

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 029 636**

51 Int. Cl.:

C10L 1/196 (2006.01)

C10L 1/198 (2006.01)

C10L 1/22 (2006.01)

C10L 1/222 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.09.2018** **PCT/US2018/052168**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.03.2019** **WO19060682**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2018** **E 18786501 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.04.2025** **EP 3684890**

54 Título: **Componentes antiespumantes de poliacrilato para su uso en combustibles**

30 Prioridad:

21.09.2017 US 201762561342 P

21.03.2018 US 201862646127 P

06.04.2018 US 201862653621 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.06.2025

73 Titular/es:

THE LUBRIZOL CORPORATION (100.00%)
29400 Lakeland Boulevard
Wickliffe, OH 44092-2298, US

72 Inventor/es:

BUSH, JAMES H.;
NICKERSON, DAVID M.;
KOVACH, ROCHELLE L.;
PERERA, JAYASOORIYA SUJITH;
SCHIFERL, ELIZABETH A.;
HUGHES, KEVIN J. y
SALEM, KAMALAKUMARI K.

74 Agente/Representante:

SÁNCHEZ SILVA, Jesús Eladio

ES 3 029 636 T3

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

DESCRIPCIÓN

Componentes antiespumantes de poliacrilato para su uso en combustibles

5 Antecedentes

La tecnología descrita se refiere a compuestos que son útiles como componentes antiespumantes en combustibles diésel. En particular, se describen concentrados y composiciones de combustibles diésel que comprenden dichos componentes antiespumantes y el uso de los mismos.

10 El combustible diésel tiende a formar espuma y es particularmente problemático en las aplicaciones de punto de venta cuando se bombea combustible diésel al depósito de un vehículo ("llenado"). A medida que el combustible diésel se bombea al tanque, se genera rápidamente una gran cantidad de espuma, lo que reduce en gran medida la cantidad de diésel que se puede bombear a un depósito en cada llenado.

15 Reducir la cantidad de espuma producida durante el llenado aumentaría considerablemente la capacidad volumétrica de los depósitos de diésel, pero no existen opciones antiespumantes viables para el mercado norteamericano. Actualmente, solo se permiten las sustancias químicas basadas en nitrógeno, oxígeno, carbono y/o hidrógeno ("NOCH") en las aplicaciones de diésel de Norteamérica. Esto excluye que los antiespumantes de silicona conocidos sean una opción viable. Se ha demostrado que algunos antiespumantes de (poli)acrilato fluorado funcionan como antiespumantes en el combustible diésel; sin embargo, el flúor también se evita en los aditivos para diésel. Por lo tanto, existe la necesidad de un antiespumante sin silicona y sin flúor para un combustible diésel.

25 El documento US 3166508 A se refiere a una composición que consiste esencialmente en <0,06 % en peso de un aceite de hidrocarburo, un polímero de acrilato de alquilo que tiene un peso molecular <10.000 y seleccionado de la clase consistente en (A) un homopolímero normalmente fluido de un acrilato de alquilo que tiene $3 \leq < 7$ átomos de carbono en el radical alquilo, (B) un copolímero normalmente fluido de al menos dos acrilatos de alquilo diferentes en el que el radical alquilo tiene de 1 a 18 átomos de carbono y en el que el número promedio de átomos de carbono en los radicales alquilo de la molécula de copolímero es $3 \leq < 7$ en una base molar y (C) un copolímero que tiene la solubilidad en aceite de (A) y que contiene >50 % en peso de un acrilato de alquilo en el que el radical alquilo tiene de 1 a 18 átomos de carbono siendo el resto un compuesto distinto de dicho acrilato y copolimerizable con el acrilato, seleccionado del grupo que consiste en metacrilatos de alquilo, estirenos, fumeratos de alquilo, maleatos de alquilo, itaconatos de alquilo, acetilnitrilo, metacrilonitrilo y ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos.

35 Resumen de la invención

La invención se define en el juego de reivindicaciones adjunto. Sorprendentemente, las composiciones que comprenden polímeros de poli(acrilato) preparados mediante la polimerización de determinados monómeros de (met)acrilato son antiespumantes eficaces en combustibles. En un aspecto, la presente invención proporciona una composición que comprende al menos un polímero de poli(acrilato) preparado mediante polimerización: (i) un monómero de solubilidad que es (met)acrilato de butilo terciario; y (ii) un monómero o monómeros de tensión superficial que se seleccionan entre (met)acrilato de trimetilhexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo y combinaciones de los mismos; en donde la relación en peso del monómero de solubilidad con respecto al monómero o monómeros de tensión superficial varía de 98:2 a 80:20. En un segundo aspecto, la presente invención proporciona una composición que comprende al menos un polímero de poli(acrilato) preparado mediante polimerización de: (i) un monómero de solubilidad que es (met)acrilato de butilo terciario; (ii) un monómero de tensión superficial que es (met)acrilato de trimetilhexilo; y (iii) un monómero adicional que es (met)acrilato de etilo, en donde la proporción en peso del monómero de solubilidad con respecto al monómero de tensión superficial y con respecto al al menos un monómero adicional varía de 85:5:10 a 80:15:5. El polímero de poli(acrilato) puede tener un peso molecular promedio en peso ("M_w") que varía de 10.000 a 350.000 Daltons ("Da") o de 20.000 a 200.000 Da.

En algunas realizaciones, el polímero de poli(acrilato) puede ser al menos uno de un copolímero, un polímero de bloque, un polímero aleatorio, un terpolímero o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el polímero de poli(acrilato) puede tener un M_w de 20.000 a 200.000 Da, de 20.000 a 80.000 Da o de 30.000 a 40.000 Da.

En una realización, el monómero de solubilidad puede comprender (met)acrilato de butilo terciario y el monómero de tensión superficial puede comprender (met)acrilato de 2-etilhexilo.

Los polímeros de poli(acrilato) descritos anteriormente se pueden añadir a un combustible para reducir la cantidad de espuma producida en el combustible. El polímero de poli(acrilato) puede estar presente en el combustible en una cantidad de 0,1 ppm, 2000 ppm en peso, o de 2 ppm a 100 ppm, en base al peso total de la composición de combustible. En algunas realizaciones, el combustible puede ser un combustible diésel. También se describe el uso de al menos un polímero de poli(acrilato) para reducir la espuma en un combustible, normalmente diésel.

En un tercer aspecto, la presente invención proporciona una composición que comprende un combustible y al menos un polímero de poli(acrilato) como se define en el primero o el segundo aspecto, en donde el al menos un polímero de

poli(acrilato) está presente en una cantidad de 0,1 ppm a 3000 ppm en peso, opcionalmente de 1 ppm a 100 ppm en peso, en base al peso total del combustible y la composición.

Los paquetes de aditivos para combustible y sus usos también se describen en la presente memoria. El paquete de aditivos para combustible puede comprender: (i) al menos una sal de amonio cuaternario; (ii) al menos un anhídrido poliisobutileno succínico (PIBSA) hidrolizado, ácido poliisobutileno succínico o combinaciones de los mismos; (iii) al menos un desemulsificador; (iv) al menos un componente antiespumante como el descrito anteriormente; (v) opcionalmente, al menos un mejorador de cetano; y (vi) opcionalmente, al menos un disolvente que comprende un disolvente aromático, alcohol etilhexílico o combinaciones de los mismos.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 es un gráfico que muestra las tensiones superficiales de varios poli(acrilatos) que tienen diferentes longitudes de la cadena de carbono.

La figura 2 es un gráfico que muestra el tiempo de colapso de la espuma a diferentes tasas de tratamiento de varios componentes antiespumantes.

La figura 3 es un gráfico que muestra el tiempo de colapso de la espuma, la altura máxima y la espuma máxima del paquete de aditivos A con un antiespumante TBAT:EHAT en diferentes proporciones.

La figura 4 es un gráfico que ilustra el efecto sinérgico que tiene un antiespumante TBAT:EHAT en un paquete de aditivos (paquete de aditivos A) sobre el tiempo de colapso de la espuma.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se describe en y mediante las reivindicaciones adjuntas.

Las composiciones del primer y segundo aspecto de la presente invención se definen en el juego de reivindicaciones adjunto. Diversas características y realizaciones preferidas se describirán a continuación a modo de ilustración no limitativa.

La tecnología descrita proporciona una composición que incluye un componente antiespumante el cual incluye un copolímero de poli(acrilato). Sin limitar esta descripción a la teoría del funcionamiento descrita en la presente memoria, se cree que los componentes antiespumantes rompen las burbujas de espuma mediante adsorción sobre la superficie de las burbujas y reducción de su tensión superficial. Se cree además que la eficacia de los componentes antiespumantes en un fluido dado depende de dos factores en relación con el fluido en masa. El primer factor es la solubilidad del componente en el fluido en masa. En general, los antiespumantes que tienen poca solubilidad (insolubles o casi insolubles) en un fluido tendrán un mejor rendimiento que los antiespumantes fácilmente solubles. El segundo factor es la tensión superficial del componente. En general, los componentes antiespumantes que tienen una tensión superficial más baja son más eficaces como componentes antiespumantes que los componentes que tienen una tensión superficial más alta. La figura 1 es un gráfico que muestra las tensiones superficiales de varios poli(acrilatos) que tienen diferentes longitudes de la cadena de carbono.

Tradicionalmente, los copolímeros de acrilato de 2-etilhexilo o metacrilato de 2-etilhexilo (EHAT o EHMA) y acrilato de etilo o metacrilato de etilo (EAT o EMA) se han usado para preparar polímeros de poli(acrilato) en muchos fluidos orgánicos. Este sistema de dos monómeros se puede adaptar al fluido en cuestión ajustando la proporción de monómeros de la siguiente manera: un mayor porcentaje de EAT conduce a una disminución de la solubilidad, mientras que un mayor porcentaje de EHAT conduce a una disminución de la tensión superficial.

Sin embargo, para los combustibles diésel, los polímeros de poli(acrilato) basados en EHAT/EAT que tenían un peso molecular (M_w) de 40.000 a 100.000 Da no eran componentes antiespumantes eficaces porque no había ninguna combinación que proporcionara las propiedades de tensión superficial y de solubilidad requeridas. Por ejemplo, el contenido mínimo de EAT necesario en el polímero de poli(acrilato) para conferir insolubilidad al combustible diésel era del 55 % en peso. Sin embargo, a este nivel, las propiedades de tensión superficial del antiespumante son incompatibles con las del combustible diésel. De manera similar, al 100 % en peso, las formulaciones de polímeros a base de EHAT tienen una tensión superficial suficientemente baja para ser activas en diésel, pero son demasiado solubles y no forman las gotas antiespumantes necesarias.

Sin embargo, se descubrió sorprendentemente que los polímeros de poli(acrilato) de solubilidad y de tensión superficial se podían variar no solo en cuanto a la cantidad de monómeros de (met)acrilato usados, sino también en cuanto al tipo de monómeros de (met)acrilato. La selección de determinados monómeros de (met)acrilato podría ayudar a impulsar las propiedades de solubilidad o las propiedades de tensión superficial de un polímero de poli(acrilato) resultante en la dirección deseada.

Como se usa en la presente memoria, la expresión “polímeros de poli(acrilato)” son polímeros derivados de monómeros que comprenden ésteres alquílicos de ácidos (met)acrílicos. Los polímeros de poli(acrilato) se denominan comúnmente poli(acrilatos) o acrílicos. Los términos y expresiones “ácido (met)acrílico”, “(met)acrilato” y términos y expresiones relacionados incluyen grupos acrilato y grupos metacrilato, es decir, el grupo metilo es opcional. Por ejemplo, la expresión “ácido (met)acrílico” incluye tanto ácido acrílico como ácido metacrílico. En consecuencia, como se describe en la presente memoria sin ser reivindicado, un (met)acrilato o acrilato puede comprender al menos un acrilato, ácido acrílico, metacrilato, ácido metacrílico o combinaciones de los mismos.

Cuando se hace referencia a un monómero o monómeros específicos que se incorporan o se usan para preparar un polímero de poli(acrilato) descrito en la presente memoria, el experto en la técnica reconocerá que el monómero o los monómeros se incorporarán como al menos una unidad en el polímero de poli(acrilato).

Sorprendentemente, se descubrió que los monómeros de (met)acrilato que tenían ésteres alquílicos C_1 a C_{30} del ácido (met)acrílico daban como resultado polímeros de poli(acrilato) que tenían propiedades tanto de solubilidad como de tensión superficial que los convierten en componentes antiespumantes eficaces en combustibles, tales como los combustibles diésel. Como tales, estos monómeros de (met)acrilato que tienen ésteres alquílicos C_1 a C_{30} del ácido (met)acrílico se denominan en la presente memoria “monómeros multifuncionales”. En consecuencia, se describen composiciones que comprenden un combustible y al menos un polímero de poli(acrilato) preparado mediante la polimerización de monómeros de (met)acrilato que comprenden ésteres alquílicos C_1 a C_{30} del ácido (met)acrílico (“monómeros multifuncionales”). Monómeros multifuncionales ilustrativos incluyen (met)acrilato de butilo terciario y (met)acrilato de etilo.

Como se usa en la presente memoria, C_x a C_y , cuando se usa para describir los ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico, se refieren al número de átomos de carbono en el grupo alquilo conectados al oxígeno del resto de (met)acrilato y no incluyen el número de átomos de carbono del resto de (met)acrilato en sí.

