



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 208 888**

51 Int. Cl.:

C10L 1/236 (2006.01)

C10L 1/24 (2006.01)

C10L 1/26 (2006.01)

C10L 1/14 (2006.01)

C10L 10/00 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **97915181 .8**

96 Fecha de presentación : **20.03.1997**

97 Número de publicación de la solicitud: **0909305**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.1999**

54 Título: **Aditivos antiestáticos para hidrocarburos.**

30 Prioridad: **01.07.1996 US 674076**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.06.2004**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **17.08.2009**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **17.08.2009**

73 Titular/es: **BAKER HUGHES INCORPORATED**
3900 Essex Lane, Suite 1200
Houston, Texas 77027, US

72 Inventor/es: **Schild, John, A.**

74 Agente: **Sugrañes Moliné, Pedro**

ES 2 208 888 T5

DESCRIPCIÓN

Aditivos antiestáticos para hidrocarburos.

5 **Antecedentes de la invención****Campo de la invención**

10 La presente invención se relaciona con aditivos químicos para incrementar la conductividad de hidrocarburos y, más particularmente, se relaciona con composiciones de copolímero de acrilato sin halógenos que aumentan la conductividad de hidrocarburos líquidos, como disolventes y combustibles, y que controlan de ese modo la acumulación de cargas estáticas potencialmente peligrosas en dichos líquidos y se relaciona con procedimientos de obtención y de uso de dichas composiciones.

15 **Descripción de la técnica relacionada**

Es ampliamente conocido que las cargas electrostáticas se pueden transferir mediante fricción entre dos materiales distintos, no conductores. Cuando ocurre esto, la carga electrostática así creada aparece en la superficie de los materiales que contactan. La magnitud de la carga generada depende de la naturaleza y, más particularmente, de la conductividad respectiva de cada material.

25 Tal vez los ejemplos mejor conocidos de acumulación de carga electrostática incluyen aquellos que ocurren cuando uno arrastra los pies a través de un suelo enmoquetado, o cuando uno pasa su mano a través del pelo de otro o a través del pelaje de un animal. Aunque es menos conocido comúnmente, la acumulación de carga electrostática también puede ocurrir cuando se mezcla un sólido con un líquido y cuando el agua sedimenta a través de una disolución de hidrocarburo. Las últimas situaciones son del mayor interés para la industria del petróleo, para cuando dichas cargas se acumulan en o alrededor de líquidos inflamables, su eventual descarga puede conducir a la formación de chispas incendiarias y quizás a un fuego serio o a una explosión.

30 Mientras la formación de chispas incendiarias es un problema omnipresente en la industria del petróleo, el potencial para la aparición de fuego y explosión se encuentra probablemente en su mayor nivel durante la manipulación, la transferencia y el transporte del producto. Por ejemplo, se sabe que las cargas estáticas se acumulan en disolventes y combustibles cuando éstos fluyen a través de tuberías, especialmente cuando estos líquidos fluyen a través de filtros de elevada área superficial o filtros “finos” y de otros controles de proceso, como es común durante el llenado de camiones cisterna. Se pueden emplear contramedidas designadas para evitar la acumulación de cargas electrostáticas sobre un contenedor que se esté llenando y para evitar las chispas desde el contenedor conductor a tierra, como la toma a tierra del contenedor (es decir, la “conexión a masa”) y el puenteo. Pero se ha reconocido que estas medidas son inadecuadas para tratar con éxito todos los peligros electrostáticos presentados por los combustibles de hidrocarburos.

40 Solos, la toma a tierra y el puenteo no son suficientes para evitar la acumulación electrostática en líquidos orgánicos volátiles, de baja conductividad, tales como combustibles destilados como el gasóleo, la gasolina, combustible de aviación, combustibles de turbina y queroseno. De forma similar, la toma a tierra y el puenteo no evitan la acumulación de carga estática en aceites de hidrocarburo ligero relativamente limpios (es decir, sin contaminantes) como disolventes orgánicos y líquidos de limpieza. Esto es porque la conductividad de estos compuestos orgánicos es tan baja que una carga estática se mueve muy lentamente a través de estos líquidos y puede tardar una cantidad de tiempo considerable en alcanzar la superficie de un contenedor conductor conectado a tierra. Hasta que esto ocurre, se puede alcanzar una elevada diferencia de potencial eléctrico superficial que puede crear una chispa incendiaria. Así puede tener lugar la ignición o la explosión en un ambiente de aire-vapor de hidrocarburo.

50 Uno puede atacar directamente la fuente del incremento de peligro presentada por estos líquidos orgánicos de baja conductividad mediante el aumento de la conductividad del líquido con aditivos. La conductividad aumentada del líquido reducirá sustancialmente el tiempo necesario para que se conduzcan afuera por la superficie interna del contenedor conectado a tierra cualquiera de las cargas que existen en el líquido. Se conocen varias composiciones para su uso como aditivos de hidrocarburos líquidos para incrementar la conductividad eléctrica de estos líquidos. Por ejemplo, en las Patentes U.S. Nos. 3.578.421, 3.677.724, 3.807.977, 3.811.848 y 3.917.466 hay descritos aditivos antiestáticos, generalmente de la clase copolímero de alfaolefina-sulfona. En la Patente U.S. No. 3.677.725 se describe un aditivo antiestático de la clase copolímero de alfaolefina-anhídrido maléico. En la Patente U.S. No. 3.578.421 se describen aminas antiestáticas y copolímeros de metil vinil éter-anhídrido maléico. Aún además, en la Patente U.S. No. 3.652.238 se describen aminas alifáticas-poliiolefinas fluoradas antiestáticas. De forma similar, se describen sales de cromo y fosfatos de amina antiestáticos en la Patente U.S. No. 3.758.283. Y en la Patente U.S. No. 4.333.741 se describen copolímeros de olefina-acrilo-nitrilo para su uso como aditivos antiestáticos en hidrocarburos.

65 Las composiciones copoliméricas de olefina-acrilonitrilo, tal y como se indicó anteriormente, han probado ser eficaces como agentes antiestáticos o “disipadores estáticos”, tal y como se conocen también, cuando se combinan con hidrocarburos líquidos volátiles.

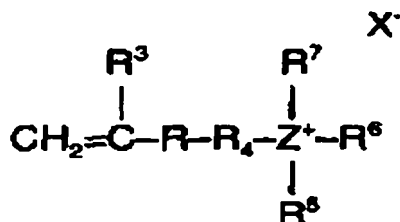
En el pasado, las composiciones que contienen halógenos introducidas en los combustibles han jugado un significativo papel en alcanzar propiedades antiestáticas en los combustibles. Mientras estas composiciones que contienen halógenos son eficaces como agentes antiestáticos, en ciertas situaciones, algunos compuestos de hidrocarburos que contienen halógenos se han ligado a riesgos para la salud humana y animal, así como a la degradación medioambiental. Promulgaciones legislativas recientes, incluyendo la enmienda de 1990 al "Acta del Aire Limpio (The Clean Air Act)" en los Estados Unidos, señalan una tendencia a alejarse del uso permisible continuado en algunos medios de composiciones que contienen halógenos. Incluso donde aún se permite el uso de composiciones que contienen halógenos, estrictos reglamentos gobiernan a menudo el uso, almacenamiento y, en particular, la gestión y/o el tratamiento de corrientes residuales que contienen a estas composiciones. Dichos factores ponen en tela de juicio la práctica continuada y la viabilidad económica de agentes antiestáticos que contienen halógenos, independientemente del medio que esté siendo tratado.

Otras composiciones anteriores de la técnica han contenido necesariamente tanto azufre como aproximadamente 10% (en peso de ingredientes activos) en una forma que aumenta o crea la contaminación por azufre de los combustibles o de otros líquidos tras su adición a los mismos. El azufre en distintas formas, como dióxido de azufre, es bien conocido como un contaminante indeseable. Su indeseabilidad se debe a una diversidad de razones, que incluyen los problemas que causa en la manipulación y su interferencia con los usos finales de los líquidos contaminados con azufre, o los efectos secundarios indeseables encontrados debidos a su presencia. Mientras que la presencia de azufre en ciertas formas en ciertos fluidos es aceptable, para esos casos se prefiere tener la opción de preparar una formulación sin formas indeseables de azufre.

Por lo tanto ha surgido claramente una necesidad de un agente antiestático eficaz, de bajo coste, que sea útil con una amplia variedad de hidrocarburos líquidos volátiles. En muchas situaciones es especialmente deseable que el agente esté libre de halógenos. Otras formas de realización deseables tendrían del orden de 1% en peso de azufre o estarían incluso libres de azufre, o al menos libres de azufre en una forma como dióxido de azufre que causaría una contaminación indeseable por azufre del medio que esté siendo tratado.

