



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 314 814**

(51) Int. Cl.:

C08F 255/02 (2006.01)

C10L 1/14 (2006.01)

C10L 1/16 (2006.01)

C10L 1/18 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **06026392 .8**

(96) Fecha de presentación : **20.12.2006**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1808449**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **18.07.2007**

(54)

Título: **Aditivos para materiales destilados de aceites minerales, pobres en azufre, que comprenden polímeros de injerto sobre la base de copolímeros de etileno y ésteres vinílicos.**

(30)

Prioridad: **11.01.2006 DE 10 2006 001 381**

(73)

Titular/es: **Clariant International Ltd.**
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH

(45)

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2009

(72)

Inventor/es: **Siggelkow, Bettina;**
Nagel, Waltraud y
Neuhaus, Ulrike

(45)

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2009

(74)

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 314 814 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

Aditivos para materiales destilados de aceites minerales, pobres en azufre, que comprenden polímeros de injerto sobre la base de copolímeros de etileno y ésteres vinílicos.

5

El invento se refiere a unos aditivos para materiales destilados de aceites minerales pobres en azufre, con una capacidad mejorada para fluir en frío y un dispersamiento mejorado de parafinas, que comprende un copolímero de injerto, aceites combustibles a los que se ha añadido éste y a la utilización del aditivo.

10 En el contexto de las reservas de petróleo decrecientes, al aumentar constantemente el consumo de energía se están extrayendo y tratando unos aceites crudos cada vez más problemáticos. Además de esto, los requisitos en cuanto a los aceites combustibles preparados a partir de ellos, tales como aceites Diesel y aceites de calefacción, son cada vez más exigentes, no en último término por las prescripciones legislativas. Ejemplos de éstos son la disminución del contenido de azufre, la limitación del final de ebullición así como la del contenido de compuestos aromáticos de los
15 materiales destilados medios, que obligan a las refinerías a una adaptación constante de la tecnología de tratamiento. Esto conduce, en materiales destilados medios, en muchos casos a una proporción elevada de parafinas, especialmente en el intervalo de longitudes de cadenas de C_{18} a C_{24} , lo cual a su vez tiene una influencia negativa sobre las propiedades de fluidez en frío de estos aceites combustibles.

20 Los aceites crudos y los materiales destilados medios, obtenidos mediante destilación de aceites crudos, tales como un gasóleo, un aceite Diesel o un aceite de calefacción, contienen, según sea la procedencia de los aceites crudos, diferentes cantidades de n-parafinas, las cuales, al disminuir la temperatura, se separan por cristalización como cristales en forma de plaquitas y parcialmente se aglomeran mediando inclusión del aceite. Mediante esta cristalización y esta aglomeración se llega a un empeoramiento de las propiedades de fluidez de los aceites y respectivamente de los
25 materiales destilados, con lo que pueden aparecer trastornos durante la obtención, el transporte, el almacenamiento y/o el empleo de los aceites minerales y de los materiales destilados de aceites minerales. En el caso del transporte de aceites minerales a través de conducciones tubulares, el fenómeno de cristalización puede conducir, sobre todo en invierno, a deposiciones junto a las paredes de los tubos, y en casos individuales, p.ej. en el caso de la parada de un oleoducto, incluso a su obstrucción total. En el caso del almacenamiento y del tratamiento ulterior de los aceites
30 minerales puede ser necesario además, en invierno, almacenar los aceites minerales en depósitos calentados. En el caso de materiales destilados de aceites minerales se llega, como consecuencia de la cristalización, eventualmente a obstrucciones de los filtros en motores de ciclo Diesel y en instalaciones de hogares, con lo que se impide una dosificación segura de los combustibles y en ciertas circunstancias se establece una interrupción total de la aportación de los combustibles y respectivamente de los agentes de calefacción.