Como se describe en la presente memoria sin ser reivindicado, el monómero multifuncional puede comprender ésteres alquílicos C_2 a C_{27} del ácido (met)acrílico. Como se describe adicionalmente en la presente memoria sin ser reivindicado, los monómeros multifuncionales pueden comprender ésteres alquílicos C_2 a C_{12} , o C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , C_6 , C_7 , C_8 , C_9 , C_{10} , C_{11} , o C_{12} del ácido (met)acrílico. Monómeros multifuncionales ilustrativos incluyen, aunque no de forma limitativa, monómeros que comprenden (met)acrilato de butilo terciario o (met)acrilato de 3,3-dimetilbutilo, (met)acrilato de neopentilo o combinaciones de los mismos. Como se describe en la presente memoria sin ser reivindicado, los polímeros de poli(acrilato) fabricados a partir de los monómeros multifuncionales pueden ser homopolímeros. Dichas composiciones pueden comprender al menos el 80 % en peso, el 85 % en peso, el 90 % en peso, el 95 % en peso, el 98 % en peso o el 100 % en peso de un monómero multifuncional. Como se describe en la presente memoria sin ser reivindicado, las composiciones pueden comprender al menos el 80 % en peso de un monómero multifuncional y el 20 % en peso o menos de un monómero de solubilidad, un monómero de tensión superficial o combinaciones de los mismos. Como se describe adicionalmente en la presente memoria sin ser reivindicado, la relación del monómero multifuncional con respecto al monómero de solubilidad, el monómero de tensión superficial o combinaciones de los mismos puede ser de 85:15, 90:10, 95:05 o 98:02.

Sin embargo, se descubrió que otros monómeros de (met)acrilato afectan principalmente solo a un factor de los polímeros de poli(acrilato) resultantes. Los monómeros de (met)acrilato que afectan principalmente a la solubilidad de los polímeros de poli(acrilato) resultantes se denominan en la presente memoria monómeros de “solubilidad”. Estos monómeros de solubilidad son monómeros de (met)acrilato que comprenden ésteres alquílicos C_1 a C_4 del ácido (met)acrílico. Monómeros de solubilidad ilustrativos incluyen, aunque no de forma limitativa, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, ácido (met)acrílico, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de polialquilenglicol (“PAG”) y combinaciones de los mismos.

De manera similar, los monómeros de (met)acrilato que afectan principalmente a la tensión superficial de los polímeros de poli(acrilato) resultantes se denominan en la presente memoria monómeros de “tensión superficial”. Estos monómeros de tensión superficial son monómeros de (met)acrilato que comprenden ésteres alquílicos C_5 a C_{12} del ácido (met)acrílico. Monómeros de tensión superficial ilustrativos incluyen, aunque no de forma limitativa, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de 3,5,5-trimetilhexilo y combinaciones de los mismos.

En consecuencia, también se describen composiciones que comprenden al menos un polímero de poli(acrilato) preparado mediante polimerización de monómeros de solubilidad y de monómeros de tensión superficial. Como se describe en la presente memoria sin ser reivindicado, el polímero de poli(acrilato) se puede preparar polimerizando (i) un monómero de (met)acrilato que comprende ésteres alquílicos C_1 a C_4 del ácido (met)acrílico (“monómero de solubilidad”); (ii) un monómero de (met)acrilato que comprende ésteres alquílicos C_5 a C_{12} del ácido (met)acrílico (“monómero de tensión superficial”); y (iii) opcionalmente al menos un monómero adicional que puede comprender un monómero de solubilidad, un monómero de tensión superficial, un monómero que tiene ésteres alquílicos C_1 a C_{30} del ácido (met)acrílico (“monómero multifuncional”), o combinaciones de los mismos.

En otras realizaciones, el polímero de poli(acrilato) se puede polimerizar usando: (i) del 5 % en peso al 95 % en peso del monómero de solubilidad; (ii) del 95 % en peso al 5 % en peso del monómero de tensión superficial; y (iii)

opcionalmente del 2 % en peso al 10 % en peso del al menos un monómero adicional. Según el segundo aspecto de la invención, las relaciones monómero de solubilidad:monómero de tensión superficial:monómero adicional son 80:15:5; 80:10:10, 80:5:15, 85:10:5, 85:5:10, y combinaciones intermedias.

El polímero de poli(acrilato) puede ser al menos uno de un copolímero, un polímero de bloque, un polímero aleatorio, un terpolímero o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el componente antiespumante de polímero de poli(acrilato) empleado en la presente memoria generalmente tendrá un peso molecular promedio en peso (M_w) de al menos 13.000 Da. En algunas realizaciones, el polímero de poli(acrilato) puede tener un M_w de 10.000 a 350.000 Da, o de 20.000 a 200.000 Da. En otras realizaciones adicionales, el polímero de poli(acrilato) puede tener un M_w de 20.000 a 80.000 Da o de 30.000 a 40.000 Da.

Como se usa en la presente memoria, el peso molecular promedio en peso (M_w) se mide mediante el uso de cromatografía de filtración en gel ("GPC") (Waters Alliance e2695) basada en patrones de poliestireno. El instrumento está equipado con un detector de índice de refracción y el programa de adquisición y análisis de datos Waters Empower™. Las columnas son de poliestireno/divinilbenceno (PLGel, (3 "Mixed-C" y una de 100 Angstrom, con un tamaño de partícula de 5 micrómetros), disponibles en Agilent Technologies). Para la fase móvil, las muestras individuales se disuelven en tetrahidrofurano y se filtran con filtros de PTFE antes de inyectarlas en el puerto GPC.

Condiciones de funcionamiento de Waters Alliance e2695:

Temperatura de la columna: 40 °C

Control del automuestreador: Tiempo de ejecución: 45 minutos

Volumen de inyección: 300 microlitros

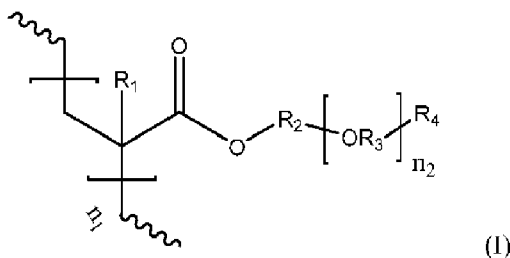
Caudal: 1,0 ml/minuto

Refractómetro diferencial (RI) (2414): Sensibilidad: 16; Factor de escala: 20

Los expertos en la técnica entenderán que el peso molecular promedio en número (" M_n ") se puede medir usando una técnica similar a la descrita anteriormente.

Los componentes antiespumantes de polímero de poli(acrilato) descritos en la presente memoria se pueden preparar mediante métodos generalmente conocidos en la técnica. La polimerización puede efectuarse en masa, emulsión o disolución en la presencia de un agente liberador de radicales libres como catalizador y en presencia o ausencia de reguladores de polimerización conocidos. En una realización, el antiespumante se puede polimerizar en presencia de un disolvente. El disolvente puede ser alifático (tal como heptano) o aromático (tal como xileno o tolueno). En otra realización, el antiespumante se puede polimerizar en un aceite de hidrocarburo. En otras realizaciones adicionales, el antiespumante se puede polimerizar en nafta de petróleo aromática ligera, nafta aromática pesada o combinaciones de las mismas.

Como se describe en la presente memoria sin ser reivindicado, el polímero de poli(acrilato) puede comprender unidades con la estructura de fórmula (I):



en donde R^1 es H o CH_3 ; R^2 es un grupo hidrocarbilo C_2 a C_{10} lineal, ramificado o cíclico; R^3 es un grupo hidrocarbilo C_2 a C_4 lineal o ramificado; R^4 es H, OH, o CH_3 ; n_1 es un número entero que varía de 75 a 3000 y n_2 es un número entero que varía de 0 a 3.

Como se describe en la presente memoria sin ser reivindicado, R^2 y/o R^3 son ramificados. Como también se describe en la presente memoria sin ser reivindicado, R^2 es lineal y R^3 es ramificado.

Como se usa en la presente memoria, la expresión "sustituyente hidrocarbilo" o "grupo hidrocarbilo" se usa en su sentido ordinario, que es bien conocido por los expertos en la técnica. Específicamente, se refiere a un grupo que tiene

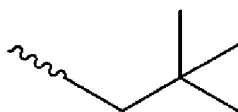
un átomo de carbono unido directamente al resto de la molécula y que tiene predominantemente carácter de hidrocarburo. Los ejemplos de grupos hidrocarbilo incluyen:

sustituyentes hidrocarburos, es decir, sustituyentes alifáticos (por ejemplo, alquilo o alquenilo), alicíclicos (por ejemplo, cicloalquilo, cicloalquenilo), y sustituyentes aromáticos sustituidos con aromáticos, alifáticos y alicíclicos, así como sustituyentes cíclicos en donde el anillo se completa a través de otra porción de la molécula (por ejemplo, dos sustituyentes juntos forman un anillo);

sustituyentes de hidrocarburos sustituidos, es decir, sustituyentes que contienen grupos no hidrocarburos que, en el contexto de esta invención, no alteran la naturaleza predominantemente de hidrocarburos del sustituyente (por ejemplo, halo (especialmente cloro y flúor), hidroxilo, alcoxilo, mercapto, alquilmercapto, nitro, nitroso y sulfoxilo);

sustituyentes hetero, es decir, sustituyentes que, aunque tienen un carácter predominantemente de hidrocarburo, en el contexto de esta invención, contienen distintos de carbono en un anillo o cadena compuesta por lo demás por átomos de carbono y abarca sustituyentes como piridilo, furilo, tienilo e imidazolilo. Los heteroátomos incluyen azufre, oxígeno y nitrógeno. En general, no más de dos, o no más de un sustituyente no hidrocarbonado estará presente por cada diez átomos de carbono en el grupo hidrocarbilo; alternativamente, puede no haber sustituyentes no hidrocarbonados en el grupo hidrocarbilo. En una realización, no hay sustituyentes halo en el grupo hidrocarbilo.

La tensión superficial del polímero de poli(acrilato) varía con el número de átomos de carbono en el monómero de (met)acrilato usado para fabricar el polímero. Como se describe en la presente memoria sin ser reivindicado, el monómero de tensión superficial puede comprender ésteres alquílicos C₇, C₈, C₉, C₁₀, C₁₁ o C₁₂ del ácido (met)acrílico. Como también se describe en la presente memoria sin ser reivindicado, el monómero de tensión superficial puede comprender ésteres alquílicos C₉ del ácido (met)acrílico. Se descubrió además que los monómeros de tensión superficial que tenían grupos alquilo ramificados tendían a dar como resultado polímeros de poli(acrilato) con propiedades de tensión superficial más bajas que los monómeros que tenían el mismo número de átomos de carbono en una configuración lineal. En consecuencia, como se describe en la presente memoria sin ser reivindicado, R² y/o R³ pueden ser ramificados. Como también se describe en la presente memoria sin ser reivindicado, R² puede ser lineal y R³ puede ser ramificado. Los monómeros de (met)acrilato que tienen la tensión superficial más baja para un número de carbonos dado tendían a comprender un grupo neopentilo que tiene la estructura de fórmula (II):



(II).

En consecuencia, como se describe en la presente memoria sin ser reivindicado, se describen monómeros de (met)acrilato que comprenden un grupo neopentilo terminal. Monómeros ilustrativos incluyen, aunque no de forma limitativa, monómeros que comprenden 2,2-dimetilheptano, 2,2,4-trimetilhexano, 2,2,4,4-tetrametilpentano, 2,2,5-trimetilhexano y combinaciones de los mismos como grupos neopentilo terminales. Como también se describe en la presente memoria sin ser reivindicado, el monómero de tensión superficial puede comprender ésteres alquílicos C₉ del ácido (met)acrílico que tienen un grupo neopental terminal.

Como se describe en la presente memoria sin ser reivindicado, el monómero multifuncional y/o el monómero de solubilidad pueden comprender ésteres alquílicos C₁- C₄ del ácido (met)acrílico. Como también se describe en la presente memoria sin ser reivindicado, el monómero multifuncional y/o el monómero de tensión superficial pueden comprender ésteres alquílicos C₅- C₁₂ del ácido (met)acrílico. Como se describe en la presente memoria sin ser reivindicado, el monómero multifuncional y/o el monómero de solubilidad pueden comprender (met)acrilato de butilo terciario. Como también se describe en la presente memoria sin ser reivindicado, el monómero multifuncional y/o el monómero de tensión superficial pueden comprender (met)acrilato de butilo terciario. En otras realizaciones adicionales, el monómero de solubilidad puede comprender (met)acrilato de butilo terciario y el monómero de tensión superficial puede comprender (met)acrilato de trimetilhexilo. En una realización, el monómero de solubilidad puede comprender (met)acrilato de butilo terciario y el monómero de tensión superficial puede comprender (met)acrilato de 2-etilhexilo. La relación del monómero multifuncional y/o de solubilidad con respecto al monómero de tensión superficial no está demasiado limitada. Según el primer aspecto de la invención, la relación varía de 98:2, 95:5, 90:10, 85:15 o de 80:20.

En otras realizaciones adicionales, se describe una composición que comprende al menos dos polímeros de poli(acrilato). La composición puede comprender un primer polímero de poli(acrilato) preparado polimerizando un monómero de (met)acrilato que comprende ésteres alquílicos C₁ a C₃₀ del ácido (met)acrílico ("monómero multifuncional") y un segundo polímero de poli(acrilato) preparado polimerizando: (i) un monómero de (met)acrilato que comprende ésteres alquílicos C₁ a C₄ del ácido (met)acrílico ("monómero de solubilidad"); (ii) un monómero de (met)acrilato que comprende ésteres alquílicos C₅ a C₁₂ del ácido (met)acrílico ("monómero de tensión superficial"); y (iii) opcionalmente al menos un monómero adicional que comprende un monómero de solubilidad, un monómero de

tensión superficial, un monómero que comprende ésteres alquílicos C_1 a C_{30} del ácido (met)acrílico ("monómero multifuncional"), o combinaciones de los mismos.