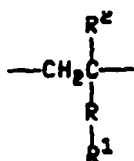
Resumen de la invención

Brevemente, por lo tanto, la presente invención se dirige a una nueva composición que tiene la conductividad eléctrica incrementada, que comprende un hidrocarburo líquido y una cantidad antiestática de un copolímero soluble en hidrocarburo de un monómero de alquilvinilo y de un monómero de vinilo catiónico correspondiente a la fórmula

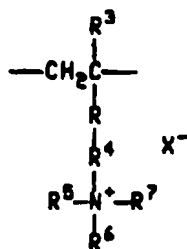


en la que Z se selecciona a partir de nitrógeno, fósforo y azufre, X⁻ es un anión no halógeno, R se selecciona a partir de -C(:O)O-, -C(:O)NH-, grupos alquilenos de cadena lineal y ramificada, grupos aromáticos divalentes y grupos alíclicos divalentes, R³ es seleccionado a partir de hidrógeno y metilo, R⁴ es un alquileo de cadena lineal o ramificada de hasta veinte átomos de carbono y R⁵, R⁶ y R⁷ son independientemente cada uno un alquilo de cadena lineal o ramificada de hasta veinte átomos de carbono, siempre que si Z es un azufre R⁷ esté ausente, en el que el copolímero tiene una proporción de unidad de monómero de alquilvinilo a unidad de monómero de vinilo catiónico comprendida entre 1:1 y 10:1, teniendo el copolímero un peso molecular medio comprendido entre 800 y 1.000.000.

La presente invención se dirige a una nueva composición que tiene la conductividad eléctrica incrementada, que comprende un hidrocarburo líquido y una cantidad antiestática de un copolímero soluble en hidrocarburo que comprende x unidades de monómero que se corresponden con la fórmula

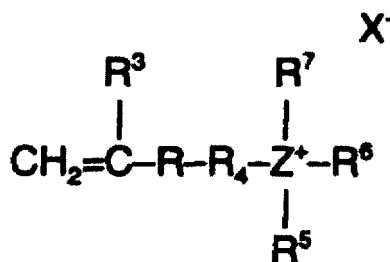


e y unidades de monómero que se corresponden con la fórmula



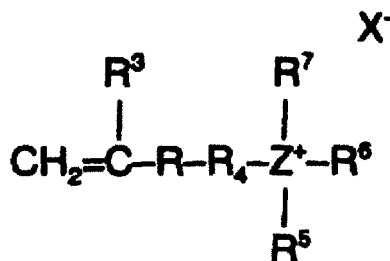
en la que X⁻ es un anión no halógeno, R es -C(:O)O-, -C(:O)NH-, un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada, un grupo aromático divalente o un grupo alicíclico divalente, R¹ es un alquilo de cadena lineal o ramificada de hasta veinte átomos de carbono, R² y R³ se seleccionan independientemente a partir de hidrógeno y metilo, R⁴ es un alquileo de cadena lineal o ramificada de hasta veinte átomos de carbono, R⁵, R⁶ y R⁷ son independientemente cada uno un alquilo de cadena lineal o ramificada de hasta veinte átomos de carbono y x e y se seleccionan de forma que el copolímero tiene un peso molecular promedio de entre 800 y 1.000.000 y x/y está entre 1 y 10.

La presente invención se dirige además a un nuevo procedimiento para reducir carga eléctrica estática acumulada sobre una superficie de un hidrocarburo líquido, que comprende la adición al hidrocarburo líquido de una cantidad antiestática de un copolímero soluble en hidrocarburo de un monómero de alquilvinilo y de un monómero de vinilo amonio cuaternario correspondiente a la fórmula:



en la que Z es nitrógeno, X⁻ es un anión no halógeno, R se selecciona a partir de -C(:O)O-, -C(:O)NH-, grupos alquilenos de cadena lineal y ramificada, grupos aromáticos divalentes y grupos alicíclicos divalentes, R³ es seleccionado a partir de hidrógeno y metilo, R⁴ es un alquileo de cadena lineal o ramificada de hasta veinte átomos de carbono y R⁵, R⁶ y R⁷ son independientemente cada uno un alquilo de cadena lineal o ramificada de hasta veinte átomos de carbono, en el que el copolímero tiene una proporción de unidad de monómero de alquilvinilo a unidad de monómero de vinilo catiónico comprendida entre 1:1 y 10:1, teniendo el copolímero un peso molecular medio comprendido entre 800 y 1.000.000.

La presente invención se dirige también a un copolímero soluble en hidrocarburo de un monómero de alquilvinilo y de un monómero de vinilo catiónico correspondiente a la fórmula:



en la que Z se selecciona a partir de nitrógeno, fósforo y azufre, X⁻ es un anión no halógeno, R se selecciona a partir de -C(:O)O-, -C(:O)NH-, grupos alquilenos de cadena lineal y ramificada, grupos aromáticos divalentes y grupos alicíclicos divalentes, R³ es seleccionado a partir de hidrógeno y metilo, R⁴ es un alquileo de cadena lineal o ramificada de hasta veinte átomos de carbono y R⁵, R⁶ y R⁷ son independientemente cada uno un alquilo de cadena lineal o ramificada de hasta veinte átomos de carbono, siempre que si Z es un azufre R⁷ esté ausente, en el que el copolímero tiene una proporción de unidad de monómero de alquilvinilo a unidad de monómero de vinilo catiónico comprendida entre 1:1 y 10:1, teniendo el copolímero un peso molecular medio comprendido entre 800 y 1.000.000.

Entre las varias ventajas encontradas que se alcanzan mediante la presente invención se puede señalar, por lo tanto, la provisión de una composición y de un procedimiento que proporciona propiedades antiestáticas mejoradas para una diversidad de medios; la provisión de dicha composición y de dicho procedimiento que no requiere el uso de halógenos en todas las situaciones; la provisión de dicha composición y de dicho procedimiento que permite el uso de menores niveles de azufre, patentabilidad que no requiere el uso de azufre en una forma medioambientalmente inaceptable y la provisión de dicha composición que se puede producir con relativamente bajo coste y bajos residuos.

Descripción detallada de las formas de realización preferidas

De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que se puede aumentar la conductividad eléctrica de un líquido orgánico, como un hidrocarburo líquido (particularmente un hidrocarburo líquido volátil) y por lo tanto se puede disminuir la acumulación de cargas estáticas en el mismo mediante la incorporación en el líquido de un copolímero soluble en hidrocarburo de un monómero de alquilvernilo y de un monómero de vinilo catiónico, especialmente de un monómero de vinilo de amonio cuaternario catiónico, en el que la proporción de unidad de monómero de alquilvernilo a unidad de monómero de vinilo catiónico es entre 1:1 y 10:1 y el copolímero tiene un peso molecular promedio de entre 800 y 1.000.000. De forma significativa, dichas composiciones antiestáticas se pueden formular como libres de halógenos (e incluso con bajos contenidos en azufre (es decir, aproximadamente 1% en peso o menos) y libres de azufre en formas medioambientalmente inaceptables, como SO₂, o incluso totalmente libres de azufre, si así se desea), son eficaces sin adulterar el hidrocarburo líquido en un sentido que afectaría de forma adversa al hidrocarburo con respecto al uso al que está destinado y son relativamente simples y económicas de formular usando constituyentes comerciales y equipos de procesamiento fácilmente disponibles. Y cuando se incluye azufre en la composición, éste se encuentra generalmente en la forma de un sulfato que es relativamente inofensivo y fácilmente tratable. E incluso luego, el contenido de azufre se puede mantener a menos de aproximadamente 5% en peso de los ingredientes activos, especialmente aproximadamente 1% en peso o menos. Por otra parte, se ha descubierto además que, sorprendentemente, la eficacia antiestática de las composiciones de aditivo de la presente invención se puede incrementar más incluso mediante la inclusión en las mismas de ciertos polímeros nitrílicos solubles en hidrocarburo, compuestos a base de magnesio o aluminio o sales de metales polivalentes, particularmente cuando el líquido orgánico que se está tratando está altamente refinado.

