



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 336 962**

(51) Int. Cl.:

**C10L 1/222** (2006.01)

**C10L 1/224** (2006.01)

**C10L 1/2383** (2006.01)

**C10L 10/14** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **07730085 .3**

(96) Fecha de presentación : **12.06.2007**

(97) Número de publicación de la solicitud: **2038380**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **25.03.2009**

(54) Título: **Mezcla de compuestos de nitrógeno, polar, soluble en aceite y amidas ácidas como dispersante de parafina para combustibles.**

(30) Prioridad: **22.06.2006 EP 06115866**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**19.04.2010**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**19.04.2010**

(73) Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

(72) Inventor/es: **Eisenbeis, Ansgar;**  
**Trötsch-Schaller, Irene y**  
**Annen, Ulrich**

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Mezcla de compuestos de nitrógeno, polar, soluble en aceite y amidas ácidas como dispersante de parafina para combustibles.

La presente invención comprende una mezcla que contiene

- (a) 5 a 95% en peso de, al menos, un compuesto de nitrógeno polar, soluble en aceite, diferente de los componentes (b) y (c), capaz de dispersar suficientemente los cristales de parafina precipitados en frío en combustibles, y seleccionado entre productos de conversión de poli(ácidos carboxílicos  $C_2$ - $C_{20}$ ) que presentan, al menos, un grupo amino terciario con aminas primarias o secundarias,
  - (b) 1 a 50% en peso de, al menos, una amida ácida soluble en aceite de poliaminas con 2 a 1000 átomos de nitrógeno y ácidos grasos  $C_8$ - $C_{30}$  y
  - (c) 0 a 50% en peso de, al menos, un producto de conversión soluble en aceite de ácidos  $\alpha,\beta$ -dicarboxílicos con 4 a 300 átomos de carbono o sus derivados y alquilaminas primarias,
- asimismo, la suma de los componentes (a), (b) y (c) alcanza el 100% en peso.

Además, la presente invención comprende la utilización de esta mezcla como aditivo para combustibles, especialmente, en la función de dispersante de parafina, dichos combustible mismos, así como los concentrados de aditivo para combustible que contienen esta mezcla disuelta en solventes de hidrocarburos. Los combustibles mencionados presentan, sobre todo, una proporción de biodiesel.

Los combustibles de destilado medio de origen fósil, especialmente, gasóleos, dieselol o fuel-oil ligeros, obtenidos de petróleo, contienen diferentes proporciones de parafina según el origen del aceite crudo. A temperaturas bajas, en el punto de opacidad o cloud point ("CP") se precipitan parafinas sólidas. en el caso de un enfriamiento mayor, los cristales de n-parafina en forma de plaquitas forman un suero de "estructura de casa de cartas" y el combustible de destilado medio coagula, a pesar de que su parte predominante aún sea líquida. Debido a las n-parafinas precipitadas en el rango de temperaturas entre el punto de opacidad (cloud point) y el punto de solidificación (pour point), la fluidez de los combustibles de destilado medio se reduce notablemente, las parafinas obstruyen los filtros y provocan un suministro de combustible irregular o completamente interrumpido a los agregados de combustión. Fallas similares se presentan en el caso de fuel-oil ligeros.

Se sabe hace tiempo que a través de aditivos adecuados se puede modificar el crecimiento de cristales de n-parafinas en combustibles de destilado medio. Aditivos muy efectivos impiden que los combustibles de destilado medio ya se solidifiquen a temperaturas de pocos grados Celsius por debajo de la temperatura en la cual se cristalizan los primeros cristales de parafina. En su lugar se forman cristales de parafina finos, separados, de buena cristalización, que pasan a través de los filtros en vehículos y en instalaciones de calefacción o, al menos, forman una torta de filtrado permeable para la parte líquida de los destilados medios, de modo que se asegure un funcionamiento libre de fallas. La efectividad del mejorador de flujo se expresa indirectamente, acorde a la Norma Europea EN 116, a través de la medición del punto de obstrucción del filtro frío (Cold Filter Plugging Point, "CFPP").

Como mejoradores de flujo en frío o Middle Distillate Flow Improvers ("MDFI") se utilizan hace tiempo, por ejemplo, copolímeros de etileno y vinilcarboxilato. Una desventaja de estos aditivos radica en que debido a su densidad superior en comparación con la parte líquida, durante el almacenamiento, los cristales de parafina precipitados tienden a sedimentarse en la base del recipiente. Por ello se forma, en la parte superior del recipiente, una fase homogénea pobre en parafina y en la base, una capa bifase rica en parafina. Dado que tanto en el tanque del vehículo como así también en los tanques de almacenamiento o de provisión de los comerciantes de aceite mineral, la extracción del combustible la mayoría de las veces se efectúa a poca distancia de la base del recipiente, existe el peligro que la elevada concentración de parafinas sólidas conduzca a obturaciones de filtros y dispositivos de dosificación. Este peligro es mayor cuanto más baje la temperatura de almacenamiento por debajo de la temperatura de precipitación de las parafinas, dado que la cantidad de parafinas eliminada se incrementa al bajar la temperatura. Sobre todo las cantidades de biodiesel también incrementan esta tendencia indeseada del combustible de destilado medio a la sedimentación de parafina.

A través de la implementación adicional de dispersantes de parafina o aditivos anti settling para cera (Wax Anti-Settling Additive "WASA") pueden reducirse estos problemas.

En el contexto de la reducción de reservas mundiales de petróleo y la discusión en torno al consumo de combustibles fósiles y minerales que afectan al medio ambiente crece el interés en fuentes de energía basadas en materias primas alternativas y renovables. Entre ellas se cuentan, especialmente, aceites nativos y grasas de origen vegetal o animal. Estos son, especialmente, triglicéridos de ácidos grasos con 10 a 24 átomos de carbono convertidos a alquilésteres bajos, como metilésteres. Estos ésteres generalmente también se denominan "FAME" (Fatty Acid Methyl Ester o metiléster de ácido graso).

## ES 2 336 962 T3

Las mezclas de estos FAME con destilado medio presentan un comportamiento desmejorado ante el frío que dichos destilados medios solos. Especialmente, el agregado de FAME incrementa la tendencia a formar sedimentos de parafina.

5 En la memoria WO 00/23541 (1) se describe la utilización de una mezcla de 5 a 95% en peso de, al menos, un producto de conversión de un poli(ácido carboxílico  $C_2-C_{20}$ ) que presenta, al menos, un grupo amino terciario con aminas secundarias y 5 a 95% en peso de, al menos, un producto de conversión de anhídrido de ácido maleico y una alquilamina primaria como aditivo para destilados medios de petróleo, especialmente, como dispersante de parafina y aditivo de lubricidad.

10 Por la memoria EP-A 055 355 (2) se sabe que una amida ácida soluble en aceite de una poliamina con un ácido graso que presenta, al menos, 8 átomos de C o un compuesto análogo a un ácido graso que contiene un grupo carboxilo libre también provoca un comportamiento mejorado ante el frío de un destilado del petróleo.

15 En la memoria WO 94/10267 (3) se describen mejoradores de flujo y dispersantes de parafina, por ejemplo, polímeros peine, para mezclas de aceites combustibles de origen vegetal y aceites combustibles en base a petróleo.

La memoria GB-A 1 410 788 publica una composición de aditivos para combustibles compuesta por una amida de ácidos grasos de poliaminas alifáticas y un éster de alcanaminas de un ácido graso o nafténico en una relación en peso de 1 : 8 a 8 : 1.

20 La memoria GB-A 842 991 publica una composición de aditivos para combustibles, compuesta por una amida de ácidos grasos de etilendiamina con ácido oléico y un copolímero basado en dietilaminoetilmetacrilato.

25 El objeto de la invención es presentar productos que presentan una viscoelasticidad mejorada en combustibles, especialmente, en aquellos combustibles que presentan una proporción de aceite biocombustible (biodiesel), basado en ésteres de ácido graso que gracias a que presentan dicho efecto de dispersión, garanticen, a una temperatura inferior, que se desacelere o se impida una sedimentación de las parafinas precipitadas.