Los polímeros de poli(acrilato) descritos anteriormente se pueden añadir a un combustible para reducir la cantidad de espuma producida en el combustible. En algunas realizaciones, el combustible puede comprender diésel. El polímero de poli(acrilato) está presente en el combustible en una cantidad de 0,1 ppm a 3000 ppm en peso, o de 1 ppm a 100 ppm, o de 75 a 1500 ppm, o incluso de 500 a 3000 ppm en peso, en base al peso total de la composición de combustible. En consecuencia, los métodos para reducir la espuma en un combustible también se describen en la presente memoria sin ser reivindicados. También se describe el uso de un polímero de poli(acrilato) como se define en el juego de reivindicaciones adjunto para reducir la espuma en un combustible.

Los métodos para reducir la cantidad de espuma producida mientras se llena el tanque de combustible de un vehículo también se describen en la presente memoria sin ser reivindicados. El método puede comprender añadir un polímero de poli(acrilato) preparado mediante la polimerización de un monómero de (met)acrilato a un combustible. El polímero de poli(acrilato) puede ser como se ha descrito anteriormente.

Combustible y composiciones de combustible

Las composiciones de combustible de la presente invención se definen en el juego de reivindicaciones adjunto. Las composiciones de combustible descritas en la presente memoria comprenden un combustible que es líquido a temperatura ambiente y es útil para alimentar un motor. El combustible es típicamente un líquido en condiciones ambientales, por ejemplo, temperatura ambiente (de 20 a 30 °C). El combustible puede ser un combustible de tipo hidrocarburo, un combustible no hidrocarburo o una mezcla de los mismos. El combustible de hidrocarburos puede ser un combustible diésel como se define en la especificación EN590 o ASTM D975. El combustible de hidrocarburos puede ser un hidrocarburo que se prepara por un proceso de gas a líquido para incluir, por ejemplo, hidrocarburos preparados por un proceso tal como el proceso Fischer-Tropsch. En consecuencia, en algunas realizaciones, el combustible puede ser un combustible diésel de gas a líquido ("GTL"), de biomasa a líquido ("BTL") o combinaciones de los mismos.

El combustible sin hidrocarburos puede incluir aceites y/o grasas transesterificados de plantas y animales, tales como el éster metílico de colza y el éster metílico de soja. Las mezclas de combustibles de hidrocarburos y sin hidrocarburos pueden incluir, por ejemplo, combustible diésel y etanol, y combustible diésel y un aceite vegetal transesterificado tal como el éster metílico de colza. En una realización de la invención el combustible líquido es una emulsión de agua en un combustible de hidrocarburos, un combustible sin hidrocarburos, o una mezcla de estos.

En algunas realizaciones, el combustible puede comprender un aceite vegetal hidrotratado ("HVO"), comúnmente denominado diésel renovable. En otras realizaciones, el combustible puede comprender mezclas de diésel y HVO. En otras realizaciones adicionales, el combustible puede comprender mezclas de biodiésel y diésel, mezclas de HVO y diésel, o mezclas de HVO y biodiésel.

En varias realizaciones, el combustible puede tener un contenido de azufre en base al peso de 5000 ppm o menos, 1000 ppm o menos, 300 ppm o menos, 200 ppm o menos, 30 ppm o menos, o 10 ppm o menos. En otra realización el combustible puede tener un contenido de azufre en base al peso de 1 a 100 ppm.

El combustible está presente en una composición de combustible en una cantidad principal que generalmente es más del 50 por ciento en peso, y en otras realizaciones está presente en más del 90 por ciento en peso, más del 95 por ciento en peso, más del 99,5 por ciento en peso, o más del 99,8 por ciento en peso. La composición de combustible puede comprender uno o más aditivos para combustible como se describe a continuación.

En algunas realizaciones, la composición de combustible puede comprender al menos un mejorador de la combustión. Los mejoradores de la combustión incluyen, por ejemplo, mejoradores de octano y cetano. Los mejoradores del número de cetano adecuados son, por ejemplo, nitratos alifáticos tales como nitrato de 2-etilhexilo y nitrato de ciclohexilo y peróxidos tales como peróxido de di-terc-butilo.

En otra realización más, la composición de combustible comprende componentes antiespumantes de la tecnología descrita como se describió anteriormente y al menos un demulsificador. Los demulsificadores adecuados pueden incluir, aunque de forma no limitativa, arilsulfonatos y alcoholes polialcoxilados, tales como, por ejemplo, copolímeros de óxido de polietileno y polipropileno y similares. Los demulsificadores también pueden comprender compuestos que contienen nitrógeno tales como compuestos de oxazolina e imidazolina y aminas grasas, así como compuestos de Mannich. Los compuestos de Mannich son los productos de reacción de alquilfenoles y aldehídos (especialmente formaldehído) y aminas (especialmente condensados de amina y polialquilenpoliaminas). Los materiales descritos en las siguientes patentes de Estados Unidos son ilustrativos: Las patentes US-3.036.003; 3.236.770; 3.414.347; 3.448.047; 3.461.172; 3.539.633; 3.586.629; 3.591.598; 3.634.515; 3.725.480; 3.726.882; y 3.980.569. Otros demulsificadores adecuados son, por ejemplo, las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de fenol- y naftalenosulfonatos sustituidos con alquilo y las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de ácidos grasos, y también compuestos neutros tales como alcoxilatos de alcohol, por ejemplo, etoxilatos de alcohol,

alcoxilatos de fenol, por ejemplo, etoxilato de terc-butilfenol o etoxilato de terc-pentilfenol, ácidos grasos, alquilfenoles, productos de condensación de óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO), por ejemplo, que se incluyen en forma de copolímeros de bloque EO/PO, polietileniminas u otros polisiloxanos. Puede emplearse cualquiera de los demulsificadores disponibles comercialmente, adecuadamente en una cantidad suficiente para proporcionar un nivel de tratamiento de 5 a 50 ppm en el combustible. En una realización la composición de combustible de la invención no comprende un demulsificador. Los demulsificadores pueden usarse solos o en combinación. Algunos demulsificadores están disponibles comercialmente, por ejemplo, de Nalco o Baker Hughes. Las relaciones típicas de tratamiento de los demulsificadores a un combustible pueden variar de 0 a 50 ppm por peso total del combustible, o de 5 a 50 ppm, o de 5 a 25 ppm, o de 5 a 20 ppm.

La tecnología que se describe también puede usarse con demulsificadores que comprenden un ácido dicarboxílico sustituido con hidrocarbilo en forma de ácido libre, o en forma de anhídrido que puede ser un anhídrido intramolecular, tal como anhídrido succínico, glutárico o ftálico, o un anhídrido intermolecular que enlaza dos moléculas de ácido dicarboxílico juntas. El sustituyente hidrocarbilo puede tener de 12 a 2000 átomos de carbono y puede incluir sustituyentes de poliisobutenilo que tienen un peso molecular promedio en número de 300 a 2800. Los ácidos dicarboxílicos sustituidos con hidrocarbilo ilustrativos incluyen, aunque no de forma limitativa, ácidos sustituidos con hidrocarbilo derivados de los ácidos malónico, succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, undecanodioico, dodecanodioico, ftálico, isoftálico, terftálico, orto-, meta-, o para-fenilendiacético, maleico, fumárico o glutacónico.

En otra realización, las composiciones de combustible comprenden además al menos un detergente/dispersante. Los aditivos de detergente/dispersante habituales son sustancias anfífilas que poseen al menos un radical de hidrocarburo hidrófobo con un peso molecular promedio en número de 100 a 10 000 y al menos un resto polar seleccionado entre (i) grupos mono o poliamino que tienen hasta 6 átomos de nitrógeno, al menos un átomo de nitrógeno que tiene propiedades básicas; (ii) grupos hidroxilo en combinación con grupos mono o poliamino, al menos átomos de nitrógeno que tiene propiedades básicas; (iii) grupos carboxilo o sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos; (iv) grupos de ácido sulfónico o sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos; (v) restos de polioxi-alquilenos C₂ a C₄ terminados por grupos hidroxilo, grupos mono o poliamino, al menos un átomo de nitrógeno que tienen propiedades básicas, o por grupos carbamato; (vi) grupos éster carboxílico; (vii) restos derivados de anhídrido succínico y que tienen grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido; y/o (viii) restos obtenidos por reacción de Mannich de fenoles sustituidos con aldehídos y mono o poliaminas.

El radical de hidrocarburo hidrófobo en los aditivos de detergente/dispersante anteriores, el cual asegura la adecuada solubilidad del combustible, tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 85 a 20.000, de 100 a 10.000, o de 300 a 5000. En aún otra realización, los aditivos de detergente/dispersante tienen un M_n de 300 a 3000, de 500 a 2500, de 700 a 2500, o de 800 a 1500. Los radicales de hidrocarburos hidrófobos típicos, pueden ser radicales polipropenilo, polibutenilo y poliisobutenilo, con un peso molecular promedio en número M_n de 300 a 5000, de 300 a 3000, de 500 a 2500, o 700 a 2500. En una realización, los aditivos de detergente/dispersante tienen un M_n de 800 a 1500.

Los aditivos de rendimiento adicional pueden comprender un detergente/dispersante que contiene nitrógeno con alto índice de TBN, tal como succinimida, que es el producto de condensación de un anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo con una poli(alquilenamina). Los detergentes/dispersantes de succinimida se describen más completamente en las patentes US-4.234.435 y 3.172.892. Otra clase de dispersante sin cenizas son los ésteres de alto peso molecular, que se preparan mediante la reacción de un agente acilante de hidrocarbilo y un alcohol alifático polihídrico tal como glicerol, pentaeritritol, o sorbitol. Tales materiales se describen con más detalle en la patente US-3.381.022.

Los detergentes que contienen nitrógeno pueden ser los productos de reacción de un agente acilante derivado de ácido carboxílico y una amina. El agente acilante puede variar de ácido fórmico y sus derivados acilantes a agentes acilantes que tienen sustituyentes alifáticos de alto peso molecular de hasta 5000, 10.000 o 20.000 átomos de carbono. Los compuestos amino pueden variar desde el amoníaco hasta las aminas que típicamente tienen sustituyentes alifáticos de hasta 30 átomos de carbono, y hasta 11 átomos de nitrógeno. Los compuestos amino acilados adecuados para su uso en la presente invención pueden ser aquellos que se forman por la reacción de un agente acilante que tiene un sustituyente hidrocarbilo de al menos 8 átomos de carbono y un compuesto que comprende al menos un grupo amino primario o secundario. El agente acilante puede ser un ácido mono o policarboxílico (o equivalente reactivo de los mismos) por ejemplo, un ácido succínico, ftálico o propiónico sustituido y el compuesto amino puede ser una poliamina o una mezcla de poliaminas, por ejemplo, una mezcla de etilenpoliaminas. Alternativamente, la amina puede ser una poliamina sustituida con hidroxi-alquilo. El sustituyente hidrocarbilo en tales agentes acilantes puede comprender al menos 10 átomos de carbono. En una realización, el sustituyente hidrocarbilo puede comprender al menos 12, por ejemplo 30 o 50 átomos de carbono. En aún otra realización, puede comprender hasta 200 átomos de carbono. El sustituyente hidrocarbilo del agente acilante puede tener un peso molecular promedio en número (M_n) de 170 a 2.800, por ejemplo 250 a 1.500. En otras realizaciones, el M_n del sustituyente puede variar de 500 a 1500, o alternativamente de 500 a 1100. En otra realización más, el M_n del sustituyente puede variar de 700 a 1300. En otra realización, el sustituyente hidrocarbilo puede tener un peso molecular promedio en número de 700 a 1000, o de 700 a 850, o, por ejemplo, 750.

Otra clase de dispersante sin cenizas son las bases de Mannich. Estos son materiales que se forman por la condensación de un fenol sustituido con alquilo de peso molecular más alto, una alquilenpoliamina y un aldehído tal como el formaldehído y se describen en más detalle en la patente US-3.634.515.

Un dispersante útil que contiene nitrógeno incluye el producto de una reacción de Mannich entre (a) un aldehído, (b) una poliamina y (c) un fenol opcionalmente sustituido. El fenol puede sustituirse de modo que el producto de Mannich tenga un peso molecular de menos de 7500. Opcionalmente, el peso molecular puede ser inferior a 2000, inferior a 1500, inferior a 1300 o, por ejemplo, inferior a 1200, inferior a 1100, inferior a 1000. En algunas realizaciones, el producto de Mannich tiene un peso molecular de menos de 900, menos de 850, o menos de 800, menos de 500 o menos de 400. El fenol sustituido puede estar sustituido con hasta 4 grupos en el anillo aromático. Por ejemplo, puede ser un fenol tri o disustituido. En algunas realizaciones, el fenol puede ser un fenol monosustituido. La sustitución puede ser en las posiciones orto, y/o meta, y/o para. Para formar el producto Mannich, la relación molar del aldehído a la amina es de 4:1 a 1:1 o, de 2:1 a 1:1. La relación molar del aldehído con respecto al fenol puede ser de al menos 0,75:1; preferiblemente de 0,75 a 1 a 4:1, preferiblemente de 1:1 a 4:1, más preferiblemente de 1:1 a 2:1. Para formar el producto de Mannich preferido, la relación molar del fenol a la amina es preferiblemente al menos de 1,5:1, con mayor preferencia al menos de 1,6:1, con mayor preferencia al menos de 1,7:1, por ejemplo al menos de 1,8:1, preferiblemente al menos de 1,9:1. La relación molar del fenol con respecto a la amina puede ser de hasta 5:1; por ejemplo, puede ser de hasta 4:1, o de hasta 3,5:1. Adecuadamente es hasta 3,25:1, hasta 3:1, hasta 2,5:1, hasta 2,3:1 o hasta 2,1:1.