35 Junto a los métodos clásicos para la eliminación de las parafinas separadas por cristalización (térmicos, mecánicos o con disolventes), que se refieren solamente a la eliminación de los precipitados ya formados, se desarrollaron en los últimos años unos aditivos químicos (los denominados agentes mejoradores de la fluidez). Éstos, por cooperación física con los cristales de parafinas que precipitan, dan lugar a que se modifiquen la forma, el tamaño y las propiedades de
40 adhesión de los mismos. Los aditivos actúan en tal caso como núcleos cristalinos adicionales y se separan parcialmente por cristalización junto con las parafinas, con lo que resulta un número mayor de cristales más pequeños de parafinas, con una forma cristalina modificada. Los cristales modificados de parafinas tienden menos a la aglomeración, por lo que los aceites mezclados con estos aditivos todavía se pueden bombear y respectivamente tratar a unas temperaturas, que con frecuencia están situadas a más de 20°C más bajas que en el caso de los aceites a los que no se han añadido
45 aditivos.

Típicos agentes mejoradores de la fluidez para aceites crudos y materiales destilados medios son unos copolímeros y terpolímeros de etileno con ésteres de ácidos carboxílicos del alcohol vinílico.

50 Una misión adicional de los aditivos mejoradores de la fluidez es el dispersamiento de los cristales de parafinas, es decir el retardo y respectivamente la evitación de la sedimentación de los cristales de parafinas y por consiguiente de la formación de una capa rica en parafinas junto al fondo de los recipientes de almacenamiento.

55 En el estado de la técnica se conocen también determinados copolímeros de injerto, que se añaden a materiales destilados medios como aditivos para trabajar en frío (frigoríficos).

60 El documento de solicitud de patente europea EP-A-1.674.554 divulga unos copolímeros de injerto, que son obtenibles por injerto de un éster (a) a base de un alcohol de C_8 a C_{22} y de ácido acrílico sobre un copolímero (b), que, junto a etileno, contiene 3,5 - 21% en moles de acetato de vinilo y de 0,5 a 15% en moles de por lo menos un alqueno con 3 a 30 átomos de carbono, y su utilización como aditivos frigoríficos en aceites combustibles.

El documento de solicitud de patente alemana DE-A-37.25.059 divulga unos agentes mejoradores de la fluidez sobre la base de polímeros de injerto de poli(metacrilatos de alquilo) sobre copolímeros de etileno y ésteres vinílicos, que contienen

65

- a) 20 - 80% en peso de un metacrilato de alquilo con 8 - 15 átomos de carbono en el radical alquilo del éster,
y

ES 2 314 814 T3

b) 80 - 20% en peso de copolímeros de etileno y acetato de vinilo, que tienen preferiblemente 28 - 40% en peso de acetato de vinilo, siendo la viscosidad original de los copolímeros de etileno y acetato de vinilo $\eta_{\text{spec./c}}$ (a 25°C en xileno) preferiblemente de 6 - 50, en particular de 6 - 30 ml/g y siendo el grado de ramificación preferiblemente de 3 a 15 grupos CH_3 por cada 100 grupos CH_2 ; y

c) un disolvente LM con un punto de ebullición de por lo menos 50°C, preferiblemente > 100°C a una presión de (1.013 hPa/760 mm).

El documento de patente de los Estados Unidos de América US-4.608.411 divulga unos copolímeros a base de etileno y acetato de vinilo, sobre los que se injertan unos acrilatos, así como su utilización como aditivos frigoríficos para aceites combustibles.

El efecto mejorador de la fluidez y/o dispersante de parafinas, que arriba se ha descrito, de los conocidos agentes dispersivos de parafinas del estado de la técnica, no siempre es suficiente, por lo que al enfriar los aceites se forman en parte grandes cristales de parafinas, que conducen a obstrucciones de los filtros y, a causa de su más alta densidad, se sedimentan en el transcurso del tiempo, y por consiguiente conducen a la formación de una capa rica en parafinas junto al fondo de los recipientes de almacenamiento. Aparecen problemas sobre todo al añadir aditivos a fracciones de corte de destilación ricas en parafinas y cortadas en un estrecho intervalo, con unos intervalos de ebullición de 20 - 90% en volumen menores que 120°C, en particular menores que 100°C. Es especialmente problemática la situación en el caso de calidades invernales pobres en azufre con unos puntos de enturbiamiento (en inglés Cloud Points) situados por debajo de -5°C; aquí, mediante la adición de aditivos conocidos no se puede conseguir con frecuencia ningún suficiente dispersamiento de las parafinas.