30 El objeto se logra, acorde a la invención, a través de la mezcla mencionada al comienzo, de los componentes (a) a (c), lo cual es aún más sorprendente, dado que los componentes (a) y (b) solos no presentan un efecto mejorador del flujo, o sólo en menor medida, e insuficiente, en una mezcla de un destilado medio usual de origen fósil y un aceite biocombustible basado en ésteres de ácido graso. El componente (c) no es imprescindible para lograr la mejora de fluidez deseada, sin embargo, incrementa notablemente dicho efecto.

35 Los compuestos polares de nitrógeno solubles en aceite del componente (a), que pueden dispersar suficientemente los cristales de parafina precipitados en los combustibles, pueden ser de naturaleza iónica como no iónica y poseen, preferentemente, al menos uno, de modo especialmente preferido, al menos 2 sustituyentes de la fórmula  $>NR^{22}$ , en donde  $R^{22}$  representa un radical hidrocarburo  $C_8-C_{40}$ . Los sustituyentes de nitrógeno también pueden hallarse cuaternizados, es decir, en forma catiónica. Ejemplos para compuestos de nitrógeno son sales de amonio y/o amidas, que se pueden obtener convirtiendo, al menos, una amina con, al menos, un radical hidrocarburo con un ácido carboxílico con 1 a 4 grupos carboxilo o con un derivado adecuado. Preferentemente, las aminas contienen al menos un radical alquilo  $C_8-C_{40}$  lineal. Las aminas primarias adecuadas son, por ejemplo, octilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, tetradecilamina y homólogos lineales superiores. Las aminas secundarias adecuadas son, 45 por ejemplo, dioctadecilamina y metilbehenilamina. También son adecuadas las mezclas de aminas, especialmente, mezclas de aminas accesibles a escala industrial, como aminas grasas o talaminas hidrogenadas, como se describen, por ejemplo, en la Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (Enciclopedia Ullman de química industrial), sexta edición, capítulo "Amines, aliphatic" (Aminas, alifáticas).

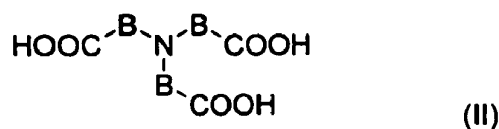
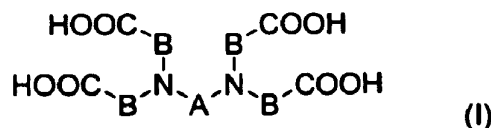
50 Otros ejemplos de compuestos polares de nitrógeno, solubles en aceite, son sistemas de anillos que portan, al menos, dos sustituyentes de la fórmula  $-A'-NR^{23}R^{24}$ , en la cual  $A'$  representa un grupo hidrocarburo alifático lineal o de cadena ramificada, que, eventualmente interrumpido por uno o múltiples agrupamientos seleccionados entre O, S,  $NR^{35}$  y CO, y  $R^{23}$  y  $R^{24}$  representan un radical hidrocarburo  $C_9-C_{40}$  que, eventualmente, es interrumpido por uno o múltiples agrupamientos, seleccionados entre O, S,  $NR^{35}$  y CO, y/o por uno o múltiples sustituyentes, seleccionados entre OH, SH y  $NR^{35}R^{36}$ , asimismo,  $R^{35}$  representa un alquilo  $C_1-C_{40}$  que, eventualmente está interrumpido por uno o múltiples agrupamientos, seleccionados entre CO,  $NR^{35}$ , O y S, y/o está sustituido por uno o múltiples radicales seleccionados entre  $NR^{37}R^{38}$ ,  $OR^{37}$ ,  $SR^{37}$ ,  $COR^{37}$ ,  $COLOR^{37}$ ,  $CONR^{37}R^{38}$ , arilo o heterocilo, asimismo,  $R^{37}$  y  $R^{38}$  están seleccionados, independientemente entre sí, entre H o alquilo  $C_1-C_4$  y  $R^{36}$  representa H o  $R^{35}$ .

60 La mezcla acorde a la invención contiene como componente (a), al menos, un producto de conversión soluble en aceite en base a poli(ácidos carboxílicos ( $C_2-C_{20}$ )) que presentan, al menos, un grupo amino terciario, con aminas primarias o secundarias.

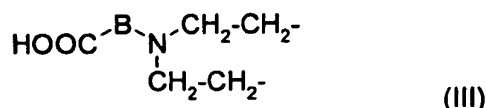
65 Los poli(ácidos carboxílicos ( $C_2-C_{20}$ )) que presenta, al menos, un grupo amino terciario, que subyace al componente (a) contienen, preferentemente, al menos 3 grupos carboxilo, especialmente 3 a 12, sobre todo, 3 a 5 grupos carboxilo. Las unidades de ácido carboxílico en los ácidos policarboxílicos presentan, preferentemente, 2 a 10 átomos de carbono, especialmente, son unidades de ácido acético. Las unidades de ácido carboxílico están enlazadas, adecuadamente, a los ácidos policarboxílicos, por ejemplo, a través de uno o múltiples átomos de carbono y/o de nitrógeno. Preferentemente,

están enlazadas a átomos de nitrógeno terciarios, que, en caso de múltiples átomos de nitrógeno, están enlazados a través de cadenas de hidrocarburo.

En un modo de ejecución preferido, la mezcla acorde a la invención contiene como componente (a), al menos, un producto de conversión soluble en aceite en base a poli(ácidos carboxílicos ( $C_2$ - $C_{20}$ ) que presentan, al menos, un grupo amino terciario, de la fórmula general I o II



en las que la variable A representa un grupo alquileo  $C_2$ - $C_6$  de cadena lineal o de cadena ramificada el agrupamiento de la fórmula III,



y la variable B es un grupo alquileo  $C_1$ - $C_{19}$ .

Además, el producto de conversión soluble en aceite del componente (a), especialmente, el de la fórmula general I o II, es una amida, una sal de amida-amonio o una sal de amonio, en el cual no se han convertido, o se ha convertido uno o múltiples grupos de ácidos carboxílicos en grupos amida.

Los grupos alquileo  $C_2$ - $C_6$  de cadena lineal o de cadena ramificada son, por ejemplo 1,1-etileno, 1,2-propileno, 1,3-propileno, 1,2-butileno, 1,3-butileno, 1,4-butileno, 2-metil-1,3-propileno, 1,5-pentileno, 2-metil-1,4-butileno, 2,2-dimetil-1,3-propileno, 1,6-hexileno (hexametileno) y, especialmente 1,2-etileno. Preferentemente, la variable A comprende 2 a 4, especialmente, 2 o 3 átomos de carbono.

Los grupos alquileo  $C_1$ - $C_{19}$  de la variable B son, por ejemplo 1,2-etileno, 1,3-propileno, 1,4-butileno, hexametileno, octametileno, decametileno, dodecametileno, tetradecametileno, hexadecametileno, octadecametileno, nonadecametileno y, especialmente, metileno. Preferentemente, la variable B comprende 1 a 10, especialmente, 1 o 4 átomos de carbono.

Las aminas primarias y secundarias como otro elemento de conversión para ácidos policarboxílicos, para la formación del componente (a), son, usualmente, monoaminas, especialmente, monoaminas alifáticas. Estas aminas primarias y secundarias pueden ser seleccionadas de una gran cantidad de aminas que portan radicales hidrocarburo, eventualmente, unidos entre sí.

En un modo de ejecución preferido, las aminas que subyacen a los productos de conversión solubles en aceite del componente (a) son aminas secundarias y presentan la fórmula general  $\text{HNR}^2$ , en la cual ambas variables R son, independientemente entre sí, respectivamente, radicales alquilo  $C_{10}$ - $C_{30}$ , especialmente, radicales alquilo  $C_{14}$ - $C_{24}$  de cadena lineal o de cadena ramificada. Estos radicales alquilo de cadena larga son, preferentemente, de cadena lineal, o sólo ramificados en un grado reducido. En general, las aminas secundarias mencionadas derivan de ácido grasos o de sus derivados, en lo que respecta a sus radical alquilo de cadena más larga. Preferentemente, ambos radicales R son iguales.