Aunque los aditivos antiestáticos para combustible deben ser solubles en aceite¹, los monómeros que contienen funcionalidad catiónica son generalmente solubles en agua. Así, resulta sorprendente que las composiciones antiestáticas de la presente invención se producirían a partir de dichos monómeros. Aunque los polímeros y los copolímeros fabricados a partir de monómeros solubles en agua son generalmente solubles en agua en lugar de ser solubles en aceite, los aditivos antiestáticos de la presente invención son, inesperadamente, solubles en aceite. Por otra parte, ciertos polímeros nitrílicos que se encontró que aumentan la eficacia antiestática de los copolímeros indicados de la presente invención, se ha descubierto que ellos mismos tienen alguna eficacia antiestática tal y como se discute en la Patente U.S. No. 4.333.741. Debido a que estos polímeros nitrílicos se han usado en la presente invención como una ayuda para los copolímeros indicados, también se pueden usar en menores concentraciones de las que se usarían si se usasen como el único agente antiestático.

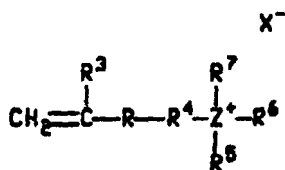
¹ En esta descripción, los términos “soluble en aceite” y “soluble en hidrocarburo” se usan de forma intercambiable para describir la solubilidad en los líquidos orgánicos a los que se va a añadir la composición descrita como soluble en aceite o en hidrocarburo; por ejemplo, disolventes y combustibles. “Soluble” significa por lo menos dispersabilidad y preferiblemente fácil solubilidad en el líquido orgánico a la concentración de interés, tal y como se discute a continuación.

Los copolímeros del presente tema son copolímeros solubles en hidrocarburo de un monómero de alquilvernilo y de un monómero de vinilo catiónico. Tal y como se usa en la presente invención, el término “vinilo” se usa en su sentido más amplio para referirse no sólo al radical CH₂:CH-, sino para referirse de forma general a isopropenilo (es decir, CH₂:C(CH₃)-) y a otros radicales relacionados con la forma CH₂:C(R²)-, en los que R² puede ser un alquilo de hasta veinte o dieciocho átomos de carbono, aunque usualmente es simplemente hidrógeno o metilo.

El monómero de alquilvernilo, por lo tanto, se corresponde generalmente con la fórmula CH₂:C(R²)R-R¹ en la que R es -C(:O)O-, -C(:O)NH-, un grupo alquileo de cadena lineal o ramificada, un grupo aromático divalente o un grupo alicíclico divalente, preferiblemente -C(:O)O-, -C(:O)NH- o un grupo alquileo, más preferiblemente -C(:O)O- o -C(:O)NH-, R¹ es un alquilo de cadena lineal o ramificada de hasta veinte átomos de carbono, preferiblemente de seis a veinte átomos y R² es hidrógeno o un grupo alquilo de hasta dieciocho átomos de carbono, preferiblemente de hasta aproximadamente veinte átomos de carbono, más preferiblemente de hasta seis átomos de carbono e incluso más preferiblemente de hasta dos átomos de carbono. Debido a que la solubilidad del hidrocarburo puede disminuir con el aumento de la longitud de la cadena y debido al coste y a la disponibilidad de las materias primas, es altamente preferido que R² sea hidrógeno o metilo. Es deseable que R contenga no más de veinte átomos de carbono, más deseablemente no más de seis átomos de carbono. Debido a la disponibilidad de los materiales de partida y a la facilidad de síntesis, lo más preferible, R es -C(:O)O-, en cuyo caso el monómero es un monómero de alquilacrilato si R² es hidrógeno, y es un monómero de alquilmetacrilato si R² es metilo. Las técnicas de síntesis para la preparación de dichos monómeros son bien conocidas. En particular, se ha descubierto que el etilhexilacrilato es adecuado.

ES 2 208 888 T5

El monómero de vinilo catiónico se corresponde preferiblemente con la fórmula



5

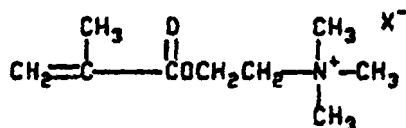
10

15

20

25

en la que Z es nitrógeno, fósforo o azufre, X⁻ es un anión, especialmente un anión no halógeno, R es tal y como se definió anteriormente, R³ se define de acuerdo con la definición anterior de R², R⁴ es un alquileo de cadena lineal o ramificada de hasta veinte átomos de carbono y R⁵, R⁶ y R⁷ son independientemente cada uno un alquilo de cadena lineal o ramificada de hasta veinte átomos de carbono. Sin embargo, si Z es azufre R⁷ está ausente. Se prefiere que Z sea nitrógeno o fósforo y se prefiere altamente que Z sea nitrógeno. Así, son monómeros de vinilo catiónicos altamente preferidos los monómeros de vinilo de amonio cuaternario catiónicos. Por razones de solubilidad en hidrocarburos y por el coste y la disponibilidad de las materias primas, se prefiere que R⁴ sea un alquileo de dos a cuatro átomos de carbono. Por razones similares, R⁵, R⁶ y R⁷ son preferiblemente alquilos de hasta cuatro átomos de carbono. Más preferiblemente R⁵, R⁶ y R⁷ son todos el mismo; lo más preferiblemente son todos metilo. De acuerdo con las definiciones y con las formas preferidas de R y de R³ (en el último caso, como se discutió particularmente con respecto a R²) tal y como se expuso anteriormente, los monómeros de vinilo de amonio cuaternario catiónicos preferidos son monómeros de acrilato de amonio cuaternario catiónicos y monómeros de metacrilato de amonio cuaternario catiónicos. Así, en una forma de realización preferida, X puede ser nitrógeno, R puede ser -C(O)O-, R³ puede ser metilo, R⁴ puede ser etileno y R⁵, R⁶ y R⁷ pueden ser cada uno metilo; a saber:



30

35

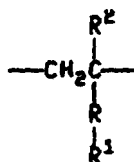
Para los expertos en la técnica serán fácilmente evidentes aniones no halógenos adecuados para X⁻. Como iones ejemplares de dichos aniones se pueden indicar iones nitrato, iones sulfato, iones hidróxido y así sucesivamente. En muchos casos, X⁻ puede ser el anión de un agente de cuaternización usado en la síntesis del monómero de vinilo catiónico.

40

Así, por ejemplo, allí donde el monómero ha sido cuaternizado con sulfato de metilo (que en la actualidad es el nombre común para el sulfato de dimetilo), uno de los grupos metilo del sulfato de metilo se puede unir al nitrógeno (o a otro grupo Z) y por lo tanto corresponder a uno de los R⁵, R⁶ o R⁷ y X⁻ correspondería al sulfato de metilo desmetilado, CH₃SO₄⁻, denominado en la presente invención como el ión sulfato monometilo.

45

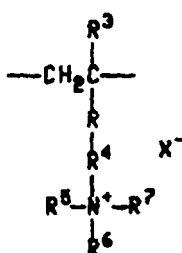
El copolímero soluble en hidrocarburo de monómero de alquilverinilo y de monómero de vinilo catiónico se puede producir a partir de esos monómeros mediante técnicas de polimerización estándar y que son bien conocidas. En general, el monómero de alquilverinilo se hará reaccionar con el monómero de vinilo catiónico en una proporción molar de entre 1:1 y 10:1, preferiblemente entre 2:1 y 5:1, tal como 4:1. El copolímero soluble en hidrocarburo resultante, por lo tanto, comprende x unidades de monómero que se corresponden con la fórmula



50

55

e y unidades de monómero que se corresponden con la fórmula



60

65

ES 2 208 888 T5

en las que X^- , R , R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 son tal y como se definieron anteriormente y x e y se seleccionan de tal manera que el copolímero tenga un peso molecular promedio suficientemente bajo para proporcionar solubilidad en hidrocarburo hasta la concentración deseada en el hidrocarburo a ser tratado (por ejemplo, 1 a 100 ppm en peso), y x/y está igualmente dentro de un intervalo que proporcione suficiente solubilidad en el hidrocarburo. En general, se mantiene suficiente solubilidad en el hidrocarburo si el peso molecular promedio del copolímero se encuentra entre 800 y 1.000.000, preferiblemente entre 800 y 500.000, lo más preferiblemente entre 800 y 100.000 y si x/y se encuentra entre 1 y 10, preferiblemente entre 2 y 5, lo más preferiblemente alrededor de 4. Se prefiere que el peso molecular se mantenga por debajo de 1.000.000, incluso más preferiblemente incluso significativamente más por debajo para asegurar suficiente solubilidad en aceite.

Preferiblemente, también, las unidades de monómero derivadas del monómero de alquilvinilo y del monómero de vinilo catiónico son los únicos monómeros en el polímero, aunque incluso en dicho caso, las unidades de monómero se pueden derivar de más de un tipo de monómero de alquilvinilo y/o de monómero de vinilo catiónico correspondientes a las definiciones anteriores. Sin embargo, en la forma de realización más deseable, todas las unidades de monómero de alquilvinilo en el polímero son iguales y todas las unidades de monómero de vinilo catiónicas en el polímero son iguales. El polímero resultante puede ser un copolímero bloque, un copolímero alternado o un copolímero aleatorio según se desee y de acuerdo con el esquema de síntesis.

