

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 625**

51 Int. Cl.:

C10L 1/14 (2006.01)

C10L 10/14 (2006.01)

B01F 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.01.2009 PCT/EP2009/050652**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.07.2009 WO09092730**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2009 E 09704349 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018 EP 2235144**

54 Título: **Preparación de mezclas de aditivos**

30 Prioridad:

22.01.2008 EP 08150496

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

04.03.2019

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**KASEL, WOLFGANG;
TRÖTSCH-SCHALLER, IRENE;
SPANG, PETER;
MÄHLING, FRANK-OLAF;
DAISS, ANDREAS;
BAUDER, ANDREAS;
VINCKIER, ANJA;
HIRSCH, STEFAN;
FROHBERGER, MATTHIAS;
WILLERT, SIEGFRIED;
SCHÄFFLER, PETER y
HOFFMANN, STEPHAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 702 625 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

Preparación de mezclas de aditivos

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de mezclas de aditivos para aceites combustibles mezclando al menos dos componentes de aditivos en una bomba de mezclado.

5 Aceites minerales y aceites crudos (petróleos) que contienen ceras parafínicas, en el caso de una reducción de temperatura, muestran un empeoramiento ostensible de las propiedades de flujo. La razón de esto reside en la cristalización de parafinas de cadena larga que forman cristales de cera con forma de laminillas; dicha cristalización se presenta a partir de la temperatura del punto de turbidez (cloud point). Estos cristales de cera tienen una estructura similar a una esponja y conducen a una inclusión de otros componentes de combustible en la estructura del cristal.

10 La aparición de estos cristales conduce al empeoramiento de las propiedades de flujo de los aceites minerales y aceites crudos, por lo cual pueden presentarse molestias en la extracción, transporte, almacenamiento y/o uso de los aceites. De esta manera, al transportar los aceites por oleoductos, ante todo en invierno, pueden presentarse depósitos en las paredes del tubo e incluso un bloqueo completo. En el caso de los aceites minerales puede darse el bloqueo y la pegadura de los filtros de combustible en los motores de automóviles (filtros de combustible) y en las instalaciones de combustión, con lo cual se impide una dosificación segura de los combustibles y, en ciertas circunstancias, ocurre una interrupción completa del suministro de combustible. A temperaturas por debajo del punto de fluidez (pour point, PP) finalmente ya no tiene lugar un flujo de combustible.

15 Para subsanar estos problemas, desde hace tiempo a los aceites minerales y aceites crudos se añaden aditivos en pequeñas concentraciones que frecuentemente se componen de una combinación de nucleadores con los propios mejoradores de flujo en frío (CFI; cold flow improvers). Los nucleadores son sustancias que generan núcleos de cristal los cuales favorecen la formación de los cristales más pequeños. Los mejoradores de flujo en frío poseen propiedades de cristalización similares a las parafinas contenidas en el aceite mineral o en el aceite crudo, aunque impiden su crecimiento. Además, a los aceites crudos y aceites minerales se añaden aditivos anti-asentamiento (WASA) que impiden el asentamiento de los cristales más pequeños en los aceites. Con frecuencia también se emplean mezclas de CFI y WASA que también se denominan WAFI (wax anti-settling flow improvers o mejoradores de flujo anti-asentamiento de cera).

20 Estos mejoradores de flujo en frío se añaden a los aceites minerales y aceites crudos generalmente como un paquete de aditivos. Estos paquetes de aditivos contienen por lo regular, además de los mejoradores de flujo en frío, al menos un disolvente y con frecuencia también otros aditivos, por ejemplo, aditivos detergentes, dispersantes, antiespumantes y otros.

25 Puesto que la composición de los aceites crudos y aceites minerales varía debido a la procedencia diferente de los aceites crudos y a las diferentes condiciones de tratamiento en las refinerías, para los aceites individuales tienen que proporcionarse paquetes aditivos más o menos hechos a la medida. Por lo tanto, es de una gran importancia económica poder proporcionar los paquetes aditivos en un procedimiento rápido, flexible con resultados que son reproducibles con confiabilidad. Simultáneamente, los paquetes de aditivos no solamente deben presentar buenas propiedades funcionales como, por ejemplo, buenas propiedades mejoradoras de flujo en frío, sino también buenas propiedades de manejo, por ejemplo, que puedan incorporarse fácilmente en el aceite.

30 Por lo regular, las mezclas de aditivos se preparan por lotes, es decir que uno o más componentes de ingredientes activos y un disolvente se dosifican sucesivamente a un recipiente y luego se mezclan revolviendo o recirculando con una bomba. Aquí la desventaja es el largo tiempo que se necesita para cargar, calentar y mezclar. El logro de una homogeneidad suficiente requiere, principalmente al mezclar ingredientes activos y disolventes de diferente viscosidad, revolver o recircular prolongadamente durante varias horas hasta días. La temperatura de mezcla deseada o requerida generalmente se establece aquí en general sólo lentamente, de manera correspondiente a las cantidades de componentes que van a mezclarse y a las temperaturas, así como a la potencia calorífica establecida. Con frecuencia, en tal caso se desvía significativamente de la media, por ejemplo, en el sitio de dosificación de los componentes y en los elementos de calentamiento, de manera que el perfil de temperatura es reproducible solamente con dificultad durante la operación de mezclado. Principalmente al calentar de modo rápido en los elementos de calentamiento, por ejemplo, en la camisa del recipiente, pueden ocurrir recalentamientos significativos que pueden conducir, durante el almacenamiento subsiguiente de los paquetes aditivos, a la sedimentación de los ingredientes activos suspendidos o, incluso, a su descomposición térmica.

35 Además, la capacidad de flujo o de bombeo de las dispersiones de estos polímeros parcialmente cristalinos en muchos casos depende de las condiciones de mezclado. De esta forma, las formulaciones fundidas parcial o incompletamente de los polímeros parcialmente cristalinos, con disolventes y opcionalmente otros ingredientes activos, conducen a dispersiones con un alto punto de fluidez intrínseco (pour point; PP), mientras que los polímeros completamente fundidos dan lugar a dispersiones con un punto de fluidez ostensiblemente más bajo. El ajuste dirigido de un punto de fluidez constante de la formulación preparada es importante para el manejo del producto y,

por lo tanto, es posible durante el mezclado en forma de lotes solamente con un alto nivel de complejidad adicional técnica y/o de tiempo, por ejemplo, mediante calentamiento o enfriamiento de la mezcla terminada.

5 La publicación EP-A-1405896 describe un procedimiento continuo para la preparación de mezclas de aditivos para aceites minerales y destilados de aceite mineral en el cual se mezcla un mejorador de flujo en frío con otro mejorador de flujo en frío o un disolvente en un mezclador estático a una temperatura definida. Los mezcladores estáticos son sistemas de mezclado en los cuales la energía necesaria para la operación de mezclado se introduce a través de los componentes de mezcla. Estos contienen frecuentemente piezas sólidas de instalación y causan un mezclado de los componentes aprovechando su energía de caudal.

10 Si bien las mezclas de aditivos obtenidas por medio de este procedimiento de mezclado ya no presentan muchas de las desventajas de las mezclas de aditivos que se obtienen por medio de los procedimientos de mezcla más antiguos en modo de lotes, el procedimiento de mezclado también es ostensiblemente más rápido. Sin embargo, algunas propiedades de manejo de las mezclas de aditivos obtenidas con el procedimiento de la publicación EP-A-1405896, como, por ejemplo, la temperatura inferior de incorporación a la mezcla y la capacidad de filtración, todavía no son satisfactorias. Además, con mezcladores estáticos es casi imposible mezclar de manera completa y homogénea componentes con viscosidades muy diferentes o, incluso, componentes que estén contenidos en proporciones muy diferentes en la mezcla.

20 Por lo tanto, fue objeto de la presente invención proporcionar aceites combustibles que presentan, además de buenas propiedades funcionales (es decir, propiedades para las cuales estos aditivos se añaden generalmente a los aceites combustibles, por ejemplo, propiedades mejoradoras de flujo en frío), propiedades de manejo mejoradas en comparación con las mezclas de aditivos del estado de la técnica, por ejemplo, una temperatura mínima de incorporación a la mezcla más baja (UET) y/o una capacidad de filtrado mejor del aceite combustible al cual se han añadido aditivos. Además, también deben poseer una estabilidad mejorada durante el almacenamiento. Por otra parte, las mezclas de aditivos también pueden constituirse homogéneamente de componentes que presentan una viscosidad que difiere mucho entre sí y/o deben estar contenidos en la mezcla en proporciones muy diferentes.

25 La temperatura mínima de incorporación a la mezcla factor económico importante para mezclar aceites combustibles con los aditivos, puesto que cuanto más baja sea la temperatura mínima de incorporación a la mezcla que tiene un aditivo, menos tiene que calentarse el aceite combustible para poder incorporar el aditivo homogéneamente a la mezcla. La temperatura mínima de incorporación a la mezcla es, por lo tanto, importante principalmente para aquellas refinerías que incorporan los aditivos no calentados a la mezcla con los aceites combustibles o incorporan aditivos en mezcla con aceites combustibles no calentados. Si la temperatura mínima de incorporación a la mezcla del aditivo es alta, entonces puede haber problemas de filtro después de incorporarlo a la mezcla sin calentar.

