

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 437 073**

51 Int. Cl.:

**C10L 1/224** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2010 E 10711676 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2013 EP 2417229**

54 Título: **Mezcla de compuestos de nitrógeno solubles en aceite polares y compuestos alifáticos solubles en aceite para la reducción del punto de enturbiamiento en combustibles destilados medios**

30 Prioridad:

**07.04.2009 US 167170 P**

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

**08.01.2014**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**MÄHLING, FRANK-OLAF;  
STRITTMATTER, JAN;  
LUBOJANSKI, HEINRICH;  
MINKE, ANDREAS;  
REBHOLZ, UWE;  
ATTLESEY, ALEX J. y  
LOPES II, STEPHAN B.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 437 073 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

Mezcla de compuestos de nitrógeno solubles en aceite polares y compuestos alifáticos solubles en aceite para la reducción del punto de enturbiamiento en combustibles destilados medios

La presente invención se refiere al uso de una mezcla, que comprende

5 (A) del 5 al 95 % en peso de al menos un compuesto de nitrógeno polar soluble en aceite distinto del componente (B), que esté en condiciones de interaccionar, en combustibles destilados medios en frío con cristales de parafina, y se selecciona entre productos de reacción de un ácido dicarboxílico aromático o cicloalifático o de un ácido succínico sustituido con restos hidrocarburo  $C_8$  a  $C_{30}$  con 2 moles de aminas primarias o secundarias con al menos 8 átomos de carbono, y

10 (B) del 5 al 95 % en peso de una mezcla de dos compuestos alifáticos solubles en aceite (B1) y (B2), que contienen en cada caso al menos una cadena de alquilo o de alqueno lineal o ramificada con al menos 8 átomos de carbono, que pueden obtenerse mediante reacción de un ácido monocarboxílico o dicarboxílico alifático o sus derivados con monoaminas o poliaminas o con alcoholes, representando

15 (B1) productos de reacción de ácidos  $\alpha,\beta$ -dicarboxílicos alifáticos con 4 a 300 átomos de carbono o sus derivados con alquil o alquilmmonoaminas primarias  $C_8$  a  $C_{30}$  y

(B2) amidas de ácido solubles en aceite a partir de poliaminas con 2 a 1000 átomos de nitrógeno con ácidos grasos  $C_8$  a  $C_{30}$  o compuestos análogos a ácidos grasos que contienen grupos carboxilo,

20 para la reducción del punto de enturbiamiento (*Cloud Point*) ("CP") en combustibles destilados medios, que antes de la adición de aditivos presentan un valor de CP de  $-8,0$  °C o más bajo en al menos  $1,5$  °C con respecto al combustible destilado medio sin aditivos a una dosificación de la mezcla en el intervalo de 50 a 300 ppm en peso, determinándose los valores de CP en cada caso en el combustible destilado medio no sedimentado, sin deterioro simultáneo del comportamiento de respuesta para la reducción del punto de obstrucción del filtro en frío (*Cold Filter Plugging Point*) ("CFPP") con la adición de mejoradores del flujo en frío.

25 Además, la presente invención se refiere a una mezcla especial de componentes (A), (B1) y (B2) de este tipo y diluyente inerte, que contiene un porcentaje de determinados alcoholes, fenoles y/o ésteres de ácido carboxílico, así como al uso de esta mezcla especial como constituyente de concentrados de aditivos para combustibles destilados medios.

30 Los combustibles destilados medios de origen fósil, en particular gasóleos, dieseloils o fuel-oils ligeros, que se obtienen del petróleo, tienen diferentes contenidos en parafinas, en particular n-parafinas, en función del origen del aceite crudo. A bajas temperaturas, en el punto de enturbiamiento o *cloud point* ("CP") se produce una deposición incipiente de parafinas sólidas, que se componen principal o exclusivamente de n-parafinas. Con un enfriamiento adicional, los cristales de n-parafina en forma de placa forman una especie de "estructura de castillo de naipes" y el combustible destilado medio solidifica, aunque su parte principal sea aún líquida. Mediante las n-parafinas precipitadas en el intervalo de temperatura entre punto de enturbiamiento (*cloud point*) y punto de solidificación (*Pour Point*, "PP") se perjudica considerablemente la fluidez de los combustibles destilados medios; las parafinas atascan filtros y provocan un suministro de combustible no uniforme o completamente interrumpido a los equipos de combustión. Alteraciones similares aparecen en el caso de fuel-oils ligeros.

35 Desde hace tiempo se conoce que mediante los aditivos adecuados puede modificarse el crecimiento cristalino de las n-parafinas en combustibles destilados medios. Los aditivos de acción adecuada impiden que los combustibles destilados medios solidifiquen ya a temperaturas de algunos grados Celsius por debajo de la temperatura a la que se separan por cristalización los primeros cristales de parafina. En lugar de ello se forman cristales de parafina separados, finos, que cristalizan adecuadamente, que atraviesan filtros en automóviles e instalaciones de calefacción o al menos forman una torta del filtro permeable para la parte fluida de los destilados medios, de modo que se garantiza un funcionamiento sin fallos. La eficacia de los mejoradores del flujo se expresa según la norma europea EN 116 indirectamente mediante la medición del punto de obstrucción del filtro en frío ("CFPP").

40 Como mejoradores del flujo en frío o *Middle Distillate Flow Improvers* ("MDFI") se usan desde hace tiempo por ejemplo copolímeros de etileno-carboxilato de vinilo. Una desventaja de estos aditivos se basa en que los cristales de parafina precipitados debido a su mayor densidad con respecto a la parte líquida tienden a depositarse cada vez más en el fondo del recipiente durante el almacenamiento. De esta manera, en la parte superior del recipiente se forma una fase homogénea pobre en parafina y en el fondo una capa bifásica rica en parafina. Dado que tanto en el depósito de un automóvil como en depósitos de almacenamiento o de suministro de los comerciantes de petróleo, la retirada del carburante o combustible tiene lugar en la mayoría de los casos algo por encima del fondo de recipiente, existe el riesgo de que la alta concentración en parafinas sólidas lleve a obstrucciones de filtros y unidades de dosificación. Este riesgo será mayor cuanto más la temperatura de almacenamiento quede por debajo de la temperatura de deposición de las parafinas, es decir el punto de enturbiamiento, dado que la cantidad de parafina depositada aumenta al bajar la temperatura. En particular, también porcentajes de biodiesel pueden reforzar esta tendencia indeseada del combustible destilado medio a la sedimentación de parafina.

Mediante el uso adicional de depresores del punto de enturbamiento y/o dispersantes de parafina pueden reducirse estos problemas. En particular, mediante el uso de depresores del punto de enturbamiento puede ampliarse el intervalo de temperatura en el que pueden usarse sin problemas los carburantes destilados medios, a temperaturas más bajas.

5 Como consecuencia de la disminución de las reservas mundiales de petróleo y de la discusión sobre las consecuencias del uso de combustibles fósiles y minerales que perjudican el medio ambiente, crece el interés en fuentes de energía alternativas, a base de materias primas renovables. Entre ellas figuran en particular aceites naturales y grasas de origen vegetal o animal. Éstas son en particular triglicéridos de ácidos grasos con 10 a 24 átomos de carbono, que se hacen reaccionar para dar ésteres de alquilo inferior tales como ésteres metílicos. Estos ésteres se denominan en general también como "FAME" (*Fatty Acid Methyl Ester* (éster metílico de ácido graso)).  
10 Las mezclas de estos FAME con destilados medios tienen un peor comportamiento en frío que estos destilados medios solos. En particular, la adición de los FAME aumenta la tendencia a la formación de sedimentos de parafina.

