

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 978**

51 Int. Cl.:

C10L 1/14 (2006.01)

C10L 1/198 (2006.01)

C10L 10/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2006 E 06025303 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.10.2015 EP 1801187**

54 Título: **Aceites minerales que contienen unos aditivos para conferir detergencia con una mejorada capacidad para fluir en frío**

30 Prioridad:

22.12.2005 DE 102005061465

28.09.2006 DE 102006045813

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

28.12.2015

73 Titular/es:

**CLARIANT PRODUKTE (DEUTSCHLAND) GMBH
(100.0%)
BRÜNINGSTRASSE 50
65929 FRANKFURT AM MAIN, DE**

72 Inventor/es:

**KRULL, MATTHIAS, DR.;
JANSSEN, ROBERT, DR. y
REIMANN, WERNER, DR.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

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

ES 2 554 978 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

Aceites minerales que contienen unos aditivos para conferir detergencia con una mejorada capacidad para fluir en frío

El presente invento se refiere a la utilización de unos compuestos de poli(oxialquilenos) para el mejoramiento de la capacidad para fluir en frío de unos materiales destilados de aceites minerales que contienen unos aditivos para conferir detergencia, así como unos materiales destilados de aceites minerales que han sido provistos de aditivos.

Las leyes de protección del medio ambiente, que se van agudizando progresivamente, requieren una tecnología de motores que se va haciendo cada vez más exigente para el mantenimiento de los valores límites establecidos para las emisiones. Un cubrimiento con unos residuos de combustión de ciertas piezas de los motores, tal como por ejemplo de las válvulas, modifica sin embargo las características del motor y conduce a unas emisiones aumentadas así como también a un consumo aumentado. Por lo tanto, a los combustibles para motores se les añaden unos aditivos para conferir detergencia, que eliminan tales deposiciones o respectivamente impiden su formación. En este caso, se trata por lo general de unos compuestos anfífilos solubles en aceites que, junto a un radical hidrófobo térmicamente estable que es soluble en aceites, contienen un grupo de cabeza polar.

Por otra parte, con arreglo a las reservas mundiales de petróleo, que van disminuyendo progresivamente, se extraen y elaboran unos petróleos crudos cada vez más pesados y por lo tanto más ricos en parafinas, que como consecuencia de ello conducen también a unos aceites combustibles más ricos en parafinas. Las parafinas que están contenidas en particular en unos materiales destilados medios pueden separarse por cristalización al disminuir la temperatura del aceite y aglomerarse parcialmente mediando inclusión del aceite. A través de esta cristalización y aglomeración, sobre todo en invierno puede llegarse a unas obstrucciones de los filtros en motores y en instalaciones de combustión, con lo que se impide una dosificación segura de los combustibles, y en determinadas circunstancias se puede establecer una interrupción total de la aportación del combustible. La problemática de las parafinas es agudizada además de ello por la desulfuración hidrogenante de los aceites combustibles, que debe de realizarse por motivos medioambientales con el fin de disminuir el contenido de azufre, la cual conduce a una proporción aumentada de parafinas críticas en cuanto al frío en el aceite combustible.

Para el mejoramiento de las propiedades de fluidez en frío, a los materiales destilados medios se les añaden frecuentemente unos aditivos, los denominados agentes mejoradores de la fluidez en frío o respectivamente agentes mejoradores de la fluidez, para modificar la estructura cristalina y la tendencia a la aglomeración de las parafinas que precipitan, de tal manera que los aceites que han sido provistos de aditivos se puedan bombear o respectivamente utilizar todavía a unas temperaturas que frecuentemente están situadas en unos valores más bajos en más de 20°C que en el caso de los aceites que no han sido provistos de aditivos. Como agentes mejoradores de la fluidez en frío se utilizan usualmente unos copolímeros solubles en aceites a base de etileno y de unos ésteres insaturados, unos compuestos nitrogenados polares solubles en aceites y/o unos copolímeros en forma de peine. Además de esto, ya se han propuesto además unos aditivos más especiales.

El documento de solicitud de patente internacional WO 03/042 336 divulga unos aditivos para unos materiales destilados de aceites minerales pobres en azufre, que comprenden un éster de un poliol alcoxlado y un agente nitrogenado polar dispersante de las parafinas. Los aditivos se pueden emplear en común con unos aditivos para conferir detergencia.

El documento WO 03/042 337 divulga unos materiales destilados de aceites minerales pobres en azufre con unas mejoradas propiedades de fluidez en frío, que comprenden un éster de un poliol alcoxlado y un copolímero a base de etileno y unos ésteres insaturados. Los materiales destilados de aceites minerales pueden contener por lo demás unos aditivos para conferir detergencia.

El documento WO 03/042 338 divulga unas combinaciones de unos compuestos de poli(oxialquilenos) y unas resinas de alquil-fenoles como aditivos en frío para unos materiales destilados medios con un contenido de azufre de menos que 0,05 % en peso. Los aditivos se pueden emplear en común con unos aditivos para conferir detergencia.

El documento de solicitud de patente europea EP-A-0 973 848 divulga unas mezclas de unos ésteres de ácidos carboxílicos de C₁₀-C₄₀ y de unos alcoholes monovalentes alcoxlados con más de 10 átomos de C con por lo menos otro agente mejorador de la fluidez en frío. Estas mezclas se emplean para el mejoramiento de las propiedades de fluidez en frío de los aceites combustibles. Los aditivos pueden contener también otros aditivos para conferir detergencia que no se especifican más.

El documento de patente de los EE.UU. US 5 522 906 divulga una gasolina, que contiene un aditivo nitrogenado para conferir detergencia, un aceite de soporte que está constituido sobre la base de unos aductos de óxidos de alquilenos con unos alcoholes así como unos ésteres de alcoholes plurivalentes o respectivamente unos aductos con óxidos de alquilenos de éstos.

El documento WO 03/078 553 divulga unos aditivos para conferir detergencia para una gasolina, que contienen un detergente nitrogenado y eventualmente un poliéter como disolvente.

5 El documento WO 96/23855 divulga unas mezclas de aditivos a base de unos aditivos dispersantes exentos de cenizas y de unos ácidos carboxílicos o respectivamente de sus ésteres para el mejoramiento de la capacidad de lubricación de unos materiales destilados medios pobres en azufre. Este documento no proporciona ninguna mención acerca de su utilización en común con unos agentes mejoradores de la fluidez.

10 En el contexto de la tecnología de los motores, que se va haciendo cada vez más exigente, así como de los requisitos crecientes planteados a la compatibilidad con el medio ambiente de los aceites combustibles y de sus productos de combustión, se desarrollaron unos aditivos para conferir detergencia con una actividad cada vez más alta. Además de esto, frecuentemente ellos son empleados en unos regímenes de dosificación muy altos. Se ha informado que de esta manera por ejemplo en el caso de los combustibles para motores de ciclo diesel se puede
15 reducir de esta manera el consumo específico o respectivamente se aumenta la potencia de los motores. Estos aditivos tienen, sin embargo, frecuentemente unas repercusiones negativas sobre la capacidad de fluidez en frío de los materiales destilados medios y en particular sobre la actividad de los conocidos agentes mejoradores de la fluidez en frío. En particular, en el caso de unos materiales destilados medios con una baja temperatura de ebullición final y al mismo tiempo con un bajo contenido de compuestos aromáticos, frecuentemente es difícil o incluso
20 imposible, ajustar mediante unos agentes mejoradores de la fluidez en frío convencionales un satisfactorio comportamiento de fluidez en frío en presencia de unos aditivos para conferir detergencia. Así, con frecuencia en presencia de unos aditivos para conferir detergencia, se perjudica el dispersamiento de las parafinas que se ha ajustado mediante unos agentes dispersantes de parafinas, sin que éste pueda ser establecido otra vez mediante una dosificación aumentada del agente dispersante de parafinas. Con frecuencia, de esta manera también la
25 filtrabilidad, que es medida como la CFPP (= temperatura de obstrucción de filtros en frío), de unos aceites que han sido provistos de la adición de unos agentes mejoradores de la fluidez en frío, es reducida manifiestamente en frío y solamente se puede compensar mediante una dosificación fuertemente aumentada del agente mejorador de la fluidez.

30 En este caso son especialmente problemáticos los aditivos para conferir detergencia, que se derivan de unas poliaminas de orden superior, y que, por ejemplo, condicionado por una múltiple alquilación y/o acilación de estas poliaminas, tienen unos pesos moleculares muy altos. Frecuentemente, en el caso de la provisión de aditivos en frío se provocan problemas también por causa de la presencia de unos aditivos nitrogenados para conferir detergencia, que o bien se derivan de unas poliaminas de orden superior o que, junto a su resto hidrófobo, llevan varios grupos
35 de poliaminas, y que por consiguiente llevan un grupo de cabeza polar comparativamente grande.

Fue una misión del presente invento mejorar el comportamiento de respuesta de los agentes mejoradores de la fluidez en frío en unos materiales destilados medios que contienen aditivos para conferir detergencia. Otra misión del invento fue poner a disposición un aditivo para conferir detergencia que se haya mejorado en comparación con el
40 estado de la técnica, y que no perjudique al comportamiento de respuesta de los agentes mejoradores de la fluidez en frío.

Sorprendentemente, se encontró por fin que unos determinados compuestos de poli(oxialquilenos) solubles en aceites contrarrestan el perjuicio de la actividad de los agentes mejoradores de la fluidez en frío usuales por medio
45 de unos aditivos nitrogenados para conferir detergencia, o respectivamente suprimen este perjuicio.

Por consiguiente, es un objeto del invento la utilización, de acuerdo con la reivindicación 1, de por lo menos un compuesto de poli(oxialquileno) soluble en aceite,

50 siendo este compuesto de poli(oxialquileno) un éster, un éter. o una mezcla de un éter y un éster, solubles en aceites de unos polioles alcoxlados con por lo menos tres unidades de alcoxi repetitivas, que se derivan de unos óxidos de alquilenos con 2 a 5 átomos de C, por cada grupo OH del poliol, que lleva por lo menos dos radicales hidrocarbilo alifáticos con 12 a 30 átomos de C,

55 para el mejoramiento del comportamiento de respuesta de los agentes mejoradores de la fluidez en frío de aceites minerales en unos materiales destilados medios, que contienen por lo menos un aditivo nitrogenado para conferir detergencia, que está exento de cenizas.

Otro objeto del invento son unos aditivos de acuerdo con la reivindicación 18, que contienen

60 a) por lo menos un aditivo nitrogenado para conferir detergencia, que está exento de cenizas,

y

65 b) por lo menos un compuesto de poli(oxialquilenos) soluble en aceites, que es un éster, un éter o una mezcla de un éter y un éster solubles en aceites de unos polioles alcoxlados con por lo menos tres unidades de alcoxi repetitivas,

que se derivan de unos óxidos de alquileo con 2 a 5 átomos de C, por cada grupo OH del poliol, que lleva por lo menos dos radicales hidrocarbilo alifáticos con 12 a 30 átomos de C.

La combinación de a) y b) se designará en lo sucesivo también como "un aditivo conforme al invento".

Otro objeto del invento son unos materiales destilados medios de acuerdo con la reivindicación 24 con un contenido de azufre de menos que 100 ppm y un punto de destilación del 90 % situado por debajo de 360°C, que contiene

a) por lo menos un aditivo nitrogenado para conferir detergencia, que está exento de cenizas,

b) por lo menos un compuesto de poli(oxialquileo) soluble en aceite, que es un éster, un éter o una mezcla de un éter y un éster solubles en aceites de unos polioles alcoxilados con por lo menos tres unidades de alcoxi repetitivas, que se derivan de unos óxidos de alquileo con 2 a 5 átomos de C, por cada grupo OH del poliol, que lleva por lo menos dos radicales hidrocarbilo alifáticos con 12 a 30 átomos de C, así como

c) por lo menos un agente mejorador de la fluidez en frío de aceites minerales.

El comportamiento de respuesta de los agentes mejoradores de la fluidez es perjudicado especialmente en unos materiales destilados medios, que contienen más de 20 ppm y especialmente más de 40 ppm, tal como, por ejemplo, de 50 a 2.000 ppm de un aditivo nitrogenado para conferir detergencia.

Los aditivos conformes al invento contienen de manera preferida, referido a una parte en peso del aditivo nitrogenado para conferir detergencia, de 0,1 a 5 partes en peso, tal como por ejemplo de 0,3 a 3 partes en peso del compuesto de poli(oxialquileo) soluble en aceites.

El concepto de "exento de cenizas" significa que los correspondientes aditivos se componen en lo esencial solamente de unos elementos que, al realizarse la combustión, forman unos productos de reacción gaseosos. De manera preferida, los aditivos se componen en lo esencial solamente de los elementos carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. En particular, unos aditivos exentos de cenizas están esencialmente exentos de metales y de sales metálicas.

De manera preferida, a los materiales destilados medios se les añaden de 10 a 10.000 ppm, y en particular de 100 a 3.000 ppm de los aditivos nitrogenados para conferir detergencia.

De manera preferida, el radical alquilo o alqueno proporciona la solubilidad en aceites a los aditivos para conferir detergencia.