30 La capacidad de filtrarse de los aceites combustibles con aditivos añadidos es una medida de la solubilidad y de la capacidad de incorporar a la mezcla el aditivo empleado con el aceite combustible. En el contexto de la presente invención, la capacidad de filtrarse se determina por medio del procedimiento SEDAB que se describe más adelante. Una buena capacidad de filtrado se obtiene si el aditivo agregado al aceite combustible es capaz de incorporarse bien a la mezcla y disolverse en la misma.

35 Una estabilidad más larga durante el almacenamiento también es un factor económico importante, puesto que permite la preparación de los productos en grandes cantidades para almacenamiento de modo que es posible cumplir más fácilmente con picos de demanda, por ejemplo, o pueden correrse rondas de producción (para composiciones de aditivos individuales) por más tiempo y, por lo tanto, de modo más económico, sin que la calidad del producto caiga de manera inaceptable durante un almacenamiento prolongado.

40 El objetivo se logró gracias a un procedimiento para la preparación de mezclas de aditivos para aceites combustibles en el cual al menos dos componentes de la mezcla de aditivos se mezclan en un mezclador que se selecciona entre bombas de mezclado, en cuyo caso los al menos dos componentes de la mezcla de aditivos (i) comprenden al menos un mejorador de flujo en frío y (ii) al menos un disolvente; el mejorador de flujo en frío se selecciona entre copolímeros de etileno con al menos otro monómero etilénicamente insaturado que se selecciona entre ésteres de ácidos alquenilocarboxílicos, ésteres de ácido (met)acrílico, estireno, derivados de estireno y olefinas diferentes de etileno y el disolvente se selecciona entre hidrocarburos alifáticos y aromáticos, así como mezclas de los mismos.

45 Las indicaciones hechas a continuación sobre formas adecuadas y preferidas de realización del procedimiento según la invención, principalmente sobre los componentes que van a mezclarse y sobre las condiciones de mezcla son válidas, tanto tomados individualmente, como también en cualquier combinación concebible entre sí.

50 En mezcladores dinámicos, la entrada requerida de energía para la operación de mezclado se efectúa por el mezclador mismo. Estos mezcladores contienen unidades de mezcla móviles o un recipiente móvil. Los más frecuentes son los llamados sistemas de rotor-estator, los cuales tienen una carcasa fija (estator) y una parte giratoria de la máquina (rotor). En los espacios intermedios entre el rotor y el estator, mediante el movimiento giratorio del rotor se forma una corriente de cizalla que, con frecuencia, aunque no obligatoriamente, es turbulenta. En esta corriente de cizalla la mezcla de los componentes se efectúa creándose entre ellos constantemente nuevas interfaces.

Ejemplos de mezcladores dinámicos son molinos de rotor, máquinas de dispersión de ruedas dentadas, máquinas de dispersión en línea, molinos de coloides, molinos de disco de corindón, intercambiadores térmicos de superficie rayada, bombas de mezclado y homogeneizadores de ultrasonido. De acuerdo con la invención, los mezcladores dinámicos se seleccionan entre las bombas de mezclado.

5 En el procedimiento según la invención, el mezclado de los componentes también puede efectuarse en varios mezcladores que se encuentran dispuestos en cualquier orden, disposición o combinación, en cuyo caso al menos uno de los mezcladores es una bomba de mezclado. Los demás mezcladores pueden ser formas cualesquiera de mezcladores, por ejemplo, uno o varios otros mezcladores dinámicos y/o mezcladores de laminación y/o mezcladores estáticos. Los mezcladores pueden estar dispuestos en una disposición en serie o en una disposición
10 combinada en serie y en paralelo.

Los mezcladores de laminación son una forma especial de mezcladores no dinámicos en los cuales las corrientes de fluido que van a mezclarse se dispersan en una gran cantidad de láminas delgadas, o películas, y estas láminas se unen una con otra a continuación de una manera alternativa de modo que se produce un mezclado muy rápido por la difusión y las corrientes secundarias. La dispersión de las corrientes entrantes de los componentes de mezcla pura puede efectuarse, por ejemplo, por medio de divisores de corriente que dividen las corrientes entrantes en capas laminares o películas de espesores ajustables. Gracias a una disposición espacial correspondiente, a la salida del divisor de corriente se provoca una estratificación alternante de las corrientes laminares de sustancias puras según la realización puede tener una estructura bidimensional en planos que se encuentran uno al lado del otro o como corrientes anulares concéntricas. Gracias a la difusión, luego tiene lugar una compensación de concentración de sustancias entre las capas y, por lo tanto, un mezclado de los componentes.
15
20

En el procedimiento según la invención, el mezclado de los componentes se efectúa, no obstante, en un único mezclador.

El mezclado de los componentes se efectúa de preferencia a temperatura elevada, preferiblemente al menos 30 °C, por ejemplo, a 30 a 180 °C o 30 a 150 °C o 30 a 100 °C, de modo particularmente preferido al menos 50 °C, por ejemplo, a 50 a 180 °C o a 50 a 150 °C o a 50 a 100 °C, y principalmente a al menos 70 °C, por ejemplo, a 70 a 180 °C o a 70 a 150 °C o a 70 a 100 °C. Los diferentes componentes pueden presentar en este caso diferentes temperaturas de entrada al mezclador.
25

La temperatura de mezcla deseada puede ajustarse, tanto antes, como también durante la operación de mezcla. El ajuste de la temperatura antes de la operación de mezcla se efectúa por lo regular llevando los componentes que van a mezclarse, brevemente antes de su introducción al mezclador, a la temperatura deseada, o manteniendo en un recipiente de acopio a la temperatura deseada. Si la temperatura puede caer durante la introducción, los componentes se llevan primero de manera práctica a una temperatura más alta que cae a la temperatura de mezclado deseada durante el suministro. La temperatura se ajusta durante la operación de mezclado por lo regular mediante elementos de calentamiento que están incorporados sobre o en el mezclador, por ejemplo, mediante una pared doble o un haz de tubos. La temperatura de mezclado se ajusta antes de la operación de mezclado a la temperatura deseada o un poco más alta calentando los componentes que van a mezclarse.
30
35

El suministro de los componentes al mezclador puede efectuarse según procedimientos habituales, por ejemplo, agregando directamente todos los componentes en forma pura o agregando premezclas adecuadas. Si se emplean pre-mezclas, entonces estas pueden formarse en una etapa separada o, tal como se ha mencionado antes, en un mezclador conectado antes del mezclador (bomba de mezclado) propiamente dicho.
40

Establecer una mezcla homogénea con las propiedades de producto deseadas necesita por lo regular en el procedimiento según la invención a lo sumo 200 segundos, de preferencia a lo sumo 120 segundos, de modo particularmente preferido a lo sumo 60 segundos y principalmente a lo sumo 45 segundos, especialmente a lo sumo 30 segundos. Estos datos de tiempo son el tiempo de mezclado medio, es decir la duración de residencia media de los componentes en la zona de mezclado.
45

El procedimiento según la invención puede configurarse como un procedimiento por lotes, semi-lotes o un procedimiento continuo. De preferencia, no obstante, es un procedimiento continuo.

En el procedimiento continuo, el rendimiento material preferentemente es de 0,001 a 200 t/h, de modo particularmente preferido de 0,01 a 100 t/h y principalmente de 1 a 100 t/h.

50 En la variante procedimental continua por lo regular los componentes que van a mezclarse se abastecen continuamente a una bomba de mezclado por ductos de alimentación adecuados, en cuyo caso el suministro de los componentes a la bomba de mezclado, como ya se describió, puede efectuarse ya sea mediante adición directa de todos los componentes en forma pura, o mediante adición de pre-mezclas adecuadas. Los componentes puros, preferentemente antes de la entrada al mezclador, se llevan mediante medidas adecuadas a la temperatura de mezclado deseada o una temperatura de mezclado que se encuentra un poco por encima de la temperatura deseada. Puesto que la duración de mezclado/tiempo de residencia por lo regular es muy breve, en la operación continua estacionaria por lo regular no se requiere calentar el mezclador. Después de efectuado el mezclado, la mezcla luego se descarga continuamente del mezclador.
55

Después de la operación de mezclado es favorable enfriar la mezcla formada antes de la descarga del equipo de mezclado. Son adecuados todos los dispositivos de enfriamiento, principalmente aquellos para un enfriamiento indirecto como los intercambiadores de calor. De esta manera se logra que la mezcla permanezca estable a la temperatura ambiente.