En el documento WO 2007/147753 (1) se describe una mezcla a partir del 5 al 95 % en peso de al menos un compuesto de nitrógeno soluble en aceite polar, que puede dispersar suficientemente cristales de parafina precipitados en frío en carburantes, del 1 al 50 % en peso de al menos una amida de ácido soluble en aceite a partir de poliaminas con 2 a 1000 átomos de nitrógeno y ácidos grasos C<sub>8</sub> a C<sub>30</sub> o compuestos análogos a ácidos grasos que contienen grupos carboxilo y del 0 al 50 % en peso de al menos un producto de reacción soluble en aceite a partir de ácidos  $\alpha,\beta$ -dicarboxílicos con 4 a 300 átomos de carbono o sus derivados y alquilaminas primarias, así como el uso de esta mezcla como aditivo en carburantes para la mejora del comportamiento de flujo en frío, en particular en la función como dispersante de parafina. Tanto en carburantes destilados medios, que son de origen completamente fósil, como en carburantes destilados medios que contienen porcentajes de biodiesel, se observa con esta mezcla una disminución de los valores de CP y/o valores de CFPP en la fase de fondo de carburante tras la sedimentación. Los valores de CP y de CFPP se determinan a este respecto a partir del carburante total no sedimentado y en una prueba de sedimentación de un corto tiempo a partir del 20 % en volumen de la fase de fondo. De manera explícita se ilustra el efecto de esta mezcla sólo en carburantes diesel de invierno alemanes con valores de CP de los carburantes sin aditivos de -5,9 °C a -7,4 °C (determinados según la norma ISO 3015), que permanecen invariables tras la adición de esta mezcla (con la determinación respectiva del valor de CP a partir del carburante no sedimentado) y sólo experimentan una disminución en la fase de fondo de carburante tras la sedimentación. Como compuestos de nitrógeno solubles en aceite polares se mencionan en (1) por ejemplo el producto de reacción de 1 mol de ácido etilendiaminotetraacético y 4 moles de amina grasa de disebo hidrogenada, el producto de reacción de 1 mol de anhídrido de ácido ftálico y 2 moles de amina grasa de disebo hidrogenada o no hidrogenada o el producto de reacción de 1 mol de una alqueniropirobis lactona con 2 moles de amina grasa de disebo hidrogenada o no hidrogenada. La mezcla descrita en (1) puede añadirse sin diluir al carburante o en un disolvente de hidrocarburo.

35 Por el documento WO 2007/131894 (2) se conocen composiciones de aceite combustible estabilizadas en frío con un contenido en mejoradores del flujo en frío, aditivos de detergente y reforzadores de la estabilización en frío. Como reforzadores de la estabilización en frío se recomienda sobre todo la semiamida de ácido maleico y tridecilamina. Estos reforzadores de la estabilización en frío reducen en particular el valor de CP y/o el valor de CFPP aumentado por los detergentes o ya no reducido suficientemente. Como mejoradores del flujo en frío se mencionan por ejemplo el producto de reacción de 1 mol de ácido etilendiaminotetraacético y 4 moles de amina grasa de disebo hidrogenada, el producto de reacción de 1 mol de anhídrido de ácido ftálico y 2 moles de amina grasa de disebo hidrogenada o no hidrogenada o el producto de reacción de 1 mol de una alqueniropirobis lactona con 2 moles de amina grasa de disebo hidrogenada o no hidrogenada. Las composiciones de aceite combustible descritas en (2) pueden contener, además de coaditivos habituales adicionales, entre otros no especificados en detalle, solubilizadores.

En el documento WO 03/042336 (3) se describen mezclas de un éster de un poliol alcoxlado y un dispersante de parafina que contiene nitrógeno polar, por ejemplo un producto de reacción de una alqueniropirobis lactona con una amina, una amida o una sal de amonio de un ácido aminoalquilenpolicarboxílico tal como ácido etilendiaminotetraacético o ácido nitrilotriacético o una amida de un ácido dicarboxílico tal como ácido ftálico, como aditivos para destilados de aceite mineral pobres en azufre. A estas mezclas pueden añadirse solubilizadores tales como 2-etilhexanol, decanol, iso-decanol o iso-tridecanol.

Por el documento EP-A 1 746 147 (4) se conocen copolímeros, que además de ésteres etilénicamente insaturados de ácidos dicarboxílicos contienen incluidos por polimerización al menos una olefina así como opcionalmente el anhídrido de un ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado, como depresores del punto de enturbamiento para la disminución del valor de CP de aceites combustibles y lubricantes.

El documento EP-A 0 413 279 (5) da a conocer el uso de un compuesto de nitrógeno polar soluble en aceite, que puede obtenerse a partir de 1 mol de dodecenilepirolactona y 2 moles de amina grasa de sebo o amina grasa de disebo, en combustibles destilados medios para la reducción del punto de enturbamiento sin deterioro simultáneo del comportamiento de respuesta para la reducción del punto de obstrucción del filtro en frío con la adición de mejoradores del flujo en frío.

El objetivo consistía en proporcionar productos como depresores del punto de enturbiamiento más potentes, que garantizaran un comportamiento de fluidez en frío mejorado de aquellos combustibles destilados medios que antes de la adición de aditivos presenten ya un valor de CP relativamente bajo de  $-8,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  o menor, reduciendo los mismo el punto de enturbiamiento ("CP"), determinado en el combustible destilado medio no sedimentado, eficazmente a 5 tasas de dosificación habituales, es decir en al menos  $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con respecto al combustible sin aditivos, sin, a este respecto, empeorar al mismo tiempo el comportamiento de respuesta para la reducción del punto de obstrucción del filtro en frío ("CFPP") con la adición de mejoradores del flujo en frío, tal como es principalmente en caso en los depresores del punto de enturbiamiento conocidos por el estado de la técnica, así también en los descritos en el documento (4).

10 El objetivo se alcanza de acuerdo con la invención mediante el uso definido al principio de la mezcla que comprende los componentes (A), (B1) y (B2).

Preferentemente con la mezcla de (A), (B1) y (B2) se reduce el valor de CP en el combustible destilado medio en al menos  $1,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ , en particular en al menos  $2,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sobre todo en al menos  $2,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con respecto al combustible destilado medio sin aditivos a una dosificación de la mezcla en el intervalo de 150 a 250 partes en peso, en cada 15 caso determinado en combustible destilado medio no sedimentado, no sólo no empeorándose el comportamiento de respuesta para la reducción del valor de CFPP con la adición previa o adicional posterior de mejoradores del flujo en frío tales como MDFI habituales, por ejemplo copolímeros de etileno-carboxilato de vinilo, sino, por regla general, mejorándose con respecto al combustible destilado medio, que contiene sólo los mejoradores de flujo en frío, en concreto normalmente mediante una disminución adicional de los valores de CFPP en al menos  $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , en particular 20 en al menos  $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sobre todo en al menos  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

A diferencia del procedimiento de determinación expuesto en el estado de la técnica para los valores de CP y de CFPP mediante pruebas de sedimentación de corto tiempo y mediciones a partir del 20 % en volumen de fase de fondo, tal como se describe en (1) a (3), la presente invención se basaba en el combustible destilado medio total no sedimentado de la medición de los valores de CP y de CFPP significativos desde el punto de vista de la técnica de 25 aplicación e indica por lo tanto los valores de CP del combustible limitados estrechamente por arriba por motivos prácticos, relevantes para las refinerías.

Los compuestos de nitrógeno polares solubles en aceite del componente (A) que, fuera del contexto de la presente invención por sí sola, pueden dispersar suficientemente en combustibles destilados medios en frío cristales de 30 parafina precipitados, es decir de acuerdo con los requisitos prácticos de la industria petrolífera, pueden ser tanto de naturaleza iónica como de naturaleza no iónica y tienen preferentemente al menos dos restos de nitrógeno amínico con en cada caso un resto de hidrocarburo  $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{40}$  como sustituyente en el átomo de nitrógeno. Estos restos de nitrógeno pueden encontrarse también cuaternizados, es decir, en forma catiónica. Ejemplos de tales compuestos de nitrógeno son sales de amonio y/o amidas, que pueden obtenerse mediante la reacción de al menos una amina sustituida con al menos un resto de hidrocarburo con un ácido carboxílico con 2 grupos carboxilo o con un derivado 35 adecuado del mismo. Preferentemente, las aminas contienen al menos un resto alquilo lineal  $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{40}$ .

El componente (A) representa productos de reacción de ácidos dicarboxílicos tales como ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, ácido ciclopentano-1,2-dicarboxílico, ácidos 40 naftalenodicarboxílicos tales como ácido naftaleno-1,2-dicarboxílico, ácido naftaleno-1,4-dicarboxílico, ácido naftaleno-1,5-dicarboxílico y ácido naftaleno-1,8-dicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico así como ácidos succinicos sustituidos con restos de hidrocarburo de cadena larga tales como octilo, 2-etilhexilo, nonilo, iso-nonilo, decilo, 2-propilheptilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, iso-tridecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo o eicosilo. En este sentido se prefieren especialmente los ácidos dicarboxílicos aromáticos expuestos.