Se ha descubierto que la conductividad eléctrica de un líquido orgánico se puede incrementar significativamente mediante la incorporación en el líquido de una pequeña cantidad, pero eficaz como antiestático, del copolímero de la presente invención. Esto es especialmente ventajoso para muchos de dichos líquidos, como los hidrocarburos líquidos (especialmente los hidrocarburos líquidos volátiles) que tienden a tener baja conductividad eléctrica y consecuentemente son propensos a la acumulación de cargas estáticas y a la producción de choques eléctricos o de chispas. Mediante el incremento de la conductividad eléctrica del líquido, se disminuye la acumulación de cargas estáticas en el mismo, reduciendo por tanto el riesgo de chispa eléctrica o la formación de choque eléctrico. Se ha descubierto que en muchos casos una concentración tan pequeña de como, por ejemplo, aproximadamente 1 a 100 ppm en peso del copolímero es suficiente para proporcionar una sustancial eficacia antiestática. Por otra parte, se ha descubierto que estos copolímeros son sorprendentemente eficaces incluso en medios en los que, por ejemplo, se descubrió que los compuestos de la Patente U.S. No. 4.333.741 no son ni mucho menos tan eficaces como se deseaba.

El copolímero se puede incorporar en el hidrocarburo líquido en cualquiera de las distintas formas. Se puede añadir directamente al líquido, por ejemplo, en estado puro o en estado diluido, como resultado de la adición de un disolvente orgánico (por ejemplo, xileno) o de otro diluyente o fluido portador; reconociendo, sin embargo, que se prefiere que el aditivo resultante esté libre de halógenos y libre o con bajo contenido de azufre ofensivo. Como ejemplares de dichos diluyentes o fluidos portadores se pueden indicar queroseno o un volumen del fluido al que se va a añadir el copolímero. De forma alternativa, el copolímero puede permanecer en la mezcla resultante de la reacción de polimerización y la mezcla se añade al líquido a tratar.

Según se desee se pueden incorporar otros fluidos portadores y agentes, siempre que la composición que contiene al copolímero se añade al fluido. Entre dichos agentes se pueden indicar polímeros nitrílicos solubles en hidrocarburo, compuestos a base de magnesio o aluminio y sales de metales polivalentes. Se ha descubierto que estos agentes aumentan sustancialmente las propiedades antiestáticas y son sorprendentemente superiores a las de los copolímeros solos descritos anteriormente o a la de los agentes solos, especialmente cuando el líquido orgánico que se está tratando está altamente refinado. Hidrocarburos líquidos altamente refinados son aquellos que tienen un contenido de azufre de 500 ppm en peso o menos. Ejemplos de hidrocarburos altamente refinados incluyen gasóleo, gasolina, combustible para calefacción, combustible de aviación y disolventes orgánicos como disolventes de limpieza. Los disolventes de limpieza son volátiles y combustibles y de ese modo una chispa en la cámara de expansión puede conducir a una explosión. Los disolventes de limpieza son generalmente disolventes de parafina, típicamente alcanos de bajo peso molecular, como alcanos C_5 a C_8 ; por ejemplo, hexanos, pentanos y mezclas de los mismos.

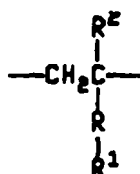
Los polímeros nitrílicos preferidos tienen un peso molecular de entre 1.000 y 1.000.000, preferiblemente entre 1.000 y 500.000, especialmente entre 1.000 y 100.000. Aunque se cree que ningún polímero que contenga nitrilos puede tener alguna eficacia, las formas de realización preferidas son copolímeros de monómeros de alquilvinilo y de acrilonitrilo en una proporción molar de entre 2:1 y 1:5, o copolímeros de 1-alquenos de entre seis y veintiocho átomos de carbono y de acrilonitrilo en una proporción molar de entre 2:1 y 1:5 tal y como se describe en la Patente U.S. No. 4.333.741. Sin embargo, debido a que se cree que ningún polímero que contenga nitrilos, como los dioles de poli (butadieno-acrilonitrilo), aumentaría la eficacia de la composición del aditivo, se contemplan todos los polímeros que contienen nitrilos dentro del alcance de este aspecto de la invención, especialmente si son solubles en hidrocarburo tal y como se define en esta memoria descriptiva.

Los copolímeros de monómeros de alquilvinilo y de acrilonitrilo se pueden preparar a partir de monómeros de alquilvinilo tal y como se describió anteriormente con respecto al copolímero del monómero de alquilvinilo con el monómero de vinilo catiónico. El acrilonitrilo puede ser de fórmula estándar $CH_2:CHCN$, o puede estar sustituido; a saber, $CH_2:C(R^2)CN$, en la que R^2 es un alquilo de hasta veinte o dieciocho átomos de carbono, aunque normalmente es metilo. Así, el acrilonitrilo se puede definir de forma general como $CH_2:C(R^2)CN$, en la que R^2 es hidrógeno o un grupo alquilo de hasta dieciocho átomos de carbono, preferiblemente de hasta doce átomos de carbono, más preferiblemente de hasta seis átomos de carbono e incluso más preferiblemente de dos átomos de carbono. Debido a

ES 2 208 888 T5

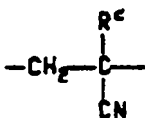
que la solubilidad del hidrocarburo puede disminuir con el aumento de la longitud de la cadena y debido al coste y a la disponibilidad de las materias primas, es altamente preferido que R_2 sea hidrógeno o metilo.

5 El polímero nitrílico soluble en hidrocarburo, por lo tanto, puede ser un copolímero de monómero de alquilvinilo y de acrilonitrilo (sustituido o no sustituido) que se puede producir a partir de esos monómeros mediante técnicas de polimerización estándar y bien conocidas. En general, el monómero de alquilvinilo se hará reaccionar con el acrilonitrilo en una proporción molar de entre 2:1 y 1:5, preferiblemente entre 2:1 y 1:2, más preferiblemente entre 3:2 y 1:2, incluso más preferiblemente entre 1:1 y 1:2, lo más preferiblemente entre 1:1,2 y 2:3, tal como 1:1,2. El copolímero soluble en hidrocarburo resultante, por lo tanto, comprende m unidades de monómero que se corresponden con la fórmula



15

20 y n unidades de monómero que se corresponden con la fórmula



25

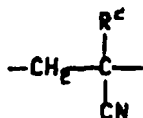
30 en las que R, R^1 y cada R^2 , independientemente, son tal y como se definieron anteriormente y m y n se seleccionan de forma que el copolímero tenga un peso molecular promedio suficientemente bajo y la proporción de m a n está dentro de un intervalo tal que el copolímero es soluble en hidrocarburo al nivel de la concentración a emplear. En general, esto corresponde a un peso molecular promedio de entre 800 y 1.000.000, preferiblemente entre 800 y 500.000, lo más preferiblemente entre 800 y 100.000 y un valor de m/n de entre 0,5 y 5. Se prefiere que el peso molecular se mantenga por debajo de 1.000.000, incluso más preferiblemente incluso significativamente más por debajo para asegurar suficiente solubilidad en aceite.

35

40 Se ha descubierto que se puede alcanzar una conductividad mayor a partir de menores proporciones m/n. Así, se ha detectado una mayor conductividad y aumento de eficacia para una proporción de m/n de 1,5 en comparación con la que se tiene para una proporción de m/n de 5 y se ha descubierto una mayor conductividad y aumento de eficacia, a su vez, para una proporción de m/n de aproximadamente 0,67 en comparación con la que se tiene para una proporción de m/n de aproximadamente 1,5. Sin embargo, la necesidad de un valor de m suficientemente alto para transmitir la necesaria solubilidad en aceite transmite un límite más bajo a la proporción m/n. Por lo tanto, el valor de m/n está deseablemente entre 0,5 y 5, preferiblemente entre 0,5 y 2, lo más preferiblemente entre 0,67 (es decir, 1/1,5) y 0,83 (es decir, 1/1,2), tal como 0,67 ó 0,83.

45

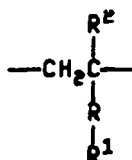
El copolímero resultante puede ser un copolímero bloque, un copolímero alternado o un copolímero aleatorio según se desee y de acuerdo con el esquema de síntesis.