5 En una forma preferida de realización de la invención, el procedimiento según la invención sirve para la preparación de paquetes aditivos CFI. Por consiguiente, los al menos dos componentes de la mezcla de aditivos comprenden

(i) al menos un mejorador de flujo en frío y

(ii) al menos un disolvente.

10 El componente (i) y el componente (ii) se emplean en una proporción en peso preferentemente de 1 : 99 a 99 : 1, de modo particularmente preferido de 10 : 90 a 90 : 10 y principalmente de 20 : 80 a 80 : 20.

Los mejoradores de flujo en frío empleado según la invención son (a) copolímeros de etileno con al menos otro monómero etilénicamente insaturado o mezclas de los mismos con (d) al menos un compuesto de nitrógeno polar.

15 En los copolímeros de etileno con al menos otro monómero etilénicamente insaturado (a) el monómero se selecciona entre ésteres de ácidos alqueno-carboxílicos, ésteres de ácidos (met)acrílicos, estireno, derivados de estireno y olefinas.

20 Olefinas adecuadas son, por ejemplo, aquellas con 3 a 10 átomos de carbono, así como con 1 a 3, de preferencia con 1 o 2, principalmente con un enlace doble carbono-carbono. En el caso mencionado de último, el enlace doble carbono-carbono puede estar dispuesto tanto terminalmente (α -olefina), como también internamente. Sin embargo, se prefieren α -olefinas, de modo particularmente preferido α -olefinas con 3 a 6 átomos de carbono, como propeno, 1-buteno, 1-penteno y 1-hexeno.

25 Derivados adecuados de estireno son estirenos sustituidos con alquilo de C_1 - C_4 , tales como α -metilestireno, 2-, 3- o 4-metilestireno, 2-, 3- o 4-etilestireno, 2-, 3- o 4-propilestireno, 4-isopropilestireno, 2-, 3- o 4-n-butilestireno, 4-isobutilestireno, 4-ter-butilestireno, 2,4- o 2,6-dimetilestireno y 2,4- o 2,6-dietilestireno. Entre estos se prefieren α -metilestireno, 2-, 3- o 4-metilestireno y 2,4- o 2,6-dimetilestireno y principalmente 2-, 3- o 4-metilestireno y 2,4- o 2,6-dimetilestireno.

(Met)acrilatos adecuados son, por ejemplo, ésteres del ácido (met)acrílico con alcanoles de C_1 - C_{20} , principalmente con metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, isobutanol, ter-butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, 2-etilhexanol, nonanol, decanol, 2-propilheptanol, undecanol, alcohol laurílico, tridecanol, alcohol miristílico, pentadecanol, alcohol palmitílico, heptadecanol, alcohol estearílico, nonadecanol y eicosanol.

30 Ésteres de ácido alqueno-carboxílico que son adecuados son, por ejemplo, los ésteres vinílicos y propenílicos de ácidos carboxílicos con 2 a 20 átomos de carbono, cuyo residuo de hidrocarburo puede ser lineal o ramificado. Entre estos se prefieren los ésteres de vinilo. Entre los ácidos carboxílicos con residuo de hidrocarburo ramificado se prefieren aquellos cuya ramificación se encuentra en la posición α hacia el grupo carboxilo, en cuyo caso el átomo de carbono α es terciario de forma particularmente preferida, es decir que el ácido carboxílico es el llamado ácido neocarboxílico. No obstante, el residuo de hidrocarburo del ácido carboxílico es preferentemente lineal.

35 Ejemplos de ésteres de ácido alqueno-carboxílico adecuados son acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, éster vinílico de ácido neopentanoico, éster vinílico de ácido hexanoico, éster vinílico de ácido neononanoico, éster vinílico de ácido neodecanoico y los ésteres de propenilo correspondientes, en cuyo caso se prefieren los ésteres de vinilo. Un éster de ácido alqueno-carboxílico particularmente preferido es acetato de vinilo.

40 De modo particularmente preferido, el monómero etilénicamente insaturado se selecciona entre ésteres de ácido alqueno-carboxílico. El monómero etilénicamente insaturado comprende de modo muy preferible acetato de vinilo.

45 También son adecuados copolímeros que contienen dos o más ésteres de ácido alqueno-carboxílico que son diferentes entre sí, en cuyo caso estos se diferencian en la función alqueno y/o en el grupo de ácido carboxílico. En tal caso, uno de los ésteres de ácido alqueno-carboxílico es preferiblemente acetato de vinilo. Igualmente son adecuados copolímeros que contienen, además del/de los éster(es) de ácido alqueno-carboxílico, al menos una olefina y/o al menos un (met)acrilato y/o estireno y/o al menos un derivado de estireno que se han incorporado al polímero como unidades poliméricas. Entre estos se prefieren ser polímeros, es decir copolímeros que contienen, además de un éster de ácido alqueno-carboxílico que es preferiblemente acetato de vinilo, una olefina o un (met)acrilato o estireno o un derivado de estireno que se han incorporado al polímero en forma de unidades poliméricas. Con respecto a las olefinas, ésteres de ácido alqueno-carboxílico, (met)acrilatos y derivados de estirenos que son más adecuados y más preferidos se hace referencia a las explicaciones anteriores.

El al menos un monómero etilénicamente insaturado se encuentra incorporado al copolímero en forma de unidad polimérica en una cantidad total preferentemente de 1 a 30 % molar, de modo particularmente preferido de 1 a 25 % molar y principalmente de 5 a 20 % molar, con respecto al copolímero total.

5 El copolímero (a) presentan preferentemente un peso molecular promedio de número M_n de 500 a 20000, de modo particularmente preferido de 750 a 15000.

Los compuestos de nitrógeno polares (d) que son solubles en aceite de manera adecuada, pueden ser iónicos y también no iónicos que poseen preferentemente al menos uno, de modo particularmente preferido al menos 2 sustituyentes de la fórmula $>NR^{22}$, donde R^{22} representa un residuo de hidrocarburo de C_8-C_{40} . Los sustituyentes de nitrógeno también pueden estar presentes en forma cuaternizada, es decir en forma catiónica. Ejemplos de tales compuestos de nitrógeno son sales de amonio y/o amidas o imidas que pueden obtenerse mediante la reacción de al menos una amina, sustituida con al menos un residuo de hidrocarburo, con un ácido carboxílico que tiene 1 a 4 grupos carboxilo o un derivado adecuado del mismo. Las aminas contienen de preferencia al menos un residuo alquilo lineal de C_8-C_{40} . Aminas primarias adecuadas son, por ejemplo, octilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, tetradecilamina y los homólogos lineales superiores. Aminas secundarias adecuadas son, por ejemplo, dioctadecilamina y metilbehenilamina. También son adecuadas mezclas de aminas, principalmente mezclas de aminas accesibles a escala industrial tales como aminas grasas o aminas de sebo hidrogenadas, tal como se describen en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición, edición electrónica de 2000, capítulo "Amines, aliphatic". Ácidos adecuados para la reacción son, por ejemplo, ácido ciclohexan-1,2-dicarboxílico, ácido ciclohexen-1,2-dicarboxílico, ácido ciclopentan-1,2-dicarboxílico, ácido nftalen-dicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y ácidos succínicos con residuos de hidrocarburo de cadena larga.

Otro ejemplo de compuestos de nitrógeno polares son sistema de anillo que llevan al menos dos sustituyentes de la fórmula $-A-NR^{23}R^{24}$, en la cual A representa un grupo de hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, que esta interrumpido opcionalmente por uno o varios grupos que se seleccionan entre O, S, NR^{35} y CO, y R^{23} y R^{24} representan un residuo de hidrocarburo de C^9-C^{40} que está interrumpido opcionalmente por uno o varios grupos que se seleccionan entre O, S, NR^{35} y CO y/o está sustituido por uno o varios sustituyentes que se seleccionan entre OH, SH y $NR^{35}R^{36}$, donde R^{35} representa alquilo de C^1-C^{40} , que está interrumpido opcionalmente por uno o varios grupos que se seleccionan entre CO, NR^{35} , O y S, y/o está sustituido por uno o varios residuos que se seleccionan entre $NR^{37}R^{38}$, OR^{37} , SR^{37} , COR^{37} , $COOR^{37}$, $CONR^{37}R^{38}$, arilo o heterociclicos, donde R^{37} y R^{38} se seleccionan de modo independiente entre sí respectivamente entre H o alquilo de C_1-C_4 ; y R^{36} representa H o R^{35} .