Las aminas secundarias mencionadas pueden estar unidas mediante estructuras de amidas o en forma de sales de amonio a los ácidos policarboxílicos, también puede hallarse sólo una parte como estructura de amidas y la otra parte como sales de amonio. Preferentemente, sólo se encuentran pocos grupos ácidos libres, o ninguno. En un modo de ejecución preferido, los productos de conversión solubles en aceite del componente (a) se encuentran completamente en forma de estructuras de amidas.

Típicos ejemplos del componente (a) son los productos de conversión del ácido nitrilotriacético, del ácido etilendiaminotetraacético o del ácido propileno-1,2-diamintetraacético con, respectivamente, 0,5 a 1,5 mol por grupo carboxilo, especialmente, 0,8 a 1,2 mol por grupo carboxilo, dioleilamina, dipalmitinamina, amina grasa de di-coco, diestearilamina, dibehenilamina o, especialmente, amina grasa de di-sebo. Un componente (a) especialmente preferido es el producto de conversión de 1 mol de ácido etilendiaminotetraacético y 4 mol de amina hidrogenada grasa de di-sebo.

Las poliaminas que subyacen a las amidas ácidas solubles en aceite del componente (b) pueden ser o bien “oligo”aminas estructuralmente definidas de manera inequívoca de bajo peso molecular, o polímeros con hasta 1000, especialmente, hasta 500, sobre todo, hasta 100 átomos de nitrógeno en la macromolécula. En el caso de estas últimas se trata, usualmente, de polialquileniminas, por ejemplo, polietileniminas o polivinilaminas.

Las poliaminas mencionadas se convierten, con ácidos grasos  $C_8$ - $C_{30}$ , especialmente, ácidos grasos  $C_{16}$ - $C_{20}$ , en amidas ácidas solubles en aceite. En lugar de los ácidos grasos libres en principio también pueden utilizarse, para la conversión, derivados reactivos del ácido graso como los correspondientes ésteres, halogenuros o anhídridos.

La conversión de la poliamina con los ácidos grasos en amidas ácidas solubles en aceite del componente (b) se lleva a cabo completa o parcialmente. En este último caso, en general las proporciones inferiores de producto usualmente existen en forma de correspondientes sales de amonio. Sin embargo, la conversión completa a amidas ácidas se puede controlar, en general, a través de parámetros de conversión. La obtención de la amida ácida del componente (b) está descrita en el documento (2).

Como poliaminas adecuadas para la conversión a amidas ácidas del componente (b) mencionaremos, por ejemplo: etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenpentamina, dipropilentríamina, tripropilentetramina, tetrapropilpenpentamina, pentapropilhexamina, polietileniminas de un grado medio de polimerización (correspondiente a la cantidad de átomos de nitrógeno) de, por ejemplo, 10, 35, 50 o 100 así como poliaminas obtenidas por conversión de oligoaminas (por alargamiento de cadena) con acrilnitrilo y posterior hidrogenación, por ejemplo, N,N'-bis-(3-aminopropil)-etilendiamina.

Como ácidos grasos adecuados para la conversión a amidas ácidas del componente (b) se pueden utilizar ácidos grasos puros así como mezclas técnicamente usuales que, por ejemplo, contienen ácido esteárico, ácido palmitínico, ácido láurico, ácido oléico, ácido linólico y/o ácido linolénico. Son de especial interés, en este caso, las mezclas naturales de ácidos grasos, por ejemplo, ácido graso de sebo, ácido graso de aceite de coco, ácido graso de aceite de pescado, ácido graso de aceite de palma de coco, ácido graso de aceite de soja, ácido graso de aceite de colza, ácido graso de aceite de cacahuete o ácido graso de aceite palmitínico que contienen, como componente principal, ácido oleico y ácido palmitínico.

En un modo de ejecución preferido, la mezcla acorde a la invención contiene, como componente (b), al menos una amida ácida soluble en aceite de poliaminas alifáticas con 2 a 6 átomos de nitrógeno y ácidos grasos  $C_{16}$ - $C_{20}$ , asimismo, todas las funciones amino primarias y secundarias de la poliamina están convertidas en funciones amina ácida.

Un típico ejemplo de una amida ácida soluble en aceite del componente (b) es el producto de conversión de 3 mol de ácido oléico con 1 mol de dietilenotriamina.

Los ácidos  $\alpha,\beta$ -dicarboxílicos subyacen a los productos de conversión solubles en aceite del componente (c), con 4 a 300, especialmente, 4 a 75, sobre todo, 4 a 12 átomos de carbono, usualmente son ácido succínico, ácido maleico, ácido fumárico o derivados, que en el grupo etileno etenileno que conforma un puente pueden presentar sustituyentes de hidrocarbilo de cadena más corta o más larga, que pueden contener o portar heteroátomos y/o grupos funcionales. Para la conversión con las alquilaminas primarias, en general éstas se utilizan en forma de un ácido dicarboxílico libre o de sus derivados reactivos. Como derivados reactivos pueden utilizarse halogenuros de ácido carboxílico, ésteres de ácido carboxílico o, especialmente, anhídridos de ácido carboxílico.

En un modo de ejecución preferido, la mezcla acorde a la invención contiene como componente (c) al menos un producto de conversión soluble en aceite de anhídrido de ácido maleico y alquilaminas primarias.

Las alquilaminas primarias que subyacen a los productos de conversión solubles en aceite del componente (c), usualmente son alquilmonoaminas de cadena media o larga con, preferentemente 8 a 30, especialmente, 12 a 22 átomos de carbono, y cadena alquilo lineal o ramificada, saturada o insaturada, por ejemplo, octilamina-, nonilamina, iso-nonilamina, decilamina, undecilamina, tridecilamina, iso-tridecilamina, tetradecilamina, pentadecilamina, heptadecilamina, octadecilamina así como las mezclas de tales aminas. Si se desea utilizar las aminas grasas naturales como tales alquilaminas naturales, son adecuadas, sobre todo, la amina de coco, la amina de sebo, la oleilamina, araquidilamina o behenilamina así como sus mezclas. Los productos de conversión del componente (c) se encuentran usualmente, según la estequiometría y la conducción de reacción como semiamidas o bisamidas del ácido maleico; también pueden contener cantidades inferiores de correspondientes sales de amonio. La obtención de los productos de conversión solubles en aceite del componente (c) a partir de anhídrido de ácido maleico y alquilaminas primarias se describe en el documento (1).

## ES 2 336 962 T3

Un típico ejemplo de un producto de conversión soluble en aceite del componente (b) es el producto de conversión de 1 mol de anhídrido de ácido maleico con 1 mol de iso-tridecilamina que se halla, predominantemente, como semiamida del ácido maleico.

5 La mezcla acorde a la invención puede ser obtenida a través de una simple mezcla, eventualmente, en un solvente adecuado, de los componentes (a) y (b) o (a) a (c) sin suministro de calor.

Si el componente (c) no se utiliza, la mezcla acorde a la invención contiene los componentes (a) y (b) preferentemente, en las siguientes proporciones, asimismo, la suma de estos dos componentes es, respectivamente, del 100% en peso:

(a) 50 a 95% en peso, especialmente, 55 a 85% en peso, sobre todo, 60 a 70% en peso;

(b) 5 a 50% en peso, especialmente, 15 a 45% en peso, sobre todo, 30 a 40% en peso.

Si el componente (c) se utiliza, la mezcla acorde a la invención contiene los componentes (a) a (c) preferentemente, en las siguientes proporciones, asimismo, la suma de estos tres componentes es, respectivamente, del 100% en peso:

(a) 50 a 85% en peso, especialmente, 55 a 75% en peso, sobre todo, 60 a 70% en peso;

(b) 10 a 40% en peso, especialmente, 15 a 35% en peso, sobre todo, 20 a 30% en peso;

(c) 1 a 25% en peso, especialmente, 5 a 20% en peso, sobre todo, 10 a 20% en peso;

La mezcla acorde a la invención es adecuada como aditivo para combustibles, especialmente, para combustibles de destilado medio. Los combustibles de destilado medio, que pueden utilizarse, especialmente, como gasóleos, queroseno, diesel (carburantes diesel) o fuel-oil ligeros, frecuentemente se denominan aceites combustibles. Tales combustibles de destilado medio presentan, en general, temperaturas de evaporación de hasta 150 a 400°C.