50

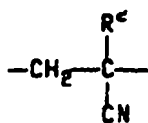
55 Aunque las unidades de monómero derivadas del monómero de alquilvinilo y de acrilonitrilo son los únicos monómeros en el polímero (reconociendo, sin embargo, que las unidades de monómero se pueden derivar de más de un tipo de monómero de alquilvinilo y/o de acrilonitrilo correspondientes a las definiciones anteriores), se pueden incluir otras unidades de monómeros al menos tan grandes como para que no interfieran perjudicialmente con la funcionalidad proporcionada por las unidades de monómero indicadas o vuelvan al copolímero insoluble. Por ejemplo, el copolímero también puede incluir unidades de monómero de estireno. Así, por ejemplo, el copolímero puede comprender m unidades de monómero que se corresponden con la fórmula

60

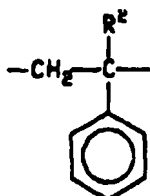


65

n unidades de monómero que se corresponden con la fórmula



y p unidades de monómero que se corresponden con la fórmula



en las que R, R¹, cada R², independientemente, m y n son tal y como se definieron anteriormente y m+n tal vez es 5p o 10p o más. Por ejemplo, m+n puede ser entre 15p y 20p, tal y como entre 17:1 y 18:1. Mientras esto no se ha descubierto que proporcione mayor eficacia, permite el uso de ciertos copolímeros que están disponibles y que se reconocen como seguros, tal y como se discute en el ejemplo 2, a continuación.

La proporción de m:n:p se puede variar sin modificaciones sustanciales, si se desea, variando las proporciones relativas de los constituyentes, siempre que haya una cantidad eficaz de funcionalidad nitrilo para el aumento de la conductividad y siempre que la cantidad denotada por "m" sea suficiente para proporcionar una solubilidad en aceite adecuada y siempre que la cantidad indicada por "n" sea suficiente para proporcionar una conductividad adecuada tal y como se discutió anteriormente. La cantidad indicada por "p" se cree que no es crítica y puede ser cero.

El segundo tipo de polímeros nitrílicos posibles, contiene copolímeros de 1-alquenos de entre aproximadamente seis y aproximadamente veintiocho átomos de carbono y de acrilonitrilo en una proporción molar de entre aproximadamente 1:1 y 1:5. La amplitud completa de los copolímeros tal y como se describen en la Patente U.S. No. 4.333.741 se cree que también es adecuada en la presente invención, considerando las formas de realización preferidas de la misma igualmente como formas de realización preferidas de la presente invención. En resumen, en este segundo tipo de polímeros las posibilidades incluyen copolímeros de acrilonitrilo alfaolefina C₂₀₋₂₄, aunque son aceptables cadenas tan cortas como C₈ o tan largas como C₃₀₋₃₅, estando el intervalo, en el límite más corto, en un límite aproximado al necesario para mantener una solubilidad en aceite deseable y, en el límite más largo, en un límite tal que el copolímero no sea demasiado ceroso y por lo tanto menos soluble en aceite.

Tal y como se indicó, aunque se han descrito estas dos clases de polímeros nitrílicos, se cree que también son adecuados otros polímeros nitrílicos, como poli(butadieno-acrilonitrilo)dioles. La característica limitante clave en dichos polímeros, aparte del requerimiento de solubilidad en aceite, es simplemente que contienen grupos nitrilo.

Las sales de metales polivalentes, como las sales de metales alcalinotérreos, por ejemplo sulfonato de calcio y sulfonato de magnesio, etc., dispersadas en soluciones de hidrocarburos también se ha descubierto que son agentes eficaces para incrementar la eficacia de los copolímeros del monómero de alquilvinilo y del monómero de vinilo catiónico y se pueden usar en esta forma de realización de la presente invención en lugar de (o además de) los polímeros de nitrilo. Sin embargo, desde el punto de vista del control de la contaminación, el uso de sales de metales alcalinotérreos puede ser menos deseable que el uso de los sinergizantes de nitrilo enunciados anteriormente.

De forma alternativa, o además de la misma, se pueden emplear compuestos a base de magnesio -o incluso de aluminio- para aumentar la eficacia de los copolímeros del monómero de alquilvinilo y del monómero de vinilo catiónico.

Debido a que cada componente proporciona algo de eficacia por sí mismo, el agente que incrementa la eficacia se puede incorporar en el aditivo antiestático en cualquier proporción en relación con el copolímero de vinilo alquilvinilo/catiónico y aún se alcanzan resultados ventajosos. Sin embargo, sorprendentemente, incluso se pueden observar resultados sinérgicos dentro del intervalo de proporción de peso relativo de entre aproximadamente 9:1 y aproximadamente 1:9. Se pueden observar resultados especialmente superiores dentro del intervalo de proporción de peso de entre aproximadamente 2:1 y 1:2, tal y como aproximadamente 1:1. Sin embargo, puede ser deseable ajustar esta proporción de acuerdo con la cantidad de azufre presente en el combustible o de acuerdo con otros factores determinados empíricamente para alcanzar la máxima sinergia.

Independientemente de si se incluye el aumento de eficacia del agente, la cantidad total de aditivo requerida es menor de 100 ppm, aunque se considera que son adecuadas concentraciones de aproximadamente 20 ppm y, en la práctica, deberían ser suficientes incluso 3-10 ppm. En general es deseable usar estos valores de concentración más bajos, principalmente por razones económicas, pero también para evitar la interferencia del aditivo con los usos finales

del líquido tratado. Además, concentraciones más bajas hacen menos probable que el combustible recoja agua, como puede ocurrir bajo algunas condiciones cuando están presentes productos químicos tensioactivos.

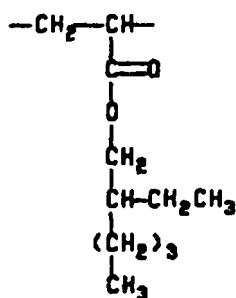
5 El procedimiento de aumentar la conductividad del combustible comprende la adición de una de las composiciones antes citadas al combustible o al disolvente de hidrocarburo en una concentración eficaz para aumentar la conductividad del combustible o del disolvente. Este procedimiento se puede llevar a cabo eficazmente con equipos de licuado y de mezcla convencionales que se encuentran ampliamente disponibles y que se usan ampliamente en la industria de combustibles.

10 Por lo tanto la presente invención consigue propiedades antiestáticas en los combustibles mediante el uso de composiciones que son baratas de producir y, para las formas de realización preferidas, los constituyentes se encuentran fácilmente disponibles y son baratos. Se pueden usar equipos de procesamiento comunes y si se emplea una forma libre de halógenos, se elimina la necesidad de tratamiento de subproductos residuales peligrosos que contengan halógenos. La combustión normal del combustible tratado con las composiciones de aditivo preferidas de la presente
15 invención no se ve afectada de forma adversa y no produce productos peligrosos como dioxinas u otros productos halogenados peligrosos. Por otra parte, los muy bajos niveles de azufre de estas composiciones antiestáticas dan como resultado un producto que es más aceptable medioambientalmente que los productos disponibles comercialmente que contienen niveles más altos de azufre, especialmente azufre en formas más ofensivas.

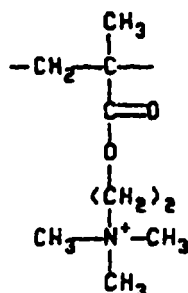
20 Los siguientes ejemplos describen las formas de realización preferidas de la presente invención. Para un experto en la materia serán evidentes otras formas de realización dentro del alcance de las reivindicaciones de la presente invención desde la consideración de la memoria descriptiva o de la práctica de la invención tal y como se describe en la presente invención. Se desea que la memoria descriptiva, junto con los ejemplos, se consideren solo a modo de ejemplo, estando indicado el alcance de la invención mediante las reivindicaciones que siguen a los ejemplos. En los
25 ejemplos, todos los porcentajes se dan en base al peso, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

30 Un matraz de fondo redondeado de tres bocas de 250 ml se cargó con etanol absoluto desnaturalizado (15,6 gramos) y con 2,2'-azobis(2-metilpropanonitrilo) (0,10 gramos). Esta disolución se burbujeó a continuación con nitrógeno, se agitó magnéticamente y se calentó hasta aproximadamente 75°C. Se añadió gota a gota una disolución de 2-etilhexilacrilato (14,74 gramos) y dimetil sulfato de dimetilaminoetilmetacrilato acuoso (7,08 gramos de una disolución al 80% en peso) en isopropanol (14 gramos) durante un período de cuatro (4) horas. La disolución resultante se mantuvo a 75°C durante dos (2) horas. A continuación se añadió más 2,2'-azobis(2-metilpropanonitrilo) (0,10 gramos) y se
35 mantuvo la disolución a 75°C durante dos (2) horas más. Esto dio como resultado un producto líquido, transparente, con un contenido no volátil del 40% en peso (siendo el otro 60% disolvente) y una viscosidad Brookfield de entre aproximadamente 0,02 y aproximadamente 0,03 Pa·s (entre aproximadamente 20 y aproximadamente 30 cps) a 21°C. Se sobreentiende que el componente no volátil ha sido un copolímero aleatorio de x unidades de monómero con la fórmula



e y unidades de monómero con la fórmula



ES 2 208 888 T5

en las que la proporción numérica promedio de x a y es aproximadamente 4:1. Esta proporción se seleccionó para producir un producto eficaz, económico, con adecuada solubilidad en aceite; sin embargo se pueden seleccionar otras proporciones alterando las cantidades relativas de los monómeros constituyentes.