30 Preferentemente, A es un grupo metileno o polimetileno con 2 a 20 unidades de metileno. Ejemplos de residuos R^{23} y R^{24} adecuados son 2-hidroxiethyl, 3-hidroxi-propilo, 4-hidroxi-butilo, 2-cetopropilo, etoxietilo y propoxipropilo. Al hablar de un sistema cíclico puede tratarse de sistemas tanto como cíclicos, como heterocíclicos, condensados, policíclicos o policíclicos no condensados. Preferentemente, el sistema anular es carbo-aromático o hetero-aromático, principalmente carbo-aromático. Ejemplos de sistemas anulares policíclicos de este tipo son estructuras benzoides, tales como naftalina, antraceno, fenantreno y pireno, estructuras condensadas no benzoides como azuleno, indeno, hidrindeno y fluoreno, policíclicos no condensados como difenilo, heterociclos como quinolina, indol, dihidroindol, benzofurano, cumarina, isocumarina, benzotiofeno, carbazol, óxido de difenileno y sulfuro de difenileno, sistemas anulares no aromáticos o parcialmente saturados, como decalina, y estructuras tridimensionales, como α -pineno, canfeno, bornileno, norbonano, norboneno, biciclooctano y bicicloocteno.

40 En el caso de otro ejemplo de compuestos polares de hidrógeno adecuados se trata de condensados de aminas primarias o secundarias de cadena larga con polímeros que contienen grupos carboxilo.

Los compuestos de nitrógeno polares aquí mencionados se describen en la publicación WO 00/44857, así como en las citas bibliográficas allí mencionadas.

45 Compuestos de nitrógeno polares adecuados también se describen, por ejemplo, en las publicaciones DE-A-198 48 621 y DE-A-196 22 052 o EP-B-398 101.

Compuestos de nitrógeno polares preferidos son sales de amonio y/o amidas o imidas que pueden obtenerse mediante la reacción de al menos una amina, sustituida con al menos un residuo de hidrocarburo, con un ácido carboxílico que tiene 1 a 4 grupos carboxilo, o con un derivado adecuado del mismo. Entre éstas se prefieren sales de amonio y/o amidas o imidas de ácido succínico que esté sustituido con un residuo de hidrocarburo de cadena larga, principalmente con un residuo de poliisobutilo.

50 El al menos un mejorador de flujo en frío comprende al menos un copolímero de etileno que tiene al menos otro monómero etilénicamente insaturados (a). Con respecto a los copolímeros usado sí preferidos según la invención, se hace referencia a las explicaciones hechas previamente.

También son adecuadas mezclas de tales copolímeros (a) con al menos un compuesto polar de nitrógeno (d).

55 Principalmente, el al menos un mejorador de flujo en frío (i) es un copolímero de etileno con al menos un éster de ácido alqueniil-carboxílico o un copolímero de etileno con un éster de ácido alqueniil-carboxílico y un (met)acrilato o

un copolímero de etileno con un éster de ácido alquénil-carboxílico y estireno y especialmente un copolímero de etileno/acetato de vinilo.

5 En una forma alternativamente preferida, el al menos un mejorador de flujo en frío (i) es una mezcla de al menos un copolímero de etileno con al menos otro monómero etilénicamente insaturado (a) con al menos un compuesto polar de nitrógeno (d). Con respecto a mejoradores de flujo en frío (a) y (d) más adecuados y más preferidos se hace referencia a las explicaciones anteriores.

10 El al menos un disolvente (ii) es un disolvente para el al menos un mejorador de flujo en frío (i) y se selecciona entre hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos, así como mezclas de los mismos. Por lo regular se emplean (mezclas de) disolventes que son habituales para los paquetes de aditivos de combustibles. Ejemplos de estos son fracciones de bencina, kerosene, decano, pentadecano, tolueno, xileno, etilbenceno o también mezclas de disolventes comerciales tales como los tipos de Solvent Naphtha, Shellsol® AB, Solvesso® 150, Solvesso® 200, Exxsol®, ISOPAR®- y Shellsol® D. opcionalmente, también pueden emplearse adicionalmente disolventes polares, por ejemplo, alcoholes superiores que tienen 4 a 14 átomos de carbono, tales como n-butanol, 2-etilhexanol, decanol, isodecanol o isotridecanol, o éteres superiores como éter de di-n-butilo, o ésteres, los cuales luego actúan como facilitadores de solución (solubilizantes).

15 En una forma preferida de realización de la invención, los al menos dos componentes que van a mezclarse comprenden, además de los componentes (i) y (ii), además (iii)

20 al menos otro aditivo de aceite combustible que se selecciona entre aditivos detergentes, dispersantes sin cenizas, desemulsionante, desempañante, aceites vehículos, mejoradores de índice de cetano, desactivadores de metal, inhibidores de corrosión, antioxidantes, mejoradores de lubricidad, antiespumantes, antiestáticos, estabilizantes, marcadores de color, fragancias y mezclas de los mismos.

Los aditivos detergentes son preferentemente sustancias anfífilos que tienen al menos un residuo de hidrocarburo hidrófugo con un peso molecular promedio de número (M_n) de 85 a 20000 y al menos un grupo polar que se selecciona entre:

25 (A) grupos mono- o poliamino que tienen hasta 6 átomos de nitrógeno, en cuyo caso al menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas;

(B) grupos nitro, opcionalmente en combinación con grupos hidroxilo;

(C) grupos hidroxilo en combinación con grupos mono- o poliamino, en cuyo caso al menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas;

30 (D) grupos carboxilo o sus sales de metal alcalino o alcalinotérreo;

(E) grupos de ácido sulfónico o sus sales de metal alcalino, metal alcalinotérreo;

(F) grupos de polioxi-alquileo de C_2-C_4 que están terminados con grupos hidroxilo, grupos mono- o poliamino, en cuyo caso al menos un átomo de nitrógeno tiene propiedades básicas, o están terminados con grupos carbamato;

35 (G) grupos de éster de ácido carboxílico;

(H) grupos derivados de anhídrido de ácido succínico con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido; y/o

(I) grupos generados mediante reacción de Mannich de fenoles sustituidos con aldehídos y mono- o poliaminas;

40 El residuo hidrófugo de hidrocarburo en los aditivos detergentes anteriores, el cual proporciona la solubilidad suficiente en el aceite combustible, tiene un peso molecular promedio de número (M_n) de 85 a 20000, principalmente de 113 a 10000, ante todo de 300 a 5000. Como residuo de hidrocarburo hidrófugo típico, principalmente en unión con los grupos polares (A), (C), (H) y (I), se toman en consideración grupos alquilo o alquénilo de cadena larga, principalmente el residuo de polipropenilo, poli butenilo y poliisobutenilo, respectivamente
45 con $M_n = 300$ a 5000, principalmente 500 a 2500, ante todo 700 a 2300.

Como ejemplos de grupos anteriores de aditivos detergentes pueden mencionarse los siguientes:

50 aditivos que contienen grupos mono- o poliamino (A) son de preferencia polialqueno-mono- o polialqueno-poliaminas a base de polipropeno o polibuteno convencional (es decir, con enlaces dobles ubicados en el centro de manera preponderante) o poliisobuteno con $M_n = 300$ a 5000. Si durante la preparación de los aditivos se parte de polibuteno o poliisobuteno con enlaces dobles ubicados de manera preponderante en el centro (por lo general en posición beta y gamma), una ruta de preparación posible es mediante la cloración y la aminación subsiguiente o mediante oxidación del enlace doble con aire u ozono para obtener el compuesto de carbonilo o de carboxilo y una aminación

subsiguiente en condiciones de reducción (hidrogenación). Para la aminación pueden emplearse aquí aminas tales como, por ejemplo, amoníaco, monoaminas o poliaminas, tales como dimetilaminopropilamina, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o tetraetilenpentamina. Aditivos correspondientes a base de polipropeno se describen, principalmente, en la publicación WO-A-94/24231.

- 5 Otros aditivos preferidos que contienen grupos de monoamino (A) son los productos de hidrogenación de los productos de reacción de poliisobutenos con un grado de polimerización medio $P = 5$ a 100 con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxido de nitrógeno y oxígeno, tal como se describen, principalmente, en la publicación WO-A-97/03946.

- 10 Otros aditivos preferidos que contienen grupos monoamino (A) son compuestos que pueden obtenerse a partir de óxido de poliisobuteno mediante reacción con aminas y deshidratación y reducción subsiguientes de los aminoalcoholes, tal como se describen principalmente en la publicación DE-A-196 20 262.

- 15 Los aditivos que contienen grupos nitro (B), opcionalmente combinación con grupos hidroxilo, son preferentemente productos de reacción de poliisobutenos del grado de polimerización medio $P = 5$ a 100 o 10 a 100 con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxido de nitrógeno y oxígeno, tal como se describen principalmente en las publicaciones WO-A-96/03367 y WO-A-96/03479. Estos productos de reacción por lo regular representa mezclas de nitropoliisobutenos (por ejemplo, α,β -dinitropoliisobuteno) y hidroxinitropoliisobutenos mezclados (por ejemplo, α -nitro- β -hidroxipoliisobuteno).

- 20 Los aditivos que contienen grupos hidroxilo en combinación con grupos mono- o poliamino (C) son principalmente productos de reacción de los epóxidos de poliisobutenos, que pueden obtenerse a partir de poliisobuteno que presenta preferentemente enlaces dobles de manera preponderante terminal, con $M_n = 300$ a 5000, con amoníaco, mono- o poliaminas, tal como se describen principalmente en la publicación EP-A-476 485.