Son especialmente problemáticos los aditivos para conferir detergencia, cuyo radical alquilo tiene de 20 a 500 átomos de C y en particular de 20 a 350 átomos de C, tal como por ejemplo de 50 a 200 átomos de C. Este radical alquilo puede ser lineal o ramificado, en particular él es ramificado. En una forma de realización preferida, el radical alquilo se deriva de unos oligómeros de olefinas inferiores con 3 hasta 6 átomos de C, tales como propeno, buteno, penteno o respectivamente hexeno y unas mezclas de éstos. Unos isómeros preferidos de estas olefinas son el iso-buteno, el 2-buteno, el 1-buteno, el 2-metil-2-buteno, el 2,3-dimetil-2-buteno, el 1-penteno, el 2-penteno y el iso-penteno, así como sus mezclas. Se prefieren especialmente el propeno, el iso-buteno, el 2-buteno, el 2,3-dimetil-2-buteno y sus mezclas. Unas mezclas preferidas de poliolefinas contienen más de 50 % en moles, en particular más de 70 % tal como, por ejemplo, más de 90 % en moles de iso-buteno. Para la producción de tales aditivos para conferir detergencia son especialmente apropiadas unas poliolefinas de bajo peso molecular, muy reactivas, con una proporción de enlaces dobles situados en los extremos de por lo menos 75 %, especialmente de por lo menos 85 % y particularmente de por lo menos 90 %, tal como por ejemplo de por lo menos 95 %. Unas poliolefinas de bajo peso molecular especialmente preferidas son un poli(isobutileno), un poli(2-buteno), un poli(2-metil-2-buteno), un poli(2,3-dimetil-2-buteno), un poli(etilen-co-isobutileno) y un poli(propileno) atáctico. El peso molecular de unas poliolefinas especialmente preferidas se sitúa entre 500 y 3.000 g/mol. Tales oligómeros de olefinas inferiores son accesibles, por ejemplo, mediante una polimerización por intermedio de unos ácidos de Lewis tales como BF₃ y AlCl₃, por medio de unos catalizadores de Ziegler y en particular por intermedio de unos catalizadores de metalocenos.

La porción polar de los aditivos para conferir detergencia, que son especialmente problemáticos para el comportamiento de respuesta de los aditivos en frío conocidos, se deriva de unas poliaminas con 2 a 20 átomos de N. Tales poliaminas corresponden por ejemplo a la fórmula



en la que cada R⁹ independientemente uno de otro representa hidrógeno, un radical alquilo o hidroxialquilo con hasta 24 átomos de C, un radical poli(oxialquileo) -(A-O)_r- o un radical poli(iminoalquileo) -[A-N(R⁹)]_s-(R⁹), representando hidrógeno no obstante por lo menos un R⁹, q representa un número entero de 1 a 19, A representa un radical alquileo con 1 a 6 átomos de C, y r y s representan, independientemente uno de otro, de 1 a 50.

Usualmente se trata de unas mezclas de poliaminas y en particular de unas mezclas de poli(etilenaminas) y/o poli(propilenaminas). Por ejemplo se han de mencionar: la etilen-diamina, la 1,2-propilen-diamina, la dimetilaminopropil-amina, la dietilen-triamina (DETA), la dipropilen-triamina, la trietilen-tetraamina (TETA), la tripropilen-tetraamina, la tetraetilen-pentaamina (TEPA), la tetrapropilen-pentaamina, la pentaetilen-hexaamina (PEHA), la pentapropilen-hexaamina y unas poliaminas pesadas. Por el concepto de unas "poliaminas pesadas" se entienden por lo general unas mezclas de polialquilen-poliaminas, que junto a unas pequeñas cantidades de TEPA y PEHA, contienen principalmente unos oligómeros con 7 o más átomos de nitrógeno, entre los cuales dos o más se presentan en forma de grupos amino primarios. Frecuentemente, estas poliaminas contienen también unos elementos estructurales ramificados a través de grupos amino terciarios.

Otras aminas apropiadas son las que comprenden unas unidades estructurales cíclicas, que se derivan de la piperazina. En este caso, las unidades de piperazina pueden llevar de manera preferida, junto a uno o a ambos átomos de nitrógeno, hidrógeno, un radical alquilo o hidroxialquilo con hasta 24 átomos de C, o un radical poli(iminoalquilen) $-[A-N(R^9)]_s-(R^9)$, teniendo A, R^9 y s los significados más arriba indicados.

Otras aminas apropiadas comprenden unas diaminas alicíclicas tales como el 1,4-di(aminometil)-ciclohexano y unos compuestos nitrogenados heterocíclicos tales como unas imidazolininas y unas N-aminoalquil-piperazinas tales como por ejemplo la N-(2-aminoetil)piperazina.

También son problemáticos unos aditivos para conferir detergencia, cuya porción polar se deriva de unas poliaminas que llevan grupos hidroxilo, de unas poliaminas sustituidas con heterociclos así como de unas poliaminas aromáticas. Por ejemplo, se han de mencionar: la N-(2-hidroxietil)etilendiamina, la N,N¹-bis-(2-hidroxietil)etilendiamina, la N-(3-hidroxibutil)tetra(metilen)diamina, la N-2-aminoetil-piperazina, las N-2- y N-3-aminopropil-morfolinas, la N-3-(dimetilamino)-propil-piperazina, la 2-heptil-3-(2-aminopropil)imidazolinina, la 1,4-bis(2-aminoetil)piperazina, la 1-(2-hidroxietil)piperazina, diversos isómeros de la fenilen-diamina y de la naftaleno-diamina, así como unas mezclas de estas aminas.

Para la provisión de aditivos en frío a unos materiales destilados medios son especialmente críticos unos aditivos para conferir detergencia que están constituidos sobre la base de unas poliaminas pesadas, en las que en la fórmula precedente R^9 representa hidrógeno y q adopta unos valores de por lo menos 3, en particular de por lo menos 4, tal como por ejemplo de 5, 6, 7 o más altos que éstos. En este caso, son especialmente problemáticas unas mezclas de poliaminas, que contienen por lo menos 40 % en peso, y en particular por lo menos 60 % en peso, tal como por ejemplo por lo menos 80 % en peso, de unas poliaminas de orden superior con 5 y más átomos de nitrógeno. Entre las poliaminas pesadas, que son especialmente eficaces para el comportamiento de dispersión, pero que sin embargo son especialmente problemáticas para la provisión de aditivos en frío, se entienden por lo general unas mezclas de polialquilen-poliaminas que, junto a TEPA y PEHA, contienen unas cantidades más grandes, es decir de por lo menos de 10 % en peso y en particular por lo menos de 30 % en peso, especialmente por lo menos de 50 % en peso, tal como, por ejemplo, de más que 70 % en peso, de unos oligómeros con 7 o más átomos de nitrógeno.

El radical alquilo soluble en aceites y el grupo de cabeza polar de los aditivos para conferir detergencia pueden estar unidos uno con otro o bien directamente a través de un enlace C-N o a través de un enlace de éster, amida o imida. Unos preferidos aditivos para conferir detergencia son, conforme a ello, unas alquil-poli(aminas), unos productos de reacción de Mannich, unas amidas e imidas de ácido succínico que están sustituidas con hidrocarburos, así como unas mezclas de estas clases de sustancias.

En el caso de los aditivos para conferir detergencia que están unidos a través de enlaces C-N se trata de manera preferida de unas alquilpoli(aminas), que son accesibles por ejemplo mediante la conversión química de unos poliisobutilenos con unas poliaminas, por ejemplo mediante una hidroformilación y una subsiguiente aminación reductora con las poliaminas arriba mencionadas. En este caso, con la poliamina puede(n) estar unido(s) uno o varios radicales alquilo. Para la provisión de aditivos en frío son especialmente críticos unos aditivos para conferir detergencia que están constituidos sobre la base de unas poliaminas superiores con más de 4 átomos de N, tal como, por ejemplo, las que tienen 5, 6, 7 o más átomos de N.

Unos aditivos para conferir detergencia, que contienen enlaces de amida o respectivamente de imida, son accesibles, por ejemplo, mediante una conversión química de unos anhídridos de ácidos alquénil-succínicos con unas poliaminas. El anhídrido de ácido alquénil-succínico y la poliamina se hacen reaccionar en este caso de manera preferida en unas relaciones molares de aproximadamente 1 : 0,5 a aproximadamente 1 : 1. La preparación de los anhídridos de ácidos alquénil-succínicos que constituyen el fundamento, se efectúa usualmente mediante una reacción por adición de unas poliolefinas etilénicamente insaturadas o de unas poliolefinas cloradas con unos ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados.

Por ejemplo, unos anhídridos de ácidos alquénil-succínicos se pueden preparar por reacción de unas poliolefinas cloradas con el anhídrido de ácido maleico. Alternativamente, la preparación se consigue también mediante una reacción por adición térmica de unas poliolefinas con el anhídrido de ácido maleico en una "reacción del tipo de eno". En este caso, son especialmente apropiadas unas olefinas muy reactivas con una alta proporción de por ejemplo más de 75 %, y especialmente de más de 85 % en moles, referida al número total de las moléculas de

poliolefinas con unos isómeros que tienen enlaces dobles situados en los extremos. En el caso de los enlaces dobles situados en los extremos se puede tratar tanto de unos enlaces dobles de vinilideno $[-CH_2-C(=CH_2)-CH_3]$ así como también de unos enlaces dobles de vinilo $[-CH=C(CH_3)_2]$.

Para la preparación de los anhídridos de ácidos alquenil-succínicos, la relación molar de los dos reactivos en el caso de la conversión química entre el anhídrido de ácido maleico y una poliolefina puede variar dentro de amplios límites. De manera preferida, ella puede estar situada entre 10:1 y 1:5, siendo especialmente preferidas unas relaciones molares de 6:1 a 1:1. El anhídrido de ácido maleico se emplea de manera preferida en un exceso estequiométrico, tal como por ejemplo de 1,1 a 3 moles del anhídrido de ácido maleico por mol de la poliolefina. El anhídrido de ácido maleico en exceso se puede retirar a partir de la tanda de reacción por ejemplo mediante una destilación.

Puesto que los aductos que se forman primordialmente en particular mediante una reacción del tipo de eno, contienen, de nuevo, un enlace doble olefínico, en el caso de una apropiada conducción de la reacción es posible una reacción por adición adicional de unos ácidos dicarboxílicos insaturados mediando formación de unos denominados bis-maleatos. Los productos de reacción que son accesibles en este caso, tienen, referido a las proporciones de las poli(olefinas) que han sido convertidas químicamente con unos ácidos carboxílicos insaturados, en promedio un grado de maleinización de más que 1, de manera preferida de aproximadamente 1,01 a 2,0 y en particular de 1,1 a 1,8 unidades de un ácido dicarboxílico por cada radical alquilo. Mediante una conversión química con las aminas más arriba mencionadas, a partir de éstas se forman unos productos con una actividad manifiestamente aumentada como aditivos para conferir detergencia. Por otra parte, con un grado creciente de maleinización aumenta también el perjuicio para la actividad de los agentes mejoradores de la fluidez en frío. En el caso del empleo de unos anhídridos de ácidos alquenil-succínicos maleinizados en un grado tan alto, también unas poliaminas de cadenas más cortas, con por ejemplo 3, 4 o 5 átomos de N, conducen a los susodichos problemas en el caso de la provisión de aditivos en frío.

La conversión química de unos anhídridos de ácidos alquenil-succínicos con unas poliamidas conduce a unos productos, que pueden llevar uno o varios enlaces de amida y/o imida por cada poliamina así como, en dependencia del grado de maleinización, una o dos poliaminas por cada radical alquilo. De manera preferida, para la conversión química se emplean de 1,0 a 1,7 y en particular de 1,1 a 1,5 moles del anhídrido de ácido alquenil-succínico por mol de poliamina, de tal manera que en el producto quedan grupos amino primarios libres. En otra forma de realización preferida, el anhídrido de ácido alquenil-succínico y la poliamina se hacen reaccionar en cantidades equimolares. En el caso de la conversión química de unas poliaminas con unos anhídridos de ácidos alquenil-succínicos que tienen un alto grado de acilación de 1,1 o más grupos de anhídrido por radical alquilo, tal como por ejemplo, de 1,3 o más grupos de anhídrido por radical alquilo, resultan también unos polímeros, que son especialmente problemáticos para el comportamiento de respuesta de los aditivos en frío.

Unos compuestos nitrogenados acilados, típicos y especialmente preferidos, son obtenibles mediante una conversión química de unos poli(isobutilen)-, poli(2-butenil)-, poli(2-metil-2-butenil)-, poli(2,3-dimetil-2-butenil)- o respectivamente poli(propenil)-anhídridos de ácido succínico que tienen en promedio aproximadamente desde 1,2 hasta 1,5 grupos de anhídrido por radical alquilo, cuyos radicales alquilenos llevan entre 50 y 400 átomos de C, con una mezcla de poli(etilenaminas) que tienen por lo menos 3 y de manera preferida aproximadamente de 4 a 12 tal como, por ejemplo, de 5 a 7 átomos de nitrógeno, y por lo menos 2 y de manera preferida aproximadamente de 3 a 11, tal como por ejemplo de 4 a 6 unidades de etileno.

También unos productos de la reacción de Mannich, que son solubles en aceites, y están constituidos sobre la base de unos fenoles sustituidos con poliolefinas y unas poliaminas, perjudican a la actividad de los habituales agentes mejoradores de la fluidez en frío. Tales bases de Mannich se pueden preparar según unos procedimientos conocidos, por ejemplo mediante una alquilación de un fenol y/o del ácido salicílico con las poliolefinas más arriba descritas, tal como por ejemplo un poli(isobutileno), un poli(2-buteneno), un poli(2-metil-2-buteneno), un poli(2,3-dimetil-2-buteneno) o un poli(propileno) atáctico y una subsiguiente condensación del alquil-fenol con unos aldehídos que tienen de 1 a 6 átomos de C, tal como por ejemplo el formaldehído o sus compuestos equivalentes reactivos, tales como la formalina o el paraformaldehído, y las poliaminas descritas más arriba, tales como, por ejemplo, la TEPA, la PEHA o unas poliaminas pesadas.

El peso molecular medio, determinado mediante una osmometría de presión de vapor, de unos aditivos para conferir detergencia que son especialmente eficientes, pero que al mismo tiempo son también especialmente críticos para la provisión de aditivos en frío a unos materiales destilados medios, se sitúa por encima de 800 g/mol y en particular entre 2.000 y 20.000 g/mol, tal como, por ejemplo, entre 3.000 y 15.000 g/mol (medido mediante una GPC (cromatografía de penetrabilidad en gel) frente a unos patrones de poli(estireno) en THF). El peso molecular medio de los aditivos para conferir detergencia que más arriba se han descrito se puede aumentar también por medio de unos reactivos de reticulación y se puede adaptar a la finalidad de utilización. Unos apropiados reactivos de reticulación son, por ejemplo, unos dialdehídos tales como el glutarodialdehído, unos bisepóxidos que se derivan por ejemplo del bisfenol A, unos ácidos dicarboxílicos y sus derivados reactivos, tales como por ejemplo el anhídrido de ácido maleico, y unos anhídridos de ácidos alquenil-succínicos, así como unos ácidos carboxílicos plurivalentes de orden superior y sus derivados, tales como por ejemplo el ácido trimelítico, el anhídrido de ácido trimelítico y el dianhídrido del ácido piromelítico.