5

Ejemplo 2

Se realizaron seis pruebas. En cada uno de los grupos de prueba I y II, se ensayaron tres muestras de gasóleo con alto contenido en azufre: (1) una muestra de control sin aditivo; (2) una muestra a la que se añadió una combinación de un polímero de olefina-nitrilo y un compuesto de amonio cuaternario ("Aditivo de Combinación") y (3) una muestra a la que se añadió una cantidad del producto producido anteriormente en el ejemplo 1. En el grupo de prueba I, la concentración de cada uno del Aditivo de Combinación y del producto del ejemplo 1 en sus respectivas muestras de ensayo fue de 5 ppm, mientras que en el grupo de prueba II las concentraciones fueron de 10 ppm. Se hicieron medidas de las conductividades de cada una de las muestras una hora y veinticuatro horas después de que se añadiesen los aditivos al combustible. También se midió la muestra de control a estos tiempos. Las conductividades de las muestras se dan en la Tabla I, a continuación, en picoSiemens por metro (pS/m). Se observará que se aumenta significativamente la conductividad de las muestras en las muestras que contienen el producto del ejemplo 1, tanto en relación con el gasóleo con alto contenido en azufre como en relación con las muestras preparadas con el Aditivo de Combinación.

20

Los combustibles que se vuelven conductores debido a aditivos, tienden a perder la conductividad con el tiempo debido a condiciones medioambientales como la temperatura y quizá también como la humedad y esta pérdida de conductividad también se puede deber a la composición específica del combustible, por ejemplo, si éste contiene una gran proporción de moléculas polares. Sin embargo, se observará que en este ensayo y en otros ensayos que se tratan en la presente invención, las disminuciones de la conductividad con el tiempo de los combustibles que contienen aditivos de acuerdo con la presente invención no son significativamente mayores que las de aquellos que contienen el Aditivo de Combinación y, en algunos casos, se observó que la conductividad aumenta inesperadamente en lugar de disminuir.

30

TABLA I

Gasóleo con "alto contenido" en azufre						
Aditivo	Grupo de prueba I			Grupo de prueba II		
	ppm	1 hora pS/m	24 horas pS/m	ppm	1 hora pS/m	24 horas pS/m
Ninguno	-	15	15	-	15	16
Aditivo de Combinación	5	210	179	10	439	318
Ejemplo 1	5	213	232	10	275	335

35

40

Se realizó un ensayo adicional con otro gasóleo con alto contenido en azufre. Estos resultados se muestran a continuación en la Tabla II

45

TABLA II

Otro gasóleo con "alto contenido" en azufre			
Aditivo	ppm	1 hora (pS/m)	24 horas (pS/m)
Ninguno	-	3	3
Aditivo de Combinación	5	221	138
Ejemplo 1	5	216	128

50

55

60

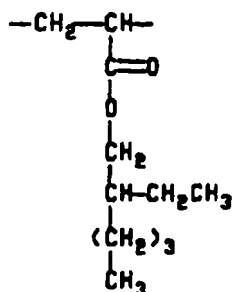
Ejemplo 3

Se cargó con xileno (161,2 gramos) un matraz de fondo redondeado de cinco bocas de 1 litro. El xileno se agitó mecánicamente y se calentó a 75°C en atmósfera de nitrógeno. Durante un período de cinco (5) horas se llevó a cabo la adición gota a gota de una disolución de estireno (8,1 gramos), 2-etilhexilacrilato (112,7 gramos), acrilonitrilo (39,2 gramos) y 2,2'-azobis(2-metilbutanonitrilo) (3,3 gramos). La disolución resultante se mantuvo a 75°C durante treinta (30) minutos. A continuación se añadió una disolución de 2,2'-azobis(2-metilbutanonitrilo) (0,5 gramos) en xileno (6,7 gramos) y se mantuvo la temperatura a 75°C durante dos (2) horas. Se añadió otra disolución de 2,2'-azobis(2-

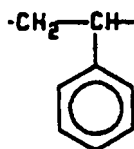
65

ES 2 208 888 T5

metilbutanonitrilo) (0,5 gramos) en xileno (6,7 gramos) y se mantuvo la temperatura a 75°C durante ocho (8) horas. El producto resultante se trató a continuación con dodecilamina (26 gramos) y se calentó a 80°C durante tres (3) horas. Finalmente, se añadió xileno (379 gramos) y se agitó el producto durante treinta (30) minutos produciendo un líquido transparente, amarillento y viscoso con un contenido no volátil de 21,64% en peso, siendo el porcentaje restante de disolvente. Se cree que el componente no volátil es un polímero de m unidades con la fórmula



n unidades de $\text{-CH}_2\text{CH(CN)-}$ y p unidades de



en las que la proporción de m:n:p es aproximadamente 7,85:9,5:1.

Ejemplo 4

La Tabla III, a continuación, muestra los resultados de un experimento de conductividad realizado sobre dos grupos de muestras diferentes, de manera consistente con lo descrito anteriormente en la Tabla I. Para los propósitos de la prueba, se usó gasóleo con bajo contenido en azufre y para ambos grupos de prueba se ensayó una muestra de control del combustible sin ninguno de los aditivos. La conductividad de las muestras se midió tanto inicialmente como después de un período de 30 días. En el caso de las muestras con aditivos, el período de 30 días comenzó en la fecha en la que se añadieron los aditivos a la muestra.

Se verá fácilmente que una mezcla de los compuestos de los ejemplos 1 y 3 en una proporción de uno a uno es eficaz en incrementar sustancialmente la conductividad del gasóleo con bajo contenido en azufre. Tal y como se esperaba, el incremento en la conductividad fue mayor en la muestra en la que estaban presentes 15 ppm del aditivo, en comparación con la muestra en la que sólo estaban presentes 7 ppm.

TABLA III

Gasóleo con "bajo contenido" en azufre						
	Grupo de prueba I			Grupo de prueba II		
Aditivo	ppm	Inicial (pS/m)	30 días (pS/m)	ppm	Inicial (pS/m)	30 días (pS/m)
Ninguno	-	3	3	-	3	3
Aditivo de Combinación	7	244	90	15	738	477
Ejemplo 1 + Ejemplo 3 (1/1)	7	321	105	15	777	415

ES 2 208 888 T5

La Tabla IV, a continuación, muestra los resultados en un ensayo en el que se añadieron el Aditivo de Combinación del ejemplo 2 y una mezcla 1/1 de los productos de los ejemplos 1 y 3 a muestras separadas de queroseno para producir una concentración de aditivo de 10 ppm. La conductividad de una muestra de control y la de las dos muestras en las que estaban presentes los aditivos se midieron después de 1 hora y se midieron de nuevo después de 24 horas. (En el caso de las muestras en las que estaban presentes aditivos, el intervalo de tiempo se mide desde el momento en que se añadió el aditivo a la muestra). Se verá que la muestra a la que se añadió una mezcla del ejemplo 1 y del ejemplo 3 demostró que aumentó sustancialmente la conductividad eléctrica.

TABLA IV

Queroseno			
Aditivo	ppm	1 hora (pS/m)	24 horas (pS/m)
Ninguno	-	1	1
Aditivo de Combinación	10	480	440
Ejemplo 1 + Ejemplo 3 (1/1)	10	620	430

La Tabla V, a continuación, muestra los resultados de dos grupos de ensayos (grupos de ensayo I y II) en los que se usó una mezcla comercial de gasóleo. De nuevo, tanto en las concentraciones de 3 ppm como en las de 5 ppm, la conductividad del combustible se incrementó sustancialmente cuando se añadió una mezcla 1/1 de los productos de los ejemplos 1 y 3.