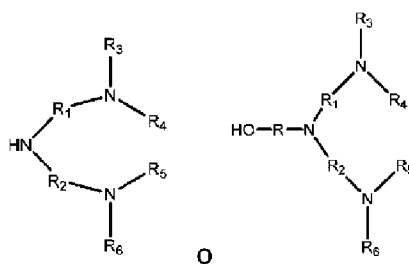
Otros dispersantes incluyen aditivos dispersantes poliméricos, los cuales generalmente son polímeros basados en hidrocarburos los cuales contienen funcionalidad polar para impartir características de dispersión al polímero. En la preparación del dispersante que contiene nitrógeno con alto índice de TBN se emplea típicamente una amina. Pueden usarse una o más poli(alquilenaminas), y estas pueden comprender una o más poli(etilenaminas) que tienen de 3 a 5 unidades de etileno y de 4 a 6 unidades de nitrógeno. Tales materiales incluyen trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), y pentaetilenhexamina (PEHA). Tales materiales típicamente están disponibles comercialmente como mezclas de varios isómeros que contienen un número de unidades de etileno y átomos de nitrógeno, así como una variedad de estructuras isoméricas, que incluyen varias estructuras cíclicas. La poli(alquilenamina) también puede comprender aminas de peso molecular relativamente más alto conocidas en la industria como residuos de destilación de etileno amina.

En una realización, la composición de combustible puede comprender adicionalmente sales de amonio cuaternario. Las sales de amonio cuaternario pueden comprender (a) un compuesto que comprende (i) al menos un grupo amino terciario como se describió anteriormente, y (ii) un sustituyente hidrocarbilo que tiene un peso molecular promedio en número de 100 a 5000, o de 250 a 4000, o de 100 a 4000 o de 100 a 2500 o 3000; y (b) un agente de cuaternización adecuado para convertir el grupo amino terciario de (a)(i) en un nitrógeno cuaternario; como se ha descrito anteriormente. Las otras sales de amonio cuaternario se describen más detalladamente en las patentes US-7.951.211, que se publicó el 31 de mayo de 2011, y 8.083.814, que se publicó el 27 de diciembre de 2011, y las publicaciones de Estados Unidos n.º. 2013/0118062, que se publicó el 16 de mayo de 2013, 2012/0010112, que se publicó el 12 de enero de 2012, 2013/0133243, que se publicó el 30 de mayo de 2013, 2008/0113890, que se publicó el 15 de mayo de 2008 y 2011/0219674, que se publicó el 15 de septiembre de 2011, la patente US-2012/0149617 que se publicó el 14 de mayo de 2012, la patente US-2013/0225463 que se publicó el 29 de agosto de 2013, la patente US-2011/0258917 que se publicó el 27 de octubre de 2011, la patente US-2011/0315107 que se publicó el 29 de diciembre de 2011, la patente US-2013/0074794 que se publicó el 28 de marzo de 2013, la patente US-2012/0255512 que se publicó el 11 de octubre de 2012, la patente US-2013/0333649 que se publicó el 19 de diciembre de 2013, la patente US-2013/0118062 que se publicó el 16 de mayo de 2013 y las publicaciones internacionales Publicaciones WO n.º 2011/141731, que se publicó el 17 de noviembre de 2011, 2011/095819, que se publicó el 11 de agosto de 2011, y 2013/017886, que se publicó el 7 de febrero de 2013, WO 2013/070503 que se publicó el 16 de mayo de 2013, WO 2011/110860 que se publicó el 15 de septiembre de 2011, WO 2013/017889 que se publicó el 7 de febrero de 2013, WO 2013/017884 que se publicó el 7 de febrero de 2013.

Las sales de amonio cuaternario se pueden preparar a partir de agentes acilantes sustituidos con hidrocarbilo, tales como, por ejemplo, ácidos o anhídridos poliisobutil succínicos, que tienen un sustituyente hidrocarbilo con un peso molecular promedio en número superior a 1200 M_n , ácidos o anhídridos poliisobutil succínicos, que tienen un sustituyente hidrocarbilo con un peso molecular promedio en número de 300 a 750, o anhídridos o ácidos poliisobutil succínicos, que tienen un sustituyente hidrocarbilo con un peso molecular promedio en número de 1000 M_n .

En una realización, las sales adicionales pueden ser una imida preparada a partir de la reacción de un compuesto que contiene nitrógeno y un agente acilante sustituido con hidrocarbilo que tiene un sustituyente hidrocarbilo con un peso molecular promedio en número de 1300 a 3000. En una realización, las sales de amonio cuaternario que se preparan a partir de la reacción del compuesto que contiene nitrógeno y un agente acilante sustituido con hidrocarbilo que tiene un sustituyente hidrocarbilo con un peso molecular promedio en número superior a 1200 M_n o, que tiene un sustituyente hidrocarbilo con un peso molecular promedio en número de 300 a 750 es una amida o un éster.

En una realización, el compuesto que contiene nitrógeno de las sales de amonio cuaternario adicionales es un imidazol o un compuesto que contiene nitrógeno de cualquiera de las fórmulas:



en donde R puede ser un grupo alquileo C_1 a C_6 ; cada uno de R_1 y R_2 , individualmente, puede ser un grupo hidrocarbilo C_1 a C_6 ; y cada uno de R_3 , R_4 , R_5 y R_6 , individualmente, puede ser un hidrógeno o un grupo hidrocarbilo C_1 a C_6 .

En otras realizaciones, el agente cuaternizante que se usa para preparar las sales de amonio cuaternario adicionales puede ser un sulfato de dialquilo, un haluro de alquilo, un carbonato sustituido con hidrocarbilo, un epóxido de hidrocarbilo, un carboxilato, ésteres de alquilo o mezclas de estos. En algunos casos el agente cuaternizante puede ser un epóxido de hidrocarbilo. En algunos casos el agente cuaternizante puede ser un epóxido de hidrocarbilo en combinación con un ácido. En algunos casos el agente cuaternizante puede ser un salicilato, oxalato o tereftalato. En una realización, el epóxido de hidrocarbilo es un epóxido funcionalizado con alcohol o un epóxido C_4 a C_{14} .

En algunas realizaciones, el agente cuaternizante es multifuncional, lo que da como resultado que las sales de amonio cuaternario adicionales sean sales de amonio cuaternario acopladas.

Las tasas de tratamiento típicas de detergentes/dispersantes adicionales para un combustible de la invención son de 0 a 500 ppm, o de 0 a 250 ppm, o de 0 a 100 ppm, o de 5 a 250 ppm, o de 5 a 100 ppm, o de 10 a 100 ppm.

En otra realización más, una composición de combustible comprende además un mejorador del flujo en frío. El mejorador del flujo en frío se selecciona normalmente entre (1) copolímeros de una olefina C_2 a C_{40} con al menos un monómero etilénicamente insaturado adicional; (2) polímeros comb; (3) polioalquilenos; (4) compuestos de nitrógeno polares; y (5) ésteres poli(met)acrílicos preparados a partir de alcoholes lineales que tienen de 10 a 22 átomos de carbono. Es posible usar mezclas de diferentes representantes de una de las clases particulares (1) a (5) o mezclas de representantes de diferentes clases (1) a (5).

Los monómeros de olefina C_2 a C_{40} adecuados para los copolímeros de la clase (1) son, por ejemplo, los que tienen 2 a 20 y especialmente 2 a 10 átomos de carbono, y 1 a 3 y preferiblemente 1 o 2 dobles enlaces carbono-carbono, especialmente los que tienen un doble enlace carbono-carbono. En el último caso, el doble enlace carbono-carbono puede disponerse de forma terminal (α -olefinas) o internamente. Sin embargo, se da preferencia a las α -olefinas, más preferiblemente a las α -olefinas que tienen de 2 a 6 átomos de carbono, por ejemplo, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno y en particular etileno. El al menos un monómero etilénicamente insaturado adicional de clase (1) se selecciona preferiblemente entre carboxilatos de alqueno; por ejemplo, ésteres de alqueno C_2 a C_{14} , por ejemplo, los ésteres vinílicos y propenílicos, de ácidos carboxílicos que tienen de 2 a 21 átomos de carbono, cuyo radical de hidrocarburo puede ser lineal o ramificado, entre estos se da preferencia a los ésteres vinílicos, ejemplos de carboxilatos de alqueno adecuados son acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, neopentanoato de vinilo, hexanoato de vinilo, neononanoato de vinilo, neodecanoato de vinilo y los correspondientes ésteres de propenilo, ésteres (met)acrílicos; por ejemplo, ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes C_1 a C_{20} , especialmente alcoholes C_1 a C_{10} , en particular con metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, isobutanol, terc-butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol, 2-etilhexanol, nonanol y decanol e isómeros estructurales de los mismos y otras olefinas; preferiblemente de peso molecular más alto que el monómero a base de olefina C_2 a C_{40} mencionado anteriormente, por ejemplo, el monómero a base de olefina usado es etileno o propeno, otras olefinas adecuadas son, en particular, α -olefinas C_{10} a C_{40} .

Los copolímeros adecuados de la clase (1) también son aquellos que comprenden dos o más carboxilatos de alqueno diferentes en forma copolimerizada, que difieren en la función alqueno y/o en el grupo ácido carboxílico. Del mismo modo, son adecuados los copolímeros que, como el carboxilato o carboxilatos de alqueno, comprenden al menos una olefina y/o al menos un éster (met)acrílico en forma copolimerizada.

También son adecuados como copolímeros de clase (K1) los terpolímeros de α -olefina C_2 a C_{40} , un éster de alquilo C_1 a C_{20} de un ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado que tiene 3 a 15 átomos de carbono y un éster alqueno C_2 a C_{14} de ácido monocarboxílico saturado que tiene de 2 a 21 átomos de carbono. Los terpolímeros de este tipo se describen en el documento n.º WO 2005/054314. Un terpolímero típico de este tipo se forma a partir de etileno, acrilato de 2-etilhexilo y acetato de vinilo.

Al menos uno o los monómeros etilénicamente insaturados adicionales se copolimerizan en los copolímeros de la clase (1) en una cantidad preferiblemente de 1 a 50 % en peso, especialmente de 10 a 45 % en peso y en particular de 20 a 40 % en peso, en base al copolímero completo. La proporción principal en términos de peso de las unidades de monómero en los copolímeros de la clase (1), por lo tanto, generalmente se origina de las olefinas de base C_2 a C_{40} . Los copolímeros de la clase (1) pueden tener un peso molecular promedio en número M_n de 1000 a 20.000, o 1000 a 10.000 o 1000 a 8000.

Los polímeros comb típicos del componente (2) son obtenibles, por ejemplo, mediante la copolimerización de anhídrido maleico o ácido fumárico con otro monómero etilénicamente insaturado, por ejemplo, con una α -olefina o un éster insaturado, tales como el acetato de vinilo, y la posterior esterificación del anhídrido o la función ácida con un alcohol que tiene al menos 10 átomos de carbono. Los polímeros comb adecuados adicionales son copolímeros de α olefinas y comonómeros esterificados, por ejemplo copolímeros esterificados de estireno y anhídrido maleico o copolímeros esterificados de estireno y ácido fumárico. Los polímeros comb adecuados también pueden ser polifumaratos o polimalatos. Los homo y copolímeros de éteres vinílicos también son polímeros comb adecuados. Los polímeros comb adecuados como componentes de la clase (2) son también, por ejemplo, aquellos que se describen en el documento n.º WO 2004/035715 y en "Comb-Like Polymers. Structure and Properties", N. A. Plate y V. P. Shibaev, J. Poly. Sci. Macromolecular Revs. 8, pág. 117 a 253 (1974). También son adecuadas las mezclas de polímeros comb.

Los polioxialquilenos adecuados como componentes de la clase (3) son, por ejemplo, ésteres de polioxialquileo, éteres de polioxialquileo, ésteres/éteres de polioxialquileo mixtos y mezclas de estos. Estos compuestos de polioxialquileo comprenden preferiblemente al menos un grupo alquilo lineal, preferiblemente al menos dos grupos alquilo lineales, cada uno con 10 a 30 átomos de carbono y un grupo polioxialquileo que tiene un peso molecular promedio en número de hasta 5000. Dichos compuestos de polioxialquileo se describen, por ejemplo, en el documento n.º EP-A 061 895 y también en la patente US-4.491.455. Los compuestos de polioxialquileo particulares se basan en polietilenglicoles y polipropilenglicoles que tienen un peso molecular promedio en número de 100 a 5000. Adicionalmente son adecuados los mono y diésteres de polioxialquileo de ácidos grasos que tienen de 10 a 30 átomos de carbono, tales como ácido esteárico o ácido behénico.