Las aminas primarias y secundarias con al menos 8 átomos de carbono como componente de reacción respectivo para los ácidos dicarboxílicos para la formación del componente (A) son habitualmente monoaminas, en particular 45 monoaminas alifáticas. Estas aminas primarias y secundarias pueden seleccionarse de una pluralidad de aminas, que portan restos de hidrocarburo, unidos opcionalmente entre sí. En una forma de realización preferida estas aminas son aminas secundarias y presentan la fórmula general  $\text{HNR}_2$ , en la que las dos variables R significan independientemente entre sí en cada caso restos alquilo o alqueno lineales o ramificados  $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{30}$ , en particular restos alquilo  $\text{C}_{14}$  a  $\text{C}_{24}$ , sobre todo restos alquilo  $\text{C}_{16}$  a  $\text{C}_{20}$ . Estos restos alquilo o alqueno de cadena larga son preferentemente lineales o ramificados sólo en bajo grado. Por regla general, las aminas secundarias mencionadas se derivan, en cuanto a sus restos alquilo o alqueno de cadena larga, de ácidos grasos que se producen en la naturaleza o de sus derivados. Preferentemente los dos restos R son iguales. Aminas primarias adecuadas son por ejemplo octilamina, 2-etilhexilamina, nonilamina, decilamina, 2-propilheptilo, undecilamina, dodecilamina, 50 tridecilamina, iso-tridecilamina, tetradecilamina, hexadecilamina, octadecilamina (estearilamina), oleilamina o behenilamina. Aminas secundarias adecuadas son por ejemplo dioctadecilamina (diestearilamina) y metilbehenilamina. Son también adecuadas mezclas de amina, en particular mezclas de amina accesibles a escala industrial tales como aminas grasas o aminas de sebo hidrogenadas o no hidrogenadas, por ejemplo amina grasa de sebo hidrogenada o no hidrogenada, tal como se describen por ejemplo en Ullmanns Enciclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, en el capítulo "Amines, aliphatic".

60

Por otra parte, las aminas secundarias de cadena larga mencionadas anteriormente, tales como diestearilamina también en forma libre, es decir sin reaccionar con una funcionalidad carboxilo, pueden ser constituyente de mezclas adecuadas como concentrados de aditivos para combustibles destilados medios.

5 Como ejemplos típicos para el componente (A) se mencionan las sales de N,N-dialquilamonio de amidobenzoatos de 2-N',N'-dialquilo, por ejemplo el producto de reacción de 1 mol de anhídrido de ácido ftálico y 2 moles de amina grasa de sebo, esta última pudiendo estar hidrogenada o no hidrogenada.

10 Además los compuestos de nitrógeno polares son solubles en aceite (A) en una forma de realización preferida amidas, sales de amonio de amida o sales de amonio, en las que ninguno, uno o varios grupos ácido carboxílico se han transformado en grupos amida. Las aminas secundarias mencionadas anteriormente pueden estar unidas por medio de estructuras de amida o en forma de las sales de amonio a los ácidos dicarboxílicos, también puede encontrarse sólo una parte como estructuras de amida y otra parte como sales de amonio. Preferentemente existen sólo pocos o ningún grupo ácido libre. Preferentemente, los productos de reacción de este tipo de ácidos dicarboxílicos con aminas secundarias se encuentran como sales de amida-amonio mixtas.

15 Los compuestos alifáticos solubles en aceite del componente (B) como elementos estructurales de ácido carboxílico se basan preferentemente en ácidos mono o dicarboxílicos alifáticos. Los ácidos dicarboxílicos mencionados presentan con respecto a la posición de las dos funcionalidades carboxilo normalmente una estructura  $\alpha,\beta$ . Como monoamias el componente (B) puede basarse en monoaminas primarias o secundarias con 1 a 30 átomos de carbono, cuyos restos de hidrocarburo sean sustituyentes alquilo, alquenilo o cicloalquilo. Como poliaminas, el  
20 componente (B) puede basarse en aquellas con 2 a 1000, en particular de 2 a 500, sobre todo de 2 a 100 átomos de nitrógeno en la molécula; como miembros de puente y restos de hidrocarburo se tienen en cuenta en este sentido preferentemente restos alquilo y alquenilo o alquilenilo y alquenilo correspondientes. Como alcoholes, pueden basarse en monoalcoholes, dialcoholes o polialcoholes alifáticos o cicloalifáticos con 1 a 30 átomos de carbono. Los  
25 compuestos alifáticos solubles en aceite del componente (B) son por lo tanto por regla general amidas de ácido carboxílico, semiamidas de ácido carboxílico, imidas de ácido carboxílico o ésteres de ácido carboxílico. En cualquier caso, al menos un elemento estructural en el componente (B), ya sea el elemento estructural de ácido carboxílico, de amina o de alcohol, debe presentar una o varias cadenas de alquilo o alquenilo lineales o ramificadas con al menos 8, en particular 14, sobre todo 16 átomos de carbono.

30 Los ácidos  $\alpha,\beta$ -dicarboxílicos que se basan en los productos de reacción solubles en aceite del componente (B1), que presentan de 4 a 300, en particular de 4 a 75, sobre todo de 4 a 12 átomos de carbono, son por ejemplo ácido succínico, ácido maleico, ácido fumárico o derivados de los mismos, que pueden presentar en el grupo etileno o etenilo de puente sustituyentes de cadena corta o de cadena larga, que pueden contener o portar heteroátomos y/o grupos funcionales. Para la reacción con las alquilaminas o alquenilaminas primarias se usan por regla general en forma del ácido dicarboxílico libre o sus derivados reactivos. Como derivados reactivos pueden usarse en este caso halogenuros de ácido carboxílico, ésteres de ácido carboxílico o en particular anhídridos de ácido carboxílico.

35 En una forma de realización preferida, el compuesto alifático soluble en aceite (B1) es un producto de reacción de anhídrido de ácido maleico y alquilaminas primarias  $C_9$  a  $C_{15}$ .

40 Las alquilaminas primarias que se basan en los productos de reacción solubles en aceite del componente (B1) son habitualmente alquilmonoaminas o alquenilmonoaminas de cadena media o de cadena larga con preferentemente de 8 a 30, en particular de 8 a 22, sobre todo de 9 a 15 átomos de carbono y cadenas de hidrocarburo lineal o ramificada, saturada o insaturada, por ejemplo octil-, nonil-, iso-nonil-, decil-, undecil-, tridecil-, iso-tridecil-, tetradecil-, pentadecil-, hexadecil-, heptadecil-, octadecil-u oleilamina así como mezclas de tales aminas. Si como alquilaminas o alquenilaminas de este tipo se usan aminas grasas que se producen de manera natural, son adecuadas sobre todo cocoamina, amina grasa de sebo, oleilamina, araquidilamina o behenilamina así como mezclas de las mismas. Los productos de reacción del componente (B1) se encuentran habitualmente, en función de la estequiometría y la evolución de la reacción, como semiamidas o bisamidas del ácido dicarboxílico; también pueden contener cantidades secundarias de sales de amonio correspondientes.

Un ejemplo típico para un producto de reacción soluble en aceite del componente (B1) es el producto de reacción de 1 mol de anhídrido de ácido maleico con 1 mol de iso-tridecilamina, que se encuentra principalmente como semiamida del ácido maleico.

50 Las poliaminas que se basan en las amidas de ácido solubles en aceite del componente (B2) pueden ser o bien "oligo"aminas debajo peso molecular unívocamente definidas estructuralmente o bien polímeros con hasta 1000, en particular hasta 500, sobre todo hasta 100 átomos de nitrógeno en la macromolécula. En el caso de éste último se trata entonces habitualmente de polialquileniminas, por ejemplo polietileniminas, o polivinilaminas.

55 Las poliaminas mencionadas se hacen reaccionar con ácidos grasos  $C_8$  a  $C_{30}$ , en particular ácidos grasos  $C_{16}$  a  $C_{20}$ , o compuestos análogos a ácidos grasos que contienen grupos carboxilo para dar las amidas de ácido solubles en aceite (B2). En lugar de los ácidos grasos libres, para la reacción pueden usarse en principio también derivados de ácido graso reactivos, tal como los ésteres, halogenuros o anhídridos correspondientes.

La reacción de las poliaminas con el ácido graso para dar las amidas de ácido solubles en aceite del componente

(B2) tiene lugar de manera completa o parcial. En el último caso, los porcentajes secundarios en la mayoría de los casos del producto se encuentran habitualmente en forma de sales de amonio correspondientes. Sin embargo, la integridad de la reacción para dar las amidas de ácido puede controlarse por regla general mediante los parámetros de reacción.

5 Como poliaminas adecuadas para la reacción para dar las amidas de ácido del componente (B2) se mencionan por ejemplo: etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, dipropilentriamina, tripropilentetramina, tetrapropilenpentamina, pentapropilenhexamina, polietileniminas de un grado de polimerización medio (de manera correspondiente al número de los átomos de nitrógeno) de por ejemplo 10, 35,  
10 50 o 100 así como poliaminas, que se obtuvieron mediante reacción de oligoaminas (con alargamiento de cadena) con acrilonitrilo y posterior hidrogenación, por ejemplo N,N'-bis-(3-aminopropil)-etilendiamina.