- 25 Los aditivos que contienen grupos carboxilo o sus sales de metal alcalino o metal alcalinotérreo (D) son preferentemente copolímeros de olefinas de C_2 - C_{40} con anhídrido de ácido maleico que tienen una masa molecular total de 500 a 20000, cuyos grupos carboxilo han reaccionado total o parcialmente para obtener las sales de metal alcalino o de metal alcalinotérreo y un residuo remanente de los grupos carboxilo ha reaccionado con alcoholes o aminas. Tales aditivos se conocen principalmente por la publicación EP-A-307 815. Aditivo de este tipo sirven digitalmente para impedir el desgaste del asiento de la válvula y pueden emplearse, tal como se describe en la publicación WO-A-87/01126, ventajosamente en combinación con otros detergentes habituales de combustibles, como poli(iso)butenaminas o polieteraminas.

- 30 Los aditivos que contienen grupos de ácido sulfónico o sus sales de metal alcalino o metal alcalinotérreo (E) son preferentemente sales de metal alcalino o de metal alcalinotérreo de un éster alquílico de ácido sulfosuccínico, tal como se describe principalmente en la publicación EP-A-639 632. Aditivo de este tipo sirven principalmente para impedir el desgaste del asiento de la válvula y pueden emplearse ventajosamente en combinación con detergentes de combustibles habituales, tales como poli(iso)butenaminas o polieteraminas.

- 35 Aditivos que contienen grupos de polioxialquileno de C_2 - C_4 (F) son preferentemente poliéteres o polieteraminas que pueden obtenerse mediante reacción de alcanoles de C_2 - C_{60} , alcanodiolos de C_6 - C_{30} , mono- o dialquilaminas de C_2 - C_{30} , alquilociclohexanoles de C_1 - C_{30} o alquifenoles de C_1 - C_{30} con 1 a 30 mol de óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino y, en caso de las polieteraminas, mediante aminación reductiva subsiguiente con amoníaco, monoaminas o poliaminas. Los productos de este tipo se describen principalmente en las publicaciones EP-A-310 875, EP-A-356 725, EP-A-700 985 y US-A-4 877 416. En el caso de los poliéteres, tales productos también cumplen con las propiedades de aceite portador. Ejemplos típicos de estos son butoxilatos de tridecanol- o isotridecanol, butoxilatos de isononilfenol, así como también butoxilatos y propoxilatos de poliisobutanol y los productos de reacción correspondientes con amoníaco.

- 45] Los aditivos que contienen grupos de carboxilato (G) son preferentemente ésteres de ácidos mono-, di- o tricarbónicos con alcanoles o polioles de cadena larga, principalmente aquellos que tienen una viscosidad mínima de $2 \text{ mm}^2/\text{s}$ a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, tal como se describe principalmente en la publicación DE-A-38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tricarbónicos pueden emplearse ácidos alifáticos o aromáticos, como alcoholes o polioles de éster son adecuados ante todo los representantes de cadena larga, por ejemplo, con 6 a cuatro átomos de C. Los representantes típicos de los ésteres son adipatos, ftalatos, iso-ftalatos, tereftalatos y trimelitados del iso-octanol, isononanol, iso-decanol y del iso-tridecanol. Productos de este tipo también cumplen con las propiedades de aceite portador.

- 50 Los aditivos que contienen grupos derivados del anhídrido de ácido succínico con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido (H) son preferentemente derivados correspondientes de anhídrido de ácido succínico sustituido con alquenilo y principalmente los derivados correspondientes de anhídrido de ácido poliisobutenilsuccínico, los cuales pueden obtenerse mediante reacción de poliisobuteno convencional o altamente reactivo, que tiene $M_n = 300$ a 5000, con anhídrido de ácido maleico por una ruta térmica o mediante el poliisobuteno clorado. Son de interés particular aquí los derivados con poliamidas alifáticas como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina o tetraetilenpentamina. Las agrupaciones con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido son, por ejemplo, grupos

- de ácido carboxílico, amidas ácidas de monoaminas, amidas ácidas de di- o poliaminas que presentan todavía grupos amino libres, además de la función de amida, derivados de ácido succínico con una función de ácido y una función de amida, imidas de ácido carboxílico con monoaminas, imidas de ácido carboxílico con di- o poliaminas, que además de la función imida, presentan además grupos amino libres, o diimidas que se forman mediante la reacción de di- o poliaminas con dos derivados de ácido succínico. Este tipo de aditivos de combustibles se describen principalmente en la publicación US-A-4 849 572.
- Los aditivos que contienen grupos (I) generados mediante la reacción de Mannich de fenoles sustituidos con aldehídos de y mono- o poliaminas son preferentemente productos de reacción de fenoles, sustituidos con poliiisobuteno, con formaldehído y mono- o poliaminas tales como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina o dimetilaminopropilamina. Los fenoles sustituidos con poliiisobutenilo pueden provenir de poliiisobuteno convencional o altamente reactivo con $M_n = 300$ a 5000. Este tipo de "bases de Mannich de poliiisobuteno" se describen principalmente en la publicación EP-A-831 141.
- Particularmente se prefieren aditivos detergentes del grupo (H). Estos son preferentemente los productos de reacción de anhídridos de ácido succínico sustituidos con alquilo o alquenilo, principalmente de anhídridos de ácido poliiisobutenilsuccínico, con aminas. Es evidente que estos productos de reacción pueden obtenerse no solamente al emplear anhídrido de ácido succínico sustituido, sino también al usar ácido succínico sustituido o derivados ácidos adecuados, como haluros o ésteres de ácido succínico.
- Los aditivos detergentes particularmente preferidos son succinimidadas sustituidas con poliiisobutenilo, especialmente las imidas con poliamidas alifáticas. Poliaminas particularmente preferidas son aquí dietilentriamina, tetraetilenpentamina y pentaetilenhexamina, en cuyo caso particularmente se prefiere tetraetilenpentamina. El residuo de poliiisobutenilo posee un peso molecular promedio de número M_n preferentemente de 500 a 5000, de modo particularmente preferido de 500 a 2000 y principalmente de aproximadamente 1000.
- Es evidente que los aditivos detergentes pueden usarse solos o en combinación con al menos uno de los aditivos detergentes antes mencionados.
- Aceites soportes minerales adecuados son las fracciones obtenidas durante el tratamiento de petróleo, tal como brightstock o aceites básicos que tienen viscosidades, por ejemplo, de la clase SN 500 - 2000; pero también hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos parafínicos y alcoxicanolos. De modo igualmente útil es una fracción que se obtiene durante la refinación de aceite mineral y se conoce como "hydrocrack oil" (corte de destilado al vacío que tiene un intervalo de ebullición desde aproximadamente 360 a 500 °C, que puede obtenerse a partir de aceite mineral natural que ha sido hidrogenado catalíticamente a alta presión e isomerizado y también desparafinado). También son adecuadas mezclas de aceites soportes minerales antes mencionados.
- Ejemplos de aceites soportes sintéticos se seleccionan entre: poliolefinas (polialfaolefinas o poli(olefinas internas)), (poli)ésteres, (poli)alcoxilatos, poliéteres, polieteraminas alifáticas, poliéteres iniciados con alquilfenol, polieteraminas iniciadas con alquilfenol y ésteres de ácido carboxílico y de alcoholes de cadena larga.
- Ejemplos de poliolefinas adecuadas son polímeros de olefina con $M_n = 400$ a 1800, ante todo a base de polibuteno o poliiisobuteno (hidrogenado o no hidrogenado).
- Ejemplos de poliéteres o polieteraminas adecuados son preferentemente compuestos que contienen grupos de polioxi-alquilenos de C_2-C_4 , los cuales pueden obtenerse mediante reacción de alcoholes de C_2-C_{60} , alcanodiolos de C_6-C_{30} , mono- o di-alquil de C_2-C_{30} -aminas, alquil de C_1-C_{30} -ciclohexanolos o alquil de C_1-C_{30} -fenoles con 1 a 30 moles de óxido de etileno y/o de óxido de propileno y/o de óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino y, en el caso de las polieteraminas, mediante aminación reductiva subsiguiente con amoniaco, monoaminas o poliaminas. Este tipo de productos se describe, principalmente, en las publicaciones EP-A-310 875, EP-A-356 725, EP-A-700 985 y US-A-4,877,416. Por ejemplo, como polieteraminas pueden usarse polialquilen de C_2-C_6 -oxidaminas o derivados funcionales de las mismas. Ejemplos típicos de estas son butoxilatos de tridecanol o isotridecanol, butoxilatos de isononilfenol, así como butoxilatos y propoxilatos de poliiisobutenol así como los correspondientes productos de reacción con amoniaco.
- Ejemplos de carboxilatos de alcoholes de cadena larga son principalmente ésteres de ácidos mono-, di- o tricarbónicos con alcoholes o polioles de cadena larga, tal como se describen, principalmente, en la publicación DE-A-38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tricarbónicos pueden emplearse ácidos alifáticos o aromáticos; como alcoholes o polioles de éster son adecuados, ante todo, los representantes de cadena larga, por ejemplo, con 6 a 24 átomos de C. Los representantes típicos de los ésteres son adipatos, ftalatos, iso-ftalatos, tereftalatos y trimelitatos del isooctanol, isononanol, isodecanol y del isotridecanol como, por ejemplo, diftalato de (n- o iso-tridecilo).
- Otros sistemas de aceite portador adecuados se describen, por ejemplo, en las publicaciones DE-A-38 26 608, DE-A-41 42 241, DEA-43 09 074, EP-A-0 452 328 y EP-A-0 548 617.
- Ejemplos de aceites portadores sintéticos particularmente adecuados son poliéteres iniciados con alcohol que tienen aproximadamente 5 a 35 como, por ejemplo, aproximadamente 5 a 30, unidades de óxido de alquilenos de C_3-C_6 como, por ejemplo, las seleccionadas entre unidades de óxido de propileno, óxido de n-butileno y óxido de i-