En una forma de realización preferida, los compuestos de poli(oxialquilenos) solubles en aceites poseen por lo menos 3, tal como por ejemplo 4, 5 o más radicales hidrocarbilo alifáticos. De manera preferida, estos radicales poseen, independientemente unos de otros, de 16 a 26 átomos de C, tal como, por ejemplo de 17 a 24 átomos de C. Los radicales hidrocarbilo alifáticos pueden ser lineales o ramificados, de manera preferida ellos son lineales. De manera adicionalmente preferida, ellos están amplísimamente saturados; en particular en este caso se trata de unos radicales alquilo. Se prefieren especialmente unos ésteres.

Unos polioles especialmente adecuados conforme al invento son unos poli(etilenglicoles), unos poli(propilenglicoles), unos poli(butilenglicoles) y sus polímeros mixtos con un peso molecular de aprox. 100 a aprox. 5.000 g/mol, de manera preferida de 200 a 2.000 g/mol. En una forma de realización especialmente preferida, los compuestos de poli(oxialquilenos) solubles en aceites se derivan de unos polioles con 3 o más grupos OH, de manera preferida de unos polioles con 3 hasta aproximadamente 50 grupos OH, tales como, por ejemplo, con 4 hasta 10 grupos OH, en particular ellos se derivan del neopentilglicol, del glicerol, del trimetiloletano, del trimetilopropano, del sorbitán, del pentaeritritol, así como de los oligómeros que son accesibles a partir de ellos mediante una condensación, que tienen de 2 a 10 unidades de monómeros, tal como p.ej. de un poliglicerol. También unos polioles de orden superior tales como por ejemplo el sorbitol, la sacarosa, la glucosa, la fructosa así como sus oligómeros tales como por ejemplo una ciclodextrina, son apropiados como polioles, siempre y cuando que sus compuestos alcoxilados esterificados o respectivamente eterificados sean solubles en aceites por lo menos en unas cantidades relevantes para el uso. Unos preferidos compuestos de poli(oxialquilenos) tienen, por consiguiente, un núcleo de un polioxialquileno ramificado, al que están unidos varios radicales alquilo que confieren una solubilidad en aceites. Los polioles se han convertido químicamente por lo general con 3 hasta 70 moles de un óxido de alquilenos, de manera preferida con 4 hasta 50, en particular con 5 hasta 20 moles de un óxido de alquilenos por cada grupo hidroxilo del poliol. Unos óxidos de alquilenos preferidos son el óxido de etileno, el óxido de propileno y/o el óxido de butileno. La alcoxilación se efectúa según unos procedimientos conocidos.

Los ácidos grasos que son apropiados para la esterificación de los polioles alcoxilados tienen de manera preferida de 12 a 30, y en particular de 16 a 26 átomos de C. Los radicales alquilo de los ácidos grasos pueden ser ramificados o lineales; unos ácidos grasos preferidos llevan unos radicales alquilo lineales. Unos ácidos grasos apropiados son por ejemplo los ácidos láurico, tridecanoico, mirístico, pentadecanoico, palmítico, margárico, esteárico, isoesteárico, aráquico y behénico, los ácidos oleico y erúico, los ácidos palmitoleico, miristoleico, ricinoleico, así como unas mezclas de ácidos grasos que se han obtenido a partir de unas grasas y unos aceites naturales. Unas preferidas mezclas de ácidos grasos contienen más de 50 % en moles de unos ácidos grasos con por lo menos 20 átomos de C. De manera preferida, menos de 50 % en moles de los ácidos grasos utilizados para la esterificación contienen enlaces dobles, en particular menos de 10 % en moles; de manera especial, ellos son amplísimamente saturados. La esterificación se puede efectuar también partiendo de unos derivados reactivos de los ácidos grasos tales como unos ésteres con alcoholes inferiores (p.ej. el éster metílico o etílico) o de unos anhídridos.

Por el concepto de amplísimamente saturado, dentro del sentido del presente invento se entiende un índice de yodo del ácido graso utilizado o respectivamente del alcohol graso utilizado de hasta 5 g de I por 100 g del ácido graso o respectivamente del alcohol graso.

Para la esterificación de los polioles alcoxilados se pueden emplear también unas mezclas de los ácidos grasos más arriba mencionados con unos ácidos carboxílicos plurivalentes, que son solubles en grasas. Ejemplos de unos apropiados ácidos carboxílicos plurivalentes son unos ácidos grasos dímeros, unos ácidos alquénil-succínicos y unos ácidos policarboxílicos aromáticos así como sus derivados, tales como los anhídridos y los ésteres de C₁ hasta C₅. Se prefieren unos ácidos alquénil-succínicos y sus derivados con radicales alquilo que tienen de 8 a 200, en particular de 10 a 50 átomos de C. Unos ejemplos de ellos son los anhídridos de los ácidos dodecenil-, octadecenil- y poli(isobutenil)-succínico. De manera preferida, los ácidos carboxílicos plurivalentes se emplean en este caso en unas proporciones accesorias de hasta 30 % en moles, de manera preferida de 1 a 20 % en moles, en particular de 2 a 10 % en moles.

El éster y el ácido graso se emplean para la esterificación, referido a los contenidos de los grupos hidroxilo, por una parte, y de los grupos carboxilo, por otra parte, en la relación de 1,5 : 1 a 1 : 1,5, de manera preferida en la relación de 1,1 : 1 a 1 : 1,1, y en particular en una relación equimolar.

En una forma de realización preferida, después de la alcoxilación del poliol, los grupos hidroxilo situados en los extremos se transforman en unos grupos carboxilo situados en los extremos mediante una oxidación o mediante una conversión química con ácidos dicarboxílicos. Mediante una conversión química con unos alcoholes grasos que tienen de 8 a 50, en particular de 12 a 30, especialmente de 16 a 26 átomos de C, se obtienen asimismo unos ésteres de poli(oxialquilenos) conformes al invento. Unos alcoholes grasos o respectivamente unas mezclas de alcoholes grasos, que se prefieren, contienen más de 50 % en moles de unos alcoholes grasos con por lo menos 20 átomos de C. De manera preferida, menos de 50 % en moles de los alcoholes grasos utilizados para la esterificación contienen enlaces dobles, en particular menos de 10 % en moles; especialmente, ellos están amplísimamente saturados. También son apropiados conforme al invento unos ésteres de alcoholes grasos alcoxilados con unos

ácidos grasos, que contienen las proporciones arriba mencionadas de unos poli(óxidos de alquilenos) y cuyo alcohol graso y cuyo ácido graso poseen las longitudes de cadenas y los grados de saturación que más arriba se han mencionado.

La esterificación se lleva a cabo según unos procedimientos usuales. Se ha acreditado especialmente la reacción de un compuesto alcoxilado de poliol con un ácido graso, eventualmente en presencia de unos catalizadores, tales como p.ej. el ácido para-toluenosulfónico, unos ácidos (alquil de C₂ a C₅₀)-bencenosulfónicos, el ácido metanosulfónico o unos intercambiadores de iones de carácter ácido. La separación del agua de reacción se puede efectuar por destilación mediante una condensación directa o de manera preferida mediante una destilación azeótropa en presencia de disolventes orgánicos, en particular de unos disolventes aromáticos tales como el tolueno, el xileno o también de unas mezclas con un punto de ebullición más alto, tales como [®]Shellsol A, [®]Shellsol B, [®]Shellsol AB o Solvent Naphta. La esterificación se efectúa de manera preferida esencialmente de una manera completa, es decir que para la esterificación se emplean de 1,0 a 1,5 moles del ácido graso por cada mol de grupos hidroxilo. El índice de acidez de los ésteres se sitúa por lo general por debajo de 15 mg de KOH/g, de manera preferida por debajo de 10 mg de KOH/g, especialmente por debajo de 5 mg de KOH/g. El índice de OH de los ésteres se sitúa de manera preferida por debajo de 20 mg de KOH/g y especialmente por debajo de 10 mg de KOH/g. Una esterificación lo más completa que sea posible se ha acreditado como ventajosa para una actividad eficiente en cooperación con unos aditivos para conferir detergencia. Además, de esta manera se impide que el material destilado medio provisto de aditivos forme unas emulsiones indeseadas con el agua que eventualmente está presente en los recipientes de almacenamiento.

Por lo demás, los polioles alcoxilados más arriba descritos se pueden transformar, mediante una eterificación con unos alcoholes grasos que tienen de 8 a 50, en particular de 12 a 30, especialmente de 16 a 26 átomos de C, en unos compuestos de poli(oxialquilenos) apropiados conforme al invento. Los alcoholes grasos preferidos para ello son lineales y están amplísimamente saturados. De manera preferida, la eterificación se efectúa de una manera completa o por lo menos amplísimamente completa. La eterificación se lleva a cabo según unos procedimientos conocidos.

Unos compuestos de poli(oxialquilenos) especialmente preferidos se derivan de unos polioles con 3, 4 y 5 grupos OH, que por cada grupo hidroxilo llevan aproximadamente 5 hasta 10 moles de unas unidades estructurales derivadas del óxido de etileno, y que están amplísimamente esterificadas de una manera completa con unos ácidos grasos de C₁₇-C₂₄ amplísimamente saturados. Otros compuestos de poli(oxialquilenos) especialmente preferidos son unos poli(etilenglicoles) esterificados con unos ácidos grasos de C₁₇-C₂₄ amplísimamente saturados, que tienen unos pesos moleculares de aproximadamente 350 a 1.000 g/mol. Ejemplos de unos compuestos de poli(oxialquilenos) especialmente apropiados son unos poli(etilenglicoles) esterificados con el ácido esteárico y en particular con el ácido behénico, que tienen unos pesos moleculares situados entre 350 y 800 g/mol; el diestearato de neopentilglicol-14-óxido de etileno (un neopentil-glicol alcoxilado con 14 moles de óxido de etileno y a continuación esterificado con 2 moles de ácido esteárico) y en particular el dibehenato de neopentilglicol-14-óxido de etileno; el triestearato de glicerol-20-óxido de etileno, el dibehenato de glicerol-20-óxido de etileno y en particular el tribehenato de glicerol-20-óxido de etileno; el tribehenato de trimetilpropano-22-óxido de etileno; el triestearato de sorbitán-25-óxido de etileno, el tetraestearato de sorbitán-25-óxido de etileno, el tribehenato de sorbitán-25-óxido de etileno y en particular el tetrabehehato de sorbitán-25-óxido de etileno; el tribehenato de pentaeritritol-30-óxido de etileno, el tetraestearato de pentaeritritol-30-óxido de etileno y en particular el tetrabehehato de pentaeritritol-30-óxido de etileno y el tetrabehehato de pentaeritritol-20-óxido de etileno-10-óxido de propileno.

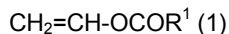
La relación cuantitativa entre el aditivo para conferir detergencia y el compuesto de poli(oxialquilenos) en el aceite que ha sido provisto de aditivos se puede hacer variar dentro de amplios límites. Se ha acreditado especialmente un empleo de 0,1 a 5 partes en peso, tal como, por ejemplo de 0,3 a 3 partes en peso del compuesto de poli(oxialquilenos) por cada parte en peso del aditivo para conferir detergencia, en cada caso referido a la sustancia activa.

Como agentes mejoradores de la fluidez, que se emplean en los materiales destilados medios conformes al invento, entran en consideración en particular una o varias de las siguientes clases de sustancias III hasta VII, empleándose de manera preferida unos copolímeros de etileno (el componente III) o sus mezclas con uno o varios de los componentes IV hasta VII. En este contexto se han acreditado especialmente unas mezclas de unos copolímeros de etileno (el componente III) y unas resinas de alquil-fenoles y aldehídos (el componente V), de unos copolímeros de etileno (el componente III) y unos polímeros en forma de peine (el componente V), de unos copolímeros de etileno (el componente III) y de unos (co)polímeros de olefinas (el componente VII). Para el dispersamiento de las parafinas se han acreditado en particular unas mezclas de unos copolímeros de etileno (el componente III) con los componentes IV y V o respectivamente los componentes IV y VI.

Unos preferidos agentes mejoradores de la fluidez en frío como el componente III son unos copolímeros a base de etileno y unos compuestos olefinicamente insaturados. Como copolímeros de etileno son apropiados en particular aquellos que como comonomeros contienen, junto al etileno, de 8 a 21 % en moles, en particular de 10 a 18 % en moles de unos compuestos olefinicamente insaturados.

En el caso de los compuestos olefínicamente insaturados se trata de manera preferida de unos ésteres vinílicos, unos ésteres acrílicos, unos ésteres metacrílicos, unos alquil-vinil-éteres y/o unos alquenos, pudiendo estar sustituidos con grupos hidroxilo los compuestos mencionados. En el polímero pueden estar contenidos uno o varios comonómeros.

En el caso de los ésteres vinílicos se trata de manera preferida de los que tienen la Fórmula 1

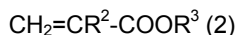


en la que R^1 significa un alquilo de C_1 a C_{30} , de manera preferida un alquilo de C_4 a C_{16} , especialmente un alquilo de C_6 a C_{12} . En otra forma de realización, los mencionados grupos alquilo pueden estar sustituidos con uno o varios grupos hidroxilo.