TABLA V

"Mezcla comercial" de gasóleo						
Aditivo	Grupo de prueba I			Grupo de prueba II		
	ppm	24 horas (pS/m)	72 horas (pS/m)	ppm	24 horas (pS/m)	72 horas (pS/m)
Ninguno	-	1	1	-	1	1
Aditivo de Combinación	3	225	203	5	385	337
Ejemplo 1 + Ejemplo 3 (1/1)	3	280	244	5	427	404

Ejemplo 5

Se realizaron ensayos adicionales tal y como se describió en el ejemplo 4, anteriormente, pero con el polímero del ejemplo 3 que contiene distintas cantidades de unidades de acrilonitrilo en el polímero. Así, mientras en el ejemplo 3 m/n era 7,85/9,5= 0,83, los polímeros con contenidos de acrilonitrilo de 5% (m/n= 5,1), 15% (m/n= 1,5) y 28,8% (m/n= 0,67) se prepararon y se mezclaron con el polímero del ejemplo 1 en una proporción de 1:1. La tabla siguiente muestra los resultados de los ensayos de dosificaciones de 10 ppm de las mezclas en queroseno a 17°-20°C (63°-68°F), en los que la medida de conductividad inicial se tomó inmediatamente después de la adición de la mezcla de polímero:

Aditivo	Inicial (pS/m)	1 hora (pS/m)	24 horas (pS/m)
Ninguno	1	1	1
Ejemplo 1 + Ejemplo 3 con 5% de acrilonitrilo	6	5	7
Ejemplo 1 + Ejemplo 3 con 15% de acrilonitrilo	93	95	89
Ejemplo 1 + Ejemplo 3 con 28,8% de acrilonitrilo	520	450	420

ES 2 208 888 T5

Ejemplo 6

Se realizaron ensayos adicionales tal y como se describió en el ejemplo 4, anteriormente, con un copolímero de alfaolefina/acrilonitrilo C20-24 y con un copolímero de alfaolefina/anhídrido maléico C20-24 esterificado con hidroxipropionitrilo y con 1-octanol y 1-decanol como aditivos. La tabla siguiente muestra los resultados de los ensayos con dosificaciones de 10 ppm de los aditivos en queroseno a 17-20°C (63-68°F), en los que la medida de conductividad inicial se tomó inmediatamente después de la adición de la mezcla de polímero:

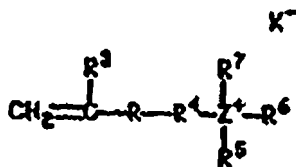
Aditivo	Inicial (pS/m)	1 hora (pS/m)	24 horas (pS/m)
Ninguno	1	1	1
Copolímero de alfaolefina/acrilonitrilo C20-24	210	135	115
Éster de copolímero de alfaolefina/anhídrido maléico C20-24	95	93	110

En vista de lo anterior, se verá que se alcanzan las distintas ventajas de la presente invención y que se logran otros resultados ventajosos.

Como se pueden hacer distintos cambios en los procedimientos y en las composiciones anteriores sin alejarse del alcance de la presente invención, se entiende que toda la materia contenida en la anterior descripción se interpretará como ilustrativa y no en un sentido limitante.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que tiene conductividad eléctrica, que comprende un hidrocarburo líquido y una cantidad antiestática de un copolímero soluble en hidrocarburo de un monómero de alquilvinilo y de un monómero de vinilo catiónico correspondiente a la fórmula



en la que Z se selecciona a partir de nitrógeno, fósforo y azufre, X⁻ es un anión no halógeno, R se selecciona a partir de -C(:O)O-, -C(:O)NH-, grupos alquileo de cadena lineal o ramificada, grupos aromáticos divalentes y grupos alicíclicos divalentes, R³ se selecciona a partir de hidrógeno y metilo, R⁴ es un alquileo de cadena lineal o ramificada de hasta veinte átomos de carbono y R⁵, R⁶ y R⁷ son independientemente cada uno un alquilo de cadena lineal o ramificada de hasta veinte átomos de carbono, a condición, sin embargo, de que si Z es un azufre, R⁷ está ausente, en la que el copolímero tiene una proporción de unidad de monómero de alquilvinilo a monómero de vinilo catiónico de entre 1:1 y 10:1, teniendo el copolímero un peso molecular promedio de 800 a 1.000.000.

2. Una composición como la que se expone en la reivindicación 1, en la que el monómero de vinilo catiónico es un monómero de vinilo de amonio cuaternario catiónico.

3. Una composición como la que se expone en la reivindicación 2, en la que el monómero de vinilo catiónico es un monómero de acrilato de amonio cuaternario catiónico.

4. Una composición como la que se expone en la reivindicación 2, en la que el monómero de vinilo catiónico es un monómero de metacrilato de amonio cuaternario catiónico.

5. Una composición como la que se expone en la reivindicación 1, en la que Z es nitrógeno, X⁻ se selecciona a partir de aniones nitrato, sulfato e hidróxido y R tiene hasta veinte átomos de carbono.

6. Una composición como la que se expone en la reivindicación 5, en la que X⁻ es un ión monometilsulfato, R es -C(:O)O- y R⁴ es un alquileo de entre dos y cuatro átomos de carbono.

7. Una composición como la que se expone en la reivindicación 6, en la que R⁵, R⁶ y R⁷ son cada uno metilo.

8. Una composición como la que se expone según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el monómero de alquilvinilo se corresponde con la fórmula CH₂:C(R²)-R-R¹, en la que R se selecciona a partir de -C(:O)O-, -C(:O)NH-, grupos alquileo de cadena lineal o ramificada, grupos aromáticos divalentes y grupos alicíclicos divalentes, R¹ es un alquilo de cadena lineal o ramificada de hasta veinte átomos de carbono y R² se selecciona a partir de hidrógeno y metilo.

9. Una composición como la que se expone en la reivindicación 8, en la que R tiene hasta doce átomos de carbono.

10. Una composición como la que se expone en la reivindicación 8, en la que el monómero de alquilvinilo es 2-etilhexilacrilato.

11. Una composición como la que se expone según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el peso molecular promedio del copolímero está entre 800 y 500.000.

12. Una composición como la que se expone según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el peso molecular promedio del copolímero está entre 800 y 100.000.

13. Una composición como la que se expone según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la composición está libre de halógenos.

14. Una composición como la que se expone según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además una cantidad que mejora la capacidad antiestática de un agente soluble en hidrocarburo seleccionado a partir de polímeros nitrílicos, compuestos a base de magnesio y aluminio y sales de metales polivalentes.

15. Una composición como la que se expone en la reivindicación 14, en la que el polímero nitrílico tiene un peso molecular de entre 1.000 y 100.000 y se selecciona a partir de copolímeros de monómeros de alquilvinilo y de acrilonitrilo en una proporción molar de entre 2:1 y 1:5, copolímeros de 1-alquenos de entre seis y veintiocho átomos de carbono y de acrilonitrilo en una proporción molar de entre 2:1 y 1:5 y dioles de poli(polibutadieno-acrilonitrilo).

ES 2 208 888 T5

16. Una composición como la que se expone en la reivindicación 15, en la que el polímero nitrílico se selecciona a partir de copolímeros de monómeros de alquilvinilo y de acrilonitrilo en una proporción molar de entre 2:1 y 1:5 y copolímeros de 1-alquenos de entre seis y veintiocho átomos de carbono y de acrilonitrilo en una proporción molar de entre 2:1 y 1:5.

17. Una composición como la que se expone en la reivindicación 16, en la que el copolímero además comprende unidades de monómero de estireno en una proporción promedio numérica de unidades de monómero de nitrilo a unidades de monómero de estireno de entre 5:1 y 20:1.

18. Una composición como la que se expone en la reivindicación 16 ó 17, en la que el polímero nitrílico está presente en una proporción de polímero nitrílico a copolímero soluble en hidrocarburo de entre 9:1 y 1:9.

19. Una composición como la que se expone en cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, en la que el polímero nitrílico se selecciona a partir de copolímeros de monómeros de alquilvinilo y de acrilonitrilo en una proporción molar de entre 2:1 y 1:2 y copolímeros de 1-alquenos de entre seis a veintiocho átomos de carbono y de acrilonitrilo en una proporción molar de entre 2:1 y 1:2.

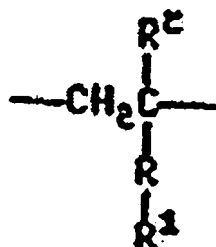
20. Una composición como la que se expone en la reivindicación 19 en la que el polímero nitrílico se selecciona a partir de copolímeros de monómeros de alquilvinilo y de acrilonitrilo en una proporción molar de entre 3:2 y 1:2 y a partir de copolímeros de 1-alquenos de entre seis a veintiocho átomos de carbono y de acrilonitrilo en una proporción molar de entre 3:2 y 1:2.