Subsistía por lo tanto la misión de mejorar la capacidad para fluir y en particular el dispersamiento de parafinas en frío en los casos de aceites minerales o respectivamente de materiales destilados de aceites minerales, por medio de la adición de unos apropiados aditivos frigoríficos.

Sorprendentemente se encontró por fin que un aditivo frigorífico, que contiene copolímeros de injerto, que son obtenibles mediante injerto de ésteres alquílicos de ácido acrílico sobre determinados copolímeros de etileno y ésteres vinílicos, es manifiestamente mejor apropiado para el dispersamiento de parafinas que los copolímeros de injerto del estado de la técnica.

Es objeto del invento, por consiguiente, un copolímero de injerto, que es obtenible por injerto de un éster (a) a base de un alcohol de C_8 a C_{22} y de ácido acrílico sobre un copolímero (b), que, junto a etileno, contiene de 0,5 a 16% en moles de por lo menos un éster vinílico de la fórmula 1



en la que R^1 representa un radical alquilo de C_6 a C_{15} ramificado, con la condición de que el copolímero b) ha de contener menos de 3,5% en moles de acetato de vinilo.

Los copolímeros de injerto así obtenidos tienen de manera preferida un peso molecular medio numérico (M_n) comprendido entre 1.000 y 10.000 g/mol, en particular entre 1.500 y 8.000 g/mol.

Un objeto adicional del invento lo constituyen unos aceites combustibles de materiales destilados medios, que contienen el copolímero de injerto arriba descrito.

Un objeto adicional del invento es la utilización de los copolímeros de injerto arriba descritos como agente dispersivo de parafinas en aceites combustibles, preferiblemente en materiales destilados medios.

Un objeto adicional del invento es un procedimiento para el mejoramiento de las propiedades de fluidez en frío de aceites combustibles, que comprende la adición de los copolímeros de injerto arriba definidos al aceite combustible.

En una forma preferida de realización, R^1 representa un radical alquilo ramificado con un radical neoalquilo que tiene de 7 a 11 átomos de carbono, en particular con 8, 9 ó 10 átomos de carbono. Unos ésteres vinílicos especialmente preferidos se derivan de ácidos carboxílicos secundarios y en particular terciarios, cuya ramificación se encuentra en posición alfa con respecto al grupo carbonilo. Unos ésteres vinílicos apropiados comprenden el éster vinílico de ácido piválico, el éster vinílico de ácido 2-etil-hexanoico, así como ésteres de ácidos versáticos tales como el éster vinílico de ácido neonanoico, el éster vinílico de ácido neodecanoico y el éster vinílico de ácido neoundecanoico.

De manera preferida, los copolímeros tienen unas viscosidades en estado fundido a 140°C de 20 a 10.000 mPas, en particular de 30 a 5.000 mPas, de manera especial de 50 a 2.000 mPas.

Los copolímeros de etileno, que son apropiados como copolímero (b) para el injerto, tienen preferiblemente una distribución de los pesos moleculares M_w/M_n de 1 a 10, en particular de 1,5 a 4.

ES 2 314 814 T3

Los copolímeros de etileno, que son apropiados como copolímero (b) para el injerto, pueden contener, junto a por lo menos un éster vinílico de la fórmula 1, hasta 16% en moles, de manera preferida de 1 a 15% en moles, de manera especial de 2 a 10% en moles de otros monómeros olefinicamente insaturados que son diferentes de éste, habiéndose de prestar atención a la condición de que su contenido de acetato de vinilo debe de estar situado por debajo de 3,5% en moles. En los casos de estos monómeros olefinicamente insaturados se trata preferiblemente de ésteres vinílicos, ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos y/o alquil-vinil-éteres, pudiendo los compuestos mencionados estar sustituidos con grupos hidroxilo. Pueden estar contenidos uno o varios de estos comonómeros en el copolímero.