La mezcla acorde a la invención puede ser agregada a los combustibles directamente, es decir, sin diluir, pero preferentemente, como solución al 10 a 70% en peso, especialmente, como solución al 30 a 65% en peso, sobre todo, como solución de 45 a 60% en peso (concentrado) en un solvente adecuado, usualmente, un solvente de hidrocarburo. Por ello, también es objeto de la presente invención, un concentrado de este tipo, que contiene 10 a 70% en peso, especialmente, 30 a 65% en peso, sobre todo 45 a 60% en peso, en relación a la cantidad total del concentrado, de la mezcla acorde a la invención, disuelto en un solvente de hidrocarburo. Los solventes usuales son, en este contexto, hidrocarburos alifáticos o aromáticos, por ejemplo, xilenos o mezclas de sustancias aromáticas con un alto punto de ebullición, como el solvente nafta. También los combustibles de destilado medio mismos pueden ser utilizados como solventes para dichos concentrados.

La tasa de dosificación de la mezcla en los combustibles es, en general, de 10 a 10.000 ppm en peso, especialmente, 50 a 5000 ppm en peso, sobre todo, 50 a 1000 ppm en peso, por ejemplo, 150 a 400 ppm en peso, siempre en relación a la cantidad total de combustible de destilado medio.

En un modo de ejecución preferido, la mezcla acorde a la invención se utiliza como aditivo para combustibles, que

(A) 0,1 a 75% en peso, preferentemente, 0,5 a 50% en peso, especialmente, 1 a 25% en peso, sobre todo, de 3 a 12% en peso de, al menos, un biocombustible basado en ésteres de ácidos grasos, y

(B) 25 a 99,9% en peso, preferentemente, 50 a 99,5% en peso, especialmente, 75 a 99% en peso, sobre todo, 88 a 97% en peso de destilados medios de origen fósil y/o de origen vegetal y/o animal, que representan, esencialmente, mezclas de hidrocarburos y son libres de ésteres de ácidos grasos.

El componente de combustible (A) frecuentemente también es denominado "biodiesel". En el caso del componente de combustible (A) se trata, preferentemente de alquilésteres de ácidos grasos derivados de aceites y/o grasas vegetales y/o animales. Por alquilésteres se entiende, usualmente, alquilésteres bajos, especialmente, alquilésteres C1-C4, que se obtienen por transesterificación de los glicéridos presentes en aceites y/o grasas vegetales y/o animales, especialmente, triglicéridos, mediante alcoholes bajos, por ejemplo etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec.-butanol, tert.-butanol o, especialmente, metanol ("FAME").

Ejemplos de aceites vegetales que pueden ser convertidos en correspondientes alquilésteres y, con ello, pueden conformar la base para biodiesel, son aceite de ricino, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de palmisto, aceite de coco, aceite de mostaza, aceite de semillas de algodón, así como, especialmente, aceite de girasol, aceite de palma, aceite de soja y aceite de colza. Otros ejemplos incluyen aceites que se pueden obtener de trigo, yute, sésamo y árbol de Shea; también se pueden utilizar aceite de arachis, aceite de jatropha y aceite de linaza. La obtención de estos aceites y su conversión en los alquilésteres se conocen en el estado actual de la técnica o pueden ser derivados a partir de él.

Los aceites vegetales ya usados, por ejemplo, aceite de fritura usado, eventualmente, tras una purificación correspondiente, también pueden ser convertidos en alquilésteres y, de ese modo, servir como base para el biodiesel.

Las grasas vegetales, en principio, también se pueden utilizar como fuentes de biodiesel, pero tienen un papel secundario.

Ejemplos de grasas y aceites animales, que son convertidos en correspondientes alquilésteres y con ello pueden conformar la base de biodiesel, son aceite de pescado, sebo vacuno, sebo de cerdos y grasas y aceites similares, obtenidos como desechos durante la matanza o el procesamiento de animales de granja o salvajes.

Como ácidos grasos saturados o insaturados que subyacen a los aceites y/o grasas vegetales y/o animales mencionados que, en general presentan 12 a 22 átomos de carbono y pueden portar grupos funcionales adicionales, como grupos hidroxilo, se presentan en los alquilésteres, sobre todo, en forma de ácido láurico, ácido miristínico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oléico, ácido linólico, ácido linolénico, ácido eladínico, ácido erúico y ácido ricinoleico, especialmente, en forma de mezclas de tales ácidos grasos.

Alquilésteres bajos típicos en base a aceites y/o grasas vegetales y/o animales, que pueden utilizarse como biodiesel o componentes de biodiesel, son, por ejemplo metiléster de aceite de girasol, metiléster de aceite de palma ("PME"), metiléster de aceite de soja ("SME") y, especialmente, metiléster de aceite de colza ("RME").

Sin embargo, también pueden ser utilizados como biodiesel o componentes para biodiesel los monoglicéridos, diglicéridos y, especialmente, los triglicéridos mismos, por ejemplo, aceite de ricino, o mezclas de tales glicéridos.

En el marco de la presente invención, se debe entender, por componente de combustible (B) combustibles de destilado medio de ebullición en el área de 120 a 450°C. Dichos combustibles de destilado medio se utilizan, especialmente, como combustible diesel, fuel-oil o queroseno, asimismo, son especialmente preferidos el combustible diesel y el fuel-oil.

Se denominan combustibles de destilado medio los combustibles y carburantes que se obtienen por destilación de aceite crudo y cuyo punto de ebullición se encuentra en el rango de 120 a 450°C. Preferentemente, se utilizan destilados medios pobres en azufre, es decir, aquellos que contienen menos de 350 ppm de azufre, especialmente, menos de 200 ppm de azufre, sobre todo, menos de 50 ppm de azufre. En casos especiales contienen menos de 10 ppm de azufre, estos destilados medios también se denominan "libres de azufre". En general, se trata, en dicho caso, de destilados de aceite crudo sometidos a una refinación hidrogenante y que por ello presentan sólo cantidades reducidas de compuestos poliaromáticos y polares. Preferentemente, se trata de tales destilados medios que presentan puntos de destilación del 95% debajo de 370°C, especialmente, debajo de 350°C y, en casos especiales, debajo de 330°C.

Los destilados medios pobres en azufre o libres de azufre también pueden ser obtenidos a partir de fracciones pesadas de petróleo, que ya no se pueden destilar a presión atmosférica. Como procedimiento típico de conversión para la obtención de destilados medios de fracciones pesadas de petróleo mencionaremos las siguientes: Hidrocrqueo, craqueo térmico, craqueo catalítico, procesos de coque y/o visbreaking. Según la realización del procedimiento, los destilados medios son obtenidos pobres en azufre o libres de azufre o son sometidos a una refinación hidrogenante.

Preferentemente, los destilados medios presentan una proporción de sustancias aromáticas inferior a 28% en peso, especialmente, inferior a 20% en peso. La proporción de parafina normal es de entre 5% y 50% en peso, preferentemente, se encuentra entre 10 y 35% en peso.

Entre los destilados medios denominados componentes de combustible (B) se deben entender, en este caso, también aquellos que, o bien se pueden desprender indirectamente de fuentes fósiles, como petróleo o gas natural o de biomasa, a través de gasificación y posterior hidrogenación. Un típico ejemplo de un combustible de destilado medio, obtenido indirectamente de fuentes fósiles es el combustible diesel GTL ("gas-to-liquid") generado mediante la síntesis Fischer-Tropsch. A partir de la biomasa, por ejemplo, a través del proceso BTL ("bio-to-liquid") se obtiene un destilado medio que, o bien se puede utilizar solo o en una mezcla con otros destilados medios como componente de combustible (B). Entre los destilados medios también se encuentran los hidrocarburos obtenidos a través de hidrogenación de grasas y aceites grasos. Contienen predominantemente parafinas. Los combustibles de destilado medio mencionados tienen en común que representan, esencialmente, mezclas de hidrocarburos y son libres de ésteres de ácidos grasos.

Las calidades del fuel-oil y de los carburantes diesel están determinados, por ejemplo, en DIN 51603 y EN 590 (véase, también, la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Enciclopedia Ullman de industria química), 5ª edición, tomo A12, página 617 y siguientes, a la cual aquí se hace referencia expresamente).