butileno, o mezclas de los mismos. Ejemplos no limitantes de alcoholes iniciadores adecuados son alcoholes de cadena larga o fenoles sustituidos con alquilo de cadena larga, en cuyo caso el residuo de alquilo de cadena larga representa principalmente un residuo de alquilo de C₆-C₁₈ de cadena larga o ramificada. Como ejemplos preferidos pueden mencionarse tridecanol y nonilfenol.

- 5 Otros aceites soportes sintéticos adecuados son alquilfenoles alcoxilados, tal como se describen en la publicación DE-A-10 102 913.6.

Aceites de soporte preferidos son aceites soportes sintéticos, en cuyo caso particularmente se prefieren poliéteres.

- 10 Inhibidores de corrosión adecuados son, por ejemplo, succinatos, ante todo de polioles, derivados de ácido graso, por ejemplo, oleatos, ácidos grasos oligomerizados, etanolamina sustituidas y productos que se venden bajo el nombre comercial RC 4801 (Rhein Chemie Mannheim, Alemania) o HiTEC 536 (Etil Corporation).

- 15 Desemulsionantes adecuados son, por ejemplo, las sales alcalinas o alcalinotérricas de sulfonatos de fenol y naftalina sustituidos con alquilo y las sales alcalinas o alcalinotérricas de ácidos grasos, además compuestos neutros como alcoholes alcoxilados, por ejemplo, alcoholes etoxilados, fenoles alcoxilados, por ejemplo, ter-butilfenol etoxilado o ter-pentilfenol etoxilado, ácidos grasos, alquilfenoles, productos de condensación de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO), por ejemplo, también en forma de copolímeros de bloques de EO/PO, polietileniminas o también polisiloxanos.

Productos para desempañamiento adecuados son, por ejemplo, condensados de fenol-formaldehído alcoxilados como, por ejemplo, los productos disponibles bajo el nombre comercial NALCO 7D07 (Nalco) y TOLAD 2683 (Petrolite).

- 20 Antiespumantes adecuados son, por ejemplo, polisiloxanos modificados con poliéter, por ejemplo, los productos disponibles bajo el nombre comercial TEGOPREN 5851 (Goldschmidt), Q 25907 (Dow Corning) y RHODOSIL (Rhone Poulenc).

Mejoradores del índice de cetano adecuados son, por ejemplo, nitratos alifáticos, tales como nitrato de 2-etilhexilo y nitrato de ciclohexilo, y peróxidos tales como peróxido de di-ter-butilo.

- 25 Antioxidantes adecuados son, por ejemplo, fenoles sustituidos, tales como 2,6-di-ter-butilfenol y 2,6-di-ter-butil-3-metilfenol, y fenilendiaminas, tales como N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina.

Desactivadores de metal adecuados son, por ejemplo, derivados de ácido salicílico, tales como N,N'-disaliciliden-1,2-propandiamina.

El componente (iii) se selecciona preferentemente de antioxidantes, inhibidores de corrosión y antiestáticos.

- 30 Si el componente (iii) se emplea en el procedimiento según la invención, los aditivos individuales se emplean en tales cantidades como es habitual para tales paquetes en la proporción al componente (i).

Si el componente (iii) se emplea en el procedimiento según la invención, preferentemente se mezclan todos los tres componentes (i), (ii) y (iii) en la bomba de mezclado.

- 35 Alternativamente, en el procedimiento según la invención, preferentemente se mezclan solamente el componente (i) y el componente (ii) en la bomba de mezclado.

- 40 Para el caso en que en la bomba de mezclado empleada según la invención solamente se mezclen los componentes (i) y (ii), a continuación, el componente (iii) también puede incorporarse a la mezcla de aditivos generadas según la invención, por ejemplo, revolviendo habitualmente o incorporando a la mezcla si el paquete de aditivos terminado también debe contener el componente (iii). Esto se ofrece, por ejemplo, cuando la incorporación a la mezcla del componente (iii) no causa problemas particulares e incluso puede generarse un paquete homogéneo mediante procedimientos de mezclado convencionales y dicho paquete no presenta desventajas en el manejo.

Por aceites combustibles, en el contexto de la presente invención, se entienden combustibles líquidos. Aceites combustibles adecuados son gasolina y destilados medios. Los destilados medios se seleccionan preferentemente de combustibles diésel, aceite para calefacción y combustibles para turbinas.

- 45 Los aceites para calefacción son, por ejemplo, refinados de petróleo pobres en azufre o ricos en azufre, o destilados de hulla o de lignito que habitualmente presentan un intervalo de ebullición de 150 a 400 °C. De preferencia, los aceites para calentamiento son aceites para calentamiento pobres en azufre, por ejemplo, aquellos que tienen un contenido de azufre a lo sumo de 0,1 % en peso, preferiblemente a lo sumo de 0,05 % en peso, de modo particularmente preferido a lo sumo de 0,005 % en peso, y principalmente a lo sumo de 0,001 % en peso. Como ejemplos de aceites de calefacción pueden mencionarse principalmente aceite de calefacción para plantas domésticas con quemador de aceite o aceite para calefacción EL. Los requisitos de calidad para tales aceites de calefacción se establecen, por ejemplo, en la DIN 51-603-1 (cf. también Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, vol. A12, página 617 y siguientes).
- 50