21. Una composición como la que se expone en la reivindicación 21, en la que el polímero nitrílico se selecciona a partir de copolímeros de monómeros de alquilvinilo y de acrilonitrilo en una proporción molar de entre 1:1,2 y 2:3 y a partir de copolímeros de 1-alquenos de entre seis a veintiocho átomos de carbono y de acrilonitrilo en una proporción molar de entre 1:1,2 y 2:3.

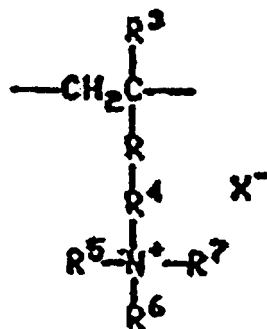
22. Una composición como la que se expone según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el hidrocarburo líquido es un hidrocarburo refinado que contiene menos de 500 ppm en peso de azufre.

23. Una composición como la que se expone en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el hidrocarburo líquido se selecciona a partir de gasolina (nafta), gasóleo, combustible de aviación y alcanos C₅ a C₉.

24. Una composición como la que se expone según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el copolímero soluble en hidrocarburo comprende x unidades de monómero que se corresponden con la fórmula



e y unidades de monómero que se corresponden con la fórmula



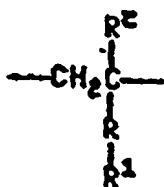
en las que X⁻ es un anión no halógeno, R se selecciona a partir de -C(:O)O-, -C(:O)NH-, grupos alqueno de cadena lineal o ramificada, grupos aromáticos divalentes y grupos alicíclicos divalentes, R¹ es un alquilo de cadena lineal o

ES 2 208 888 T5

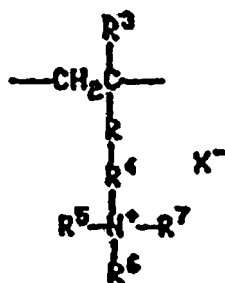
ramificada de hasta veinte átomos de carbono, R^2 y R^3 se seleccionan independientemente a partir de hidrógeno y metilo, R^4 es un alquileo de cadena lineal o ramificada de hasta veinte átomos de carbono, R^5 , R^6 y R^7 son independientemente cada uno un alquilo de cadena lineal o ramificada de hasta veinte átomos de carbono.

5 25. Una composición como la que se expone en la reivindicación 24, en la que R es $-C(:O)O-$ y el copolímero tiene un peso molecular promedio de entre 800 y 500.000.

10 26. Una composición como la que se expone en la reivindicación 24 ó 25, en la que las unidades de monómero se corresponden con la fórmula

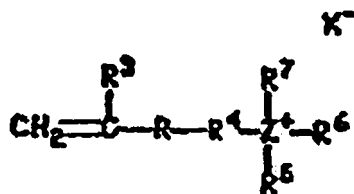


20 y la fórmula



son las únicas unidades de monómero en el copolímero soluble en hidrocarburo

35 27. Un procedimiento para reducir la carga de electricidad estática acumulada sobre la superficie de un hidrocarburo líquido, que comprende la adición al hidrocarburo líquido de una cantidad antiestática de un copolímero soluble en hidrocarburo de un monómero de alquilvernilo y de un monómero de vinilo de amonio cuaternario catiónico correspondiente a la fórmula



50 en la que Z es nitrógeno, X^- es un anión no halógeno, R se selecciona a partir de $-C(:O)O-$, $-C(:O)NH-$, grupos alquileo de cadena lineal o ramificada, grupos aromáticos divalentes y grupos alicíclicos divalentes, R^3 se selecciona a partir de hidrógeno y metilo, R^4 es un alquileo de cadena lineal o ramificada de hasta veinte átomos de carbono y R^5 , R^6 y R^7 son independientemente cada uno un alquilo de cadena lineal o ramificada de hasta veinte átomos de carbono, en la que el copolímero tiene una proporción de unidad de monómero de alquilvernilo a monómero de vinilo catiónico de entre 1:1 y 10:1, teniendo el copolímero un peso molecular promedio de 800 a 1.000.000.

28. Un procedimiento como el que se expone en la reivindicación 27, en el que X^- se selecciona a partir de aniones nitrato, sulfato e hidróxido y R tiene hasta veinte átomos de carbono.

60 29. Un procedimiento como el que se expone en la reivindicación 28, en el que X^- es un ión monometilsulfato y R es $-C(:O)O-$.

30. Un procedimiento como el que se expone según cualquiera de las reivindicaciones 27 a 29, que comprende además la adición al hidrocarburo líquido de una cantidad de un agente que mejora las propiedades antiestáticas seleccionado a partir de polímeros nitrílicos, compuestos a base de magnesio y aluminio y sales de metales polivalentes.

65 31. Un procedimiento como el que se expone en la reivindicación 30, en el que el agente es un polímero nitrílico que tiene un peso molecular de entre 1.000 y 100.000 y se selecciona a partir de copolímeros de monómeros de

ES 2 208 888 T5

alquilvinilo y de acrilonitrilo en una proporción molar de entre 2:1 y 1:5, copolímeros de 1-alquenos y de acrilonitrilo en una proporción molar de entre 2:1 y 1:5 y dioles de poli(butadieno-acrilonitrilo).

5 32. Un procedimiento como el que se expone en la reivindicación 31, en el que el polímero nitrílico se selecciona a partir de copolímeros de monómeros de alquilvinilo y de acrilonitrilo en una proporción molar de entre 2:1 y 1:5 y copolímeros de 1-alquenos de entre seis y veintiocho átomos de carbono y de acrilonitrilo en una proporción molar de entre 2:1 y 1:5.

10 33. Un procedimiento como el que se expone en la reivindicación 32, en el que el copolímero además comprende unidades de monómero de estireno en una proporción numérica promedio de unidades de monómero de nitrilo a unidades de monómero de estireno de entre 5:1 y 20:1.

15 34. Un procedimiento como el que se expone en la reivindicación 31 ó 32, en el que el polímero nitrílico está presente en una proporción de polímero nitrílico a copolímero soluble en hidrocarburo de entre 9:1 y 1:9.

20 35. Un procedimiento como el que se expone según cualquiera de las reivindicaciones 31 a 34, en el que el polímero nitrílico se selecciona a partir de copolímeros de monómero de alquilvinilo y de acrilonitrilo en una proporción molar de entre 2:1 y 1:2 y copolímeros de 1-alquenos de entre seis y veintiocho átomos de carbono y de acrilonitrilo en una proporción molar de entre 2:1 y 1:2.

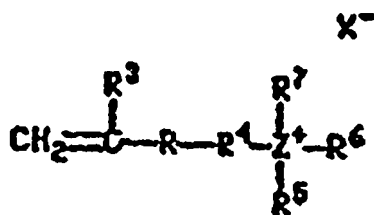
36. Un procedimiento como el que se expone en la reivindicación 35, en el que el polímero nitrílico es tal y como se ha especificado según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21.

25 37. Un procedimiento como el que se expone según cualquiera de las reivindicaciones 27 a 36, en el que el hidrocarburo líquido es un hidrocarburo refinado que contiene menos de 500 ppm en peso de azufre.

38. Un procedimiento como el que se expone en la reivindicación 37, en el que el hidrocarburo líquido se selecciona a partir de gasolina (nafta), gasóleo y combustible de aviación.

30 39. Un copolímero soluble en hidrocarburo de un monómero de alquilvinilo y de un monómero de vinilo catiónico que corresponde a la fórmula:

35



40

45 en la que Z se selecciona entre nitrógeno, fósforo y azufre, X^- es un anión no halógeno, R se selecciona a partir de -C(:O)O-, -C(:O)NH-, grupos alquileo de cadena lineal o ramificada, grupos aromáticos divalentes y grupos alicíclicos divalentes, R^3 se selecciona a partir de hidrógeno y metilo, R^4 es un alquileo de cadena lineal o ramificada de hasta veinte átomos de carbono y R^5 , R^6 y R^7 son independientemente cada uno un alquilo de cadena lineal o ramificada de hasta veinte átomos de carbono, a condición, sin embargo, de que si Z es un azufre, R^7 está ausente, en la que el copolímero tiene una proporción de unidad de monómero de alquilvinilo a monómero de vinilo catiónico de entre 1:1 y 10:1, teniendo el copolímero un peso molecular promedio de 800 a 1.000.000.

50

55

60

65