Como ácidos grasos adecuados para la reacción para dar las amidas de ácido del componente (B2) se tienen en cuenta ácidos grasos puros así como mezclas técnicas de ácidos grasos habituales, que contienen por ejemplo ácido esteárico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido oleico, ácido linoleico y/o ácido linolénico. A este respecto, son de interés particular mezclas de ácido graso que se producen de manera natural, por ejemplo ácido graso de sebo,  
15 ácido graso de aceite de coco, ácido graso trans, ácido graso de aceite de semilla de palma de coco, ácido graso de soja, ácido graso de aceite de colza, ácido graso de aceite de cacahuete o ácido graso de ácido de aceite de palma, que como componentes principales contienen ácido oleico y ácido palmítico.

Ejemplos de compuestos análogos a ácidos grasos que contienen grupos carboxilo, que son adecuados así mismo para la reacción con las poliaminas mencionadas para dar las amidas de ácido del componente (B2), son monoésteres de alcoholes de cadena larga de ácidos dicarboxílicos tales como semiésteres de ácido maleico de alcohol graso de sebo o semiésteres de ácido succínico de alcohol graso de sebo o semiésteres de ácido glutárico o adípico correspondientes.

En una forma de realización preferida, el compuesto alifático soluble en aceite (B2) es una amida de ácido soluble en aceite a partir de poliaminas alifáticas con 2 a 6 átomos de nitrógeno y ácidos grasos C<sub>16</sub> a C<sub>20</sub>, convirtiéndose  
25 todas las funcionalidades amina primaria y secundaria de las poliaminas en funciones amida de ácido.

Un ejemplo típico de una amida de ácido soluble en aceite del componente (B2) es el producto de reacción de 3 moles de ácido oleico con 1 mol de dietilentriamina.

En una forma de realización preferida adicional, la mezcla usada de acuerdo con la invención comprende como componente adicional al menos un diluyente polar inerte (C) seleccionado entre alcanos C<sub>8</sub> a C<sub>30</sub>, alcanos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> sustituidos con arilo, fenoles C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub>, ésteres monoalquílicos de ácido monocarboxílico con al menos una cadena de hidrocarbilo con 8 a 30 átomos de carbono y ésteres dialquílicos de ácido dicarboxílico con al menos una cadena de hidrocarbilo con 8 a 30 átomos de carbono en una cantidad efectiva para la reducción adicional del punto de enturbiamiento. Los diluyentes polares inertes de este tipo provocan en concreto en muchos casos, en el caso de la combinación con los componentes (A), (B1) y (B2), una disminución adicional o reforzada del punto de enturbiamiento en combustibles destilados medios, sin, a este respecto, empeorar el comportamiento de respuesta  
35 para la reducción del punto de obstrucción del filtro en frío con la adición de mejoradores del flujo en frío.

Como alcanos C<sub>8</sub> a C<sub>30</sub> para el componente (C) se tienen en cuenta por ejemplo: n-octanol, 2-etilhexanol, n-nonanol, iso-nonanol, n-decanol, 2-propilheptanol, n-undecanol, n-dodecanol, n-tridecanol, iso-tridecanol, n-tetradecanol, n-pentadecanol, n-hexadecanol, n-heptadecanol, n-octadecanol, n-nonadecanol y eicosanol. Muestran un efecto especialmente adecuado para ello los alcanos ramificados 2-etilhexanol, iso-nonanol, 2-propilheptanol, iso-tridecanol así como los alcanos lineales n-heptadecanol y n-octadecanol.

Como alcanos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> sustituidos con arilo el componente (C) se tienen en cuenta por ejemplo: alcohol bencílico, 2-feniletanol, 3-fenilpropanol, 4-fenilbutanol y 6-fenilhexanol.

Como fenoles C<sub>6</sub> a C<sub>20</sub> para el componente (C) se tienen en cuenta por ejemplo: fenol no sustituido,  $\alpha$ -naftol,  $\beta$ -naftol, o-, m- y p-cresol, 2-terc-butilfenol, 4-terc-butilfenol, 2,4-di-terc-butilfenol y 2,6-di-terc-butilfenol.

Como ésteres monoalquílicos de ácido monocarboxílico con al menos una cadena de hidrocarbilo con 8 a 30 átomos de carbono el componente (C) se tienen en cuenta por un lado ésteres de ácidos carboxílicos de cadena corta y alcoholes de cadena larga, de este modo por ejemplo los ésteres n-octílico, 2-etilhexílico, n-nonílico, iso-nonílico, n-decílico, 2-propilheptílico, n-undecílico, n-dodecílico, n-tridecílico, iso-tridecílico, n-tetradecílico, n-pentadecílico, n-hexadecílico, n-heptadecílico, n-octadecílico, n-nonadecílico y eicosílico del ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico iso-butírico, ácido valerianico, ácido ciclohexanocarboxílico y ácido benzoico. Preferentemente, en este caso, el elemento estructural de ácido carboxílico presenta de 1 a 12, en particular de 1 a 8, sobre todo de 1 a 6 átomos de carbono. En este sentido muestran un efecto especialmente adecuado los ésteres de ácidos monocarboxílicos C<sub>4</sub> a C<sub>6</sub> con los alcanos de cadena larga ramificados 2-etilhexanol, iso-nonanol, 2-propilheptanol e iso-tridecanol.  
55

Además, como ésteres monoalquílicos de ácido monocarboxílico con al menos una cadena de hidrocarbilo con 8 a 30 átomos de carbono para el componente (C) para dar otros ésteres de ácidos carboxílicos de cadena larga y

alcoholes de cadena corta, se tienen en cuenta de este modo por ejemplo los ésteres metílico, etílico, n-propílico, iso-propílico, n-butílico, iso-butílico, sec-butílico y terc-butílico de ácidos grasos C<sub>12</sub> a C<sub>20</sub>. En este sentido se tienen en cuenta tanto ácidos grasos puros así como mezclas técnicas de ácidos grasos habituales, que contienen por ejemplo ácido esteárico, ácido palmítico, ácido láurico, ácido oleico, ácido linoleico y/o ácido linolénico, de este modo por ejemplo las mezclas ácido graso de aceite de coco, ácido graso trans, ácido graso de aceite de semilla de palma de coco, ácido graso de soja, ácido graso de aceite de colza, ácido graso de aceite de cacahuete o ácido graso de ácido de aceite de palma, que como componentes principales contienen ácido oleico y ácido palmítico. Los ésteres metílicos de semilla de girasol, ésteres metílicos de aceite de palma ("PME"), éster metílico de aceite de soja ("SME") o éster metílico de aceite de colza ("RME") que se usan como biodiesel o como componentes de biodiésel, pueden usarse así mismo en este caso.

Como éster dialquílico de ácido dicarboxílico con al menos una cadena de hidrocarbilo con 8 a 30 átomos de carbono para el componente (C) se tienen en cuenta por ejemplo: el éster di-n-octílico, di-2-etilhexílico, di-n-nonílico, di-iso-nonílico, di-n-decílico, di-2-propilheptílico, di-n-undecílico, di-n-dodecílico, di-n-tridecílico, di-iso-tridecílico, di-n-tetradecílico, di-n-pentadecílico, di-n-hexadecílico, di-n-heptadecílico, di-n-octadecílico, di-n-nonadecílico y dieicosílico del ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido ciclohexano-1,3-dicarboxílico, ácido ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. En este sentido, preferentemente el elemento estructural de ácido dicarboxílico presenta de 2 a 20, en particular de 2 a 12, sobre todo de 2 a 8 átomos de carbono. Los dos elementos estructurales de alcohol de éster pueden ser también diferentes, pero preferentemente son iguales. En este sentido, muestran un efecto especialmente adecuado los diésteres de ácidos dicarboxílicos C<sub>4</sub> a C<sub>6</sub> con los alcanoles ramificados 2-etilhexanol, iso-nonanol, 2-propilheptanol e iso-tridecanol. Un ejemplo típico de un diéster de ácido dicarboxílico de este tipo es éster di-iso-nonílico del ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico.

Por "cadena de hidrocarbilo" se entenderá en este caso un elemento estructural lineal o ramificado en los ésteres mencionados, que se compone esencialmente de carbono y hidrógeno. Siempre que su carácter de hidrocarburo predominante no se perjudique, la cadena de hidrocarbilo puede portar pequeña extensión heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno y/o azufre o grupos funcionales tales como hidroxilo o amino. También pueden aparecer insaturaciones tales como dobles enlaces etilénicos y/o encales C=N. Esta cadena de hidrocarbilo es la estructura principal del ácido monocarboxílico o del alcohol de éster o la unidad de puente entre dos funcionalidades ácido carboxílico.