En los casos de los ésteres vinílicos se trata preferiblemente de los que tienen la fórmula 5



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

En el caso de los ésteres acrílicos se trata preferiblemente de los que tienen la fórmula 2



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

En los casos de los alquil-vinil-éteres se trata preferiblemente de compuestos de la fórmula 3



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

Unos copolímeros (b) especialmente preferidos contienen, aparte de etileno, de 0,1 a 12% en moles, en particular de 0,2 a 10% en moles del éster vinílico de ácido neononanoico o respectivamente del éster vinílico de ácido neodecanoico.

En el caso del componente de injerto a), se trata de ésteres alquílicos del ácido acrílico con 8 - 22 átomos de carbono, en particular con 10 - 15 átomos de carbono en el radical alquilo. Puede tratarse tanto de ésteres iso-alquílicos como también de ésteres n-alquílicos. Son especialmente preferidos los acrilatos de iso-alquilo de C_{10} y los acrilatos de alquilo de C_{12} - C_{14} . Los ésteres alquílicos del ácido acrílico pueden ser injertados también en una mezcla de ellos.

La relación ponderal del componente de injerto a) al polímero de base b) está situada de manera preferida en 1:4 a 4:1, en particular en 1:1 a 3:1. La reacción de injerto se lleva a cabo preferiblemente de la siguiente manera. Se dispone previamente el polímero de base en un apropiado recipiente de polimerización y se disuelve en un disolvente, por ejemplo en un queroseno. La cantidad del disolvente LM utilizado es dependiente de la naturaleza del mismo. La disolución se puede apoyar por calentamiento por ejemplo a $90 \pm 10^\circ\text{C}$ mediando agitación. Por lo demás, se añaden de manera dosificada, ventajosamente a una temperatura elevada, tomando en consideración las temperaturas de descomposición de los agentes iniciadores utilizados, de aproximadamente hasta 90°C y bajo un gas protector tal como nitrógeno o argón, los monómeros y un agente iniciador, por ejemplo en mezcla, ventajosamente mediante una bomba dosificadora y dentro de un determinado período de tiempo, por ejemplo de $2 \pm 1/2$ horas. Como agentes iniciadores entran en cuestión agentes iniciadores por radicales de por sí usuales, en particular percompuestos tales como perésteres, p.ej. el peroctoato de terc.-butilo. Por lo general, la adición de agentes iniciadores está situada en el intervalo de 0,5 a 5% en peso, de manera preferida de 1 a 4% en peso, referida a los monómeros. Ventajosamente, al final de la afluencia se añade una vez más el agente iniciador, por ejemplo aproximadamente en un 15% en peso de la cantidad ya empleada. La duración total de la polimerización es de aproximadamente 8 - 16 horas.

Un eventual homopolímero resultante en el caso de la polimerización de a) puede permanecer por regla general en la formulación, que por consiguiente se puede utilizar ulteriormente tal como está, es decir sin ninguna purificación especial.

Los copolímeros de injerto conformes al invento, que en lo sucesivo se designan también como aditivos, se añaden a materiales destilados medios de manera preferida en unas cantidades de 10 a 500 ppm (partes por millón).

Los copolímeros de injerto conformes al invento se pueden utilizar como tales. Ellos se pueden presentar y utilizar también en forma de composiciones de aditivos, las cuales, junto a los copolímeros de injerto conformes al invento contienen uno o varios otros componentes adicionales como aditivos concomitantes. Estas composiciones de aditivos se designan en lo sucesivo como aditivos conformes al invento.