Los compuestos de nitrógeno polares adecuados como componentes de la clase (4) pueden ser iónicos o no iónicos y pueden tener al menos un sustituyente, o al menos dos sustituyentes, en forma de un átomo de nitrógeno terciario de fórmula general $>NR^7$ en la que R^7 es un radical de hidrocarburo C_8 a C_{40} . Los sustituyentes de nitrógeno también pueden estar cuaternizados, es decir, en forma catiónica. Un ejemplo de tales compuestos nitrogenados son los de sales de amonio y/o amidas que pueden obtenerse mediante la reacción de al menos una amina sustituida por al menos un radical de hidrocarburos con un ácido carboxílico que tiene de 1 a 4 grupos carboxilo o con un derivado adecuado de este. Las aminas pueden comprender al menos un radical alquilo C_8 a C_{40} lineal. Las aminas primarias adecuadas para preparar los compuestos nitrogenados polares que se mencionaron son, por ejemplo, octilamina, nonilamina, decilamina, undecilamina, dodecilamina, tetradecilamina y los homólogos lineales superiores. Las aminas secundarias adecuadas para este propósito son, por ejemplo, dioctadecilamina y metilbetenilamina. También son adecuadas para este propósito las mezclas de aminas, en particular las mezclas de aminas que se obtienen a escala industrial, tales como las aminas grasas o las seboaminas hidrogenadas, como se describe, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6a edición, capítulo "Amines, aliphatic". Los ácidos adecuados para la reacción son, por ejemplo, ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, ácido ciclopentano-1,2-dicarboxílico, ácido naftaleno-dicarboxílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, y ácidos succínicos sustituidos por radicales de hidrocarburos de cadena larga.

Los ésteres poli(met)acrílicos adecuados como mejoradores del flujo en frío de la clase (5) son homo-o copolímeros de ésteres acrílicos y metacrílicos. Se da preferencia a los copolímeros de al menos dos ésteres (met)acrílicos diferentes que difieren con respecto al alcohol esterificado. El copolímero opcionalmente comprende otro monómero olefinicamente insaturado diferente en forma copolimerizada. El peso molecular promedio en peso del polímero es preferiblemente de 50.000 a 500.000. El polímero puede ser un copolímero de ácido metacrílico y ésteres metacrílicos de alcoholes saturados C_{14} y C_{15} , los grupos ácidos se neutralizan con seboamina hidrogenada. Los ésteres poli(met)acrílicos adecuados se describen, por ejemplo, en el documento n.º WO 00/44857.

El mejorador de flujo frío o la mezcla de diferentes mejoradores de flujo frío se añade al combustible destilado medio o combustible diesel en una cantidad total preferiblemente de 0 a 5000 ppm en peso, o de 10 a 5000 ppm en peso, o de 20 a 2000 ppm en peso, o de 50 a 1000 ppm en peso, o de 100 a 700 ppm en peso, por ejemplo de 200 a 500 ppm en peso.

Se pueden usar antiespumantes y/o inhibidores de espuma adicionales además de los componentes antiespumantes de polímero de poli(acrilato) descritos en la presente memoria. Estos inhibidores de espuma adicionales incluyen polisiloxanos, copolímeros de acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo y opcionalmente acetato de vinilo; desemulsionantes que incluyen polisiloxanos fluorados, fosfatos de triálquilo, polietilenglicoles, poli(óxidos de etileno), poli(óxidos de propileno) y polímeros de (óxido de etileno-óxido de propileno). La tecnología que se describe también puede usarse con un agente antiespumante que contiene silicona en combinación con un alcohol C_5 - C_{17} . En otras realizaciones adicionales, los antiespumantes adicionales pueden incluir siliconas orgánicas tales como

polidimetilsiloxano, polietilsiloxano, polidietilsiloxano, poliacrilatos y polimetacrilatos, trimetil-trifluoro-propilmetil siloxano y similares.

Las composiciones descritas en la presente memoria también pueden comprender mejoradores de la lubricidad o modificadores de la fricción normalmente basados en ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos. Ejemplos típicos son el ácido graso de aceite de resina, como se describe, por ejemplo, en el documento n.º WO 98/004656, y el monooleato de glicerilo. Los productos de reacción, que se describen en la patente US-6.743.266 B2, de aceites naturales o sintéticos, por ejemplo triglicéridos, y alcanolaminas también son adecuados como tales mejoradores de la lubricidad. Los ejemplos adicionales incluyen ácidos grasos de aceite de resina comerciales que contienen hidrocarburos policíclicos y/o ácidos de colofonia.

Las composiciones descritas en la presente memoria también pueden comprender aditivos para reducir la cantidad de metal solubilizado en el combustible (reduce la "captación de metal"). Estos aditivos pueden incluir, además, un hidrocarburo sustituido con al menos dos funcionalidades carboxi en forma de ácidos o al menos una funcionalidad carboxi en forma de anhídrido. Los aditivos captadores de metales adecuados incluyen polímeros diácidos derivados de ácidos grasos y/o poliolefinas, incluidos los polialquenos. Poliolefinas ilustrativas incluyen poliolefinas C₁₀ a C₂₀, poliolefinas C₁₂ a C₁₈ y/o poliolefinas C₁₆ a C₁₈. El polialqueno se puede caracterizar por un (peso molecular promedio en número) de al menos aproximadamente 300. En algunas realizaciones, el aditivo captador de metal comprende más grupos de anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo. En algunas realizaciones, el agente de acilación sustituido con hidrocarbilo comprende uno o más grupos de anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo hidrolizado (es decir, ácido succínico sustituido con hidrocarbilo). En algunas realizaciones, los sustituyentes hidrocarbilo se derivan de homopolímeros y/o copolímeros que contienen de 2 a 10 átomos de carbono. En algunas realizaciones, los sustituyentes hidrocarbilo anteriores se derivan de poliisobutileno. En una realización, el aditivo captador de metales comprende anhídrido poliisobutileno succínico (PIBSA) hidrolizado o ácido poliisobutileno succínico.

Las composiciones de combustible descritas en la presente memoria también pueden comprender uno o más agentes antiestáticos, también denominados comúnmente disipadores estáticos o mejoradores de la conductividad. Los agentes antiestáticos adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, el ácido alquilbencenosulfónico.

Paquetes de aditivos

Los paquetes de aditivos para combustible y sus usos también se describen en la presente memoria. Los paquetes de aditivos para combustible descritos en la presente memoria sin ser reivindicados pueden comprender uno o más de los aditivos para combustible descritos anteriormente. Según la presente invención, el paquete de aditivos para combustible comprende: (i) al menos una sal de amonio cuaternario; (ii) al menos un anhídrido poliisobutileno succínico (PIBSA) hidrolizado, ácido poliisobutileno succínico o combinaciones de los mismos; (iii) al menos un desemulsificador; (iv) al menos un componente antiespumante como se define en el juego de reivindicaciones adjunto; (v) opcionalmente, al menos un mejorador de cetano; y (vi) opcionalmente, al menos un disolvente. Los disolventes adecuados incluyen disolventes parafínicos, disolventes aromáticos, disolventes alifáticos, disolventes próticos o combinaciones de los mismos. En una realización, el al menos un disolvente puede comprender un disolvente aromático (tal como nafta aromática pesada), alcohol etilhexílico o combinaciones de los mismos. Los componentes antiespumantes de polímero de poli(acrilato) definidos en el juego de reivindicaciones adjunto y descritos en la presente memoria pueden proporcionarse con uno o más aditivos descritos anteriormente en una composición de paquete de aditivos. La composición del paquete de aditivos descrita en la presente memoria sin ser reivindicada puede comprender uno o más aditivos en una solución concentrada adecuada para su adición a un combustible diésel. En la Tabla 1 se incluyen ejemplos de composiciones de paquetes de aditivos. Las cantidades mostradas están en porcentajes en peso, en base al peso total del paquete de aditivos.

Tabla 1

Paquete de aditivos	A	B	C	D	E	F	G
Sales de amonio cuaternario	5 a 20	5 a 20	15 a 35	15 a 35	10 a 20	10 a 30	10 a 40
PIBSA hidrolizado	1 a 10	1 a 10	5 a 15	5 a 15	1 a 5	3 a 12	5 a 15
Desemulsionante	0,2 a 3	0,2 a 3	de 1 a 6	0,2 a 3	0,1 a 1	1 a 5	2 a 4
Componente antiespumante	1 a 5	1 a 10	de 3 a 10	2,5 a 7,5	de 0,5 a 5	1 a 10	7 a 15
Mejorador de cetano	0	60-90	0	0	0	0	0
Disolvente aromático	40 a 60	0	0 a 30	35 a 60	40 a 80	30 a 60	30 a 70
Alcohol etilhexílico	15 a 30	0	40 a 80	15 a 30	10 a 40	10 a 35	5 a 30

Aplicación industrial

En una realización, la invención es útil en un combustible líquido en un motor de combustión interna. El motor de combustión interna puede ser un motor de diésel. Los motores de combustión interna ilustrativos incluyen, aunque no de forma limitativa, motores de encendido por compresión; ciclos de 4 tiempos; combustible líquido suministrado mediante sistemas de inyección directa, inyección indirecta, riel común y de inyector unitario; motores livianos (por ejemplo, automóviles de pasajeros) y de servicio pesado (por ejemplo, camiones comerciales); y motores alimentados con combustibles de hidrocarburos y no hidrocarburos y mezclas de estos. Los motores pueden formar parte de sistemas de emisiones integrados que incorporan elementos tales como: sistemas EGR; postratamiento que incluye un catalizador de tres vías, un catalizador de oxidación, absorbentes y catalizadores de NO_x, trampas de partículas catalizadas y no catalizadas que emplean opcionalmente un catalizador a base de combustible; sincronización variable de válvulas; y tiempo de inyección y modelado de la velocidad.

En una realización, la tecnología puede usarse con motores diesel que tienen sistemas de inyección directa de combustible en donde el combustible se inyecta directamente en la cámara de combustión del motor. Las presiones de encendido pueden ser superiores a 1000 bar y, en una realización, la presión de ignición puede ser superior a 1350 bar. Por consiguiente, en otra realización, el sistema de inyección directa de combustible puede ser un sistema de inyección directa de combustible a alta presión que tiene presiones de ignición superiores a 1350 bar. Los tipos ilustrativos de sistemas de inyección directa de combustible a alta presión incluyen, pero no se limitan a, sistemas de inyección directa unitaria (o “bomba y boquilla”) y sistemas de conducto común. En los sistemas de inyección directa unitaria, la bomba de combustible de alta presión, el sistema de medición de combustible y el inyector de combustible se combinan en un solo aparato. Los sistemas de riel común tienen una serie de inyectores que se conectan al mismo acumulador de presión, o riel. El riel a su vez, se conecta a una bomba de combustible de alta presión. En aún otra realización, los sistemas de inyección directa unitaria o de riel común pueden comprender además un sistema opcional de inyección directa turboalimentada o sobrealimentada.

También se describen los usos de las composiciones de la invención para reducir la cantidad de espuma producida mientras se llena el tanque de combustible de un vehículo. Los usos descritos en la presente memoria sin ser reivindicados pueden comprender añadir un polímero de poli(acrilato) fabricado a partir de un monómero de (met)acrilato a un combustible. En tales usos, el polímero de poli(acrilato) puede ser como se ha descrito anteriormente. También se describen los usos de las composiciones de la invención para reducir la espuma en un combustible que comprenden añadir el paquete de aditivos para combustible descrito anteriormente a un combustible.

Se sabe que algunos de los materiales descritos anteriormente pueden interactuar en la formulación final, de modo que los componentes de la formulación final pueden ser diferentes de los que se añaden inicialmente. Por ejemplo, los iones metálicos (de, por ejemplo, un detergente) pueden migrar a otros sitios ácidos o aniónicos de otras moléculas. Los productos formados de este modo, incluyendo los productos formados al emplear la composición lubricante de la presente invención en su uso previsto, pueden no ser susceptibles de una fácil descripción. Sin embargo, todas esas modificaciones y productos de reacción se incluyen dentro del alcance de la presente invención; la presente invención abarca la composición lubricante preparada mezclando los componentes descritos anteriormente.

Los siguientes ejemplos proporcionan ilustraciones de la tecnología descrita. Estos ejemplos no son exhaustivos y no pretenden limitar el alcance de la tecnología descrita.

Ejemplos

Preparación de la composición de la invención 1 (TBAT:TMHAT, 95:05 en peso) - En un proceso con tolueno:

La composición de la invención 1 se prepara mezclando minuciosamente acrilato de terc-butilo (TBAT) (190,0 g), acrilato de 3,5,5-trimetilhexilo (TMHAT) (10,0 g) y peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (TBPE) (0,22 g) en una botella de vidrio para preparar una mezcla de monómeros. A continuación, se transfieren 66,67 g de la mezcla de monómeros junto con 100,0 g de tolueno a un matraz de fondo redondo de 1 l equipado con un agitador mecánico, un adaptador Claisen con un condensador refrigerado por agua y una entrada de nitrógeno (ajustada a 0,2 pies cúbicos estándar por hora (scfh)), un termopar y un tapón (“recipiente de reacción”). Esta mezcla se calienta a 90 °C. Los 133,3 g restantes de la mezcla de monómeros se añaden durante 180 minutos mediante una bomba peristáltica y se mantienen a 90 °C durante la adición. Después de transferir toda la mezcla de monómeros al recipiente de reacción, la temperatura de reacción se mantiene a 90 °C durante 180 min. A continuación, la temperatura se ajusta a 100 °C y se añade TBPE (0,06 g) al recipiente de reacción y se mantiene durante 60 min. De manera similar, se cargan tres alícuotas más de TBPE (0,06 g) y se dejan reaccionar durante 60 min después de cada adición. Una vez observado el consumo completo de monómero, se añaden 100,0 g de tolueno y se agita durante 30 min. El contenido del recipiente de reacción se enfría y se obtiene un líquido incoloro que tiene un M_w de 146.746 Da. Una porción del líquido incoloro (50 g) se transfiere a un matraz de fondo redondo de una sola boca de 25 ml y el tolueno se elimina mediante un rotavapor. Los residuos del fondo purificados comprenden el polímero de poli(acrilato).