Junto a los diluyentes polares inertes mencionados (C) pueden encontrarse en la mezcla usada de acuerdo con la invención también diluyentes no polares inertes (D). El porcentaje de diluyentes polares inertes (C) en la cantidad total de los diluyentes inertes, es decir, la suma de (C) y (D), debería ascender, cuando se usa conjuntamente uno de este tipo, al menos al 20 % en peso, en particular al menos el 40 % en peso, sobre todo al menos el 50 % en peso. Como diluyentes no polares inertes de este tipo que se usan en este caso se mencionan en particular hidrocarburos alifáticos y aromáticos, por ejemplo xilenos o mezclas de compuestos aromáticos de alto punto de ebullición tales como nafta disolvente. También los propios combustibles destilados medios pueden usarse en este caso como diluyente.

La mezcla usada de acuerdo con la invención contiene los componentes mencionados preferentemente en las siguientes relaciones de cantidades:

- del 5 al 60 % en peso, en particular del 10 al 50 % en peso, sobre todo del 20 al 40 % en peso del componente (A),
- del 3 al 70 % en peso, en particular del 10 al 40 % en peso, sobre todo del 15 al 30 % en peso de los componentes (B1) y (B2),
- del 0 al 75 % en peso, en particular del 5 al 75 % en peso, sobre todo del 30 al 60 % en peso de la suma de los componentes (C) + (D), dando como resultado la suma de todos los componentes mencionados el 100 % en peso.

La mezcla usada de acuerdo con la invención puede prepararse mediante un simple mezclado de los componentes mencionados sin de aporte de calor, con o sin diluyentes (C) y/o (D).

La mezcla usada de acuerdo con la invención sirve en la funcionalidad como depresor del punto de enturbamiento como aditivo a combustibles destilados medios, que antes de la adición de aditivos presentan ya un valor de CP relativamente bajo de -8,0 °C o más bajo, sobre todo de -10,0 °C o más bajo, para la reducción del punto de enturbamiento, sin empeorar a este respecto al mismo tiempo el comportamiento de respuesta para la reducción del punto de obstrucción del filtro en frío con la adición de mejoradores del flujo en frío. Los combustibles destilados medios, los que se usan en particular como gasóleos, petróleo, diéseloils (combustibles diésel) o aceites de calefacción ligeros, se denominan con frecuencia también aceites combustibles. Los combustibles destilados medios de este tipo presentan por regla general temperaturas de ebullición de 150 a 400 °C.

La mezcla usada de acuerdo con la invención puede añadirse a los combustibles destilados medios con o sin los diluyentes mencionados anteriormente. La tasa de dosificación de la mezcla a partir de los componentes activos para la reducción del punto de enturbamiento, es decir a partir de los componentes (A) y (B) o (A), (B) y (C), en los combustibles destilados medios asciende por regla general a de 5 a 10.000 ppm en peso, en particular de 10 a 5000 ppm en peso, sobre todo de 25 a 1000 ppm en peso, por ejemplo, de 50 a 400 ppm en peso, en cada caso con respecto a la cantidad total de combustible destilado medio.

La mezcla usada de acuerdo con la invención puede usarse en combustibles destilados medios, que son de origen puramente fósil, es decir se han producido a partir de petróleo crudo, o también en combustibles destilados medios, se componen de

10 (E) del 0,1 al 75 % en peso, preferentemente del 0,5 al 50 % en peso, en particular del 1 al 25 % en peso, sobre todo del 3 al 12 % en peso, de al menos un biocombustible, que se basa en ésteres de ácido graso, y

(F) del 25 al 99,9 % en peso, preferentemente del 50 al 99,5 % en peso, en particular del 75 al 99 % en peso, sobre todo del 88 al 97 % en peso, de destilados medios de origen fósil y/o de origen vegetal y/o animal, que representan esencialmente mezclas de hidrocarburos y que están libres de ésteres de ácido graso,

15 para la reducción del punto de enturbamiento en el sentido de la presente invención.

El componente de combustible (E) se denomina en la mayoría de los casos también como "biodiésel". En el caso de los destilados medios del componente de combustible (A) preferentemente se trata esencialmente de ésteres alquílicos de ácidos grasos, que se derivan de aceites y/o grasas vegetales y/o animales. Con ésteres alquílicos se entienden habitualmente ésteres alquílicos inferiores, en particular ésteres alquílicos C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, que pueden obtenerse mediante esterificación de los glicéridos presentes en aceites y/o grasas vegetales y/o animales, en particular triglicéridos, por medio de alcoholes inferiores, por ejemplo etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, sec-butanol, terc-butanol o en particular metanol ("FAME").

Ejemplos de aceites vegetales que se convierten en ésteres alquílicos correspondientes y que por lo tanto pueden servir como base de biodiésel, pueden usarse aceite de ricino, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de semilla de palma, aceite de coco, aceite de mostaza, aceite de semilla de algodón así como en particular aceite de girasol, aceite de palma, aceite de soja y aceite de colza. Otros ejemplos incluyen aceites que pueden obtenerse a partir de trigo, yute, sésamo y la nuez de karité; además pueden usarse también aceite araquidónico, aceite de jatropha y aceite de linaza. La obtención de estos aceites y su transformación en los ésteres alquílicos se conocen por el estado de la técnica o pueden derivarse a partir del mismo.

30 También pueden transformarse aceites vegetales ya usados, por ejemplo aceite de feir usado, opcionalmente después de una purificación correspondiente, en ésteres alquílicos y por lo tanto pueden servir como base para biodiésel.

Las grasas vegetales pueden usarse así mismo en principio como fuente para biodiésel, pero sin embargo desempeñan un papel secundario.

35 Ejemplos de grasas y aceites animales, que se transforman en ésteres alquílicos correspondientes y que por lo tanto pueden servir como base para biodiésel, son aceite de pescado, sebo de vaca, sebo de cerdo y similares en la matanza o en el uso de animales útiles o salvajes como grasas y aceites que producen residuos.

Como ácidos grasos saturados o insaturados que se basan en los aceites y/o grasas vegetales y/o animales mencionados, que en la mayoría de los casos presentan de 12 a 22 átomos de carbono y pueden portar grupos funcionales adicionales tales como grupos hidroxilo, aparecen en los ésteres alquílicos en particular ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido elaídico, ácido erúrico y ácido ricinoleico, en particular en forma de mezclas de tales ácidos grasos.

45 Ésteres alquílicos inferiores típicos a base de aceites y/o grasas vegetales y/o animales, que se usan como biodiésel o componentes de biodiésel, sind por ejemplo éster metílico de girasol, éster metílico de aceite de palma ("PME"), éster metílico de aceite de soja ("SME") y en particular éster metílico de aceite de colza ("RME").

Sin embargo, también pueden usarse los monoglicéridos, diglicéridos y en particular los propios triglicéridos, por ejemplo aceite de ricino, o mezclas de tales glicéridos como biodiésel o componentes para biodiésel.

50 Por el componente de combustible (F) se entenderán en el contexto de la presente invención combustibles destilados medios con puntos de ebullición en el intervalo de 120 a 450 °C. Tales combustibles destilados medios se usan en particular como combustible diésel, aceite de calefacción o queroseno, prefiriéndose especialmente combustible diésel y aceite de calefacción.

Con combustibles destilados medios se designan combustibles que se obtienen mediante destilación de pretróleo crudo y que tienen un punto de ebullición en el intervalo de 120 a 450 °C. Preferentemente se usan combustibles destilados medios pobres en azufre, es decir aquellos que contienen menos de 350 ppm en peso de azufre, en



particular menos de 200 ppm en peso de azufre, sobre todo menos de 50 ppm en peso de azufre. En una forma de realización preferida de la presente invención, el contenido en azufre de los combustibles de destilados medios usados asciende como máximo a 15 ppm en peso, en particular como máximo a 10 ppm en peso; tales combustibles destilados medios se denominan "libres de azufre". A este respecto se trata en general de destilados de petróleo crudo, que se sometieron a una refinación de hidrogenación y que por lo tanto sólo contienen pequeños porcentajes de compuestos poliaromáticos y polares. Preferentemente se trata de aquellos combustibles destilados medios, que presentan un 95 % de puntos de destilación por debajo de 370 °C, en particular por debajo de 350 °C y en casos especiales por debajo de 330 °C.