En una forma preferida de realización, ellos contienen como otro componente adicional resinas de alquil-fenoles y aldehídos (componente II). Las resinas de alquil-fenoles y aldehídos son conocidas en principio y se describen por ejemplo en el diccionario Römpp Chemie Lexikon, 9ª edición, editorial Thieme 1988-92, tomo 4, páginas 3351 y siguientes. Son apropiadas conforme al invento de manera especial aquellas resinas de alquil-fenoles y aldehídos, que se derivan de alquil-fenoles con uno o dos radicales alquilo en posición orto y/o para con relación al grupo OH.

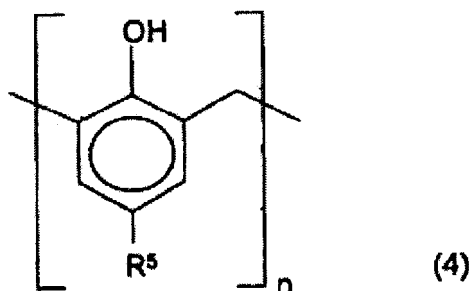
Como materiales de partida son especialmente preferidos unos alquil-fenoles, que en el radical aromático llevan por lo menos dos átomos de hidrógeno capacitados para la condensación con aldehídos y en particular fenoles monoalquilados, cuyo radical alquilo se encuentra en la posición para. Los radicales alquilo (por este concepto se entienden para el componente I en general los radicales hidrocarbilo de acuerdo con la definición que se da a continuación) pueden ser iguales o diferentes en los casos de las resinas de alquil-fenoles y aldehídos que se pueden emplear en el procedimiento conforme al invento, ellos pueden ser saturados o insaturados y poseen 1 - 200, de manera preferida 1 - 20, en particular 4 - 12 átomos de carbono, de manera especialmente preferida se trata de n-, iso- y terc.-butilo, n- e iso-pentilo, n- e iso-hexilo, n- e iso-octilo, n- e iso-nonilo, n- e iso-decilo, n- e iso-dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, tripropenilo, tetrapropenilo, poli(propenilo) y poli(isobutenilo).

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

Todos los pesos moleculares se midieron mediante una cromatografía de penetrabilidad en gel (GPC de Gel Permeation Chromatography) frente a patrones de poliestireno en THF (tetrahidrofurano).

El peso molecular de las resinas de alquil-fenoles y aldehídos es de manera preferida de 400 - 20.000, en particular de 400 - 5.000 g/mol. Es una premisa en este contexto que las resinas de alquil-fenoles y aldehídos han de ser solubles en aceites por lo menos en unas concentraciones relevantes para la utilización, de 0,001 a 1% en peso.

En una forma preferida de realización del invento se trata en este contexto de resinas de alquil-fenoles y formaldehído, que contienen oligo- o polímeros con una unidad estructural repetitiva de la fórmula 4



en la que R^5 representa alquilo o alquenoilo de C_1 - C_{200} y n representa un número de 2 a 100. De manera preferida, R^5 representa alquilo o alquenoilo de C_4 - C_{20} y en particular alquilo o alquenoilo de C_6 - C_{16} . De manera preferida, n representa un número de 2 a 50 y de manera especial un número de 3 a 25 tal como por ejemplo un número de 5 a 15.

Para el empleo en materiales destilados medios tales como aceites Diesel y de calefacción son especialmente preferidas unas resinas de alquil-fenoles y aldehídos con radicales alquilo de C_2 - C_{40} del alquil-fenol, de manera preferida con radicales alquilo de C_4 - C_{20} , tales como por ejemplo radicales alquilo de C_6 - C_{12} . Los radicales alquilo puede ser lineales o ramificados, de manera preferida ellos son lineales. Unas resinas de alquil-fenoles y aldehídos especialmente apropiadas se derivan de radicales alquilo lineales con 8 y 9 átomos de C. El peso molecular medio, determinado mediante una GPC, está situado de manera preferida entre 700 y 20.000, en particular entre 800 y 10.000, tal como por ejemplo entre 1.000 y 2.500 g/Mol.