La mezcla acorde a la invención se utiliza en los combustibles mencionados, preferentemente, en la función de dispersante de parafina ("WASA"). La mezcla acorde a la invención frecuentemente despliega muy bien su efecto sólo junto con los mejoradores usuales de flujo.

Se entiende por mejoradores de flujo, en el marco de la presente invención, todos aquellos aditivos que mejoran las cualidades de frío de combustibles de destilado medio. Además de los mejoradores de flujo en frío en sí ("MDFI")

## ES 2 336 962 T3

estos también comprenden los nucleadores (véase también la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, tomo A16, página 719 y siguientes).

Los combustibles de destilado medio acordes a la invención, además de la mezcla acorde a la invención, en el caso de la presencia de mejoradores de flujo en frío los contienen en una cantidad de, usualmente, 1 a 2000 ppm en peso, preferentemente, 5 a 1000 ppm en peso, especialmente, 10 a 750 ppm en peso y, sobre todo, 50 a 500 ppm en peso, por ejemplo, de 150 a 400 ppm en peso.

Como dichos mejoradores de flujo en frío se pueden utilizar, especialmente, en combinación con las mezclas acordes a la invención, uno o múltiples de los mejoradores mencionados a continuación, que son representantes usuales para la implementación en combustibles de destilado medio:

(d) copolímeros de etileno con, al menos, otro monómero insaturados etilénicamente;

(e) polímeros peine;

(f) poloxialquilenos;

(g) ácidos sulfocarboxílicos o ácidos sulfónicos o sus derivados;

(h) éster de ácido poli(met)acrílico.

En el caso de los copolímeros de etileno, al menos, un monómero más, insaturado etilénicamente del grupo (d), el monómero preferentemente está seleccionado entre los ésteres de ácido alquenilcarboxílico, ésteres de ácido (met)acrílico y olefinas.

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

Ésteres de ácido (met)acrílico adecuados son, por ejemplo, ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes  $C_1$ - $C_{10}$ , especialmente, con metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, isobutanol, tert-butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, 2-etilhexanol, nonanol y decanol.

Ésteres de ácidos alquenilcarboxílicos adecuados son, por ejemplo, los ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos con 2 a 20 átomos de carbono, cuyo radical hidrocarburo puede ser lineal o de cadena ramificada. Se prefieren, entre ellos, los ésteres de vinilo. Se prefieren, como ácido carbónico con radical hidrocarburo de cadena ramificada a aquellos cuya ramificación se halla en la posición  $\alpha$  respecto del grupo carboxilo, asimismo, el átomo de carbono  $\alpha$  es, de modo especialmente preferido, terciario, es decir, el ácido carbónico es un denominado ácido neocarbónico. Pero preferentemente, el radical hidrocarburo es lineal.

Ejemplos de ésteres de ácidos alquenilcarboxílicos son acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, vinil-2-etilhexanoato, viniléster de ácido neopentano, viniléster de ácido hexano, viniléster de ácido neononano, viniléster de ácido neodecano y los correspondientes propenilésteres, asimismo, se prefieren los ésteres de vinilo. Un éster alquenilcarboxílico especialmente preferido es el acetato de vinilo; los copolímeros resultantes típicos del grupo (d) son copolímero de etileno y acetato de vinilo ("EVA"), que se utilizan en mayor medida en carburantes diesel.

De modo especialmente preferido, el monómero insaturados etilénicamente es seleccionado entre los ésteres de ácidos alquenilcarboxílicos.

También son adecuados los copolímeros que contienen dos o múltiples ésteres de ácido alquenilcarboxílico diferentes entre sí copolimerizados, asimismo, éstos se diferencian en la función alqueno y/o en el grupo de ácido carboxílico. También son adecuados los copolímeros que, además del o de los ésteres de ácido alquenilcarboxílico contienen, al menos, una olefina y/o, al menos, un éster de ácido (met)acrílico copolimerizado.

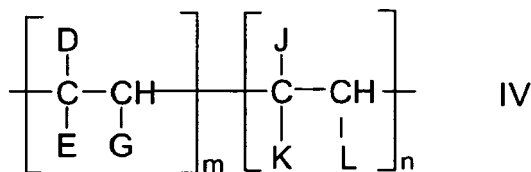
El monómero insaturado etilénicamente está copolimerizado en el copolímero del grupo (d) en una cantidad de, preferentemente, 1 a 50% en mol, especialmente, de 10 a 50% en mol y, sobre todo, de 5 a 20% en mol, en relación al copolímero total.

El copolímero de grupo (d) presenta, preferentemente, un peso molecular de cifra media  $M_n$  de 1000 a 20 000, de modo especialmente preferido, de 1 000 a 10 000 y, especialmente, de 1 000 a 6 000.



## ES 2 336 962 T3

Los polímeros del grupo (e) son, por ejemplo, aquellos polímeros descritos en "Comb-Like Polymers. Structure and Properties", (Polímeros tipo peine, estructura y propiedades), N. A. Platé y V. P. Shibaev, J. Poly. Sci. Macromolecular Revs. 8, páginas 117 a 253 (1974). De los allí descritos son adecuados, por ejemplo, los polímeros peine de la fórmula IV,



en la cual

D representa  $R^{17}$ ,  $\text{COOR}^{17}$ ,  $\text{OCOR}^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $\text{OCOR}^{17}$  u  $\text{OR}^{17}$ ,

E representa H,  $\text{CH}_3$ , D o  $R^{18}$ ,

G es H o D,

J es H,  $R^{18}$ ,  $R^{18}\text{COOR}^{17}$ , arilo o heterociclo,

K es H,  $\text{COOR}^{18}$ ,  $\text{OCOR}^{18}$ ,  $\text{OR}^{18}$  o  $\text{COOH}$ ,

L es H,  $R^{18}\text{COOR}^{18}$ ,  $\text{OCOR}^{18}$ ,  $\text{COOH}$  o arilo,

en la cual,

$R^{17}$  es un radical hidrocarburo con, al menos, 10 átomos de carbono, preferentemente, con 10 a 30 átomos de carbono,

$R^{18}$  es un radical hidrocarburo con, al menos, 1 átomo de carbono, preferentemente, con 10 a 30 átomos de carbono,

m es una fracción molar en el área de 1,0 a 0,4, y

n es una fracción molar en el área de 0 a 0,6.

Los polímeros peine preferidos se pueden obtener, por ejemplo, mediante la copolimerización de anhídrido de ácido maleico o ácido fumárico con otro monómero insaturado etilénicamente, por ejemplo, con una olefina  $\alpha$  o un éster insaturado, como acetato de vinilo, y la posterior esterificación de la función anhídrido o la función ácido con un alcohol con, al menos, 10 átomos de carbono. Otros polímeros peine preferidos son copolímeros de olefinas  $\alpha$  y comonomeros esterificados, por ejemplo, copolímeros esterificados de estírol y anhídrido de ácido maleico o copolímeros esterificados de estírol y ácido fumárico. También son adecuadas otras mezclas de polímeros peine. Los polímeros peine pueden ser polifumaratos o polimaleinatos. Además, son polímeros peine adecuados los homopolímeros y copolímeros de viniléter.

Polioxilaquilenos adecuados del grupo (f) son, por ejemplo, poloxialquilenésteres, poloxialquilenéteres, poloxialquilenésteres/éteres o sus mezclas. Preferentemente, los compuestos de poloxialquilenos contienen, al menos, uno, de modo especialmente preferido, al menos, dos grupos alquilo lineales con, respectivamente, 10 a 30 átomos de carbono y un grupo polioxialquilenos con un peso molecular de hasta 5000. El grupo alquilo del radical polioxialquilenos contiene, a su vez, preferentemente, 1 a 4 átomos de carbono. Este tipo de compuestos de poloxialquilenos están descritos, por ejemplo, en la memoria EP-A-0 061 895, así como en la memoria US 4 491 455, por lo cual se remite a ello en su totalidad. Los poloxialquilenésteres, poloxialquilenéteres y poloxialquilenésteres/éteres preferidos presentan la fórmula general V:



en la cual

$R^{19}$  y  $R^{20}$  representan, respectivamente, independientes entre sí,  $R^{21}$ ,  $R^{21}-\text{CO}-$ ,  $R^{21}-O-\text{CO}(\text{CH}_2)_2-$  o  $R^{21}-O-\text{CO}(\text{CH}_2)_z-\text{CO}-$ ,

asimismo,  $R_{21}$  representa un alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{30}$  lineal,

y es un número de 1 a 4,

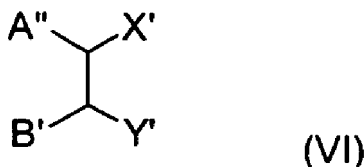
x es un número de 2 a 200, y

z es un número de 1 a 4.