Los combustibles destilados medios pobres en azufre y libres de azufre pueden obtenerse también a partir de fracciones pesadas de petróleo, que ya no pueden destilarse a presión atmosférica. Como procedimientos de conversión típicos para la producción de combustibles destilados medios a partir de fracciones pesadas de petróleo se mencionan: hidrocrackeo, craqueo térmico, craqueo catalítico, procesos de coquización y/o reducción de viscosidad por craqueo térmico. En función de la realización del procedimiento, estos combustibles destilados medios se producen pobres en azufre o libres de azufre o se someten a una refinación de hidrogenación.

Preferentemente, los combustibles destilados medios tienen contenidos en compuestos aromáticos de menos del 28 % en peso, en particular menos del 20 % en peso. El contenido en parafinas normales asciende a entre el 5% y el 50 % en peso, preferentemente se encuentra entre el 10 y el 35 % en peso.

Por los combustibles destilados medios denominados como componente de carburante (F) se entenderán también en este caso destilados medios que pueden derivarse o bien indirectamente de fuentes fósiles tales como petróleo o gas natural o también a partir de biomasa a través de carburación y posterior hidrogenación. Un ejemplo típico de un combustible destilado medio que se deriva indirectamente de fuentes fósiles es el combustible diésel GTL ("*gas-to-liquid*") generado mediante síntesis de Fischer-Tropsch. A partir de biomasa se produce por ejemplo a través del proceso de BTL ("*biomass-to-liquid*"), un destilado medio que o bien puede usarse solo o bien en mezcla con otros destilados medios como componente de combustible (F). Entre los destilados medios figuran también hidrocarburos que se obtienen mediante hidrogenación de grasas y aceites grasos. Contienen principalmente n-parafinas. A los combustibles destilados medios mencionados es común que representan esencialmente mezclas de hidrocarburos y están libres de ésteres de ácido graso.

Las cualidades de los aceites de calefacción y combustibles diésel se establecen en detalle por ejemplo en las normas DIN 51603 y EN 590 (véase también Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, volumen A12, pág. 617 y siguientes).

Los compuestos de nitrógeno polares solubles en aceite contenidos en la mezcla usada de acuerdo con la invención, del componente (A) se conocen en combustibles destilados medios principalmente en la función como dispersantes de parafina ("WASA"). Los compuestos de nitrógeno polares solubles en aceite de este tipo despliegan su efecto dispersante de parafina con frecuencia de manera especialmente adecuada sólo junto con los mejoradores del flujo en frío habituales. También los componentes (A) contenidos en la mezcla usada de acuerdo con la invención despliegan su efecto para la reducción del punto de enturbamiento en el sentido de la invención por regla general de manera especialmente adecuada junto con tales mejoradores del flujo en frío. En particular, en el caso de la presente invención, no se empeora el comportamiento de respuesta para la reducción del valor de CFPP con el uso conjunto de tales mejoradores de flujo en frío, en la mayoría de los casos éste incluso se mejora.

Por mejoradores del flujo en frío o *Middle Distillate Flow Improvers* ("MDFI") se entenderán en este caso en particular las clases de aditivos enumeradas a continuación:

- (G1) copolímeros de etileno con al menos un monómero etilénicamente insaturado adicional;
- (G2) polímeros de peine;
- (G3) polioxialquilenos;
- (G4) ácidos sulfocarboxílicos o ácidos sulfónicos o sus derivados;
- (G5) ésteres de ácido poli(met)acrílico.

Los MDFI de las clases de aditivos mencionadas (G1) a (G5) son conocidos por el experto y se describen por lo demás detalladamente en el documento WO 2007/147753 (1).

En el caso de los copolímeros de etileno con al menos un monómero etilénicamente insaturado adicional de la clase de aditivos (G1), que en este caso es la más significativa, el monómero se selecciona preferentemente entre ésteres de ácido alquenilcarboxílicos, ésteres de ácido (met)acrílico y olefinas.

Olefinas adecuadas para ello son por ejemplo aquellas con 3 a 10 átomos de carbono así como con 1 a 3, preferentemente con 1 o 2, en particular con un doble enlace carbono-carbono. En el último caso mencionado, el doble enlace carbono-carbono puede estar dispuesto tanto de manera terminal ( $\alpha$ -olefinas) como de manera interna. Se prefieren sin embargo  $\alpha$ -olefinas, de manera especialmente preferente  $\alpha$ -olefinas con 3 a 6 átomos de carbono, por ejemplo propeno, 1-buteno, 1-penteno y 1-hexeno.

Ésteres de ácido (met)acrílico adecuados son por ejemplo ésteres de ácido (met)acrílico con alcanos  $C_1$  a  $C_{10}$ , en particular con metanol, etanol, propanol, iso-propanol, n-butanol, sec-butanol, iso-butanol, terc-butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, 2-etilhexanol, nonanol, 2-propilheptanol y decanol.

5 Ésteres de ácido alquencilcarboxílicos adecuados son por ejemplo los ésteres vinílicos y propenílicos de ácidos carboxílicos con 2 a 20 átomos de carbono, cuyo resto de hidrocarburo puede ser lineal o ramificado. Entre ellos se prefieren los ésteres vinílicos. Entre los ácidos carboxílicos con resto de hidrocarburo ramificado se prefieren aquellos cuya ramificación se encuentra en la posición  $\alpha$  con respecto al grupo carboxilo, siendo el átomo de carbono  $\alpha$  de manera especialmente preferente terciario, es decir, el ácido carboxílico es un denominado ácido neocarboxílico. Sin embargo, preferentemente, el resto de hidrocarburo del ácido carboxílico es lineal.

10 Ejemplos de ésteres de ácido alquencilcarbónico son acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, éster vinílico de ácido neopentanoico, éster vinílico de ácido hexanoico, éster vinílico de ácido neononanoico, éster vinílico de ácido neodecanoico así como los correspondientes ésteres propenílicos, prefiriéndose los ésteres vinílicos. Un éster de ácido alquencilcarboxílico especialmente preferido es acetato de vinilo; copolímeros que resultan habitualmente del mismo de la clase de aditivos (G1) son copolímeros de etileno-acetato de vinilo ("EVA"), que se usan en gran cantidad en combustibles diésel.

El monómero etilénicamente insaturado está incluido por polimerización en el copolímero de la clase de aditivos (G1) en una cantidad de preferentemente el 1 al 50 % en moles, en particular del 10 al 50 % en moles y sobre todo del 5 al 20 % en moles, con respecto al copolímero total.

20 El copolímero de la clase de aditivos (G1) presenta preferentemente un peso molecular promedio en número  $M_n$  de 1000 a 20.000, de manera especialmente preferente de 1000 a 10.000 y en particular de 1000 a 6000.

Polímeros de peine de la clase de aditivos (G2) son por ejemplo aquellos que se describen en "Comb-Like Polimers. Structure and Properties", N. A. Plate y V. P. Shibaev, J. Poli. Sci. Macromolecular Revs. 8, páginas 117 a 253 (1974)". Polímeros de peine que pueden usarse típicos en este caso pueden obtenerse mediante la copolimerización de anhídrido de ácido maleico o ácido fumárico con otro monómero etilénicamente insaturado, por ejemplo con una  $\alpha$ -olefina o un éster insaturado tal como acetato de vinilo, y posterior esterificación de la funcionalidad anhídrido o ácido con un alcohol con al menos 10 átomos de carbono. Otros polímeros de peine que pueden usarse son copolímeros de  $\alpha$ -olefinas y comonómeros esterificados, por ejemplo copolímeros esterificados de estireno y anhídrido de ácido maleico o copolímeros esterificados de estireno y ácido fumárico. También son adecuadas mezclas de polímeros de peine. Los polímeros de peine pueden ser también polifumaratos o polimaleinatos. Además son polímeros de peine adecuados homo- y copolímeros de vinil éteres.

30 Polioxilquilenos adecuados de la clase de aditivos (G3) son por ejemplo ésteres, éteres, ésteres/éteres de polioxilquileno, y mezclas de los mismos. Preferentemente, los compuestos de polioxilquileno comprenden al menos uno, de manera especialmente preferente al menos dos grupos alquilo lineales con en cada caso de 10 a 30 átomos de carbono y un grupos polioxilquileno con un peso molecular promedio en número de hasta 5000. El grupo alquilo del resto polioxilquileno contiene a este respecto preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono. Compuestos de polioxilquileno adecuados se describen por ejemplo en el documento EP-A 061 895 así como en el documento US 4 491 455. Compuestos de polioxilquileno preferidos son polietilenglicoles y polipropilenglicoles con un peso molecular promedio en número de 100 a 5000. Polioxilquilenos preferidos son también ésteres de polioxilquileno de ácidos grasos con 10 a 30 átomos de carbono tales como ácido esteárico o ácido behénico. Compuestos de polioxilquileno preferidos son además diésteres de ácidos grasos con 10 a 30 átomos de carbono, preferentemente de ácido esteárico o ácido behénico.