Preparación de la composición de la invención 2 (TBAT:TMHAT, 90:10 en peso) - En un proceso con tolueno:

La composición de la invención 2 se prepara mezclando minuciosamente acrilato de terc-butilo (TBAT) (180,0 g), acrilato de 3,5,5-trimetilhexilo (TMHAT) (20,0 g) y peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (TBPE) (0,22 g) en una botella

de vidrio para preparar una mezcla de monómeros. A continuación, se transfieren 66,67 g de la mezcla de monómeros junto con 100,0 g de tolueno a un matraz de fondo redondo de 1 l equipado con un agitador mecánico, un adaptador Claisen con un condensador refrigerado por agua y una entrada de nitrógeno (ajustada a 0,2 pies cúbicos estándar por hora (scfh)), un termopar y un tapón ("recipiente de reacción"). Esta mezcla se calienta a 90 °C. Los 133,3 g restantes de la mezcla de monómeros se añaden durante 180 minutos mediante una bomba peristáltica y se mantienen a 90 °C durante la adición. Después de transferir toda la mezcla de monómeros al recipiente de reacción, la temperatura de reacción se mantiene a 90 °C durante 180 min. A continuación, la temperatura se ajusta a 100 °C y se añade TBPE (0,06 g) al recipiente de reacción y se mantiene durante 60 min. De manera similar, se cargan tres alícuotas más de TBPE (0,06 g) y se dejan reaccionar durante 60 min después de cada adición. Una vez observado el consumo completo de monómero, se añaden 100,0 g de tolueno y se agita durante 30 min. El contenido del recipiente de reacción se enfría y se obtiene un líquido incoloro que tiene un M_w de 155.702 Da. Una porción del líquido incoloro (50 g) se transfiere a un matraz de fondo redondo de una sola boca de 25 ml y el tolueno se elimina mediante un rotavapor. Los residuos del fondo purificados comprenden el polímero de poli(acrilato).

Preparación de la composición 3 (TBAT:TMHAT:EAT, 75:20:05 en peso) - En un proceso con tolueno: (*Ejemplo profético*) (no según la invención)

La composición 3 se prepara mezclando minuciosamente acrilato de terc-butilo (TBAT) (150,0 g), acrilato de 3,5,5-trimetilhexilo (TMHAT) (40,0 g), acrilato de etilo (EAT) (10,0 g) y peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (TBPE) (0,22 g) en una botella de vidrio. A continuación, se transfieren 66,67 g de la mezcla de monómeros junto con 100,0 g de tolueno a un matraz de fondo redondo de 1 l equipado con un agitador mecánico, un adaptador Claisen con un condensador refrigerado por agua y una entrada de nitrógeno (ajustada a 0,2 pies cúbicos estándar por hora (scfh)), un termopar y un tapón ("recipiente de reacción"). Esta mezcla se calienta a 90 °C. Los 133,3 g restantes de la mezcla de monómeros se añaden durante 180 minutos mediante una bomba peristáltica y se mantienen a 90 °C durante la adición. Después de transferir toda la mezcla de monómeros al recipiente de reacción, la temperatura de reacción se mantiene a 90 °C durante 180 min. A continuación, la temperatura se ajusta a 100 °C y se añade TBPE (0,06 g) al recipiente de reacción y se mantiene durante 60 min. De manera similar, se cargan tres alícuotas más de TBPE (0,06 g) y se dejan reaccionar durante 60 min después de cada adición. Una vez observado el consumo completo de monómero, se añaden 100,0 g de tolueno y se agita durante 30 min. El contenido del recipiente de reacción se enfría y tiene un M_w calculado de 95.000 Da. Una porción del líquido incoloro (50 g) se transfiere a un matraz de fondo redondo de una sola boca de 25 ml y el tolueno se elimina mediante un rotavapor. Los residuos del fondo purificados comprenden el polímero de poli(acrilato).

Preparación de la composición de la invención 3a (TBAT:TMHAT:EAT, 85:11:04 en peso) - En un proceso con tolueno:

La composición de la invención 3a se prepara haciendo reaccionar acrilato de terc-butilo (TBAT), acrilato de 3,5,5-trimetilhexilo (TMHAT), acrilato de etilo (EAT) y peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (TBPE) en tolueno. El TBAT (170,0 g), el TMHAT (22,0 g), el EAT (8,0 g) y el peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (TBPE) (0,22 g) se mezclan minuciosamente en una botella de vidrio. Un matraz de fondo redondo de 1 l, equipado con un agitador mecánico, un adaptador Claisen con un condensador refrigerado por agua y una entrada de nitrógeno (ajustada a 0,2 pies cúbicos estándar por hora (scfh)), un termopar y un tapón, se carga con 66,67 g de la anterior mezcla de reacción junto con 100,0 g de tolueno. Esta mezcla se calienta a 90 °C. Los 133,3 g restantes de las mezclas de reacción se añaden durante 180 minutos mediante una bomba peristáltica y se mantienen a 90 °C durante la adición. Una vez completada, la temperatura de la reacción de adición del monómero se mantiene a 90 °C durante 180 min. A continuación, la temperatura se ajusta a 100 °C y se añade TBPE (0,06 g) al recipiente de reacción y se mantiene durante 60 min. De manera similar, se cargan tres alícuotas más de TBPE (0,06 g) y se dejan reaccionar 60 min en cada adición. Una vez observado el consumo completo de monómero, se añaden 100,0 g de tolueno y se inicia durante 30 min, después el contenido de la reacción se enfría y tiene un M_w de 168.063 Da. Se transfieren 50 g de mezcla diluida en tolueno a un matraz de fondo redondo de una sola boca de 25 ml. El tolueno se elimina mediante un rotavapor, se obtiene un líquido viscoso e incoloro y se usa para pruebas de espuma.

Preparación de la composición 4 (TBAT:TMHAT:PEGA, 78:20:02 en peso) (no según la invención) - En un proceso con tolueno: (*Ejemplo profético*)

La composición 4 se prepara mezclando minuciosamente acrilato de terc-butilo (TBAT) (156,0 g), acrilato de 3,5,5-trimetilhexilo (TMHAT) (40,0 g), acrilato de poli(etilenglicol) (PEGAT) (4,0 g) y peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (TBPE) (0,22 g) en una botella de vidrio. A continuación, se transfieren 66,67 g de la mezcla de monómeros junto con 100,0 g de tolueno a un matraz de fondo redondo de 1 l equipado con un agitador mecánico, un adaptador Claisen con un condensador refrigerado por agua y una entrada de nitrógeno (ajustada a 0,2 pies cúbicos estándar por hora (scfh)), un termopar y un tapón ("recipiente de reacción"). Esta mezcla se calienta a 90 °C. Los 133,3 g restantes de la mezcla de monómeros se añaden durante 180 minutos mediante una bomba peristáltica y se mantienen a 90 °C durante la adición. Después de transferir toda la mezcla de monómeros al recipiente de reacción, la temperatura de reacción se mantiene a 90 °C durante 180 min. A continuación, la temperatura se ajusta a 100 °C y se añade TBPE (0,06 g) al recipiente de reacción y se mantiene durante 60 min. De manera similar, se cargan tres alícuotas más de TBPE (0,06 g) y se dejan reaccionar durante 60 min después de cada adición. Una vez observado el consumo completo de monómero, se añaden 100,0 g de tolueno y se agita durante 30 min. El contenido del recipiente de

reacción se enfría y tiene un M_w calculado de 150.000 Da. Una porción del líquido incoloro (50 g) se transfiere a un matraz de fondo redondo de una sola boca de 25 ml y el tolueno se elimina mediante un rotavapor. Los residuos del fondo purificados comprenden el polímero de poli(acrilato).

5 Preparación de la composición de la invención 5 (TBAT:TMHAT, 95:05 en peso) - En proceso con aceite: (*Ejemplo profético*)

La composición de la invención 5 se prepara mezclando minuciosamente acrilato de terc-butilo (TBAT) (190,0 g), acrilato de 3,5,5-trimetilhexilo (TMHAT) (10,0 g) y peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (TBPE) (0,22 g) en una botella de vidrio. A continuación, se transfieren 66,67 g de la mezcla de monómeros junto con 100,0 g de aceite mineral (SFNF) con una viscosidad cinemática a 100 °C de ~ 3,7 cSt., a un matraz de fondo redondo de 1 l equipado con un agitador mecánico, un adaptador Claisen con un condensador enfriado por agua y una entrada de nitrógeno (ajustada a 0,2 pies cúbicos estándar por hora (scfh)), un termopar y un tapón ("recipiente de reacción"). Esta mezcla se calienta a 90 °C. Los 133,3 g restantes de la mezcla de monómeros se añaden durante 180 minutos mediante una bomba peristáltica y se mantienen a 90 °C durante la adición. Después de transferir toda la mezcla de monómeros al recipiente de reacción, la temperatura de reacción se mantiene a 90 °C durante 180 min. A continuación, la temperatura se ajusta a 100 °C, se añade una primera dosis de acabado de TBPE (0,06 g) y la reacción se agita durante 60 min más. Se añade una segunda dosis de acabado de TBPE (0,06 g) y la reacción se agita durante 60 min adicionales a 100 °C. Se adiciona una tercera y cuarta dosis de TBPE (0,06 g cada una) seguido de agitación durante 60 min a 100 °C después de cada dosis. La cromatografía de gases se usa para controlar la conversión de monómeros a un nivel objetivo de monómero de menos del 1 % para el acrilato de terc-butilo y menos del 0,1 % para el acrilato de 3,5,5-trimetilhexilo. Una vez lograda la conversión de monómero deseada, se adicionan 100,0 g adicionales de SFNF al recipiente de reacción y se deja agitar la mezcla de reacción durante 30 minutos a 100 °C. El contenido del recipiente de reacción se enfría. El contenido resultante comprende un polímero de poli(acrilato) que tiene un M_w calculado de 150.000 Da en SFNF (aproximadamente un 50 % de sustancias activas).

Preparación de la composición de la invención 6 (TBAT:EHAT, 95:05 en peso) - En un proceso con tolueno:

La composición de la invención 6 se prepara haciendo reaccionar acrilato de terc-butilo (TBAT), acrilato de 2-etilhexilo (EHAT) y peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (TBPE) en tolueno. El TBAT (190,0 g), el EHAT (10,0 g) y el peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (TBPE) (0,22 g) se mezclan minuciosamente en una botella de vidrio. Un matraz de fondo redondo de 1 l, equipado con un agitador mecánico, un adaptador Claisen con un condensador refrigerado por agua y una entrada de nitrógeno (ajustada a 0,2 pies cúbicos estándar por hora (scfh)), un termopar y un tapón, se carga con 66,67 g de la anterior mezcla de reacción junto con 100,0 g de tolueno. Esta mezcla se calienta a 90 °C. Los 133,3 g restantes de las mezclas de reacción se añaden durante 180 minutos mediante una bomba peristáltica y se mantienen a 90 °C durante la adición. Una vez completada la adición del monómero, la temperatura de reacción se mantiene a 90 °C durante 180 min. A continuación, la temperatura se ajusta a 100 °C y se añade TBPE (0,06 g) al recipiente de reacción y se mantiene durante 60 min. De manera similar, se cargan tres alícuotas más de TBPE (0,06 g) y se dejan reaccionar 60 min en cada adición. Una vez observado el consumo completo de monómero, se añaden 100,0 g de tolueno y se agita durante 30 min. El contenido de la reacción se enfría para obtener una solución que contiene un polímero de (poli)acrilato que tiene un M_w de 165.932 Da.

Preparación de la composición de la invención 7 (TBAT:EHAT, 90:10 en peso) - En un proceso con tolueno:

La composición de la invención 7 se prepara haciendo reaccionar acrilato de terc-butilo (TBAT), acrilato de 2-etilhexilo (EHAT) y peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (TBPE) en tolueno. El TBAT (180,0 g), el TMHAT (20,0 g) y el peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (TBPE) (0,22 g) se mezclan minuciosamente en una botella de vidrio. Un matraz de fondo redondo de 1 l equipado con un agitador mecánico, un adaptador Claisen con un condensador refrigerado por agua y una entrada de nitrógeno ajustada a 0,2 pies cúbicos estándar por hora (scfh), un termopar y un tapón se carga con 66,67 g de la anterior mezcla de reacción junto con 100,0 g de tolueno. Esta mezcla se calienta a 90 °C. Los 133,3 g restantes de las mezclas de reacción se añaden durante 180 minutos mediante una bomba peristáltica y se mantienen a 90 °C durante la adición. Una vez completada la adición del monómero, la temperatura de reacción se mantiene a 90 °C durante 180 min. A continuación, la temperatura se ajusta a 100 °C y se añade TBPE (0,06 g) al recipiente de reacción y se mantiene durante 60 min. De manera similar, se cargan tres alícuotas más de TBPE (0,06 g) y se dejan reaccionar 60 min en cada adición. Una vez observado el consumo completo de monómero, se añaden 100,0 g de tolueno y se inicia durante 30 min, después el contenido de la reacción se enfría y se obtiene un líquido incoloro, y tiene un M_w de 161.957 Da.