## ES 2 336 962 T3

Los compuestos de polioxialquileo preferidos de la fórmula V, en la cual tanto  $R^{19}$  como así también  $R^{20}$  representan  $R^{21}$ , son polietilenglicoles y polipropilenglicoles con un peso molecular de cifra media de 100 a 5000. Los polioxialquileos preferidos de la fórmula V, en la cual uno de los radicales  $R^{19}$  representa  $R^{21}$  y el otro representa  $R^{21}$ -CO, son ésteres de polioxialquileo de ácidos grasos con 10 a 30 átomos de carbono, como ácido esteárico o ácido behénico. Los compuestos de polioxialquileo preferidos, en los que  $R^{19}$  como así también  $R^{20}$  representan un radical  $R^{21}$ -CO, son diésteres de ácidos grasos con 10 a 30 átomos de carbono, preferentemente de ácido esteárico o ácido behénico.

Los ácidos sulfocarboxílicos o ácidos sulfónicos adecuados, o sus derivados del grupo (g) son, por ejemplo, aquellos de la fórmula general VI



en la cual

$Y'$  es  $SO_3-(NR^{25}_3R^{26})+$ ,  $SO_3-(NHR^{25}_2R^{26})+$ ,  $SO_3-(NH_2R^{25}R^{26})$ ,  $SO_3-(NH_3R^{26})$  o  $SO_2NR^{25}R^{26}$ ,

$X'$  es  $Y'$ ,  $CONR^{25}R^{27}$ ,  $CO_2-(NR^{25}_3R^{27})+$ ,  $CO_2-(NHR^{25}_2R^{27})+$ ,  $R^{28}-COOR^{27}$ ,  $NR^{27}COR^{27}$ ,  $R^{28}OR^{27}$ ,  $R^{28}OCOR^{27}$ ,  $R^{28}R^{27}$ ,  $N(COR^{25})R^{27}$  o  $Z-(NR^{25}_3R^{27})+$ ,

en la cual,

$R^{25}$  representa un radical hidrocarburo,

$R^{26}$  y  $R^{27}$  representa un alquilo, un alcoxialquilo o un polialcoxialquilo con, al menos, 10 átomos de carbono en la cadena principal,

$R^{28}$  representa un alquileo  $C_2-C_5$ ,

$Z-$  representa un equivalente de aniones y

$A''$  y  $B'$  representan alquilo, alqueno o dos radicales hidrocarburo sustituidos o conforman, junto con los átomos de carbono, a los cuales están unidos, un sistema de anillos aromático o cicloalifático.

Este tipo de ácidos sulfocarboxílicos o ácidos sulfónicos y sus derivados están descritos en la memoria EP-A-0 261 957, a lo cual se remite aquí en su totalidad.

Ésteres de ácido poli(met)acrílico adecuados del grupo (h) son tanto homopolímeros como así también copolímeros de ésteres de ácido acrílico y metacrílico. Se prefieren los copolímeros de, al menos, dos ésteres de ácido (met)acrílico diferentes entre sí, que se diferencian respecto del alcohol condensado. Eventualmente, el copolímero contiene otro monómero diferente insaturado oleofínicamente, copolimerizado. El peso molecular medio del polímero es de, preferentemente, 50000 a 500000. Un polímero especialmente preferido es un copolímero de ácido metacrílico y ésteres de ácido metacrílico de alcoholes saturados  $C_{14}$  y  $C_{15}$ , asimismo, los grupos ácidos están neutralizados con talamina hidrogenada. Los ésteres de ácido poli(met)acrílico adecuados están descritos, por ejemplo, en la memoria WO 00/44857, a la cual aquí se remite en su totalidad.

Con los mejoradores de flujo usuales - por ejemplo copolímeros de etileno y acetato de vinilo del grupo (d), como se describen en la memoria WO 99/29748 (4), o polímeros peine del grupo (e), como se describen en la memoria WO 2004/035715 (5), conforman la mezcla acorde a la invención, en su función como dispersante de parafina, un sistema de estabilización de frío eficiente y de aplicación múltiple para combustibles de destilado medio, especialmente, para aquellos con una cantidad de biodiesel.

Del mismo modo puede ser mejorada una serie de otras características de los combustibles utilizando la mezcla acorde a la invención. A modo de ejemplo mencionaremos aquí sólo el efecto adicional de protección contra la corrosión o la mejora de la estabilidad ante la oxidación.

Al utilizarse en combustibles pobres en azufre, que contienen predominantemente, o solamente, el componente (B), la implementación de la mezcla acorde a la invención, especialmente, en combinación con los mejoradores de flujo, puede contribuir a la mejora del efecto de lubricación. El efecto de lubricación es determinado, por ejemplo, en la denominada prueba HFRR, acorde a ISO 12156.

## ES 2 336 962 T3

La mezcla acorde a la invención puede ser agregada, para la mejora de sus características, tanto a combustibles de destilado medio, completamente de origen fósil, es decir, obtenidos a partir del petróleo, como así también combustibles que además de una parte basada en petróleo contienen una parte de biodiesel. En ambos casos se observa una notable mejora del comportamiento de flujo en frío del combustible de destilado medio, es decir, una reducción de los valores CP y/o de los valores CFPP, independientemente del origen o de la composición del combustible. Los cristales de parafina precipitados se mantienen, de manera efectiva, en suspensión, de modo que no se producen obstrucciones de filtros y conductos por la parafina sedimentada. La mezcla acorde a la invención presenta un efecto positivo amplio, y, de ese modo, provoca que los cristales de parafina precipitados se dispersen muy bien en los diferentes combustibles de destilado medio.

También son objeto de la presente invención los combustibles, especialmente, aquellos con cierta cantidad de biodiesel, que contienen la mezcla acorde a la invención.

En general, los combustibles mencionados, o los concentrados de aditivos para combustibles mencionados, contienen, como otros aditivos adicionales, en cantidades usuales para ello, mejoradores de flujo (como descrito anteriormente), otros dispersantes de parafina, mejoradores de conductividad, aditivos de protección contra la corrosión, aditivos de lubricidad, antioxidantes, desactivadores de metal, antiespumantes, agentes demulsionantes, detergentes, mejoradores del índice de cetano, solventes o diluyentes, colorantes o aromatizantes o sus mezclas. Los aditivos mencionados adicionales que aún no fueron tratados anteriormente, son conocidos por el especialista y no requieren, por ello, de mayor explicación.

Los siguientes ejemplos tienen la finalidad de explicitar la invención, sin limitarla.

### Ejemplos

#### *Componentes aditivos utilizados*

Componente (a): ácido etilendiaminotetraacético convertido con 4 mol de amina hidrogenada de grasa di-sebo, obtenido en el solvente nafta, como descrito en el ejemplo 1 del documento (1);

Componente (b): dietilenotriamina convertida con 3 mol de ácido oléico, obtenida como descrito en el ejemplo A 69, de la tabla 1 del documento (2);

Componente (c): anhídrido de ácido maleico convertido con 1 mol de tridecilamina, obtenido en el solvente nafta, como descrito en el ejemplo 2 del documento (1);

A partir de los componentes mencionados anteriormente (a) a (c) se obtuvieron los siguientes concentrados K1 (acorde a la invención), K2 (comparación) und K3 (comparación):

TABLA 1

	K1	K2 (comparación)	K3 (comparación)
Componente (a):	63	83	-
Componente (b):	22	-	100
Componente (c):	15	17	-

Las proporciones de la mezcla de la tabla 1 están indicadas en % en peso; la proporción de disolvente de estas mezclas fue de 40% en peso, adicionalmente, estas mezclas contienen un 5% de aditivos usuales sin incidencia sobre el efecto mejorador de flujo en frío.