Ácidos sulfocarboxílicos/ácidos sulfónicos adecuados o sus derivados de la clase de aditivos (G4) son por ejemplo ácidos sulfocarboxílicos o ácidos sulfónicos y sus derivados, tal como se describen en el documento EP-A-0 261 957.

45 Ésteres de poli(ácido (met)acrílico) adecuados de la clase de aditivos (G5) son tanto homopolímeros como copolímeros de ésteres de ácido acrílico y metacrílico. Se prefieren copolímeros de al menos dos ésteres de ácido (met)acrílico distintos entre sí, que se diferencian con respecto al alcohol condensado. Opcionalmente el copolímero contiene aún un monómero adicional, olefínico insaturado distinto del mismo incorporado por polimerización. El peso molecular promedio en peso del polímero asciende preferentemente a de 50.000 a 500.000. Un polímero preferido es un copolímero de ácido metacrílico y ésteres de ácido metacrílico de alcoholes saturados  $C_{14}$  y  $C_{15}$ , estando neutralizados los grupos ácidos con talamina hidrogenada. Ésteres de ácido poli(met)acrílico adecuados se describen por ejemplo en el documento WO 00/44857.

55 Los combustibles destilados medios contienen además de la mezcla usada de acuerdo con la invención en caso de presencia de mejoradores del flujo en frío de las clases de aditivos (G1) a (G5) éstos en una cantidad de habitualmente 1 a 2000 ppm en peso, preferentemente de 5 a 1000 ppm en peso, en particular de 10 a 750 ppm en peso y sobre todo de 50 a 500 ppm en peso, por ejemplo de 150 a 400 ppm en peso.

Es también objeto de la presente invención una nueva mezcla especial de componentes mencionados anteriormente, que son eficaces para la reducción del punto de enturbamiento en combustibles destilados medios. Esta mezcla especial contiene:

5 (a1) del 5 al 60 % en peso, en particular del 10 al 50 % en peso, sobre todo del 20 al 40 % en peso de al menos un producto de reacción soluble en aceite (A+) de un ácido dicarboxílico aromático o cicloalifático o de un ácido succínico sustituido con restos de hidrocarburo C<sub>8</sub> a C<sub>30</sub> con 2 moles de aminas primarias o secundarias con al menos 8 átomos de carbono,

10 (b1) del 3 al 40 % en peso, en particular del 5 al 30 % en peso, sobre todo del 10 al 20 % en peso al menos de un productos de reacción alifático soluble en aceite (B1) de un ácido  $\alpha,\beta$ -dicarboxílico alifático con 4 a 300 átomos de carbono o sus derivados con alquilaminas o alquenilaminas primarias C<sub>8</sub> a C<sub>30</sub>,

(b2) del 1 al 30 % en peso, en particular del 1 al 20 % en peso, sobre todo del 3 al 10 % en peso de al menos una amida de ácido alifática soluble en aceite (B2) a partir de poliaminas con 2 a 1000 átomos de nitrógeno y ácidos grasos C<sub>8</sub> a C<sub>30</sub> o compuestos análogos a ácidos grasos que contienen grupos carboxilo, y

15 (c/d) del 5 al 75 % en peso, en particular del 20 al 70 % en peso, sobre todo del 35 al 65 % en peso de al menos un diluyente inerte, que comprende además de componentes de diluyente no polares inertes (D) hasta al menos el 20 % en peso, con respecto a la cantidad total de diluyente inerte, al menos un diluyente polar inerte (C) seleccionado entre alcanoles C<sub>8</sub> a C<sub>30</sub>, restos monoalquílicos de ácido monocarboxílico con al menos una cadena de hidrocarbilo con 8 a 30 átomos de carbono y ésteres dialquílicos de ácido dicarboxílico con al menos una cadena de hidrocarbilo con 8 a 30 átomos de carbono,

20 dando como resultado la suma de los cuatro componentes mencionados (a1), (b1), (b2) y (c/d) el 100 % en peso.

Esta mezcla especial de acuerdo con la invención es adecuada como constituyente de concentrados de aditivos para combustibles destilados medios.

Además, junto a la disminución del punto de enturbamiento con la mezcla usada de acuerdo con la invención y con la mezcla especial de acuerdo con la invención puede mejorarse una pureza de otras propiedades de combustible. A modo de ejemplo se mencionarán en este caso sólo el efecto adicional como protección frente a la corrosión o la mejora de la estabilidad frente a la oxidación. En el caso del uso en combustibles destilados medios extremadamente pobres en azufre o libres de azufre, que contienen principalmente o únicamente el componente (F), el uso de la mezcla usada de acuerdo con la invención y de la mezcla especial de acuerdo con la invención, en particular en combinación con mejoradores del flujo en frío, puede contribuir a una mejora del efecto lubricante. El efecto lubricante se determina a este respecto por ejemplo en la denominada prueba HFRR de acuerdo con la norma ISO 12156.

En el caso de la adición de la mezcla usada de acuerdo con la invención y de la mezcla especial de acuerdo con la invención a combustibles destilados medios ya con un valor de CP relativamente baja de -8,0 °C o más baja, que son de origen completamente fósil, es decir se obtuvieron a partir de petróleo crudo, o que junto al porcentaje que se basa en petróleo bruto contienen un porcentaje en biodiésel, se observa una clara disminución de los valores de CP sin deterioro simultáneo del comportamiento de respuesta para la reducción del punto de obstrucción del filtro en frío con la adición de mejoradores del flujo en frío, independientemente del origen o de la composición de este combustible. La mezcla usada de acuerdo con la invención y la mezcla especial de acuerdo con la invención presentan una amplia acción adecuada.

40 Por regla general, los combustibles destilados medios mencionados o los concentrados de aditivos mencionados para combustibles destilados medios pueden contener aún como aditivos adicionales en cantidades habituales para ello mejoradores de flujo en frío (tal como se describen anteriormente), dispersantes de parafina, mejoradores de conductividad, aditivos de protección frente a la corrosión, aditivos de lubricidad, antioxidantes, desactivadores de metal, antiespumantes, desemulsionantes, detergentes, mejorador del índice de cetano, colorantes o sustancias olorosas adicionales o mezclas de los mismos. Estos aditivos adicionales, siempre que no se hayan citado aún anteriormente, son corrientes para el experto y por lo tanto no necesitan explicarse adicionalmente en este caso.

Los siguientes ejemplos explicarán la presente invención, sin limitarla.

### Ejemplos

50 Componentes usados para la mezcla usada de acuerdo con la invención o mezcla especial de acuerdo con la invención:

(a1): anhídrido de ácido ftálico que ha reaccionado con 2 moles de amina grasa de diseño hidrogenada;

(b1): anhídrido de ácido maleico que ha reaccionado con 1 mol de tridecilamina;

(b2): dietilentriamina que ha reaccionado con 3 moles de ácido oleico;

(c1): 2-propilheptanol

55 (c2): heptadecanol

- (c3): éster di-iso-nonílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico
- (c4): 2,4-di-terc-butilfenol
- (c5): éster metílico de aceite de colza
- (d1): nafta disolventes 150

5 La producción o el origen de los componentes mencionados anteriormente son conocidos por el experto a partir del estado de la técnica, por lo que en este caso no es necesario entrar en detalle en ello.