En otra forma de realización preferida, R^1 representa un radical alquilo o un radical neoalquilo con 7 a 11 átomos de C, en particular con 8, 9 o 10 átomos de carbono. Unos ésteres vinílicos especialmente preferidos se derivan de unos ácidos carboxílicos secundarios y en particular terciarios, cuya ramificación se encuentra en la posición alfa con respecto al grupo carbonilo. Unos ésteres vinílicos apropiados comprenden el acetato de vinilo, el propionato de vinilo, el butirato de vinilo, el isobutirato de vinilo, el hexanoato de vinilo, el heptanoato de vinilo, el octanoato de vinilo, el éster vinílico del ácido pivalico, el éster vinílico del ácido 2-etil-hexanoico, el laurato de vinilo, el estearato de vinilo así como ciertos ésteres del ácido versático tales como el éster vinílico del ácido neononanoico, el éster vinílico del ácido neodecanoico y el éster vinílico del ácido neoundecanoico.

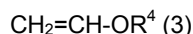
En otra forma de realización preferida, estos copolímeros de etileno contienen el acetato de vinilo y por lo menos otro éster vinílico de la fórmula 1, en la que R^1 representa un alquilo de C_4 a C_{30} , de manera preferida un alquilo de C_4 a C_{16} , especialmente un alquilo de C_6 a C_{12} .

En el caso de los ésteres acrílicos se trata de manera preferida de los que tienen la Fórmula 2



en la que R^2 significa hidrógeno o metilo y R^3 significa un alquilo de C_1 a C_{30} , de manera preferida un alquilo de C_4 a C_{16} , especialmente un alquilo de C_6 a C_{12} . Unos ésteres acrílicos apropiados comprenden p.ej. un (met)acrilato de metilo, un (met)acrilato de etilo, un (met)acrilato de propilo, un (met)acrilato de n- e iso-butilo, unos (met)acrilatos de hexilo, octilo, 2-etil-hexilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo y octadecilo, así como unas mezclas de estos comonómeros. En otra forma de realización preferida, los mencionados grupos alquilo pueden estar sustituidos con uno o varios grupos hidroxilo. Un ejemplo de un tal éster acrílico es el metacrilato de hidroxietilo.

En el caso de los alquil-vinil-éteres se trata de manera preferida de unos compuestos de la fórmula 3



en la que R^4 significa un alquilo de C_1 a C_{30} , de manera preferida un alquilo de C_4 a C_{16} , especialmente un alquilo de C_6 a C_{12} . Por ejemplo, se mencionarán el metil-vinil-éter, el etil-vinil-éter y el isobutil-vinil-éter. En otra forma de realización, los mencionados grupos alquilo pueden estar sustituidos con uno o varios grupos hidroxilo.

En el caso de los alquenos se trata de manera preferida de unos sencillos hidrocarburos insaturados con 3 a 30 átomos de carbono, en particular con 4 a 16 átomos de carbono y especialmente con 5 a 12 átomos de carbono. Unos alquenos apropiados comprenden el propeno, el buteno, el isobutileno, el penteno, el hexeno, el 4-metilpenteno, el octeno, el diisobutileno así como el norborneno y sus derivados tales como el metil-norborneno y el vinil-norborneno. En otra forma de realización, los mencionados grupos alquilo pueden estar sustituidos con uno o varios grupos hidroxilo.

Se prefieren especialmente unos compuestos terpolimerizados que, aparte de etileno, contienen de 3,5 a 20 % en moles, en particular de 8 a 15 % en moles del acetato de vinilo y de 0,1 a 12 % en moles, en particular de 0,2 a 5 % en moles de por lo menos un éster vinílico de cadena larga y de manera preferida ramificado, tal como por ejemplo el éster vinílico del ácido 2-etil-hexanoico, el éster vinílico del ácido neononanoico o el éster vinílico del ácido neodecanoico, estando situado el contenido total de comonómeros de los terpolímeros de manera preferida entre 8 y 21 % en moles, en particular entre 12 y 18 % en moles. Otros copolímeros especialmente preferidos contienen, junto al etileno y de 8 a 18 % en moles de unos ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C_2 a C_{12} , todavía de 0,5 a 10 % en moles de unas olefinas tales como el propeno, el buteno, el isobutileno, el hexeno, el 4-metilpenteno, el octeno, el diisobutileno y/o el norborneno.

De manera preferida, estos co- y terpolímeros de etileno tienen unas viscosidades en estado fundido a 140°C de 20 a 10.000 mPas, en particular de 30 a 5.000 mPas, especialmente de 50 a 2.000 mPas. Los grados de ramificación, determinados mediante una espectroscopía de ^1H -RMN (resonancia magnética nuclear de iones hidrógeno), se

sitúan de manera preferida entre 1 y 9 grupos $\text{CH}_3/100$ grupos CH_2 , en particular entre 2 y 6 grupos $\text{CH}_3/100$ grupos CH_2 , que no proceden de los comonomeros.

Se prefieren unas mezclas de dos o más de los copolímeros de etileno más arriba mencionados. De manera especialmente preferida, los polímeros que constituyen el fundamento de las mezclas se diferencian en por lo menos una característica. Por ejemplo, ellos pueden contener diferentes comonomeros y tener diferentes contenidos de comonomeros, pesos moleculares y/o grados de ramificación.

La relación de mezclado entre los aditivos conformes al invento y los copolímeros de etileno como componente III se puede hacer variar dentro de amplios límites según sea el caso de utilización, constituyendo los copolímeros de etileno III frecuentemente la proporción más grande. De manera preferida, tales mezclas de aditivos y aceites contienen de 0,1 a 25, de manera preferida de 0,5 a 10 partes en peso de unos copolímeros de etileno por cada parte en peso de la combinación de aditivos conformes al invento.

Como otros agentes mejoradores de la fluidez en frío son apropiados unos compuestos nitrogenados polares solubles en aceites (el componente IV). En este caso se trata de manera preferida de unos productos de reacción de unas aminas grasas con unos compuestos, que tienen un grupo acilo. En el caso de las aminas preferidas se trata de unos compuestos de la fórmula $\text{NR}^6\text{R}^7\text{R}^8$, en la que R^6 , R^7 y R^8 pueden ser iguales o diferentes, y por lo menos uno de estos grupos representa un alquilo de $\text{C}_8\text{-C}_{36}$, un cicloalquilo de $\text{C}_6\text{-C}_{36}$, un alquenilo de $\text{C}_8\text{-C}_{36}$, en particular un alquilo de $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$, un alquenilo de $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$ o ciclohexilo, y los grupos restantes significan o bien hidrógeno, un alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{36}$, un alquenilo de $\text{C}_2\text{-C}_{36}$, ciclohexilo, o un grupo de las fórmulas $-(\text{A-O})_x\text{-E}$ o $-(\text{CH}_2)_n\text{-NYZ}$, en las que A representa un grupo etilo o propilo, x significa un número de 1 a 50, E significa = H, un alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{30}$, un cicloalquilo de $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ o un arilo de $\text{C}_6\text{-C}_{30}$, y n significa = 2, 3 o 4, e Y y Z significan, independientemente uno de otro, H, alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ o $-(\text{A-O})_x$. Los radicales alquilo y alquenilo pueden ser lineales o ramificados, y contener hasta dos enlaces dobles. De manera preferida, ellos son lineales y están ampliamente saturados, es decir que ellos tienen unos índices de yodo de menos que 75 g de I_2/g , de manera preferida de menos que 60 g de I_2/g y en particular entre 1 y 10 g de I_2/g . Se prefieren especialmente unas aminas grasas secundarias, en las que dos de los grupos R^6 , R^7 y R^8 representan un alquilo de $\text{C}_8\text{-C}_{36}$, un cicloalquilo de $\text{C}_6\text{-C}_{36}$, un alquenilo de $\text{C}_8\text{-C}_{36}$, en particular un alquilo de $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$, un alquenilo de $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$ o ciclohexilo. Unas aminas grasas apropiadas son, por ejemplo, la octil-amina, la decil-amina, la dodecil-amina, la tetradecil-amina, la hexadecil-amina, la octadecil-amina, la eicosil-amina, la behenil-amina, la didecil-amina, la didodecil-amina, la ditetradecil-amina, la dihexadecil-amina, la dioctadecil-amina, la dieicosil-amina, la dibehenil-amina, así como sus mezclas. Especialmente, las aminas contienen unas fracciones de corte de cadenas sobre la base de unas materias primas naturales tales como p.ej. una amina de grasa de coco, una amina de grasa de sebo, una amina de grasa de sebo hidrogenada, una diamina de grasa de coco, una diamina de grasa de sebo y una diamina de grasa de sebo hidrogenada. Unos derivados de aminas especialmente preferidos son ciertas sales de aminas, imidas y/o amidas tales como por ejemplo unas amidas y sales de amonio de aminas grasas secundarias, en particular de una diamina de grasa de coco, de una diamina de grasa de sebo y de una diestearil-amina.

Por el concepto de un grupo acilo se entiende en este contexto un grupo funcional con la siguiente fórmula:



Unos compuestos carbonílicos apropiados para la conversión química con aminas son unos compuestos tanto monoméricos como también poliméricos con uno o varios grupos carboxilo. En el caso de los compuestos carbonílicos monoméricos se prefieren los que tienen 2, 3 o 4 grupos carbonilo. Ellos pueden contener también unos heteroátomos tales como los de oxígeno, azufre y nitrógeno. Unos ácidos carboxílicos apropiados son, por ejemplo, los ácidos maleico, fumárico, crotónico, itacónico y succínico, un ácido (alquenil de $\text{C}_1\text{-C}_{40}$)-succínico, los ácidos adipico, glutárico, sebáico y malónico, así como los ácidos benzoico, ftálico, trimelítico y piromelítico, el ácido nitrilo-triacético, el ácido etilendiamina-tetraacético y sus derivados reactivos tales como, por ejemplo, unos ésteres, anhídridos y halogenuros de ácidos. Como compuestos carbonílicos poliméricos se han acreditado en particular unos copolímeros de ácidos etilénicamente insaturados tales como por ejemplo el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido maleico, el ácido fumárico y el ácido itacónico, se prefieren especialmente unos copolímeros del anhídrido de ácido maleico. Como comonomeros son apropiados los que confieren al copolímero una solubilidad en aceites. Por el concepto de "soluble en aceites" se entiende aquí que el copolímero, después de la conversión química con la amina grasa, se disuelve, en unas tasas de dosificación que son relevantes para la práctica, sin dejar residuos, en el material destilado medio que debe de ser provisto de aditivos. Unos comonomeros apropiados son, por ejemplo, unas olefinas, unos ésteres alquílicos del ácido acrílico y del ácido metacrílico, unos ésteres alquil-vinílicos y alquil-vinil-éteres con 2 a 75, de manera preferida 4 a 40 y en particular 8 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo. Los pesos moleculares de los compuestos carbonílicos poliméricos se sitúan de manera preferida entre 400 y 20.000, de manera especialmente preferida entre 500 y 10.000, tal como por ejemplo entre 1.000 y 5.000.

Se han acreditado especialmente unos compuestos nitrogenados polares solubles en aceites, que se obtienen por reacción de unas aminas alifáticas o aromáticas, de manera preferida unas aminas alifáticas de cadenas largas, con unos ácidos mono-, di-, tri- o tetracarboxílicos alifáticos o aromáticos o con sus anhídridos (compárese el documento US 4 211 534). Asimismo, como compuestos nitrogenados polares solubles en aceites son apropiadas unas amidas

y unas sales de amonio de ácidos aminoalquilen-policarboxílicos tales como el ácido nitrilo-triacético o el ácido etilendiamina-tetraacético con unas aminas secundarias (compárese el documento EP 0 398 101). Otros compuestos nitrogenados polares solubles en aceites son ciertos copolímeros del anhídrido de ácido maleico con unos compuestos insaturados en α,β , que eventualmente se pueden hacer reaccionar con unas monoalquil-aminas primarias y/o unos alcoholes alifáticos (compárense los documentos EP-A-0 154 177, EP 0 777 712), los productos de reacción de unas alquénil-espirobis lactonas con unas aminas (compárese el documento EP-A-0 413 279 B1) y, de acuerdo con el documento EP-A-0 606 055 A2, los productos de reacción de unos terpolímeros constituidos sobre la base de unos anhídridos de ácidos dicarboxílicos insaturados en α,β , unos compuestos insaturados en α,β y unos poli(oxialquilen)-éteres de alcoholes insaturados inferiores.

La relación de mezclado entre los copolímeros de etileno conformes al invento III y los compuestos nitrogenados polares solubles en aceites como componente IV se puede hacer variar según sea el caso de uso. De manera preferida, tales mezclas de aditivos contienen, referido a la sustancias activas, de 0,1 a 10 partes en peso, de manera preferida de 0,2 a 5 partes en peso de por lo menos un compuesto nitrogenado polar soluble en aceites por cada parte en peso de la combinación de aditivos conforme al invento.

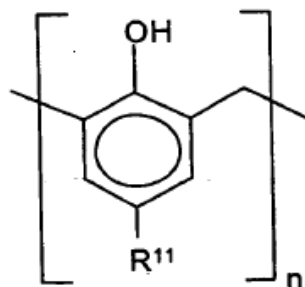
Por lo demás, como agentes mejoradores de la fluidez son apropiadas unas resinas de alquil-fenoles y aldehídos como el componente V. Éstas son en particular unas resinas de alquil-fenoles y aldehídos, que se derivan de unos alquil-fenoles con uno o dos radicales alquilo en la posición orto y/o para con respecto al grupo OH. Como materiales de partida son especialmente preferidos unos alquil-fenoles que, junto al radical aromático, llevan por lo menos dos átomos de hidrógeno capacitados para la condensación con aldehídos, y en particular unos fenoles monoalquilados. De manera especialmente preferida, el radical alquilo se encuentra en la posición para con respecto al grupo OH fenólico. Los radicales alquilo (por este concepto se entienden para el componente V de un modo general unos radicales hidrocarbilo de acuerdo con la definición que se dará más tarde) pueden ser iguales o diferentes en el caso de las resinas de alquil-fenoles y aldehídos, que son empleables en el procedimiento conforme al invento, ellos pueden ser saturados o insaturados y poseen de 1 - 200, de manera preferida de 1 - 20, en particular de 4 - 16 tal como, por ejemplo, de 6 - 12 átomos de carbono; de manera preferida se trata de los radicales n-, iso- y terc.-butilo, n- e iso-pentilo, n- e iso-hexilo, n- e iso-octilo, n- e iso-nonilo, n- e iso-decilo, n- e iso-dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, tripropenilo, tetrapropenilo, poli(propenilo) y poli(isobutenilo). En una forma de realización preferida, para la preparación de las resinas de alquil-fenoles se emplean unas mezclas de alquil-fenoles que tienen diferentes radicales alquilo. Así, por ejemplo, se han acreditado especialmente unas resinas constituidas sobre la base de butil-fenol, por una parte, y de octil-, nonil- y/o dodecil-fenol por otra parte, en la relación molar de 1:10 a 10:1.