Estas resinas de alquil-fenoles y aldehídos son obtenibles de acuerdo con procedimientos conocidos, p.ej. por condensación de los correspondientes alquil-fenoles con formaldehído, es decir con 0,5 a 1,5 moles, de manera preferida con 0,8 a 1,2 moles de formaldehído por cada mol de alquil-fenol. La condensación puede efectuarse sin disolventes, pero de manera preferida se efectúa en presencia de un disolvente orgánico inerte no miscible con agua o sólo parcialmente miscible con agua, tal como aceites minerales, alcoholes, éteres y similares. Son especialmente preferidos unos disolventes que pueden formar azeótropos con agua. Como tales disolventes se emplean en particular unos compuestos

ES 2 314 814 T3

aromáticos, tales como tolueno xileno, dietil-benceno y mezclas comerciales de disolventes que hierven a más altas temperaturas tales como ®Shellsol AB, y Solvent Naphtha. La condensación se efectúa de manera preferida entre 70 y 200°C, tal como por ejemplo entre 90 y 160°C. Ella es catalizada usualmente mediante 0,05 a 5% en peso de bases o ácidos.

La relación de mezcladura de las resinas de alquil-fenoles y aldehídos como aditivo concomitante a los copolímeros de injerto conformes al invento, está situada por lo general entre 20:1 y 1:20, de manera preferida entre 1:10 y 10:1.

Los aditivos conformes al invento para materiales destilados medios contienen, en una forma preferida de realización, junto al copolímero de injerto, además uno o varios copolímeros de etileno y de compuestos olefinicamente insaturados como componente III. Como copolímeros de etileno son apropiados en particular los que, junto a etileno, contienen de 6 a 21% en moles, en particular de 10 a 18% en moles de comonómeros. De manera preferida, estos copolímeros tienen unas viscosidades en estado fundido a 140°C de 20 a 10.000 mPas, en particular de 30 a 5.000 mPas, de manera especial de 50 a 2.000 mPas.

En una forma preferida de realización se trata de copolímeros a base de etileno y de 6 a 21% en moles de ésteres insaturados. Como ésteres insaturados son preferidos los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos de C₂ a C₁₂. En otra forma preferida de realización, el copolímero, junto a etileno, contiene de 3,5 a 20% en moles de un éster vinílico de un ácido carboxílico de C₂ a C₄ y de 0,1 a 12% en moles de un ácido carboxílico de C₆ a C₁₂, siendo el contenido total del éster vinílico de 6 a 21, de manera preferida de 10 a 18% en moles.

En los casos de los compuestos olefinicamente insaturados se trata preferiblemente de ésteres vinílicos, ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos, alquil-vinil-éteres y/o alquenos, pudiendo los compuestos mencionados estar sustituidos con grupos hidroxilo. Pueden estar contenidos en el polímero uno o varios comonómeros.

En los casos de los ésteres vinílicos se trata preferiblemente de los que tienen la fórmula 5



en la que R¹ significa alquilo de C₁ a C₃₀, de manera preferida alquilo de C₄ a C₁₆, de manera especial alquilo de C₆ a C₁₂. En otra forma de realización, los mencionados grupos alquilo pueden estar sustituidos con uno o varios grupos hidroxilo.

En otra preferida forma de realización, R¹ representa un radical alquilo ramificado o un radical neoalquilo con 7 a 11 átomos de carbono, en particular con 8, 9 ó 10 átomos de carbono. Unos ésteres vinílicos especialmente preferidos se derivan de ácidos carboxílicos secundarios y en particular terciarios, cuya ramificación se encuentra en posición alfa con respecto al grupo carbonilo. Los apropiados ésteres vinílicos comprenden acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, hexanoato de vinilo, heptanoato de vinilo, octanoato de vinilo, el éster vinílico de ácido píválico, el éster vinílico de ácido 2-etil-hexanoico, laurato de vinilo, estearato de vinilo, así como ésteres de ácidos versáticos, tales como el éster vinílico de ácido neononanoico, el éster vinílico de ácido neodecanoico y el éster vinílico de ácido neoundecanoico.

