm.

[0043] Le tableau IV rassemble ci-après les résultats du test d'usure décrit dans l'exemple II obtenus avec le gazole ainsi dopé pour caractériser leur pouvoir lubrifiant.

TABLEAU IV

Nature de l'additif (Y1 + ..)	Diamètre d'usure (µm)
triéthanolamine	365
N,N diméthyléthanolamine	375
éthylèneglycol	385
glycérol	360
propylène glycol	380
éthyl-2-hexanol	385
N,N-diméthyl-1,3-propanediamine	360
éthyl-2-hexylamine	370
N,N-dibutylamine	375
éthylènediamine	355

[0044] D'après ces résultats, on confirme que les carburants dopés par de tels additifs selon l'invention, ont un bon pouvoir lubrifiant.

Revendications

1. Utilisation, pour améliorer les propriétés lubrifiantes de carburants diesels à faible teneur en soufre, d'un additif d'onctuosité constitué par une combinaison d'au moins un hydrocarbure aliphatique monocarboxylique, saturé ou insaturé, de chaîne linéaire comprise entre 12 et 24 atomes de carbone, et au moins un composé hydrocarboné polycyclique choisi dans le groupe constitué par les acides résiniques naturels obtenus à partir des résidus de

distillation des huiles naturelles extraites des arbres résineux, notamment des conifères résineux, et les dérivés les carboxylates d'amines, esters et nitriles de ces acides.

2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle le carburant pour moteur diesel a une teneur en soufre inférieure à 500 ppm et correspond à au moins un distillat moyen issu d'une coupe de distillation directe de pétrole brut, de températures comprise entre 150 et 400°C.
3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle l'additif est utilisé à raison d'au moins 20 ppm et plus de 60 ppm lorsque l'additif est le tall oil.
4. Utilisation selon la revendication 3, dans laquelle l'additif est utilisé à raison de 50 à 1000 ppm.
5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle les acides résiniques sont choisis dans le groupe constitué par l'acide abiétique, l'acide dihydroabiétique, l'acide tétrahydroabiétique, l'acide dehydroabiétique, l'acide néoabiétique, l'acide pimarique, l'acide lévopimarique, l'acide parastrinique et leurs dérivés.
6. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, dans laquelle l'hydrocarbure aliphatique monocarboxylique est sous forme d'acide, de carboxylate d'amines et/ou d'esters.
7. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, dans laquelle l'additif comprend de 1 à 50% en poids d'au moins un composé hydrocarboné polycyclique, et de 50 à 99% en poids d'au moins un hydrocarbure aliphatique monocarboxylique linéaire, saturé ou insaturé, comprenant de 12 à 24 atomes de carbone.
8. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 7, dans laquelle les carboxylates d'amines résultent de la réaction des ces acides avec des amines ou polyamines primaires, secondaires et tertiaires comprenant de 1 à 8 atomes de carbones par chaîne et les alkylèneamines et alkylènepolyamines primaires, secondaires, ou tertiaires comprenant de 2 à 8 atomes de carbone.
9. Utilisation selon la revendication 8, dans laquelle les amines dont dérivent les carboxylates d'amines sont choisies dans le groupe constitué par l'éthyl-2-hexylamine, la N,N-dibutylamine, l'éthylènediamine, la diéthylènetriamine et la tétraéthylènepentamine.
10. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 7, dans laquelle les esters résultent de la réaction de ces acides avec des alcools du groupe constitué par les alcools primaires comprenant de 1 à 8 atomes de carbone et les polyalcools du type éthylèneglycol, propylèneglycol, glycérol, triméthylolpropane, pentaérythritol, diéthanolamine et triéthanolamine.
11. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 10, dans laquelle on ajoute aussi au moins un additif du groupe des additifs usuellement ajoutés dans de tels carburants tels que les additifs détergents, les additifs améliorant l'indice de cétane, les additifs désémulsifiants, les additifs anti-corrosion, les additifs améliorant la tenue à froid, et les additifs modificateurs d'odeur.

Patentansprüche

1. Verwendung, zum Verbessern der Schmiereigenschaften von Diesel-Kraftstoffen mit niedrigem Schwefelgehalt, eines Schmieradditivs, welches aufgebaut ist aus einer Kombination von mindestens einem gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen Monocarboxyl-Kohlenwasserstoff mit einer linearen Kette von 12 bis 24 Kohlenstoffatomen und mindestens einer polyzyklischen Kohlenwasserstoffverbindung, die aus der Gruppe ausgewählt wurde, die aus natürlichen Harzsäuren, die ausgehend von Destillationsrückständen von natürlichen Ölen erhalten wurden, die aus Baumharzen, insbesondere Nadelbaumharzen, extrahiert wurden, und den Derivaten Aminocarboxylate, Ester und Nitrile dieser Säuren besteht.
2. Verwendung gemäß Anspruch 1, bei der der Kraftstoff für Diesel-Motoren einen Gehalt an Schwefel von weniger als 500 ppm hat und mindestens einem mittleren Destillat entspricht, welches von einem Direktdestillationsverschnitt von Rohöl von Temperaturen zwischen einschließlich 150 und 400°C stammt.
3. Verwendung gemäß Anspruch 1 oder 2, bei der der Zusatzstoff bei einem Verhältnis von mindestens 20 ppm, und,

wenn der Zusatzstoff Tallöl ist, von mehr als 60 ppm verwendet wird.