Unas apropiadas resinas de alquil-fenoles pueden contener también unas unidades estructurales de otros compuestos análogos a fenoles, tales como el ácido salicílico, el ácido hidroxibenzoico, así como sus derivados tales como unos ésteres, unas amidas y unas sales.

Unos aldehídos apropiados para las resinas de alquil-fenoles y aldehídos son los que tienen de 1 a 12 átomos de carbono y de manera preferida los que tienen de 1 a 4 átomos de carbono tales como, por ejemplo, el formaldehído, el acetaldehído, el propionaldehído, el butiraldehído, el 2-etil-hexanal, el benzaldehído, el ácido glioxálico así como sus equivalentes reactivos tales como el paraformaldehído y el trioxano. Se prefiere especialmente el formaldehído en la forma del paraformaldehído y en particular la formalina.

El peso molecular de las resinas de alquil-fenoles y aldehídos, que se mide mediante una cromatografía de penetrabilidad en gel frente a unos patrones de poli(estireno) en THF, es de manera preferida de 500 - 25.000 g/mol, de manera especialmente preferida de 800 - 10.000 g/mol y especialmente de 1.000 - 5.000 g/mol, tal como, por ejemplo, de 1.500 - 3.000 g/mol. Una premisa es en este caso, que las resinas de alquil-fenoles y aldehídos sean solubles en aceites por lo menos en unas concentraciones relevantes para el uso, de 0,001 a 1 % en peso.

En una forma de realización preferida del invento, en este caso se trata de unas resinas de alquil-fenoles y formaldehído, que contienen unos oligo- o polímeros con una unidad estructural repetitiva de la fórmula

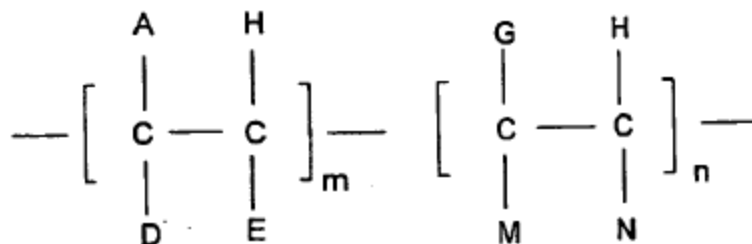


en la que R^{11} representa un alquilo o alquénilo de C_1 - C_{200} , $O-R^{10}$ u $O-C(OR)-R^{10}$, R^{10} representa un alquilo o alquénilo de C_1 - C_{200} , y n representa un número de 2 a 100. R^{10} representa de manera preferida un alquilo o alquénilo de C_1 - C_{20} y en particular representa un alquilo o alquénilo de C_4 - C_{16} , tal como por ejemplo un alquilo o

alqueno de C_6-C_{12} . De manera especialmente preferida, R^{11} representa un alquilo o alqueno de C_1-C_{20} y en particular un alquilo o alqueno de C_4-C_{16} tal como por ejemplo un alquilo o alqueno de C_6-C_{12} . De manera preferida, n representa un número de 2 a 50 y especialmente un número de 3 a 25 tal como, por ejemplo un número de 5 a 15.

Estas resinas de alquil-fenoles y aldehídos son accesibles según unos procedimientos conocidos, p.ej. mediante una condensación de los correspondientes alquil-fenoles con el formaldehído, es decir con 0,5 a 1,5 moles, de manera preferida con 0,8 a 1,2 moles del formaldehído por mol del alquil-fenol. La condensación se puede efectuar de una manera exenta de disolvente, de manera preferida ella se efectúa, sin embargo, en presencia de un disolvente orgánico inerte no miscible o sólo parcialmente miscible con agua tal como unos aceites minerales, alcoholes, éteres y similares. Se prefieren especialmente unos disolventes, que pueden formar unos azeótropos. Como tales disolventes se emplean en particular unos compuestos aromáticos tales como tolueno, xileno, dietil-benceno y unas mezclas de disolventes comerciales que hierven a temperaturas más altas, tales como [®]Shellsol AB y Solvent Naphta. También son apropiados como disolventes ciertos ácidos grasos y sus derivados tales como por ejemplo unos ésteres con alcoholes inferiores con 1 a 5 átomos de C, tales como por ejemplo etanol y en particular metanol. La condensación se efectúa de manera preferida entre 70 y 200°C tal como por ejemplo entre 90 y 160°C. Ella es catalizada usualmente por 0,05 a 5 % en peso de unas bases o de manera preferida por 0,05 a 5 % en peso de unos ácidos. Como catalizadores de carácter ácido, junto a unos ácidos carboxílicos tales como el ácido acético y el ácido oxálico, están contenidos unos catalizadores habituales, en particular unos ácidos inorgánicos fuertes tales como el ácido clorhídrico, el ácido fosfórico y el ácido sulfúrico, así como ciertos ácidos sulfónicos. Unos catalizadores especialmente apropiados son unos ácidos sulfónicos, que contienen por lo menos un grupo de ácido sulfónico y por lo menos un radical hidrocarbilo saturado o insaturado, lineal, ramificado y/o cíclico, con 1 a 40 átomos de C y de manera preferida con 3 a 24 átomos de C. Son especialmente preferidos unos ácidos sulfónicos aromáticos, especialmente unos ácidos mono-sulfónicos alquil-aromáticos con uno o varios radicales alquilo de C_1-C_{28} y en particular los que tienen unos radicales alquilo de C_3-C_{22} . Unos ejemplos apropiados son el ácido metanosulfónico, el ácido butanosulfónico, el ácido bencenosulfónico, el ácido p-toluenosulfónico, el ácido xilenosulfónico, el ácido 2-mesitilenosulfónico, el ácido 4-etil-bencenosulfónico, el ácido isopropil-bencenosulfónico, el ácido 4-butil-bencenosulfónico, el ácido 4-octil-bencenosulfónico; el ácido dodecil-bencenosulfónico, el ácido didodecil-bencenosulfónico o ácido naftalenosulfónico. También son apropiadas unas mezclas de estos ácidos sulfónicos. Usualmente, después de haberse terminado la reacción, éstos permanecen como tales o en una forma neutralizada en el producto. De manera preferida, para la neutralización se emplean unas aminas y/o unas bases aromáticas, puesto que ellas pueden permanecer en el producto; usualmente se separan unas sales que contienen iones metálicos y que por consiguiente forman cenizas.

Asimismo, unos polímeros en forma de peine (el componente VI), que son apropiados como agentes mejoradores de la fluidez, pueden ser descritos por ejemplo por la fórmula



En ella significan

- | | |
|-------|--|
| A | R' , COOR' , OCOR' , $R''\text{-COOR}'$, OR' ; |
| D | H, CH_3 , A ó R'' ; |
| E | H, A; |
| G | H, R'' , $R''\text{-COOR}'$, un radical arilo o un radical heterocíclico; |
| M | H, COOR'' , OCOR'' , OR'' , COOH ; |
| N | H, R'' , COOR'' , OCOR'' , un radical arilo; |
| R' | una cadena de hidrocarbilo con 8 a 50 átomos de carbono; |
| R'' | una cadena de hidrocarbilo con 1 a 10 átomos de carbono; |
| m | un número comprendido entre 0,4 y 1,0; y |
| n | un número comprendido entre 0 y 0,6. |

Unos polímeros en forma de peine apropiados son, por ejemplo, unos copolímeros de unos ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados tales como el ácido maleico o el ácido fumárico con otros monómeros etilénicamente insaturados, tales como unas olefinas, o unos ésteres vinílicos tales como, por ejemplo, el acetato de vinilo. Unas olefinas especialmente apropiadas son en este caso unas α -olefinas con 10 a 24 átomos de C tales como, por ejemplo, el 1-deceno, el 1-dodeceno, el 1-tetradeceno, el 1-hexadeceno, el 1-octadeceno y sus mezclas. Como comonómeros también son apropiadas ciertas olefinas de cadenas más largas que están constituidas sobre la base

- de unas olefinas de C_2 - C_6 oligomerizadas tales como por ejemplo un poli(isobutileno) con una alta proporción de enlaces dobles situados en los extremos. Usualmente estos copolímeros están esterificados en por lo menos 50 % con unos alcoholes que tienen de 10 a 22 átomos de C. Unos alcoholes apropiados comprenden el n-decan-1-ol, el n-dodecan-1-ol, el n-tetradecan-1-ol, el n-hexadecan-1-ol, el n-octadecan-1-ol, el n-eicosan-1-ol y sus mezclas. Se prefieren especialmente unas mezclas a base del n-tetradecan-1-ol y del n-hexadecan-1-ol. Como polímeros en forma de peine son asimismo apropiados unos poli(acrilatos de alquilo), poli(metacrilatos de alquilo) y poli(alquil-vinil-éteres), que se derivan de unos alcoholes con 12 a 20 átomos de C así como unos poli(ésteres vinílicos), que se derivan de unos ácidos grasos con 12 a 20 átomos de C.
- Por lo demás, como agentes mejoradores de la fluidez son apropiados unos homo- o copolímeros de unas olefinas con 2 a 30 átomos de C (el componente VII). Éstos se pueden derivar directamente de unos monómeros monoetilénicamente insaturados o indirectamente mediante una hidrogenación de unos polímeros, que se derivan de unos monómeros múltiples veces insaturados tales como el isopreno o el butadieno. Unos copolímeros preferidos contienen, junto al etileno, unas unidades estructurales, que se derivan de unas α -olefinas con 3 a 24 átomos de C y que tienen unos pesos moleculares de hasta 120.000 g/mol. Unas α -olefinas preferidas son propileno, buteno, isobuteno, n-hexeno, isohexeno, n-octeno, isoocteno, n-deceno e isodeceno. El contenido de comonómeros de las olefinas se sitúa de manera preferida entre 15 y 50 % en moles, de manera especialmente preferida entre 20 y 35 % en moles y especialmente entre 30 y 45 % en moles. Estos copolímeros pueden contener también unas pequeñas cantidades, p.ej. de hasta 10 % en moles de otros comonómeros tales como p.ej. unas olefinas con enlaces dobles no situados en los extremos o unas olefinas no conjugadas. Se prefieren especialmente unos copolímeros de etileno y propileno. Por lo demás se prefieren unos copolímeros de diferentes olefinas con 5 a 30 átomos de C tales como por ejemplo un poli(hexeno-co-deceno). Los homo- y copolímeros de olefinas se pueden preparar según unos métodos conocidos, p.ej. mediante unos catalizadores de Ziegler o de metallocenos.
- Otros apropiados copolímeros de olefinas son unos copolímeros de bloques, que contienen unos bloques a base de unos monómeros aromáticos, olefinicamente insaturados, A y unos bloques a base de unas poliolefinas hidrogenadas B. Son especialmente apropiados unos copolímeros de bloques con las estructuras $(AB)_nA$ y $(AB)_m$, siendo n un número situado entre 1 y 10 y m un número situado entre 2 y 10.
- La relación de mezcladura entre los aditivos conformes al invento y los otros componentes V, VI y VII es por lo general de entre 1:10 y 10:1, de manera preferida de entre 1:5 y 5:1.
- Los aditivos conformes al invento, con el fin de proporcionar una manipulación más sencilla, se emplean de manera preferida como unos concentrados, que contienen de 10 a 95 % en peso y de manera preferida de 20 a 80 % en peso, tal como por ejemplo de 25 a 60 % en peso de unos disolventes. Unos disolventes preferidos son unos hidrocarburos alifáticos, aromáticos y alquil-aromáticos, unos alcoholes, unos ésteres, unos éteres así como sus mezclas, de baja viscosidad, que hierven a unas temperaturas más altas. De manera preferida tales concentrados contienen de 0,01 a 10 partes en peso, de manera preferida de 0,1 a 5 partes en peso, tal como por ejemplo de 0,3 a 3 partes en peso del compuesto de poli(oxialquilenos) por cada parte en peso del aditivo para conferir detergencia.
- Los compuestos de poli(oxialquilenos) conformes al invento mejoran el comportamiento de respuesta de los materiales destilados medios que contienen un aditivo para conferir detergencia, tales como queroseno, un combustible para motores de chorro, un combustible para motores de ciclo diesel y un aceite de calefacción para unos agentes mejoradores de la fluidez habituales en lo que respecta a la disminución de la temperatura de fluidez crítica (en inglés "Pour Point") y del valor de la temperatura de obstrucción de filtros en frío (CFPP), así como al mejoramiento del dispersamiento de parafinas.
- Unos materiales destilados de aceites minerales, especialmente preferidos, son unos materiales destilados medios. Por el concepto de un "material destilado medio" se designan en particular los aceites minerales que se obtienen mediante una destilación de un petróleo crudo, en el intervalo de aproximadamente 150 a 450°C, y en particular en el intervalo de aproximadamente 170 a 390°C, por ejemplo un queroseno, un combustible para motores de chorro, un combustible de motores de ciclo diesel y un aceite de calefacción. Usualmente, los materiales destilados medios contienen aproximadamente de 5 a 50 % en peso, tal como por ejemplo aproximadamente de 10 a 35 % en peso de unas n-parafinas, de las cuales las que tienen unas cadenas más largas, al enfriarse, pueden separarse por cristalización y perjudicar a la fluidez del material destilado medio. Las composiciones conformes al invento son especialmente ventajosas en unos materiales destilados medios con un bajo contenido de compuestos aromáticos de menos que 21 % en peso, tal como por ejemplo de menos que 19 % en peso. Las composiciones conformes al invento son especialmente ventajosas por lo demás en unos materiales destilados medios con una baja temperatura final de ebullición, es decir en los materiales destilados medios, que tienen unos puntos de destilación del 90 % que están situados por debajo de 360°C, en particular de 350°C y en casos especiales por debajo de 340°C, y por lo demás en los materiales destilados medios, que tienen unas amplitudes de puntos de ebullición de unos volúmenes de destilación situados entre el 20 y el 90 %, de menos que 120°C y en particular de menos que 110°C. Por el concepto de "compuestos aromáticos" se entiende la suma de los compuestos aromáticos mono-, di- y policíclicos, como se puede determinar mediante una HPLC (acrónimo del inglés "High Pressure Liquid Chromatography" = cromatografía de fase líquida a alta presión) de acuerdo con la norma DIN EN 12916 (edición del 2001). Los materiales destilados medios pueden contener también unas cantidades accesorias, tales como por ejemplo de

hasta 40 % en volumen, de manera preferida de 1 a 20 %, especialmente de 2 a 15, tal como por ejemplo de 3 a 10 % en volumen de los aceites de origen animal y/o vegetal que se van a describir más adelante, tales como, por ejemplo, unos ésteres metílicos de ácidos grasos.