En otra forma preferida de realización, estos copolímeros de etileno contienen acetato de vinilo y por lo menos un éster vinílico adicional de la fórmula 5, en la que R¹ representa alquilo de C₄ a C₃₀, de manera preferida alquilo de C₄ a C₁₆, de manera especial alquilo de C₆ a C₁₂.

En el caso de los ésteres acrílicos se trata de manera preferida de los que tienen la fórmula 6



en la que R² significa hidrógeno o metilo y R³ significa alquilo de C₁ a C₃₀, de manera preferida alquilo de C₄ a C₁₆, de manera especial alquilo de C₆ a C₁₂. Los ésteres acrílicos apropiados comprenden p.ej. (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n- e iso-butilo, (met)acrilatos de hexilo, octilo, 2-etil-hexilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo y octadecilo, así como mezclas de estos comonómeros. En otra forma adicional de realización, los mencionados grupos alquilo pueden estar sustituidos con uno o varios grupos hidroxilo. Un ejemplo de tales ésteres acrílicos es el metacrilato de hidroxietilo.

En los casos de los alquil-vinil-éteres se trata preferiblemente de compuestos de la fórmula 7



en la que R⁴ significa alquilo de C₁ a C₃₀, de manera preferida alquilo de C₄ a C₁₆, de manera especial alquilo de C₆ a C₁₂. Por ejemplo, se han de mencionar el metil-vinil-éter, el etil-vinil-éter y el isobutil-vinil-éter. En otra forma de realización adicional, los mencionados grupos alquilo pueden estar sustituidos con uno o varios grupos hidroxilo.

ES 2 314 814 T3

En los casos de los alquenos se trata preferiblemente de hidrocarburos insaturados una vez que tienen de 3 a 30 átomos de carbono, en particular de 4 a 16 átomos de carbono y de manera especial de 5 a 12 átomos de carbono. Los alquenos apropiados comprenden propeno, buteno, isobutileno, penteno, hexeno, 4-metil-penteno, octeno, diisobutileno así como norborneno y sus derivados tales como metil-norborneno y vinil-norborneno. En una forma de realización adicional, los mencionados grupos alquilo pueden estar sustituidos con uno o varios grupos hidroxilo.

Unos terpolímeros especialmente preferidos contienen, aparte de etileno, de 0,1 a 12% en moles, en particular de 0,2 a 5% en moles del éster vinílico de ácido neononanoico o respectivamente del éster vinílico de ácido neodecanoico, y/o de 3,5 a 20% en moles, en particular de 8 a 15% en moles de acetato de vinilo, estando situado el contenido total de comonomeros entre 6 y 21% en moles, de manera preferida entre 12 y 18% en moles. Otros copolímeros especialmente preferidos contienen, junto a etileno, y a 8 hasta 18% en moles de ésteres vinílicos, además de 0,5 a 15% en moles de alquenos, tales como por ejemplo propeno, buteno, isobutileno, hexeno, 4-metil-penteno, octeno, diisobutileno y/o norborneno.

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

La relación de mezcladura entre los aditivos conformes al invento y los copolímeros de etileno como componente III puede variar, dependiendo del caso de utilización, dentro de amplios límites, constituyendo los copolímeros de etileno III con frecuencia la proporción más grande. De manera preferida, tales mezclas de aditivos contienen de 2 a 70% en peso, de manera preferida de 5 a 50% en peso del aditivo conforme al invento, así como de 30 a 98% en peso, de manera preferida de 50 a 95% en peso de copolímeros de etileno.