Preparación de la composición de la invención 8 (TBAT:EHAT, 90:10 en peso) - En un proceso de nafta aromática pesada:

La composición de la invención 8 se prepara haciendo reaccionar acrilato de *terc*-butilo (TBAT), acrilato de 2-etilhexilo (EHAT) y peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (TBPE) en nafta aromática pesada. El TBAT (180,0 g), el EHAT (20,0 g) y el peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo (TBPE) (0,22 g) se mezclan minuciosamente en una botella de vidrio. Un matraz de fondo redondo de 1 l (equipado con un agitador mecánico, un adaptador Claisen con un condensador refrigerado por agua y una entrada de nitrógeno ajustada a 0,2 pies cúbicos estándar por hora (scfh), un termopar y

un tapón) se carga con 66,67 g de la anterior mezcla de reacción junto con 100,0 g de nafta aromática pesada. Esta mezcla se calienta a 90 °C. Los 133,33 g restantes de las mezclas de reacción y los 60,0 g de nafta aromática pesada se añaden durante 180 minutos mediante una bomba peristáltica y se mantienen a 90 °C durante la adición. Una vez completada la adición, la temperatura de reacción se mantiene a 90 °C durante 180 minutos ("min"). A continuación la temperatura se ajusta a 100 °C y se añade TBPE (0,06 g) al recipiente de reacción y se mantiene durante 60 min. De manera similar, se cargan tres alícuotas más de TBPE (0,06 g) y se dejan reaccionar 60 min en cada adición. Una vez observado el consumo completo de monómero, se añaden 40,0 g de nafta aromática pesada y se inicia durante 30 min. El contenido de la reacción se enfría para obtener una solución que contiene un polímero de (poli)acrilato con un M_w de 44.570 Da.

Preparación de la composición de la invención 9 (TBAT:EHAT, 85:15 en peso) - En un proceso de nafta aromática pesada:

La composición de la invención 9 se prepara haciendo reaccionar acrilato de *terc*-butilo (TBAT), acrilato de 2-etilhexilo (EHAT) y peroxi-2-etilhexanoato de *terc*-butilo (TBPE) en nafta aromática pesada. El TBAT (170,0 g), el EHAT (30,0 g) y el peroxi-2-etilhexanoato de *terc*-butilo (TBPE) (0,22 g) se mezclan minuciosamente en una botella de vidrio. Un matraz de fondo redondo de 1 l (equipado con un agitador mecánico, un adaptador Claisen con un condensador refrigerado por agua y una entrada de nitrógeno ajustada a 0,2 pies cúbicos estándar por hora (scfh), un termopar y un tapón) se carga con 66,67 g de la anterior mezcla de reacción junto con 100,0 g de nafta aromática pesada. Esta mezcla se calienta a 90 °C. Los 133,3 g restantes de las mezclas de reacción y 60 g de nafta aromática pesada se añaden durante 180 minutos mediante una bomba peristáltica y se mantienen a 90 °C durante la adición. Una vez completada la adición, la temperatura de reacción se mantiene a 90 °C durante 180 minutos ("min"). A continuación, la temperatura se ajusta a 100 °C y se añade TBPE (0,06 g) al recipiente de reacción y se mantiene durante 60 min. De manera similar, se cargan cinco alícuotas más de TBPE (0,06 g) y se dejan reaccionar 60 min en cada adición. Una vez observado el consumo completo de monómero, se añaden 40,0 g de nafta aromática pesada y se inicia durante 30 min. El contenido de la reacción se enfría para obtener una solución que contiene un polímero de (poli)acrilato con un M_w de 34.670 Da.

Preparación de la composición de la invención 10 (TBMAC:EHMAC, 90:10 en peso) - En un proceso de nafta aromática pesada:

La composición de la invención 10 se prepara haciendo reaccionar metacrilato de *terc*-butilo (TBMAC), metacrilato de 2-etilhexilo (EHMAC) y peroxi-2-etilhexanoato de *terc*-butilo (TBPE) en nafta aromática pesada. El TBMAC (180,0 g), el EHMAC (20,0 g) y el peroxi-2-etilhexanoato de *terc*-butilo (TBPE) (0,22 g) se mezclan minuciosamente en una botella de vidrio. Un matraz de fondo redondo de 1 l (equipado con un agitador mecánico, un adaptador Claisen con un condensador refrigerado por agua y una entrada de nitrógeno ajustada a 0,2 pies cúbicos estándar por hora (scfh), un termopar y un tapón) se carga con 66,67 g de la anterior mezcla de reacción junto con 100,0 g de nafta aromática pesada. Esta mezcla se calienta a 90 °C. Los 133,3 g restantes de las mezclas de reacción y 60 g de nafta aromática pesada se añaden durante 180 minutos mediante una bomba peristáltica y se mantienen a 90 °C durante la adición. Una vez completada la adición, la temperatura de reacción se mantiene a 90 °C durante 180 minutos ("min"). A continuación, la temperatura se ajusta a 100 °C y se añade TBPE (0,06 g) al recipiente de reacción y se mantiene durante 60 min. De manera similar, se cargan tres alícuotas más de TBPE (0,06 g) y se dejan reaccionar 60 min en cada adición. Una vez observado el consumo completo de monómero, se añaden 40,0 g de nafta aromática pesada y se inicia durante 30 min. El contenido de la reacción se enfría para obtener una solución que contiene un polímero de (poli)metacrilato con un M_w de 128.573 Da.

La eficacia de los polímeros de poli(acrilato) descritos en la presente memoria para reducir la espuma en los combustibles diésel se prueba observando la cantidad de espuma generada y el tiempo que tarda la espuma en colapsar.

Para la prueba, se transfieren 100 ml del diésel aditivado a una probeta graduada utilizando una boquilla inyectora presurizada colocada 245 mm por encima de la probeta graduada. A medida que el diésel aditivado se transfiere a la probeta, se monitoriza el volumen de espuma generado e inmediatamente después de completar la transferencia, se registra el volumen máximo de espuma en mililitros ("altura máxima"). El volumen de espuma inmediatamente después de completar la transferencia también se registra en mililitros ("espuma máxima"). La superficie del diésel aditivado se monitoriza entonces visualmente. Se utiliza un cronómetro para medir el tiempo que tarda la espuma en desaparecer visualmente de la superficie del diésel aditivado y el tiempo se registra en segundos ("tiempo de colapso").

La prueba se repite 5 veces y se calcula la espuma máxima, la espuma de asentamiento y el tiempo de colapso promedios. Los resultados promedio de las pruebas de espuma de varios polímeros de poli(acrilato) a diferentes tasas de tratamiento en un combustible diésel se muestran en la Tabla 2 a continuación.

Tabla 2

ES 3 029 636 T3

Ejemplo	Unidades monoméricas	Relación de peso	Polímero Mw (Da)	Tasa de tratamiento, ppm (base sustancias activas)	Altura máxima (ml)	Espuma máxima (ml)	Tiempo de colapso (s)
5	Control			N/A	106	96	32
	Comp. 1 Antiespumante de Si			5	102	92	13,8
10	Ej. A**	TBAT	100	76.699	400	104	94
	Ej. B**	TBAT	100	151.611	100	101	90
	Ej. C**	TBAT	100	151.611	10	103	87
15	Ej. D**	TMHAT:EAT	85:15	181.419	800	60	10
	Ej. E**	TBAT TMHAT:EAT	100	76.699	400	76	34
			85:15	181.419	800		
20	Ej. F	TBAT: TMHAT	95:05	146.746	100	99	89
	Ej. G	TBAT: TMHAT	95:05	146.746	10	102	92
	Ej. H	TBAT: TMHAT	90:10	155.702	100	92	89
25	Ej. I	TBAT: TMHAT	90:10	155.702	10	99	90
	Ej. J	TBAT: TMHAT:EAT*	85: 11:04	168.063	2,5	100	90
30	Ej. K	TBAT: TMHAT:EAT*	85: 11:04	168.063	5	99	88
	Ej. L	TBAT: TMHAT:EAT*	85: 11:04	168.063	10	99	89
35	Ej. M	TBAT: TMHAT:EAT*	85: 11:04	168.063	50	98	88
	Ej. N	TBAT: TMHAT:EAT*	85: 11:04	168.063	100	98	88
40	Ej. O	TBAT:EHAT	95:05	165.932	2,5	106	91
	Ej. P	TBAT:EHAT	95:05	165.932	5	105	94
	Ej. Q	TBAT:EHAT	95:05	165.932	10	104	94
45	Ej. R	TBAT:EHAT	95:05	165.932	50	104	93
	Ej. S	TBAT:EHAT	95:05	165.932	100	102	92
	Ej. T	TBAT:EHAT	90:10	161.957	2,5	97	86
50	Ej. U	TBAT:EHAT	90:10	161.957	5	97	87
	Ej. V	TBAT:EHAT	90:10	161.957	10	97	87
	Ej. W	TBAT:EHAT	90:10	161.957	50	98	88
55	Ej. X	TBAT:EHAT	90:10	161.957	100	98	88
	Ej. Y	TBAT:EHAT	90:10	<u>39.392</u>	5	102	87
* Un terpolímero preparado a partir de tres acrilatos diferentes, no de una mezcla de polímeros. **(no según la invención)							

Los resultados muestran que los polímeros de poli(acrilato) son antiespumantes eficaces y tienen al menos el mismo rendimiento, o incluso un mejor rendimiento, en comparación con los antiespumantes que contienen silicio conocidos.

La figura 2 es un gráfico que muestra el tiempo de colapso de la espuma a diferentes tasas de tratamiento de varios componentes antiespumantes.

Los solicitantes también descubrieron sorprendentemente que los antiespumantes tienen un efecto sinérgico cuando se mezclan con uno o más aditivos para combustible en un paquete de aditivos para combustible. La figura 3 es un gráfico que muestra el tiempo de colapso de la espuma, la altura máxima y la espuma máxima del paquete de aditivos A con un antiespumante TBAT:EHAT en diferentes proporciones. La figura 4 es un gráfico que ilustra el efecto sinérgico que tiene un antiespumante TBAT:EHAT en un paquete de aditivos (paquete de aditivos A) sobre el tiempo de colapso de la espuma.

Otros métodos de prueba adecuados para medir la eficacia de los polímeros de poli(acrilato) descritos en la presente memoria para reducir la espuma en los combustibles diésel incluyen la “Determinación de la tendencia a la formación de espuma de los combustibles diésel” NF M 07-075, publicada y distribuida por la Asociación francesa de normalización (AFNOR - www.afnor.org).

La mención de cualquier documento no es una admisión de que dicho documento califique como técnica anterior o constituya el conocimiento general del experto en cualquier jurisdicción. Excepto en los ejemplos, o cuando se indique explícitamente de otro modo, todas las cantidades numéricas en esta descripción que especifican cantidades de materiales, condiciones de reacción, pesos moleculares, número de átomos de carbono y similares, deben entenderse como modificadas por la palabra “aproximadamente”. Debe entenderse que los límites de la cantidad superior e inferior, del intervalo y de la razón establecidos en el presente documento pueden combinarse independientemente. Similarmente, los intervalos y cantidades para cada elemento de la invención pueden usarse junto con intervalos o cantidades para cualquiera de los otros elementos. Como se usa en la presente memoria, la expresión “que comprende” también pretende abarcar, como realizaciones alternativas, “que consiste esencialmente en” y “que consiste en”. La expresión “que consiste esencialmente en” permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente a las características básicas y novedosas de la composición en consideración.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende al menos un polímero de poli(acrilato) preparado mediante polimerización de:
 - (i) un monómero de solubilidad que es (met)acrilato de butilo terciario; y
 - (ii) un monómero o monómeros de tensión superficial que se seleccionan entre (met)acrilato de trimetilhexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo y combinaciones de los mismos;en donde la relación en peso del monómero de solubilidad con respecto al monómero o monómeros de tensión superficial varía de 98:2 a 80:20.
2. Una composición que comprende al menos un polímero de poli(acrilato) preparado mediante polimerización de:
 - (i) un monómero de solubilidad que es (met)acrilato de butilo terciario;
 - (ii) un monómero de tensión superficial que es (met)acrilato de trimetilhexilo; y
 - (iii) un monómero adicional que es (met)acrilato de etilo;en donde la relación en peso del monómero de solubilidad con respecto al monómero de tensión superficial y con respecto al al menos un monómero adicional varía de 85:5:10 a 80:15:5.
3. La composición de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el al menos un polímero de poli(acrilato) tiene un peso molecular promedio en peso de 10.000 a 350.000 Da, o de 20.000 a 200.000 Da o de 30.000 a 40.000 Da.
4. Una composición que comprende un combustible y al menos un polímero de poli(acrilato) como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el al menos un polímero de poli(acrilato) está presente en una cantidad de 0,1 ppm a 3000 ppm en peso, según el peso total del combustible y la composición.
5. La composición de la reivindicación 4, en donde el al menos un polímero de poli(acrilato) está presente en una cantidad de 1 ppm a 100 ppm en peso, según el peso total del combustible y la composición.
6. El uso de al menos un polímero de poli(acrilato) como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 para reducir la espuma en un combustible.
7. Un paquete de aditivos para combustible que comprende:
 - (i) al menos una sal de amonio cuaternario;
 - (ii) al menos un anhídrido poliisobutileno succínico hidrolizado, ácido poliisobutileno succínico o combinaciones de los mismos;
 - (iii) al menos un desemulsificador;
 - (iv) al menos un componente antiespumante que comprende el al menos un polímero de poli(acrilato) como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3;
 - (v) opcionalmente, al menos un mejorador de cetano; y
 - (vi) opcionalmente, al menos un disolvente que comprende un disolvente aromático, alcohol etilhexílico o combinaciones de los mismos.
8. El uso del paquete de aditivos para combustible de la reivindicación 7 para reducir la espuma en un combustible.