Las composiciones conformes al invento son apropiadas asimismo para el mejoramiento de las propiedades en frío de unos combustibles que contienen unos aditivos para conferir detergencia, que están constituidos sobre la base de unas materiales primas renovables (unos combustibles biológicos o biocombustibles). Por el concepto de "combustibles biológicos" se entienden unos aceites que se pueden obtener a partir de un material de procedencia animal y de manera preferida de procedencia vegetal, o de ambos orígenes, así como unos derivados de éstos, que se pueden utilizar como un combustible y en particular como un combustible de motores de ciclo diesel o un aceite de calefacción. En este caso, se trata en particular de unos triglicéridos de ácidos grasos con 10 a 24 átomos de C, así como de los ésteres de ácidos grasos de unos alcoholes inferiores, tales como metanol o etanol, que son accesibles a partir de ellos mediante una transesterificación.

Unos ejemplos de aceites biológicos apropiados son aceite de colza, aceite de cilantro, aceite de soja, aceite de semilla de algodón, aceite de girasol, aceite de ricino, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de maíz, aceite de almendra, aceite de pepita de palma, aceite de nuez de coco, aceite de semilla de mostaza, sebo de bovino, aceite de huesos, aceites de pescado y unos aceites ya usados. Otros ejemplos incluyen unos aceites que se derivan de trigo, yute, sésamo, nuez de árbol shea, aceite de aráquida y aceite de linaza. Los ésteres alquílicos de ácidos grasos, que son denominados también biocombustibles para motores de ciclo diesel o "biodiesel", se pueden derivar también de estos aceites según unos procedimientos conocidos a partir del estado de la técnica. El aceite de colza, que constituye una mezcla de ácidos grasos esterificados con glicerol, es preferido, puesto que es obtenible en grandes cantidades y de una manera sencilla mediante exprimadura de semillas de colza. Por lo demás, se prefieren los aceites de girasol y de soja que están asimismo ampliamente propagados, así como sus mezclas con el aceite de colza.

Ciertos ésteres alquílicos inferiores de ácidos grasos son especialmente apropiados como unos combustibles biológicos. En este contexto entran en consideración, por ejemplo unas mezclas usuales en el comercio de los ésteres etílicos, propílicos, butílicos y en particular metílicos de ácidos grasos con 14 hasta 22 átomos de carbono, por ejemplo de ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido petrosélico, ácido ricinoleico, ácido eleosteárico, ácido linoleico, ácido linoléico, ácido eicosanoico, ácido gadoleico, ácido docosanoico o ácido erúxico. Unos ésteres preferidos tienen un índice de yodo de 50 a 150 y en particular de 90 a 125. Unas mezclas con unas propiedades especialmente ventajosas son las que contienen predominantemente, es decir en por lo menos un 50 % en peso, unos ésteres metílicos de ácidos grasos con 16 a 22 átomos de carbono y 1, 2 ó 3 enlaces dobles. Los preferidos ésteres alquílicos inferiores de ácidos grasos son los ésteres metílicos de ácido oleico, ácido linoleico, ácido linoléico y ácido erúxico.

Los aditivos se pueden utilizar a solas o también en común con otros aditivos, p.ej. con otros agentes mejoradores del punto de solidificación o agentes coadyuvantes de la desparafinación, con otros detergentes, agentes antioxidantes, agentes mejoradores del índice de cetano, agentes eliminadores de turbiedad (en inglés dehazer), agentes desemulsionantes, agentes dispersantes, agentes antiespumantes, materiales colorantes, agentes inhibidores de la corrosión, aditivos para conferir propiedades lubricantes, agentes inhibidores de la formación de lodos, agentes odorantes y/o aditivos para reducir el punto de enturbiamiento.

Ejemplos

Mejoramiento de la capacidad de fluir en frío de unos materiales destilados medios

Para la valoración del efecto de los aditivos conformes al invento sobre las propiedades de fluidez en frío de unos materiales destilados medios, se emplearon unos aditivos para conferir detergencia (A) con diferentes compuestos de poli(oxialquilenos) (B) así como unos copolímeros de etileno (C) y unos agentes dispersantes de parafinas (D) con las características más abajo indicadas.

La represión del efecto negativo de los aditivos para conferir detergencia sobre los conocidos agentes mejoradores de la fluidez en frío para aceites minerales y materiales destilados de aceites minerales por medio de unos compuestos de poli(oxialquilenos) se describe, por una parte, con ayuda del ensayo de CFPP (ensayo de obstrucción de filtros en frío, en inglés "Cold Filter Plugging Test") de acuerdo con la norma EN 116).

Por lo demás, el dispersamiento de parafinas en materiales destilados medios se determina de la siguiente manera en el ensayo de sedimento corto:

150 ml de los materiales destilados medios mezclados que se habían reunido con los componentes aditivos que se indican en la tabla, se enfriaron a -13°C en unos cilindros de medición que tienen una capacidad de 200 ml, dentro de un armario frigorífico con una velocidad de -2°C/hora, y se almacenaron a esta temperatura durante 16 horas. A continuación, se determinaron y valoraron visualmente el volumen y el aspecto tanto de la fase parafínica sedimentada como también de la fase oleosa situada sobre ésta. Una pequeña cantidad de sedimento y una fase oleosa turbia indican un buen dispersamiento de las parafinas.

Adicionalmente, de manera directa después del almacenamiento en frío, se aísla el 20 % en volumen que está situado en la parte inferior y se determina su punto de enturbiamiento de acuerdo con la norma IP 3015. Una desviación solamente pequeña del punto de enturbiamiento de la fase situada en la parte inferior (CPKS) con respecto del valor a ciegas del aceite muestra un buen dispersamiento de las parafinas.

Tabla 1: Caracterización de los aceites de ensayo

Como aceites de ensayo se utilizaron unos materiales destilados medios actuales procedentes de refinerías europeas. La determinación del valor de la CFPP se efectuó de acuerdo con la norma EN 116 y la determinación del punto de enturbiamiento se efectuó según la norma ISO 3015. La determinación de los grupos hidrocarbilo aromáticos se efectuó según la norma DIN EN 12916 (edición de noviembre de 2001)

	Aceite de ensayo 1	Aceite de ensayo 2	Aceite de ensayo 3	Aceite de ensayo 4
Destilación				
IBP [°C] (inicial)	192	186	165	184
20 % [°C]	250	222	228	225
90 % [°C]	322	324	335	338
(90-20) % [°C]	72	102	107	113
FBP [°C] (final)	347	352	359	363
Punto de enturbiamiento [°C]	-8,0	-8,9	-4,4	-6,7
CFPP [°C]	-10	-10	-5	-9
Densidad @ 15°C [g/cm ³]	0,835	0,8307	0,8273	0,8340
Contenido de azufre [ppm]	<10	<10	15	31
Contenido de compuestos aromáticos [% en peso]	19,6	18,8	22,8	22,7
de éstos de los mono [% en peso]	18,0	18,2	20,6	20,7
di [% en peso]	1,6	0,6	2,1	2,0
poli [% en peso]	<0,1	<0,1	0,1	<0,1

Se emplearon los siguientes aditivos:

(A) Caracterización de los aditivos para conferir detergencia que se emplearon

Como aditivos para conferir detergencia A se emplearon diferentes productos de reacción, que se exponen en la Tabla 2, a base de unos anhídridos de ácidos alquénil-succínicos (con un grado de maleinización de aproximadamente 1,2 a 1,3) que están constituidos sobre la base de unas poliolefinas muy reactivas (acerca del peso molecular véase la Tabla 2; proporción de los enlaces dobles situados en los extremos > 90 %) con unas poliaminas. Para ello, un anhídrido de ácido alquénil-succínico y una poliamina se hicieron reaccionar en la relación molar de 1,0 a 1,5 moles de grupos de anhídrido de ácido (SA) por cada mol de la poliamina (véase la Tabla 2). Para obtener una mejor dosificabilidad, los aditivos para conferir detergencia se utilizaron como unas soluciones al 33 % en unos disolventes aromáticos que hierven a unas temperaturas más altas; las tasas de dosificación indicadas en las Tablas 2 hasta 4 para los aditivos para conferir detergencia se refieren, no obstante, a la sustancia activa empleada.

(B) Caracterización de los compuestos de poli(oxialquilenos) empleados

- B1) Tribehenato de glicerol-20-óxido de etileno, al 50 % en Solvent Naphta.
- B2) Triestearato de glicerol-28-óxido de etileno, al 50 % en Solvent Naphta
- B3) Tetrabehehato de pentaeritritol-30-óxido de etileno, al 50 % en Solvent Naphta
- B4) Dibehenato de poli(etilenglicol)-600, al 50 % en Solvent Naphta.

En los Ejemplos B) hasta B3), los números -20-, -28- y -30- indican la cantidad de moles de óxido de alquileo por cada mol de glicerol. En el Ejemplo B4) el número -600- indica el peso molecular del poli(etilenglicol) que se ha empleado para la esterificación.

Caracterización de los otros agentes mejoradores de la fluidez

C1) Un terpolímero a base de etileno, de 30 % en peso de acetato de vinilo y de 8 % en peso del éster vinílico del ácido neodecanoico con una viscosidad en estado fundido V_{140} , medida a 140°C, de 95 mPas, al 65 % en queroseno

C2) Una mezcla a base de las mismas partes de C1) y de un copolímero a base de etileno y de 32 % en peso de acetato de vinilo con una viscosidad en estado fundido V_{140} , medida a 140°C, de 125 mPas, al 56 % en queroseno.

D1) Una mezcla a base de 2 partes del producto de reacción de un copolímero a base de una α -olefina de C_{14}/C_{16} y del anhídrido de ácido maleico con 2 equivalentes de una diamina de grasa de sebo hidrogenada con una parte de una resina de nonil-fenol y formaldehído, al 50 % en Solvent Naphta.

5 D2) El producto de reacción del ácido etilen-diamina-tetracético con 4 equivalentes de una diamina de grasa de sebo para dar la amida-sal de amonio, preparada de acuerdo con el documento EP 0 398 101, al 50 % en Solvent Naphta.

10 D3) Una mezcla a base de las mismas partes del producto de reacción del anhídrido de ácido ftálico y de 2 equivalentes de una diamina de grasa de sebo hidrogenado con un copolímero del éster ditetradecílico del ácido fumárico, al 50 % en Solvent Naphta.

La determinación de los valores de la CFPP en el aceite de ensayo 1 se efectuó después de la provisión con aditivos al aceite con 200 ppm de C2 y 150 ppm de D1.

15 Tabla 2: Mejoramiento de la fluidez en frío en el aceite de ensayo 1

Ejemplo	Aditivo para conferir detergencia (DA)				Tasa de dosificación DA/ppm	CFPP en el aceite de ensayo 1/ $^{\circ}$ C		
	Poliiolefina	PM de la poliolefina	Poliamina	Moles de SA / mol de poliamina		sin DA	con DA	con DA + 50 ppm de B1
1	PIB	700	TEPA	1,0	150	-29	-25	-28
2	PIB	700	TEPA	1,4	150	-29	-26	-28
3	PIB	1.000	PEHA	1,0	150	-29	-22	-29
4	PIB	1.000	PEHA	1,5	150	-29	-21	-28
5	PIB	1.000	PAM	1,0	150	-29	-18	-30
6	PIB	1.000	PAM	1,3	150	-29	-15	-28
7	APP	1.150	TEPA	1,0	150	-29	-25	-28
8	APP	1.150	TEPA	1,5	150	-29	-25	-30
9	APP	1.150	PEHA	1,1	150	-29	-24	-30
10	APP	1.150	PEHA	1,5	150	-29	-26	-28
11	APP	1.150	PAM	1,0	150	-29	-20	-28
12	APP	1.150	PAM	1,5	150	-29	-20	-28
13	P2B	1.000	TEPA	1,0	150	-29	-21	-29
14	P2B	1.000	TEPA	1,3	150	-29	-20	-27
15	P2B	1.200	PEHA	1,0	150	-29	-20	-28
16	P2B	1.200	PEHA	1,4	150	-29	-18	-28
17	P2B	1.000	PAM	1,1	150	-29	-11	-29
18	P2B	1.000	PAM	1,4	150	-29	-14	-30

20 DA = aditivo para conferir detergencia; PIB = poli(isobutileno); APP = poli(propileno) atáctico; P2B = poli(buteno) a base de una mezcla de diferentes isómeros del buteno con una proporción de 2-buteno de aproximadamente 80 %; TEPA = tetraetilen-pentaamina; PEHA = pentaetilen-hexaamina; PAM = poliamina pesada

25 En los Ejemplos de las siguientes Tablas 3 hasta 5, se utilizaron como aditivo para conferir detergencia A1 el producto de reacción a base del anhídrido de ácido poli(isobutenil)succínico y de la pentaetilen-hexaamina de acuerdo con la Tabla 2, Ejemplo 3, como aditivo para conferir detergencia A2 el producto de reacción del anhídrido de ácido poli(isobutenil)succínico y la pentaetilen-hexaamina de acuerdo con la Tabla 2, Ejemplo 4, y como aditivo para conferir detergencia A3 el producto de reacción del anhídrido de ácido poli(butenil)succínico y unas poliaminas pesadas de acuerdo con la Tabla 2, Ejemplo 18.