A partir de los componentes mencionados se produjeron las mezclas M1 a M6 usadas de acuerdo con la invención o especiales de acuerdo con la invención expuestas a continuación en la tabla 1 (datos en % en peso):

Tabla 1

	M1	M2	M3	M4	M5	M6
(a1)	30	30	30	30	30	30
(b1)	15	15	15	15	15	15
(b2)	7	7	7	7	7	7
(c1)	0	24	0	0	0	0
(c2)	0	0	24	0	0	0
(c3)	0	0	0	24	0	0
(c4)	0	0	0	0	24	0
(c5)	0	0	0	0	0	24
(d1)	48	24	24	24	24	24

10 Para la determinación de los valores de CP y CFPP se usó el siguiente combustible diésel Ultra Low Sulphur (DK1) caracterizado a continuación, que es habitual para el mercado en Estados Unidos, como combustible destilado medio:

- DK1: DK1: CP (según la norma ISO 3015): -10,4 °C  
 CFPP (según la norma EN 116): -12 °C  
 Densidad  $d_{15}$  (norma DIN 51577): 835,7 kg/m<sup>3</sup>  
 Inicio de ebullición (norma DIN 51751): 185 °C, final de ebullición: 354 °C  
 Amplitud de ebullición de la fracción 90%-20%: 105 °C  
 Contenido en parafina (de acuerdo con GC): 21,1 % en peso (de ello el 3,3 % en peso > C19)  
 Contenido en azufre: 10 ppm

Descripción del procedimiento de prueba:

15 El carburante DK1 se mezcló en cada caso con agitación a 40 °C con en cada caso 200 ppm en peso de las mezclas M1 a M6 (contenido en principio activo: en cada caso 104 ppm en peso) y se enfrió a continuación hasta temperatura ambiente. De estas muestras de carburante con aditivos se determinó el CP según la norma ISO 3015 y el CFPP según la norma EN 116, efectuándose las mediciones, tal como ya anteriormente en el carburante DK1 sin aditivos, en cada caso en el carburante total no sedimentado (y no en una fase inferior generada en una prueba de sedimentación breve). Para ello se procedió de acuerdo con dos las normas mencionadas. Las precisiones de medición observadas en este caso y capacidades de repetición ascendieron para el valor de CP a  $\pm 0,1$  °C y para el valor de CFPP a  $\pm 1$  °C.

25 A continuación se añadió a algunas de las muestras de carburante en cada caso 750 ppm en peso de una disolución al 40 % en peso de un MDFI disponible en el mercado a base de un copolímero de etileno-acetato de vinilo en nafta disolvente 150 (contenido en principios activos: 300 ppm en peso), para someter a prueba el comportamiento de respuesta con respecto a la disminución del CFPP. En todos los casos el CP permaneció inalterable. Se determinó el valor de CFPP original sin adición de MDFI ("CFPP") y el nuevo valor de CFPP respectivo ("CFPP \*\*").

Los resultados obtenidos se exponen en la siguiente tabla 2:

Tabla 2:

Mezcla	CP [°C]	CFPP [°C]	CFPP* [°C]
DK1 sin aditivos	-10,4	-12	
DK1 sólo con MDFI	-10,4		-27
DK1 con MDFI + M1	-12,7	-12	-31
DK1 con MDFI + M2	-13,0	-12	-30
DK1 con MDFI + M3	-13,4	-13	-32
DK1 con MDFI + M4	-13,0	-12	no determinado
DK1 con MDFI + M5	-12,4	-12	-31
DK1 con MDFI + M6	-12,2	-13	no determinado

## REIVINDICACIONES

## 1. Uso de una mezcla, que comprende

(A) del 5 al 95 % en peso de al menos un compuesto de nitrógeno polar, soluble en aceite y distinto del componente (B), que está en condiciones de interaccionar, con cristales de parafina en frío en combustibles destilados medios, y se selecciona entre productos de reacción de un ácido dicarboxílico aromático o cicloalifático o de un ácido succínico sustituido con restos hidrocarburo  $C_8$  a  $C_{30}$  con 2 moles de aminas primarias o secundarias con al menos 8 átomos de carbono, y

(B) del 5 al 95 % en peso de una mezcla de dos compuestos alifáticos solubles en aceite (B1) y (B2), que contiene en cada caso al menos una cadena de alquilo o de alqueno lineal o ramificada con al menos 8 átomos de carbono, que pueden obtenerse mediante reacción de un ácido monocarboxílico o dicarboxílico alifático o sus derivados con monoaminas o poliaminas o con alcoholes, representando

(B1) productos de reacción de ácidos  $\alpha,\beta$ -dicarboxílicos alifáticos con 4 a 300 átomos de carbono o sus derivados con alquilmonoaminas o alquenoilmonoaminas primarias  $C_8$  a  $C_{30}$  y

(B2) amidas de ácido solubles en aceite a partir de poliaminas con 2 a 1000 átomos de nitrógeno y ácidos grasos  $C_8$  a  $C_{30}$  o compuestos análogos a ácidos grasos que contienen grupos carboxilo,

para la reducción del punto de enturbamiento ("CP") en combustibles destilados medios, que antes de la adición de aditivos presentan un valor de CP de  $-8,0$  °C o más bajo, en al menos  $1,5$  °C con respecto al combustible destilado medio sin aditivos a una dosificación de la mezcla en el intervalo de 50 a 300 ppm en peso, determinándose los valores de CP en cada caso en el combustible destilado medio no sedimentado, sin deterioro simultáneo del comportamiento de respuesta para la reducción del punto de obstrucción del filtro en frío ("CFPP") con la adición de mejoradores del flujo en frío.

2. Uso de una mezcla de acuerdo con la reivindicación 1 para la reducción del punto de enturbamiento en combustibles destilados medios, que presentan un contenido en azufre de como máximo 15 ppm en peso.

3. Uso de una mezcla de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que los compuestos de nitrógeno polares solubles en aceite (A) son amidas, sales de amonio de amida o sales de amonio, en las que ninguno, uno o varios grupos ácido carboxílico se han transformado en grupos amida.

4. Uso de una mezcla de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en el que las aminas primarias o secundarias con al menos 8 átomos de carbono que se han hecho reaccionar para dar los compuestos de nitrógeno polares solubles en aceite (A) son aminas secundarias de fórmula general  $HNR_2$ , en la que las dos variables R significan independientemente entre sí en cada caso restos alquilo o alqueno  $C_8$  a  $C_{30}$  lineales o ramificados.

5. Uso de una mezcla de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto alifático soluble en aceite (B1) es un producto de reacción de anhídrido de ácido maleico y alquilaminas primarias  $C_9$  a  $C_{15}$ .

6. Uso de una mezcla de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el compuesto alifático soluble en aceite (B2) es una amida de ácido soluble en aceite a partir de poliaminas alifáticas con 2 a 6 átomos de nitrógeno y ácidos grasos  $C_{12}$  a  $C_{20}$ , habiéndose transformado todas las funcionalidades amina primaria y secundaria de las poliaminas en funciones amida de ácido.

7. Uso de una mezcla de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, que comprende como componente adicional al menos un diluyente polar inerte (C) seleccionado entre alcanoles  $C_8$  a  $C_{30}$ , alcanoles  $C_1$  a  $C_6$  sustituidos con arilo, fenoles  $C_6$  a  $C_{20}$ , ésteres monoalquílicos de ácido monocarboxílico con al menos una cadena de hidrocarbilo con 8 a 30 átomos de carbono y ésteres dialquílicos de ácido dicarboxílico con al menos una cadena de hidrocarbilo con 8 a 30 átomos de carbono en una cantidad efectiva para la reducción adicional del punto de enturbamiento.

## 8. Mezcla, que contiene

(a1) del 5 al 60 % en peso de al menos un producto de reacción soluble en aceite (A) de un ácido dicarboxílico aromático o cicloalifático o de un ácido succínico sustituido con restos hidrocarburo  $C_8$  a  $C_{30}$  con 2 moles de aminas primarias o secundarias con al menos 8 átomos de carbono,

(b1) del 3 al 40 % en peso de al menos un producto de reacción alifático soluble en aceite (B1) de un ácido  $\alpha,\beta$ -dicarboxílico alifático con 4 a 300 átomos de carbono o sus derivados con alquilaminas o alquenoilaminas primarias  $C_8$  a  $C_{30}$ ,

(b2) del 1 al 30 % en peso de al menos una amida de ácido alifática soluble en aceite (B2) a partir de poliaminas con 2 a 1000 átomos de nitrógeno y ácidos grasos  $C_8$  a  $C_{30}$  o compuestos análogos a ácidos grasos que contienen grupos carboxilo, y

(c/d) del 5 al 75 % en peso de al menos un diluyente inerte, que además de componentes de diluyente no polares inertes (D), comprende hasta al menos el 20 % en peso, con respecto a la cantidad total de diluyente inerte, al menos un diluyente polar inerte (C) seleccionado entre alcanoles  $C_8$  a  $C_{30}$ , alcanoles  $C_1$  a  $C_6$  sustituidos con arilo, fenoles  $C_6$  a  $C_{20}$ , ésteres monoalquílicos de ácido monocarboxílico con al menos una cadena de hidrocarbilo con 8 a 30 átomos de carbono y ésteres dialquílicos de ácido dicarboxílico con al menos

una cadena de hidrocarbilo con 8 a 30 átomos de carbono,  
dando como resultado la suma de los cuatro componentes mencionados el 100 % en peso.

9. Uso de la mezcla de acuerdo con la reivindicación 8 como constituyente de concentrados de aditivos para combustibles destilados medios.