- Los combustibles de diésel son, por ejemplo, refinados de petróleo que habitualmente presentan un intervalo de ebullición de 100 a 400 °C. Estos generalmente son destilados con un punto de 95 % hasta de 360 °C o incluso por encima de este. Estos también pueden ser los llamados "Ultra low sulfur diesel" o "City diesel", los cuales se caracterizan por un punto de 95 % de máximo, por ejemplo, 345 °C y un contenido de azufre de máximo 0,005 % en peso o por un punto de 95 % de, por ejemplo, 285 °C y un contenido de azufre de máximo 0,001 % en peso.
- Además de los combustibles para diésel que pueden obtenerse mediante refinación (de petróleo), los combustibles para diésel regenerativos (renovables), combustibles para diésel sintéticos, y mezclas de todos estos tipos de combustibles para diésel caen bajo el concepto de los combustibles para diésel.
- Como combustibles estéticos se denominan en general gasolinas y combustibles diésel que se obtienen según el procedimiento de Fischer-Tropsch a partir de diferentes portadores de energía primaria. Los portadores de energía primaria reaccionan en este caso primero para obtener gas de síntesis, el cual después sigue reaccionando a continuación, de modo catalítico, para obtener el tipo deseado de combustible. El tipo de conducción del procedimiento determina en este caso si se obtienen combustibles sintéticos de diésel, o las gasolinas sintéticas. Si se usa carbón como fuente de energía primaria, entonces se habla de un combustible de CTL (CTL: coal-to-liquid); si se usa gas natural, entonces el producto final se llama combustible GTL (GTL: gas to liquid). Si la biomasa es el material de partida, entonces se trata de un combustible BTL (BTL: biomass-to-liquid).
- Los combustibles regenerativos son combustibles que se generan a partir de materias primas renovables, principalmente de plantas. A estos pertenecen aceites vegetales, biodiésel, bioetanol y también los combustibles BTL ya mencionados. El bioetanol se emplea ante todo en motores a gasolina y, por lo tanto, no pertenece a los combustibles diésel que son regenerativos, sino que se cuentan entre las gasolinas regenerativas. Por biodiésel se entienden generalmente los ésteres de alquilo inferiores de aceites vegetales (o también grasas de origen animal), es decir, sus ésteres de alquilo de C₁-C₄, principalmente sus ésteres de etilo o de metilo y especialmente sus ésteres de metilo. En Europa, el biodiésel que se emplea con mayor frecuencia es el éster metílico de aceite de colza (RME). El biodiésel se obtiene mediante transesterificación de aceites vegetales que ante todo se componen de ésteres de glicerina de ácidos grasos de cadena larga con alcoholes inferiores (alcoholes de C₁-C₄), principalmente con metanol, aunque parcialmente también con etanol.
- Combustibles preferidos para diésel son combustibles que pueden obtenerse mediante refinación, combustibles sintéticos para diésel, los combustibles para diésel GTL, CTL y BTL, aceites vegetales, biodiésel y mezclas de estos tipos de combustibles para diésel.
- Combustibles adecuados para turbinas que también se denominan factibles para turbinas de avión, combustibles para toberas, Jet Fuel, Aviation Fuel (combustible de aviación) o Turbo Fuel, son, por ejemplo, combustibles denominados Jet A, Jet A-1, Jet B, JP-4, JP-5, JP-7, JP-8 y JP-8+100. Jet A y Jet A-1 son especificaciones de combustible para turbinas a base de kerosene, que pueden obtenerse comercialmente. Las normas correspondientes son ASTM D 1655 y DEF STAN 91-91. Jet A y Jet A-1, según su especificación respectiva, tienen puntos de congelamiento máximos de -40 °C o -47 °C. Jet B es otro combustible cortado a base de fracciones de nafta y kerosene. JP-4 es equivalente a Jet B. JP 4, JP-5, JP-7, JP-8 y JP-8+100 son combustibles para turbinas en el campo militar, tal como se emplean, por ejemplo, en la marina y la fuerza aérea. Estos nombres designan parcialmente formulaciones que ya contienen aditivos, tales como inhibidores de corrosión, inhibidores de congelamiento, visitadores estáticos, etc. Combustibles preferidos para turbinas son Jet A, Jet A-1 y JP 8.
- Gasolinas convencionales se describen, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición 1990, volumen A16, página 719 y siguientes. Las gasolinas tienen, debido a su composición, en comparación con los destilados medios, un intervalo de puntos de ebullición más bajo y una densidad más baja.
- Las gasolinas pueden ser combustibles para motores a gasolina en automóviles, y también pueden ser vendida para avión (gasolina con contenido de plomo que tiene un RON (research octane number) de 100 a 130).
- Aceites combustibles preferidos son destilados medios, en cuyo caso se prefieren combustibles para diésel y aceites para calefacción. Los combustibles para diésel pueden ser, como ya se ha dicho, combustibles para diésel que pueden obtenerse mediante refinación, sintéticos (GTL, CTL) o regenerativos, o una mezcla de los mismos.
- También se describen mezclas de aditivos que pueden obtenerse mediante el procedimiento según la invención. Se hace referencia a las explicaciones hechas anteriormente con respecto a las medidas más adecuadas y más preferidas del procedimiento según la invención y los componentes de mezclado que van emplearse y sus proporciones cuantitativas.
- Finalmente, se describe una composición de aceite combustible que contiene una mezcla de aditivos según la invención. Se hace referencia a las explicaciones hechas anteriormente con respecto a las medidas más adecuadas y más preferidas del procedimiento según la invención, los componentes de mezcla que van emplearse y a sus proporciones cuantitativas, así como a los aceites combustibles más adecuados y más preferidos.

Por lo regular la composición de aceite combustible contiene la mezcla de aditivos en cantidades habituales, por ejemplo, en una cantidad de 10 a 2000 ppm en peso, preferiblemente de 20 a 1000 ppm en peso y principalmente de 50 a 500 ppm en peso.

5 Usando bombas de mezclado en el procedimiento según la invención se obtienen mezclas de aditivos que son superiores a las mezclas de aditivos preparadas con procedimientos convencionales de mezclado con respecto a sus propiedades de manejo. Las propiedades funcionales (por ejemplo, propiedades mejoradoras de flujo en frío, como CP, PP y CFPP de los aceites combustibles a los que se han añadido las mezclas de aditivos, o CP y PP intrínsecos), esencialmente no cambian. Decir que "esencialmente no cambian" significa que la desviación es a lo sumo de 10 %, preferiblemente a lo sumo de 5 %, de modo particularmente preferido a lo sumo de 3 % y
 10 principalmente a lo sumo de 1 % (en comparación con las mezclas de aditivos que se preparan mediante procedimientos convencionales de mezcla). Las mezclas de aditivos obtenidas poseen principalmente una temperatura inferior de incorporación a la mezcla (UET) más baja, una estabilidad mayor durante el almacenamiento y/o una mejor capacidad de filtrado según el ensayo SEDAB que se describe más adelante, que las mezclas de aditivos que han sido preparadas mediante procedimientos convencionales de mezclado. De preferencia, al menos uno de estos parámetros se mejora en al menos 10 % frente a las mezclas de aditivos del estado de la técnica. De preferencia, se mejoran todos los tres parámetros. De modo particularmente preferido, todos los tres parámetros se mejoran en al menos 10 % frente a las mezclas de aditivos del estado de la técnica. Si se mejora solamente una parte de estos parámetros, entonces los otros parámetros no se empeoran, o se empeoran sólo de modo no esencial, en comparación con los componentes aditivos preparados de manera convencional. "Sólo de modo no esencial" significa que el valor medido respectivo se empeora a lo sumo en 5 %, preferiblemente a lo sumo en 3 %.
 15 El procedimiento según la invención permite, además, mezclar completamente y homogéneamente entre sí componentes con viscosidades muy diferentes o incluso componentes que están contenidos en la mezcla en proporciones muy diferentes y de esta manera llegar a mezclas de aditivos que son esencialmente más homogénea que las mezclas preparadas mediante procedimientos de mezclado convencionales. El procedimiento según la invención permite especialmente preparar mezclas de aditivos de mejoradores de flujo en frío en disolventes, tal como se emplean normalmente en paquetes de aditivos para aceites combustibles, las cuales poseen excelentes propiedades de manejo. Los mejoradores de flujo en frío por lo regular son ceras altamente viscosas que pueden incorporarse homogéneamente sin más a tales disolventes.
 20
 25

Ahora la invención se describirá más detalladamente por medio de los siguientes ejemplos no limitantes.

30 Ejemplos

1. Preparación de las mezclas de aditivos

Se prepararon mezclas de aditivos de un mejorador de flujo en frío y un disolvente y se investigaron con respecto a sus propiedades. En todos los experimentos se preparó una solución polimérica al 50 %, en cuyo caso en calidad de mejorador de flujo en frío fue empleado un copolímero de etileno/acetato de vinilo con una fracción de acetato de
 35 vinilo de 30 % en peso y una viscosidad de 310 mm²/s (a 120 °C) y como disolvente Solvent Naphta. La temperatura del polímero suministrado, como también la temperatura de mezclado, fue en todos los ejemplos respectivamente de 90 °C. En todos los casos, la solución polimérica formada fue enfriada mediante un enfriamiento indirecto por medio de un intercambiador térmico en espiral (longitud: 1,8 m; diámetro: 8 mm) en un baño de agua antes de la descarga del equipo.

40 Ejemplo de referencia 1

- Mezclador: máquina de dispersión de rueda dentada de la compañía Kinematica, tipo MT5000; número de giros 20.000 rpm

- Rendimiento: 10 kg/h

- Tiempo de residencia medio: 19,8 s

45 - Temperatura de la descarga: 48 °C

Ejemplo de referencia 2

- Mezclador: Máquina de dispersión de rueda dentada de la compañía Kinematica, tipo MT5000; número de giros 20.000 rpm

- Rendimiento: 10 kg/h

50 - Tiempo de residencia medio: 19,8 s

- Temperatura de la descarga: 59 °C

Ejemplo de referencia 3

- Mezclador: Máquina de dispersión de rueda dentada de la compañía Kinematica, tipo MT5000; número de giros 6.000 rpm

- Rendimiento: 10 kg/h

- Tiempo de residencia medio: 19,8 s

5 - Temperatura de la descarga: 59 °C

Ejemplo 4

- Mezclador: Bomba de mezclado de la compañía K-Engineering, tipo HMR 040; número de giros 3.000 rpm

- Rendimiento: 10 kg/h

- Tiempo de residencia medio: 3,9 s

10 - Temperatura de la descarga: 55 °C

Ejemplo 5

- Mezclador: Bomba de mezclado de la compañía K-Engineering, tipo HMR 040; número de giros 3.000 rpm

- Rendimiento: 10 kg/h

- Tiempo de residencia medio: 3,9 s

15 - Temperatura de la descarga: 61 °C

Ejemplo comparativo 1

- Mezclador: Mezclador estático de la compañía Sulzer, tipo SMX, diámetro 8 mm, proporción entre longitud y el diámetro = 10

- Rendimiento: 9,6 kg/h

20 - Tiempo de residencia medio: 1,4 s

- Temperatura de la descarga: 52 °C

Ejemplo comparativo 2

- Mezclador: Mezclador estático de la compañía Sulzer, tipo SMX, diámetro 8 mm, proporción entre longitud y el diámetro = 10

25 - Rendimiento: 10 kg/h

- Tiempo de residencia medio: 1,3 s

- Temperatura de la descarga: 49 °C

2. Determinación de las propiedades de las mezclas de aditivos

30 Se determinó la capacidad de filtro y la temperatura mínima de incorporación a la mezcla de las mezclas de aditivos preparadas antes a un aceite combustible. Además, se determinó el valor de CFPP (Cold Filter Plugging Point) de los aceites combustibles a los que se añadieron las mezclas de aditivos. Además, se determinó el valor de CP (Cloud Point; punto de turbidez) y el valor de PP (Pour Point; punto de fluidez) de los mejoradores de flujo en frío. El valor de CP fue determinado según ASTM D 2500, el valor de CFPP en el aceite combustible fue determinado según

35 DIN EN 116 y el valor de PP fue determinado según ASTM D 97. La estabilidad durante el almacenamiento, la temperatura mínima de incorporación a la mezcla (temperatura inferior de incorporación a la mezcla; UET) y la capacidad de filtro (SEDAB) se determinaron tal como se describe más adelante.