Tabla 3: Mejoramiento de la solubilidad en frío en el aceite de ensayo 2

Ejemplo	Aditivos				Aceite de ensayo 2 CFPP [°C]
	A	B	C	D	
19 (comp.)	-	-	75 ppm de C2	-	-14
20 (comp.)	-	-	100 ppm de C2	-	-19
21 (comp.)	-	-	150 ppm de C1	-	-20
22 (comp.)	-	-	75 ppm de C1	150 D1	-21
23 (comp.)	-	-	100 ppm de C1	150 D1	-29
24 (comp.)	-	-	150 ppm de C1	150 D1	-31
25 (comp.)	50 A1	-	75 ppm de C1	150 D1	-14
26 (comp.)	50 A1	-	100 ppm de C1	150 D1	-19
27 (comp.)	50 A1	-	150 ppm de C1	150 D1	-20
28 (comp.)	50 A1	-	150 ppm de C1	250 D1	-20
29	50 A1	25 B1	75 ppm de C1	150 D1	-23
30	50 A1	25 B1	100 ppm de C1	150 D1	-30
31	50 A1	25 B1	150 ppm de C1	150 D1	-32
32	50 A1	25 B4	75 ppm de C1	150 D1	-19
33	50 A1	25 B4	100 ppm de C1	150 D1	-27
34	50 A1	25 B4	150 ppm de C1	150 D1	-30
35 (comp.)	50 A2	-	75 ppm de C1	150 D1	-15
36 (comp.)	50 A2	-	100 ppm de C1	150 D1	-12
37 (comp.)	50 A2	-	150 ppm de C1	150 D1	-20
38 (comp.)	50 A2	-	150 ppm de C1	250 D1	-21
39	50 A2	25 B1	75 ppm de C1	150 D1	-22
40	50 A2	25 B1	100 ppm de C1	150 D1	-28
41	50 A1	25 B1	150 ppm de C1	150 D1	-30

Tabla 4: Mejoramiento de la fluidez en frío en el aceite de ensayo 3

Ejemplo	Aditivos [ppm]				Aceite de ensayo 3 (CP -4,4°C)			
	A	B	C	D	CFPP [°C]	Sedimento [% en vol.]	Aspecto de la fase oleosa	CP _{KS} [°C]
42 (comp.)	-	-	400 C2	200 D1	-20	2	turbio	-3,1
43 (comp.)	-	-	535 C2	265 D1	-22	2	turbio	-3,2
44 (comp.)	40 A2	-	400 C2	200 D1	-17	20	nebuloso	0,2
45 (comp.)	40 A2	-	535 C2	265 D1	-18	10	nebuloso	-1,2
46	40 A2	25 B1	400 C2	200 D1	-21	2	turbio	-3,3
47	40 A2	25 B1	535 C2	265 D1	-24	2	turbio	-2,9
48	40 A2	50 B1	400 C2	200 D1	-22	2	turbio	-3,0
49	40 A2	50 B1	535 C2	265 D1	-24	2	turbio	-2,9
50	40 A2	50 B2	400 C2	200 D1	-21	0	turbio	-1,4
51	40 A2	50 B2	535 C2	265 D1	-22	0	turbio	-2,3
52	40 A2	50 B4	400 C2	200 D1	-19	4	turbio	-2,4
53	40 A2	50 B4	535 C2	265 D1	-21	3	turbio	-3,2
54 (comp.)	50 A3	-	400 C2	200 D1	-15	46	transparente	+2,4
55 (comp.)	50 A3	-	535 C2	265 D1	-19	48	transparente	+1,6
56	50 A3	100 B1	400 C2	200 D1	-30	0	turbio	-2,4
57	50 A3	100 B1	535 C2	265 D1	-21	0	turbio	-3,1
58	50 A3	200 B1	400 C2	200 D1	-22	0	turbio	-3,1
59	50 A3	200 B4	400 C2	200 D1	-19	4	turbio	-0,1
60	50 A3	200 B4	535 C2	365 D1	-20	2	turbio	-1,6

Tabla 5: Mejoramiento de la fluidez en frío en el aceite de ensayo 4

Ejemplo	Aditivos				Aceite de ensayo 4 CFPP [°C]
	A	B	C	D	
61 (comp.)	-	-	50 ppm de C1	-	-12
62 (comp.)	-	-	100 ppm de C1	-	-14
63 (comp.)	-	-	200 ppm de C1	-	-20
64 (comp.)	75 ppm de A3	-	50 ppm de C1	-	-9
65 (comp.)	75 ppm de A3	-	100 ppm de C1	-	-10
66 (comp.)	75 ppm de A3	-	200 ppm de C1	-	-12
67	75 ppm de A3	50 ppm de B1	50 ppm de C1	-	-13
68	75 ppm de A3	50 ppm de B1	100 ppm de C1	-	-15
69	75 ppm de A3	40 ppm de B3	50 ppm de C1	-	-12
70	75 ppm de A3	40 ppm de B3	100 ppm de C1	-	-14
71 (comp.)	-	-	50 ppm de C1	150 ppm de D1	-22
72 (comp.)	-	-	100 ppm de C1	150 ppm de D1	-28
73 (comp.)	-	-	200 ppm de C1	150 ppm de D1	-30
74 (comp.)	100 ppm de A2	-	50 ppm de C1	150 ppm de D1	-16
75 (comp.)	100 ppm de A2	-	100 ppm de C1	150 ppm de D1	-18
76 (comp.)	100 ppm de A2	-	200 ppm de C1	150 ppm de D1	-19
77	100 ppm de A2	50 ppm de B1	50 ppm de C1	150 ppm de D1	-23
78	100 ppm de A2	50 ppm de B1	100 ppm de C1	150 ppm de D1	-27
79	100 ppm de A2	50 ppm de B3	50 ppm de C1	150 ppm de D1	-24
80	100 ppm de A2	50 ppm de B3	100 ppm de C1	150 ppm de D1	-30
81 (comp.)	-	-	50 ppm de C1	150 ppm de D2	-21
82 (comp.)	-	-	100 ppm de C1	150 ppm de D2	-26
83 (comp.)	-	-	200 ppm de C1	150 ppm de D2	-27
84 (comp.)	100 ppm de A2	-	50 ppm de C1	150 ppm de D2	-14
85 (comp.)	100 ppm de A2	-	100 ppm de C1	150 ppm de D2	-15
86 (comp.)	100 ppm de A2	-	200 ppm de C1	150 ppm de D2	-17
87	100 ppm de A2	40 ppm de B1	50 ppm de C1	150 ppm de D2	-22
88	100 ppm de A2	40 ppm de B1	100 ppm de C1	150 ppm de D2	-26
89	100 ppm de A2	50 ppm de B4	50 ppm de C1	150 ppm de D3	-20
90	100 ppm de A2	50 ppm de B4	100 ppm de C1	150 ppm de D3	-24

Los ensayos muestran que el perjuicio de las propiedades de fluidez en frío, tal como por ejemplo del valor de la CFPP y del dispersamiento de parafinas, de los materiales destilados medios que han sido provistos del aditivo de unos agentes mejoradores de la fluidez sólo se puede compensar mediante la adición de los compuestos de poli(oxialquilenos) conformes al invento. Mediante una dosificación más alta del agente mejorador de la fluidez a solas no se puede conseguir este resultado.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de por lo menos un compuesto de poli(oxialquileno) soluble en aceite

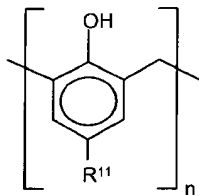
5 siendo este compuesto de poli(oxialquileno) un éster soluble en aceite, un éter soluble en aceite o una mezcla de un éter y un éster solubles en aceite de unos polioles alcoxilados con por lo menos tres unidades de alcoxi repetitivas que se derivan de unos óxidos de alquilenos con 2 a 5 átomos de C por cada grupo OH del poliol, que lleva por lo menos dos radicales hidrocarbilo alifáticos con 12 a 30 átomos de C,

10 para el mejoramiento del comportamiento de respuesta en lo que respecta a la disminución del punto de enturbiamiento y de la CFPP y para el mejoramiento del dispersamiento de parafinas de unos materiales destilados medios, que contienen por lo menos un aditivo nitrogenado para conferir detergencia, exento de cenizas, en unos agentes mejoradores de la fluidez en frío de aceites minerales, escogidos entre

15 III) unos copolímeros a base de etileno y de 8 a 21 % en moles de unos compuestos olefinicamente insaturados, escogiéndose los compuestos olefinicamente insaturados entre uno o varios ésteres vinílicos, ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, alquil-vinil-éteres, y/o alquenos, que pueden estar sustituidos con grupos hidroxilo;

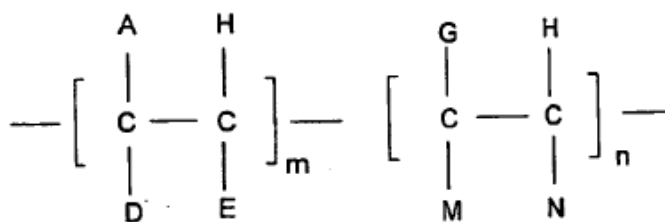
20 IV) unos compuestos nitrogenados polares solubles en aceites, que son los productos de reacción de unas aminas de la fórmula $NR^6R^7R^8$, en la que R^6 , R^7 y R^8 pueden ser iguales o diferentes, y por lo menos uno de estos grupos representa un alquilo de C_8-C_{36} , un cicloalquilo de C_6-C_{36} , un alquenilo de C_8-C_{36} , en particular un alquilo de $C_{12}-C_{24}$, un alquenilo de $C_{12}-C_{24}$ o ciclohexilo, y los grupos restantes significan o bien hidrógeno, un alquilo de C_1-C_{36} , un alquenilo de C_2-C_{36} , ciclohexilo, o significan un grupo de las fórmulas $-(A-O)_x-E$ ó $-(CH_2)_n-NYZ$, en las que A representa un grupo etilo o propilo, x significa un número de 1 a 50, E significa = H, un alquilo de C_1-C_{30} , un cicloalquilo de C_5-C_{12} ó un arilo de C_6-C_{30} , y n significa = 2, 3 ó 4, e Y y Z significan, independientemente uno de otro, H, un alquilo de C_1-C_{30} ó $-(A-O)_x$, con unos compuestos que contienen un grupo acilo;

V) unas resinas de alquil-fenoles y formaldehído, que contienen unos oligo- o polímeros con una unidad estructural repetitiva de la fórmula



30 en la que R^{11} representa un alquilo o alquenilo de C_1-C_{200} , $O-R^{10}$ u $O-C(O)-R^{10}$, R^{10} representa un alquilo o alquenilo de C_1-C_{200} , y n representa un número de 2 a 100;

35 VI) unos polímeros en forma de peine de la fórmula



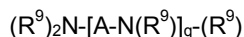
en la que significan

A R' , $COOR'$, $OCOR'$, $R''-COOR'$, OR' ;
 D H, CH_3 , A ó R'' ;
 40 E H, A;
 G H, R'' , $R''-COOR'$, un radical arilo o un radical heterocíclico;
 M H, $COOR''$, $OCOR''$, OR'' , $COOH$;
 N H, R'' , $COOR''$, $OCOR''$, un radical arilo;
 45 R' una cadena de hidrocarbilo con 8 a 50 átomos de carbono;
 R'' una cadena de hidrocarbilo con 1 a 10 átomos de carbono;
 m un número comprendido entre 0,4 y 1,0; y
 n un número comprendido entre 0 y 0,6.

50 VII) Unos homo- y copolímeros de unas olefinas con 2 a 30 átomos de C, que tienen unos pesos moleculares de hasta 120.000 g/mol,

en los que el aditivo para conferir detergencia es un compuesto anfífilo, soluble en aceite, que comprende por lo menos un radical alquilo o alqueniilo, que está unido a un grupo polar, comprendiendo el radical alquilo o alqueniilo de 20 a 500 átomos de C y el grupo polar 2 o más átomos de nitrógeno, y

- 5 derivándose el grupo polar de los aditivos para conferir detergencia de unas poliaminas de la fórmula



- 10 en la que cada R^9 representa, independientemente unos de otros, hidrógeno, un radical alquilo o hidroxialquilo con hasta 24 átomos de C, un radical poli(oxialquilenilo) $-(A-O)-$ o un radical poli(imino-alquilenilo) $-[A-N(R^9)]_s-(R^9)$, representando hidrógeno, sin embargo, por lo menos un R^9 , q representa un número entero de 1 a 19, A representa un radical alquilenilo con 1 a 6 átomos de C, r y s independientemente uno de otro representan un número entero de 1 a 50, y

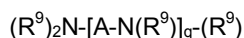
- 15 conteniendo los materiales destilados medios más de 10 ppm de por lo menos un aditivo nitrogenado para conferir detergencia, exento de cenizas, y

pasando a usarse, referido a una parte en peso del aditivo nitrogenado para conferir detergencia, exento de cenizas, de 0,01 a 10 partes en peso de por lo menos un compuesto de poli(oxialquilenilo) soluble en aceite.

- 20 2. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el radical alquilo o alqueniilo del aditivo para conferir detergencia se deriva de unos oligómeros de olefinas inferiores con 3 a 6 átomos de C.