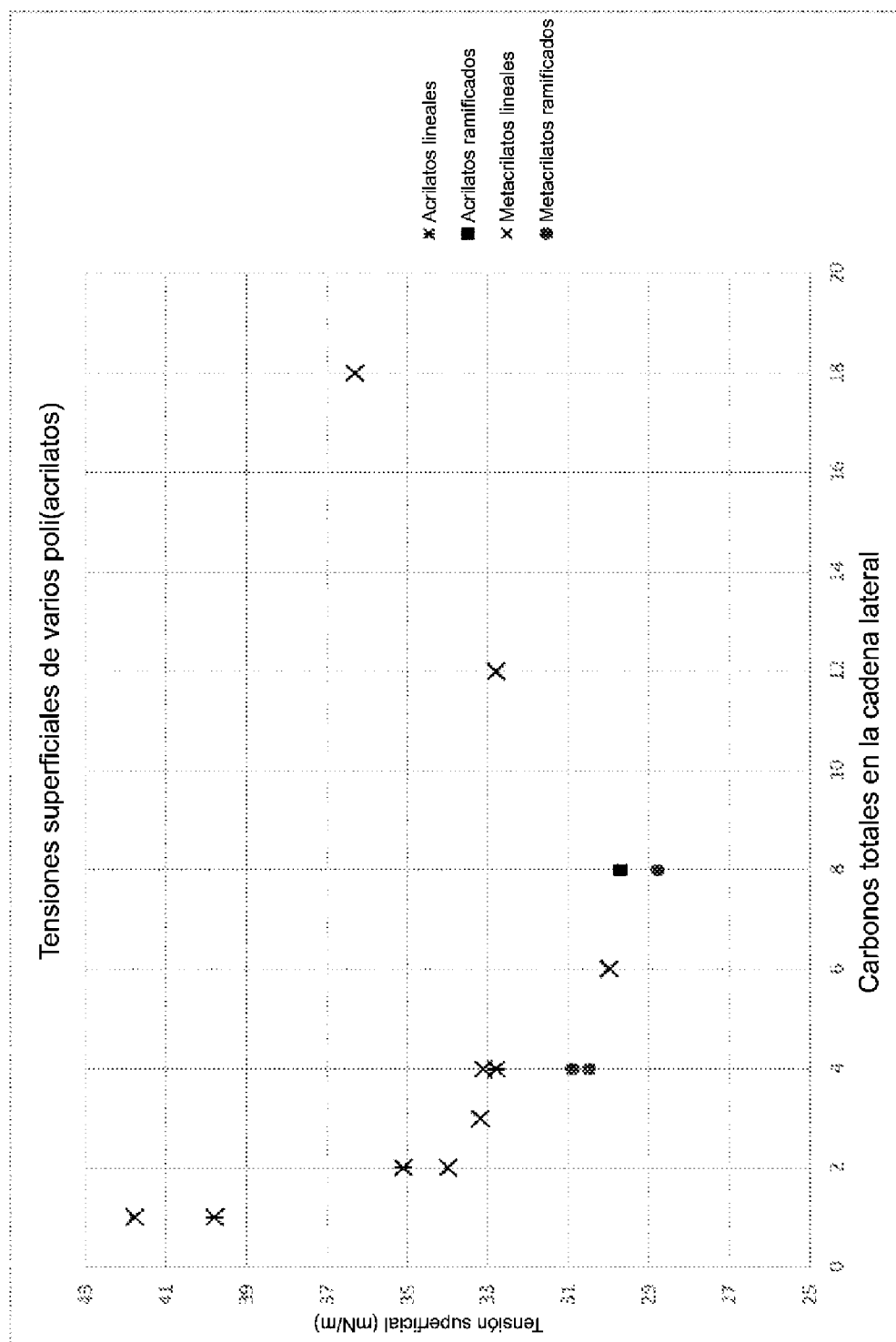


Figura 1

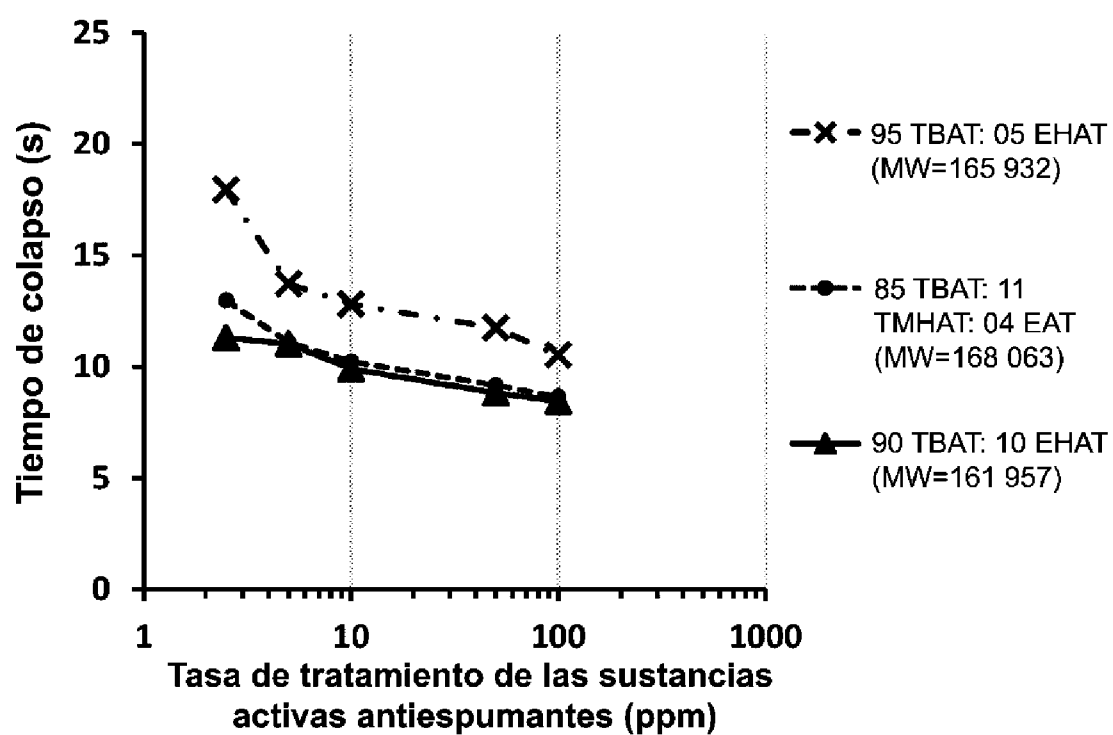
Tasa de respuesta al tratamiento con poliacrilato

Figura 2

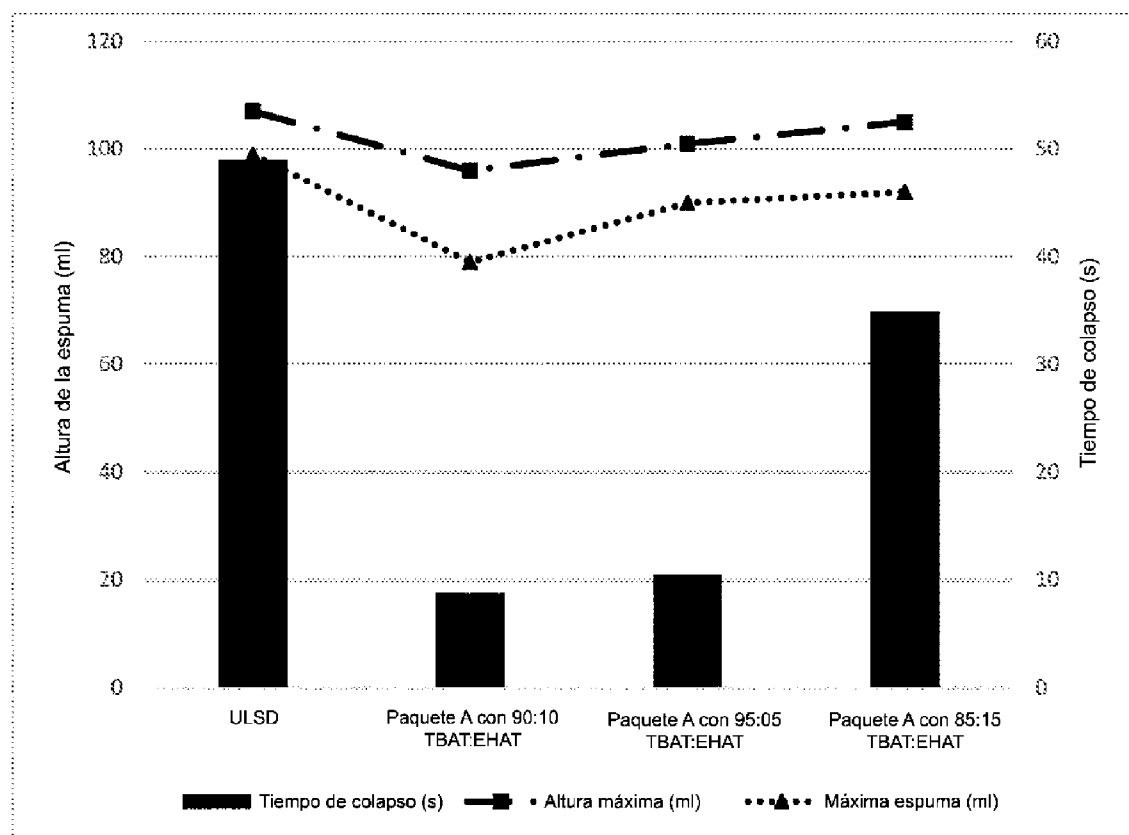


Figura 3

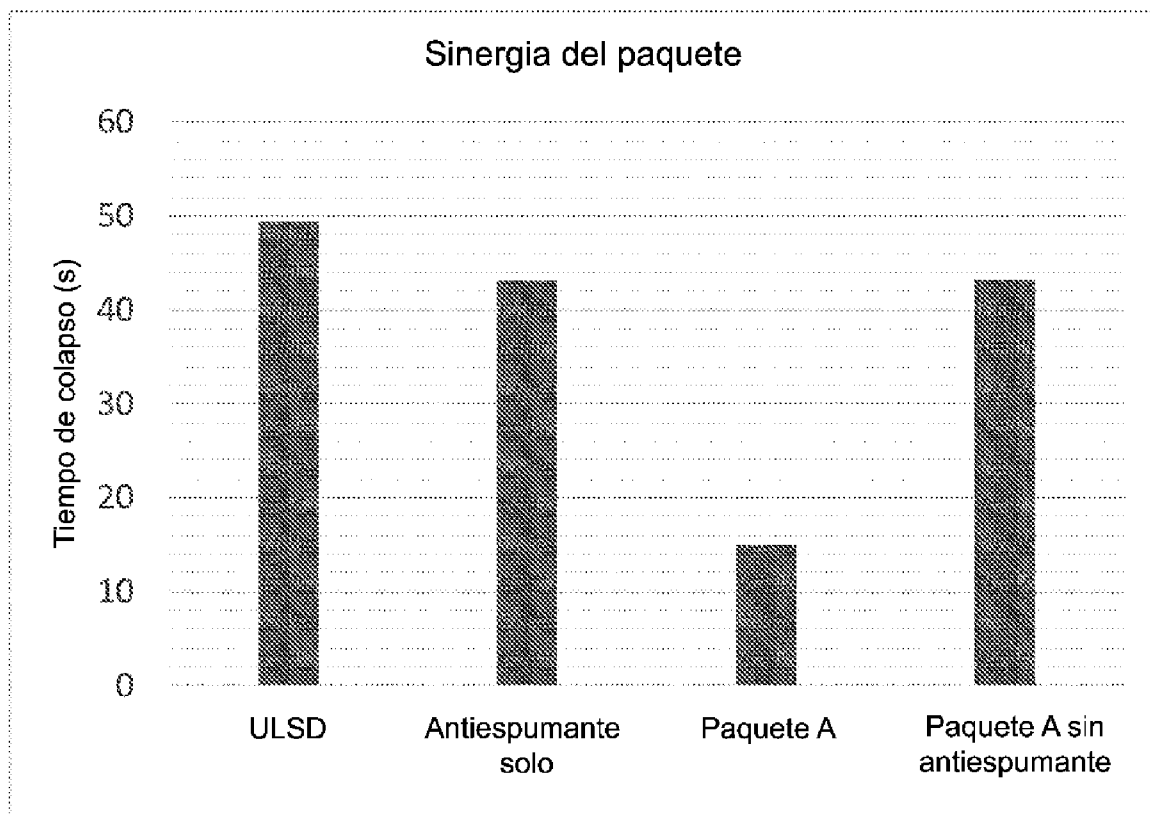


Figura 4