40 El valor de CFPP fue determinado respectivamente a una dosificación de 400 ppm de las mezclas de aditivos preparadas antes en un aceite combustible con la siguiente especificación: combustible diésel de invierno; Austria; CFPP = -14 °C; CP = -11 °C; densidad = 833,6 kg/m³; IBP = 167 °C; FBP = 361 °C; 90-20 = 117 °C; 19,2 % de parafinas.

ES 2 702 625 T3

La estabilidad durante el almacenamiento fue determinada ópticamente. Para esto se investigó si en el lapso de tiempo considerado ocurrió una separación de fases que pudo expresarse también en una turbidez.

Ensayos de filtración SEDAB (procedimiento propio ARAL)

5 Para este propósito se usa un aparato para filtración al vacío hecho de acero inoxidable (SM 16201 de la compañía Sartorius) con un recipiente de filtro de 500 ml, una botella de succión de 2000 ml y un filtro de membrana (número de pedido 11304 50 N de la compañía Sartorius; 50 mm de diámetro, ancho de poro de 0,8 μm ; secado durante 30 min a 90 °C y almacenado seco).

10 El aceite combustible se filtra previamente para retirar agua, mugre y componentes de coque a través de un filtro de pliegues. Cada experimento se envasan 500 ml del aceite combustible previamente filtrado en un cilindro de mezclado de 1000 ml. Se añaden 500 ppm de la mezcla de aditivos y luego se almacenan durante 16 h a temperatura ambiente. A continuación, la muestra se homogeneiza volteando dos veces el cilindro de mezclado en 180°. El filtro de membrana se coloca en el sistema de filtración y, con el grifo cerrado, se ajusta la presión a 200 milibares. El vaso de filtro añadido se llena con la muestra homogeneizada (500 ml). El grifo se abre y se determina el tiempo de filtración.

15 Las muestras que son capaces de filtrarse completamente durante 120 segundos se consideran no críticas. Las muestras que en el transcurso de 120 segundos son capaces de filtrarse completamente son consideradas como "PASS"; el tiempo de filtración se registra. Las muestras para las cuales el tiempo de filtración es de más de 120 segundos se consideran como un "FAIL".

Determinación de la temperatura mínima de incorporación a la mezcla (UET)

20 La temperatura mínima de incorporación a la mezcla es importante principalmente para aquellas refinerías que incorporan aditivos no calentados en mezcla con aceites combustibles o que incorporan aditivos en mezcla con aceites combustibles no calentados. Si la temperatura mínima de incorporación a la mezcla del aditivo es alta, entonces pueden producirse problemas de filtro después de la incorporación a la mezcla sin calentar.

25 La temperatura mínima de incorporación a la mezcla fue determinada según un ensayo de filtración SEDAB modificado: para este propósito se usa un aparato de filtración al vacío hecho de acero inoxidable (SM 16201 de la compañía Sartorius) con un vaso de filtro de 500 ml, una botella de succión de 2000 ml de un filtro de membrana (número de pedido 11304 50 N de la compañía Sartorius; 50 mm de diámetro, 0,8 μm de ancho de poro; secado durante 30 minutos a 90 °C y almacenado seco).

30 El aceite combustible es filtrado previamente a través de un filtro de pliegues para eliminar agua, mugre y componentes de coque. Por experimento, se envasan 500 ml del aceite combustible previamente filtrado y sin aditivos en un cilindro de mezclado de 1000 ml y se lleva a la temperatura que va ensayarse. El aceite combustible con la temperatura regulada se combina con la mezcla de aditivos (500 ppm) no diluida, calentada a 40 °C e inmediatamente se homogeneiza inclinando ligeramente 10 veces el cilindro de mezclado. El filtro de membrana se coloca en el sistema de filtración por el lado superior de filtro y, con el grifo cerrado, se ajusta la presión a 200 milibares. El vaso de filtro añadido se llena con la muestra homogeneizada (500 ml). Se abre el grifo y se determina el tiempo de filtración.

35 Las muestras que en el transcurso de 120 segundos son completamente capaces de filtrarse son consideradas como "PASS"; se registra la duración de filtración a la temperatura dada. Las muestras en las cuales la duración de filtración es de más de 120 segundos son consideradas como "FAIL"; se determina el volumen residual que todavía está contenido en el vaso de filtro después de 120 segundos. En tales muestras se incrementa la temperatura del aceite combustible en 5 °C y nuevamente se determina el tiempo de filtración. El incremento de temperatura respectivamente en 5 °C tantas veces hasta que la muestra sea completamente capaz de filtrarse en el transcurso de 120 segundos. Se registra la duración de filtración a la temperatura correspondiente. A la inversa, en muestras que son capaces de filtrarse completamente en el transcurso de 120 segundos, la temperatura del aceite combustible se reduce respectivamente de manera sucesiva en 5 °C, hasta que la muestra ya no sea capaz de filtrarse completamente en el transcurso de 120 segundos. No debe excederse en el valor mínimo de temperatura de 10 °C.

La UET fue determinada a una dosificación del aditivo caliente a 40 °C de 500 ppm en un aceite combustible con las siguientes especificaciones:

50 Combustible diésel; Alemania; CFPP = -13 °C; CP = -12,2 °C, densidad = 835,5 kg/m³; IBP = 206 °C; FBP = 343 °C; 90-20 = 74 °C; 22,6 % n-parafinas.

El tiempo de paso del combustible sin aditivos pueden 74 segundos a 10 °C.

Los resultados se exponen en la siguiente tabla.

ES 2 702 625 T3

Tabla

Ejemplo	Tiempo de paso ¹ [s]	Capacidad de almacenamiento ²	UET [°C]	CFPP [°C]	PP [°C]	CS ³ [%]
1	78	0	30	-21	15	49
2	87	+	30	-22	15	49
3	83	+	30	-21	15	49
4	55	+	25	-23	12	50
5	57	+	25	-24	12	55
Vgl.1	>120	-	35	-22	15	49
Vgl.2	110	-	35	-23	15	50

¹ capacidad de filtrarse según el ensayo SEDAB

² + = más de 6 meses; 0 = 6 meses; - = menos de 6 meses

³ CS = contenido de sólidos; determinado evaporando los componentes volátiles a temperatura elevada y presión reducida;

Ejemplos 1 a 3 son ejemplos de referencia

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de mezclas de aditivos para aceites combustibles en el cual se mezclan al menos dos componentes de la mezcla de aditivos en un mezclador que se selecciona entre bombas de mezclado, en donde los al menos dos componentes de la mezcla de aditivos comprenden

- 5 (i) al menos un mejorador de flujo en frío y
(ii) al menos un disolvente;

en donde el mejorador de flujo en frío se selecciona entre copolímeros de etileno con al menos otro monómero etilénicamente insaturado, el cual se selecciona entre carboxilatos de alqueno, (met)acrilatos, estireno, derivados de estireno y olefinas diferentes de etileno, y el disolvente se selecciona entre hidrocarburos alifáticos y aromáticos, así como mezclas de los mismos.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el otro monómero etilénicamente insaturado comprende acetato de vinilo.

15 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el al menos un mejorador de flujo en frío comprende, además al menos un compuesto polar de nitrógeno, que se trata de al menos sales de amonio y/o amidas o imidas, que pueden obtenerse mediante la reacción de al menos una amina, sustituida con al menos un residuo de hidrocarburo, con un ácido carboxílico que tiene 1 a 4 grupos carboxilo, o con un derivado adecuado del mismo.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual los al menos dos componentes de la mezcla de aditivos comprenden, además,

20 (iii) al menos otro aditivo de aceite combustible que se selecciona entre aditivos detergentes, dispersantes sin cenizas, desemulsionantes, desempañantes, aceites de soporte, mejoradores de índice de cetano, desactivadores de metal, inhibidores de corrosión, antioxidantes, mejoradores de lubricidad, antiespumantes, antiestáticos, estabilizantes, marcadores de color, fragancias y mezclas de los mismos.

25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el tiempo de mezclado medio es a lo sumo de 120 segundos.