- 25 3. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 2, en la que el aditivo para conferir detergencia se deriva de un anhídrido de ácido alqueniil-succínico, que tiene un grado de maleinización, referido a las proporciones de las poliolefinas que han reaccionado con unos ácidos carboxílicos insaturados, de en promedio más de 1 unidad de ácido dicarboxílico por cada radical alquilo.

- 30 4. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, en la que el grupo polar de los aditivos para conferir detergencia se deriva de unas poliaminas de la fórmula



- 35 en la que R^9 representa hidrógeno, q representa un número entero de 3 a 19, A representa un radical alquilenilo con 1 a 6 átomos de C, y r y s representan, independientemente uno de otro, un número entero de 1 a 50.

5. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, en la que la poliamina, de la que se deriva el aditivo para conferir detergencia, contiene unos elementos estructurales que se derivan de la piperazina.

- 40 6. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, en la que la poliamina, de la que se deriva el aditivo para conferir detergencia, contiene por lo menos un grupo amino primario.

7. Utilización de acuerdo con la reivindicación 4, en la que la poliamina, de la que se deriva el aditivo para conferir detergencia, contiene más de 10 % en peso de unas aminas, en las que q es igual a 4 o mayor que 4.

- 45 8. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, en la que los compuestos de poli(oxialquilenos) solubles en aceites contienen por lo menos 3 radicales hidrocarbilo alifáticos.

- 50 9. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 8, en la que los compuestos de poli(oxialquilenos) solubles en aceites se derivan de unos polioles con 3 o más grupos OH.

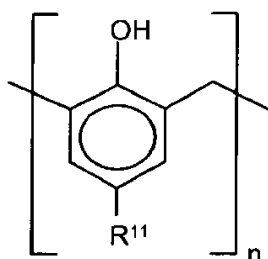
10. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 9, en la que los compuestos de poli(oxialquilenos) solubles en aceites son unos ésteres, unos éteres y/o unas mezclas de éteres y ésteres, en los(las) que menos de un 50 % en peso de los ácidos grasos utilizados para la esterificación contienen enlaces dobles.

- 55 11. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 10, en la que el agente mejorador de la fluidez en frío comprende unos copolímeros a base de etileno y de 8 a 21 % en moles de unos compuestos olefinicamente insaturados, escogiéndose los compuestos olefinicamente insaturados entre uno o varios ésteres vinílicos, ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, alquil-vinil-éteres y/o alquenos, que pueden estar sustituidos con grupos hidroxilo.

- 60 12. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 11, en la que el agente mejorador de la fluidez en frío comprende unos compuestos nitrogenados polares solubles en aceites, que constituyen los productos de reacción de unas aminas de la fórmula $NR^6R^7R^8$, en la que R^6 , R^7 y R^8 pueden ser iguales o diferentes, y por lo menos uno de estos grupos representa un alquilo de C_8-C_{36} , un cicloalquilo de C_6-C_{36} , un alqueniilo de C_8-C_{36} , en

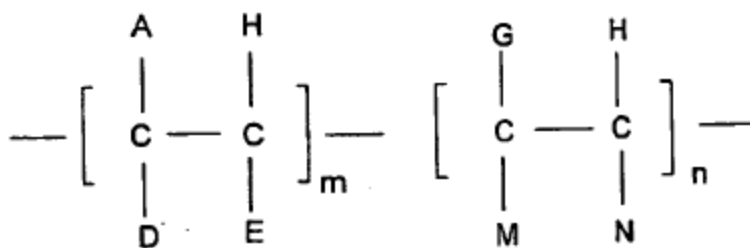
particular un alquilo de C₁₂-C₂₄, un alquenilo de C₁₂-C₂₄ o ciclohexilo, y los grupos restantes significan o bien hidrógeno, un alquilo de C₁-C₃₆, un alquenilo de C₂-C₃₆, ciclohexilo, o un grupo de las fórmulas -(A-O)_x-E ó -(CH₂)_n-NYZ, en las que A representa un grupo etilo o propilo, x significa un número de 1 a 50, E significa = H, un alquilo de C₁-C₃₀, un cicloalquilo de C₅-C₁₂ ó un arilo de C₆-C₃₀, y n significa = 2, 3 ó 4, e Y y Z significan, independientemente uno de otro H, un alquilo de C₁-C₃₀ ó -(A-O)_x, con unos compuestos que contienen un grupo acilo.

13. Utilización de acuerdo con una o varios de las reivindicaciones 1 hasta 12, en la que el agente mejorador de la fluidez en frío comprende unas resinas de alquil-fenoles y formaldehído, que contienen unos oligo- o polímeros con una unidad estructural repetitiva de la fórmula



en la que R¹¹ representa alquilo o alquenilo de C₁-C₂₀₀, O-R¹⁰ u O-C(O)-R¹⁰, R¹⁰ representa alquilo de o alquenilo de C₁-C₂₀₀, y n representa un número de 2 a 100;

14. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 13, en la que el agente mejorador de la fluidez en frío comprende unos polímeros en forma de peine de la fórmula



en la que significan

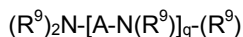
- | | |
|----|---|
| A | R', COOR', OCOR', R"-COOR', OR'; |
| D | H, CH ₃ , A ó R"; |
| E | H, A; |
| G | H, R", R"-COOR', un radical arilo o un radical heterocíclico; |
| M | H, COOR", OCOR", OR", COOH; |
| N | H, R", COOR", OCOR, un radical arilo; |
| R' | una cadena de hidrocarbilo con 8 a 50 átomos de carbono; |
| R" | una cadena de hidrocarbilo con 1 a 10 átomos de carbono; |
| m | un número comprendido entre 0,4 y 1,0; y |
| n | un número comprendido entre 0 y 0,6. |

15. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 14, en la que el agente mejorador de la fluidez en frío comprende unos homo- y copolímeros de unas olefinas con 2 a 30 átomos de C, que tienen unos pesos moleculares de hasta 120.000 g/mol,

16. Utilización de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 15, que se efectúa en unos materiales destilados medios con un contenido de azufre de menos que 100 ppm y una amplitud de la ebullición de destilación de entre 20 y 90 % en volumen de menos que 120°C.

17. Unas composiciones, que contienen

a) por lo menos un aditivo nitrogenado para conferir detergencia, exento de cenizas, que es un compuesto anfífilo, soluble en aceites, que comprende por lo menos un radical alquilo o alquenilo, que está unido a un grupo polar, comprendiendo el radical alquilo o alquenilo de 20 a 500 átomos de C y el grupo polar 2 o más átomos de nitrógeno, y derivándose el grupo polar de los aditivos para conferir detergencia de unas poliaminas de la fórmula



en la que cada R^9 representa, independientemente unos de otros, hidrógeno, un radical alquilo o hidroxialquilo con hasta 24 átomos de C, un radical poli(oxialquilenilo) $-(A-O)_r-$ o un radical poli(imino-alquilenilo) $-[A-N(R^9)]_s-(R^9)$, representando hidrógeno, sin embargo por lo menos un R^9 , q representa un número entero de 1 a 19, A representa un radical alquilenilo con 1 a 6 átomos de C, r y s, independientemente uno de otro, representa un número entero de 1 a 50,

y

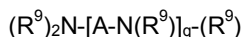
b) por lo menos un compuesto de poli(oxialquilenilo) soluble en aceite, que es un éster, un éter o una mezcla de un éter y un éster solubles en aceite de unos polioles alcoxilados con por lo menos tres unidades de alcoxi repetitivas, que se derivan de unos óxidos de alquilenilo con 2 a 5 átomos de C, por cada grupo OH del poliol, que lleva por lo menos dos radicales hidrocarbilo alifáticos con 12 a 30 átomos de C, que contiene de 0,01 a 10 partes en peso de por lo menos un compuesto de poli(oxialquilenilo) soluble en aceite por cada parte en peso del aditivo nitrogenado para conferir detergencia, exento de cenizas.

18. Unas composiciones de acuerdo con la reivindicación 17, que contienen de 5 a 90 % en peso de los componentes a) y b) así como de 10 a 95 % en peso de un disolvente.

19. Unas composiciones de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 17 hasta 18, en las que el radical alquilo o alquilenilo del aditivo para conferir detergencia se deriva de unos oligómeros de olefinas inferiores con 3 a 6 átomos de C.

20. Unas composiciones de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 17 a 19, en las que el aditivo para conferir detergencia se deriva de un anhídrido de ácido alquencil-succínico, que tiene un grado de maleinización, referido a las proporciones de las poliolefinas que han reaccionado con unos ácidos carboxílicos insaturados, de en promedio más de 1 unidad de ácido dicarboxílico por radical alquilo.

21. Unas composiciones de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 17 hasta 20, en las que el grupo polar de los aditivos para conferir detergencia se deriva de unas poliaminas de la fórmula



en la que R^9 representa hidrógeno, q representa un número entero de 3 a 19, A representa un radical alquilenilo con 1 a 6 átomos de C, r y s representan, independientemente uno de otro, un número entero de 1 a 50.

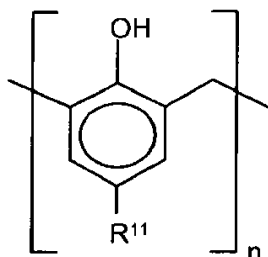
22. Unas composiciones de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 17 hasta 21, en las que la poliamina, de la que se deriva el aditivo para conferir detergencia, contiene unos elementos estructurales que se derivan de la piperazina.

23. Unos materiales destilados medios con un contenido de azufre de menos que 100 ppm y una amplitud de puntos de ebullición de destilación entre 20 y 90 % en volumen de menos que 120°C, que contienen de 10 a 10.000 ppm de una composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 20 hasta 28, así como por lo menos un agente mejorador de la fluidez en frío de aceites minerales, que se escoge entre

III) unos copolímeros a base de etileno y de 8 a 21 % en moles de unos compuestos olefinicamente insaturados, escogiéndose los compuestos olefinicamente insaturados entre uno o varios ésteres vinílicos, ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, alquil-vinil-éteres, y/o alquenos, que pueden estar sustituidos con grupos hidroxilo;

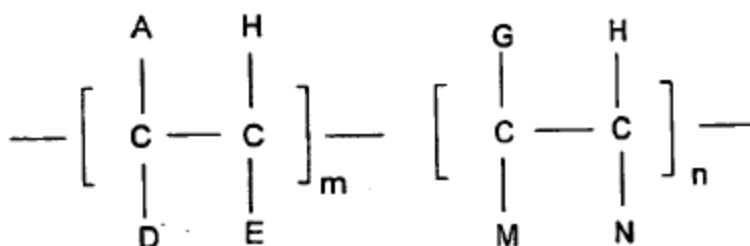
IV) unos compuestos nitrogenados, polares, solubles en aceites, que son los productos de reacción de unas aminas de la fórmula $NR^6R^7R^8$, en la que R^6 , R^7 y R^8 pueden ser iguales o diferentes, y por lo menos uno de estos grupos representa un alquilo de C_8-C_{36} , un cicloalquilo de C_6-C_{36} , un alquencilo de C_8-C_{36} , en particular un alquilo de $C_{12}-C_{24}$, un alquencilo de $C_{12}-C_{24}$ o ciclohexilo, y los grupos restantes significan o bien hidrógeno, un alquilo de C_1-C_{36} , un alquencilo de C_2-C_{36} , ciclohexilo, o un grupo de las fórmulas $-(A-O)_x-E$ ó $-(CH_2)_n-NYZ$, en las que A representa un grupo etilo o propilo, x significa un número de 1 a 50, E significa = H, un alquilo de C_1-C_{30} , un cicloalquilo de C_5-C_{12} ó un arilo de C_6-C_{30} , y n significa = 2, 3 ó 4, e Y y Z significan, independientemente uno de otro, H, un alquilo de C_1-C_{30} ó $-(A-O)_x$, con unos compuestos que contienen un grupo acilo;

V) Unas resinas de alquil-fenoles y formaldehído, que son unos oligo- o polímeros con una unidad estructural repetitiva de la fórmula



en la que R^{11} representa un alquilo o alquenilo de C_1 - C_{200} , $O-R^{10}$ u $O-C(O)-R^{10}$, R^{10} representa un alquilo o alquenilo de C_1 - C_{200} , y n representa un número de 2 a 100;

5 VI) Unos polímeros en forma de peine de la fórmula



en la que significan

- 10 A R' , $COOR'$, $OCOR'$, $R''-COOR'$, OR' ;
D H , CH_3 , A ó R'' ;
E H , A;
G H , R'' , $R''-COOR'$, un radical arilo o un radical heterocíclico;
M H , $COOR''$, $OCOR''$, OR'' , $COOH$;
15 N H , R'' , $COOR''$, $OCOR''$, un radical arilo;
R' una cadena de hidrocarbilo con 8 a 50 átomos de carbono;
R'' una cadena de hidrocarbilo con 1 a 10 átomos de carbono;
m un número comprendido entre 0,4 y 1,0; y
n un número comprendido entre 0 y 0,6.

20 VII) Unos homo- y copolímeros de unas olefinas con 2 a 30 átomos de C, que tienen unos pesos moleculares de hasta 120.000 g/mol.

24. Unos materiales destilados medios de acuerdo con la reivindicación 23, que contienen más de 10 ppm de por lo menos un aditivo nitrogenado para conferir detergencia, exento de cenizas, y, referido a una parte en peso del aditivo nitrogenado para conferir detergencia, exento de cenizas, de 0,01 a 10 partes en peso de por lo menos un compuesto de poli(oxialquileno) soluble en aceite.

25. Unos materiales destilados medios de acuerdo con la reivindicación 23, en los que el agente mejorador de la fluidez en frío de aceites minerales es una mezcla de 0,1 a 10 partes en peso de III) por cada parte en peso de IV).

26. Unos materiales destilados medios de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 23 a 25, en los que la relación ponderal entre el contenido total del aditivo nitrogenado para conferir detergencia, exento de cenizas, y el compuesto de poli(oxialquileno) soluble en aceite, por una parte, y el contenido total de los agentes mejoradores de la fluidez en frío de aceites minerales, por otra parte, se sitúa entre 10:1 y 1:10.