4. Verwendung gemäß Anspruch 3, bei der der Zusatzstoff bei einem Verhältnis von 50 bis 1.000 ppm verwendet wird.

5. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, bei der die Harzsäuren ausgewählt wurden aus der Gruppe, die aus Abietinsäure, Dihydroabietinsäure, Tetrahydroabietinsäure, Dehydroabietinsäuren, Neoabietinsäure, Pimarsäure, Lävopimarsäure, Palustrinsäure und ihren Derivaten besteht.

6. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, bei der der monocarboxylische, aliphatische Kohlenwasserstoff in Form einer Säure, von Aminocarboxylaten und/oder von Estern vorliegt.

7. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, bei der der Zusatzstoff 1 bis 50 Gew.-% mindestens einer polyzyklischen Kohlenwasserstoffverbindung und 50 bis 99 Gew.-% mindestens eines linearen, aliphatischen, gesättigten oder ungesättigten Monocarboxyl-Kohlenwasserstoffs, der 12 bis 24 Kohlenstoffatome aufweist, enthält.

8. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, bei der die Aminocarboxylate aus der Reaktion von diesen Säuren mit primären, sekundären oder tertiären Aminen oder Polyaminen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen pro Kette und primären, sekundären oder tertiären Alkylenaminen oder Alkylenpolyaminen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen resultieren.

9. Verwendung gemäß Anspruch 8, bei der die Amine, von denen die Aminocarboxylate stammen, aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus Ethyl-2-hexylamin, N, N-Dibutylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin und Tetraethylenpentamin besteht.

10. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, bei der die Ester aus der Reaktion dieser Säuren mit Alkoholen von einer Gruppe resultieren, die aus Primäralkoholen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und Polyalkoholen vom Typ Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerol, Trimethylolpropan, Pentaerythritol, Diethanolamin und Triethanolamin zusammengesetzt ist.

11. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, bei der mindestens ein Zusatzstoff von der Gruppe von Zusatzstoffen hinzugefügt wird, die gewöhnlich in solchen Kraftstoffen hinzugefügt werden, wie Detergenzienzusatzstoffen, Zusatzstoffen zur Verbesserung der Cetanzahl, Entschäumungszusatzstoffen, Antikorrosionszusatzstoffen, Zusatzstoffen zur Verbesserung des Frostwiderstands und Zusatzstoffen zur Veränderung des Geruchs.

Claims

1. The use, for improving the lubricating properties of low-sulphur content diesel fuels, of a lubricity additive constituted by a combination of at least one saturated or unsaturated, linear monocarboxylic aliphatic hydrocarbon containing from 12 to 24 carbon atoms, and at least one polycyclic hydrocarbon compound chosen from the group consisting of the natural rosin acids obtained from residues of distillation of natural oils extracted from resinous trees, especially resinous coniferous trees, and the derivatives: amine carboxylates, esters and nitriles of these acids.

2. Use according to claim 1, wherein the diesel engine fuel has a sulphur content lower than 500 ppm, and corresponds to at least one middle distillate originating from a direct distillation cut of crude oil, at temperatures of between 150 and 400°C.

3. Use according to claim 1 or 2, wherein the additive is used in an amount of at least 20 ppm and more than 60 ppm of additive when the said additive is tall oil.

4. Use according to claim 3, wherein the additive is used in an amount of from 50 to 1000 ppm.

5. Use according to one of claims 1 to 4, wherein the rosin acids are chosen from the group consisting of abietic acid, dihydroabietic acid, tetrahydroabietic acid, dehydroabietic acid, neoabietic acid, pimaric acid, levopimaric acid, parastrinic acid and their derivatives.

6. Use according to one of claims 1 to 5, wherein the monocarboxylic aliphatic hydrocarbon is in the form of acid, of

amine carboxylate and/or of esters.

7. Use according to one of claims 1 to 6, wherein the additive comprises from 1 to 50 % by weight of at least one polycyclic hydrocarbon compound, and from 50 to 99 % by weight of at least one saturated or unsaturated, linear monocarboxylic aliphatic hydrocarbon containing from 12 to 24 carbon atoms.
8. Use according to one of claims 1 to 7, wherein the amine carboxylates result from the reaction of these acids with primary, secondary and tertiary amines or polyamines containing from 1 to 8 carbon atoms per chain and primary, secondary or tertiary alkyleneamines and alkylene polyamines containing from 2 to 8 carbon atoms.
9. Use according to claim 8, wherein the amines from which the amine carboxylates are derived are chosen from the group consisting of 2-ethylhexylamine, N,N-dibutylamine, ethylenediamine, diethylene triamine and tetraethylenepentamine.
10. Use according to one of claims 1 to 7, wherein the esters result from the reaction of these acids with alcohols of the group consisting of the primary alcohols containing from 1 to 8 carbon atoms and polyalcohols of the ethylene glycol, propylene glycol, glycerol, trimethylolpropane, pentaerythritol, diethanolamine and triethanolamine type.
11. Use according to one of claims 1 to 10, wherein at least one additive from the group of the additives usually added to such fuels is added to the said fuel, such as detergent additives, cetane-improving additives, deemulsifying additives, anticorrosion additives, cold-flow additives and odour-modifying additives.