Los carburantes diesel alemanes de invierno mencionados (DK1 a DK7) se caracterizan por los siguientes parámetros:

DK1: CP (según ISO 3015): -5,9°C, CFPP (según EN 116): -9°C; densidad d15 (DIN 51577): 837,5 kg/m<sup>3</sup>; inicio de ebullición (DIN 51751): 178°C, final de ebullición: 364°C; proporción de parafina (según GC): 16,6% en peso

DK2: CP (según ISO 3015): -5,9°C, CFPP (según EN 116): -7°C; inicio de ebullición (DIN 51751): 180°C, final de ebullición: 362°C; proporción de parafina (según GC): 16,6% en peso

## ES 2 336 962 T3

DK3: CP (según ISO 3015): -7,0°C, CFPP (según EN 116): -8°C; densidad d15 (DIN 51577): 831,6 kg/m<sup>3</sup>; inicio de ebullición (DIN 51751): 170°C, final de ebullición: 357°C; proporción de parafina (según GC): 22,1% en peso

DK4: CP (según ISO 3015): -7,0°C, CFPP (según EN 116): -9°C; inicio de ebullición (DIN 51751): 172°C, final de ebullición: 355°C; proporción de parafina (según GC): 22,2% en peso

DK5: CP (según ISO 3015): -7,0°C, CFPP (según EN 116): -9°C; densidad d15 (DIN 51577): 828,9 kg/m<sup>3</sup>; inicio de ebullición (DIN 51751): 176°C, final de ebullición: 356°C; proporción de parafina (según GC): 22,1% en peso

DK6: CP (según ISO 3015): -7,4°C, CFPP (según EN 116): -7°C; densidad d15 (DIN 51577): 827,8 kg/m<sup>3</sup>; inicio de ebullición (DIN 51751): 169°C, final de ebullición: 349°C; proporción de parafina (según GC): 21,8% en peso

DK7: CP (según ISO 3015): -6,5°C, CFPP (según EN 116): -8°C; densidad d15 (DIN 51577): 824,1 kg/m<sup>3</sup>; inicio de ebullición (DIN 51751): 182°C, final de ebullición: 350°C; proporción de parafina (según GC): 23,3% en peso

Como agregados de biodiesel se utilizaron: Metiléster de aceite de colza ("RME"), metiléster de aceite de soja ("SME") o metiléster de aceite de palma ("PME").

Como mejoradores de flujo en frío ("MDFI") se utilizaron, además:

FB1: copolímero de etileno y acetato de vinilo, usual en el mercado, con una proporción de acetato de vinilo de 30% en peso acorde al documento (4);

FB2: mezcla acorde al documento (5) a partir de un copolímero de etileno y acetato de vinilo y un homopolímero de hidrocarbilverilviniléter con estructura tipo peine;

FB1 y FB2 se seleccionaron a partir de sus desempeños CFPP en los carburantes diesel utilizados. Es muy probable que otros carburantes diesel requieran de otros MDFI. En este sentido, las mezclas acordes a la invención no se limitan a la aplicación en relación con FB1 y FB2. En las realizaciones de pruebas descritas a continuación se agregan los aditivos K1 a K3 y FB1 o FB2, siempre por separado, a los carburantes diesel. También es posible mezclar primero los concentrados K1, K2 y K3 con los MDFI FB1 o FB2 y agregarlos luego juntos a los carburantes diesel DK1 a DK7.

### Descripción del método de prueba

Los carburantes DK1 a DK7 se mezclaron con las cantidades indicadas en la siguiente tabla de aditivo de biodiesel, el concentrado K1, K2 o K3 y el mejorado de flujo FB1 o FB2, se mezcló por agitación a 40°C y posteriormente se enfrió hasta alcanzar la temperatura ambiente. En estas muestras de carburantes con aditivos se determinó el CP según ISO 3015 y el CFPP según EN 116. Luego las muestras de carburantes con aditivos se enfrían, en cilindros de vidrio de 500 ml, en un baño frío, desde la temperatura ambiente, con una tasa de enfriamiento de, aproximadamente, 14°C por hora, hasta llegar a los -13°C y luego se almacenaron 16 horas a esta temperatura. En la fase de base, del 20% en volumen, separada a -13°C, se determinó nuevamente, para cada muestra, el CP según ISO 3015 y el CFPP según EN 116. Cuanto menor era la desviación del CP de la fase de base del 20% en volumen, del CP original de cada muestra de combustible, mejor se ha dispersado la parafina.

Los resultados obtenidos están resumidos en la siguiente tabla 2:

# ES 2 336 962 T3

TABLA 2

5	columna 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
10	Nº de muestra	D K	Biodiesel	MD FI	ppm	WASA	ppm	C P*	C P#	CP Delta	CFP P*	CFP P#	% sediment.
15	1-1	D K6	5 % de RME	FB 2	150	K2	150	- 7,4	+1,4	8,8	-19	-9	66
20	1-2					K1	150	- 7,4	- 4,4	3,0	-19	-18	99
25	2-1	D K4	5 % de RME	FB 2	150	K2	150	- 7,0	+1,7	8,7	-23	-10	24
30	2-2					K1	150	- 7,0	- 4,8	2,2	-28	-26	2
35	3-1	D K7	5 % de RME	FB 2	300	K2	250	- 6,5	- 0,6	5,9	-26	-14	74
40	3-2					K1	250	- 6,5	- 5,4	1,1	-29	-28	96
45	4-1	D K5	5 % de RME	FB 2	300	K2	250	- 6,7	- 1,0	5,7	-23	-15	32
50	4-2					K1	250	- 6,7	- 5,9	0,8	-28	-28	0
55	5-1	D K3	10% de RME	FB 2	150	K2	150	- 7,0	- 4,1	2,9	-30	-20	2
60													
65													

# ES 2 336 962 T3

5-2					K1	15 0	- 7, 0	- 4, 6	2,4	-29	-26	2
6-1	D	5% de	FB	15	K2	15 0	- 7, 0	- 4, 4	2,6	-21	-20	4
6-2	K3	SME	2	0	K1	15 0	- 7, 0	- 5, 1	1,9	-22	-21	2
7-1	D	5% de	FB	40	K2	40 0	- 6, 1	- 2, 9	3,2	-20	-19	26
7-2	K3	PME	2	0	K1	40 0	- 6, 1	- 5, 0	1,1	-26	-20	8
8-1	D	sin	FB	20	K2	15 0	- 5, 9	- 4, 8	1,1	-28	-28	6
8-2	K1		1	0	K1	15 0	- 5, 9	- 4, 9	1,0	-29	-29	6
8-3	D	5 % de	FB	20	K2	15 0	- 6, 1	+0 ,3	6,4	-30	-16	26
8-4	K2	RME	1	0	K1	15 0	- 6, 1	- 3, 4	2,7	-29	-27	2
9-1	D K3	sin	FB 2	15 0	K2	15 0	- 7, 0	- 5, 9	1,1	-28	-27	4
9-2					K3	15 0	- 7, 5	3, 5	10,5	-17	-6	24

## ES 2 336 962 T3

						0						
5	9-3				K1	15 0	- 7, 0	- 5, 6	1,4	-28	-20	2
10	9-4				K2	15 0	- 7, 0	+1 ,7	8,7	-23	-10	24
15	9-5	D	5 % de	FB	15							
20		K3	RME	2	0							
25	9-6				K1	15 0	- 7, 0	- 4, 8	2,2	-28	-26	2

### 30 *Leyendas correspondientes a la tabla 2*

La columna 3 indica la cantidad (en % en peso) y el tipo de agregado de biodiesel utilizado.

35 La columna 5 indica la cantidad de dosificación del mejorador de flujo mencionado en la columna 4, FB1 o FB2 ("MDFI") en ppm en peso.

La columna 7 indica la cantidad de dosificación del dispersante de parafina ("WASA") mencionado en la columna 6, K1 (acorde a la invención), K2 (comparación) und K3 (comparación) en ppm en peso.

40 CP\* (columna 8) y CFPP\* (columna 11) indican los valores de las muestras de carburantes con aditivos antes del enfriamiento. CP# (columna 9) y CFPP# (columna 12) indican los valores correspondientes de las fases de base del 20% en volumen, separadas tras del enfriamiento. La columna 10 es el valor absoluto de la diferencia entre CP# y CP\*.

45 La columna 13 incide el % en volumen del sedimento de parafina tras el almacenamiento en el baño frío a -13°C. Si el valor indicado se encuentra en el rango inferior (en el caso de los ejemplos presentados, por debajo del 40% en volumen), vale lo siguiente: Cuanto menor el valor indicado, mejor es el comportamiento de dispersión de la parafina. Sin embargo, valores muy elevados en la columna 13 (en el caso de estos ejemplos, superior al 60% en volumen) también son un indicio de un buen comportamiento de dispersión de parafina. En general, una sedimentación de la parafina es crítica desde, aproximadamente, 10 a 30% en volumen, dado que entonces la mayor parte de los cristales de parafina precipitados se hallan en la fase de base del 20% en volumen, utilizada, como hemos descrito, para la caracterización de la efectividad de los aditivos.

55 En la tabla 2 vemos, a partir de los valores CP Delta (columna 10), que en las muestras de carburantes con una proporción de biodiesel en todos los casos se obtuvo una notable mejora del comportamiento de dispersión con K1, en comparación con K2 o K3. Las pruebas de las series 8 y 9 en la tabla 2 muestran el sorprendente efecto de la mezcla acorde a la invención en la sedimentación de parafina de las mezclas de carburantes diesel y biodiesel. En el carburante diesel puro (carburante puro DK3) se obtienen efectos prácticamente igualmente buenos con K1 y K2, mientras que K3 no presenta un rendimiento suficiente en los nuevos carburantes diesel pobres en azufre (pruebas 9-2). Agregando 5% en peso de RME - como, por ejemplo, en las pruebas 8-3/4 y 9-4/6 - desmejora drásticamente el efecto utilizando el ejemplo de comparación K2, mientras que las cualidades de frío, utilizando la mezcla acorde a la invención permanecen prácticamente invariables.

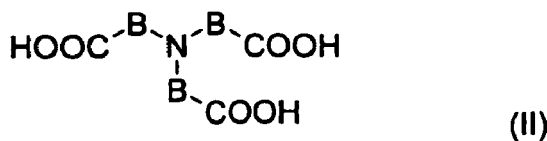
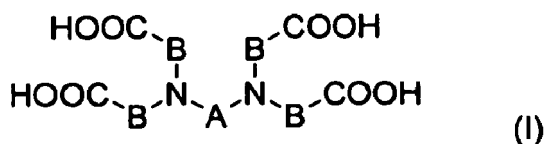
65 Sin embargo, también en el caso de las muestras 9-1 a 9-3 con combustible de destilado medio sin agregado de biodiesel (es decir una muestra de carburante basado solamente en petróleo) se puede observar una ligera mejora con K1 en comparación con K2 y K3, que se puede reconocer en el reducido valor de sedimentación con valores similares de CP y CFPP.

## REIVINDICACIONES

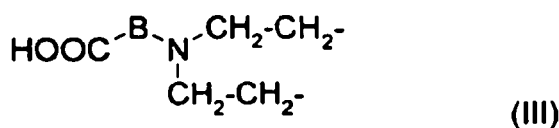
## 1. Mezcla que contiene

- (a) 5 a 95% en peso de, al menos, un compuesto de nitrógeno polar, soluble en aceite, diferente de los componentes (b) y (c), capaz de dispersar suficientemente los cristales de parafina precipitados en frío en combustibles, y seleccionado entre productos de conversión de poli(ácido carboxílicos  $C_2-C_{20}$ ) que presentan, al menos, un grupo amino terciario con aminas primarias o secundarias,
- (b) 1 a 50% en peso de, al menos, una amida ácida soluble en aceite de poliaminas con 2 a 1000 átomos de nitrógeno y ácidos grasos  $C_8-C_{30}$  y
- (c) 0 a 50% en peso de, al menos, un producto de conversión soluble en aceite de ácidos  $\alpha,\beta$ -dicarboxílicos con 4 a 300 átomos de carbono o sus derivados y alquilaminas primarias, en donde la suma de los componentes (a), (b) y (c) alcanza el 100% en peso.

2. Mezcla acorde a la reivindicación 1, que contiene como componente (a), al menos, un producto de conversión soluble en aceite en base a poli(ácidos carboxílicos ( $C_2-C_{20}$ ) que presentan, al menos, un grupo amino terciario, de la fórmula general I o II



en las que la variable A representa un grupo alquileo  $C_2-C_6$  de cadena lineal o de cadena ramificada el agrupamiento de la fórmula III,



y la variable B es un grupo alquileo  $C_1-C_{19}$ .

3. Mezcla acorde a la reivindicación 1 o 2, **caracterizada** porque el producto de conversión soluble en aceite del componente (a) es una amida, una sal de amida-amonio o una sal de amonio, en el cual no se han convertido ningún grupo de ácidos carboxílicos en grupos amida, o se ha convertido uno o múltiples grupos de ácidos carboxílicos en grupos amida.

4. Mezcla acorde a las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque las aminas que subyacen a los productos de conversión solubles en aceite del componente (a) son aminas secundarias y presentan la fórmula general  $\text{HNR}^2$ , en la cual ambas variables R son, independientemente entre sí, respectivamente, radicales alquilo  $C_{10}-C_{30}$  de cadena lineal o de cadena ramificada.

5. Mezcla acorde a las reivindicaciones 1 a 4, que contiene, como componente (b), al menos, una amida ácida soluble en aceite de poliaminas alifáticas con 2 a 6 átomos de nitrógeno y ácidos grasos  $C_{16}-C_{20}$ , asimismo, todas las funciones amino primarias y secundarias de la poliamina están convertidas en funciones amina ácida.

6. Utilización de la mezcla acorde a las reivindicaciones 1 a 5 como aditivo de combustibles.



## ES 2 336 962 T3

7. Utilización de la mezcla acorde a la reivindicación 6 como aditivo para combustibles, que consisten en

(A) 0,1 a 75% en peso de, al menos, un biocombustible basado en ésteres de ácidos grasos, y

(B) 25 a 99,9% en peso de destilados medios de origen fósil y/o de origen vegetal y/o animal, que representan, esencialmente, mezclas de hidrocarburos y son libres de ésteres de ácidos grasos.

8. Utilización acorde a la reivindicación 7, en la cual, en el caso del componente A del combustible, se trata, fundamentalmente, de alquilésteres de ácidos grasos derivados de aceites y/o grasas vegetales y/o animales.

9. Utilización acorde a las reivindicaciones 6, 7 u 8 en la función de dispersante de parafina.

10. Combustibles acordes a las reivindicaciones 6 a 8, que contienen una mezcla acorde a las reivindicaciones 1 a 5.

11. Combustibles acordes a la reivindicación 10, que contienen, como otros aditivos adicionales, en cantidades usuales para ello, mejoradores de flujo, otros dispersantes de parafina, mejoradores de conductividad, aditivos de protección contra la corrosión, aditivos de lubricidad, antioxidantes, desactivadores de metal, antiespumantes, agentes demulsionantes, detergentes, mejoradores del índice de cetano, solventes o diluyentes, colorantes o aromatizantes o sus mezclas.

12. Concentrado de aditivo para combustible, que contiene 10 a 70% en peso, en relación a la cantidad total del concentrado, de una mezcla acorde a las reivindicaciones 1 a 5, disuelto en un solvente de hidrocarburos.

13. Aditivo para combustibles acordes a la reivindicación 12, que contienen, como otros aditivos adicionales, en cantidades usuales para ello, mejoradores de flujo, otros dispersantes de parafina, mejoradores de conductividad, aditivos de protección contra la corrosión, aditivos de lubricidad, antioxidantes, desactivadores de metal, antiespumantes, agentes demulsionantes, detergentes, mejoradores del índice de cetano, solventes o diluyentes, colorantes o aromatizantes o sus mezclas.