En los casos de los compuestos nitrogenados polares, solubles en aceites, que son apropiados conforme al invento como parte componente del aditivo conforme al invento (componente IV) se trata preferiblemente de unos productos de reacción de aminas grasas con unos compuestos, que contienen un grupo acilo. En los casos de las aminas preferidas se trata de compuestos de la fórmula $NR^6R^7R^8$, en la que R^6 , R^7 y R^8 pueden ser iguales o diferentes, y por lo menos uno de estos grupos representa alquilo de C_8-C_{36} , cicloalquilo de C_6-C_{36} , alquenilo de C_8-C_{36} , en particular alquilo de $C_{12}-C_{24}$, alquenilo de $C_{12}-C_{24}$ o ciclohexilo, y los demás grupos significan o bien hidrógeno, alquilo de C_1-C_{36} , alquenilo de C_2-C_{36} , ciclohexilo, o un grupo de las fórmulas $-(A-O)_x-E$ o $-(CH_2)_n-NYZ$, en las que A representa un grupo etilo o propilo, x significa un número de 1 a 50, E es = H, alquilo de C_1-C_{30} , cicloalquilo de C_5-C_{12} o arilo de C_6-C_{30} , y n significa = 2, 3 ó 4, e Y y Z, independientemente uno de otro, significan H, alquilo de C_1-C_{30} o $-(A-O)_x$. Los radicales alquilo y alquenilo puede ser lineales o ramificados y contienen hasta dos dobles enlaces. Preferiblemente, ellos son lineales y están ampliamente saturados, es decir que ellos tienen unos índices de yodo de menos que 75 g de I_2/g , de manera preferida de menos que 60 g de I_2/g y en particular situados entre 1 y 10 g de I_2/g . Son especialmente preferidas unas aminas grasas secundarias, en las cuales dos de los grupos R^6 , R^7 y R^8 representan alquilo de C_8-C_{36} , cicloalquilo de C_6-C_{36} , alquenilo de C_8-C_{36} , en particular alquilo de $C_{12}-C_{24}$, alquenilo de $C_{12}-C_{24}$ o ciclohexilo. Las aminas grasas apropiadas son, por ejemplo, octil-amina, decil-amina, dodecil-amina, tetradecil-amina, hexadecil-amina, octadecil-amina, eicosil-amina, behenil-amina, di-decil-amina, di-dodecil-amina, di-tetradecil-amina, di-hexadecil-amina, di-octadecil-amina, di-eicosil-amina, di-behenil-amina, así como sus mezclas. Especialmente, las aminas contienen unas fracciones de corte de cadenas a base de materiales en bruto naturales tales como p.ej. amina grasa de coco, amina grasa de sebo, amina grasa de sebo hidrogenada, di(amina grasa de coco), di(amina grasa de sebo) y di(amina grasa de sebo hidrogenada). Unos derivados de aminas especialmente preferidos son sales de aminas, imidas y/o amidas tales como por ejemplo amidas-sales de amonio de aminas grasas secundarias, en particular de di(amina de grasa de coco), di(amina de grasa de sebo) y di-estearil-amina.

Como grupo acilo se entiende aquí un grupo funcional con la siguiente fórmula:



Compuestos carbonílicos apropiados para la reacción con aminas son unos compuestos tanto de bajo peso molecular como también poliméricos con uno o varios grupos carboxilo. En los casos de los compuestos carbonílicos de bajo peso molecular se prefieren los que tienen 2, 3 ó 4 grupos carbonilo. Ellos pueden contener también heteroátomos tales como oxígeno, azufre y nitrógeno. Ácidos carboxílicos apropiados son por ejemplo los ácidos maleico, fumárico, crotónico, itacónico y succínico, ácidos (alquenil de C_1-C_{40})-succínicos, los ácidos adípico, glutárico, sebáico y malónico así como los ácidos benzoico, ftálico, trimelítico y piromelítico, ácido nitrilo-triacético, ácido etilendiamina-tetraacético y sus derivados reactivos tales como por ejemplo ésteres, anhídridos y halogenuros de ácidos. Como compuestos carbonílicos poliméricos se han acreditado en particular unos copolímeros de ácidos etilénicamente insaturados, tales como por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, son especialmente preferidos ciertos copolímeros del anhídrido de ácido maleico. Como comonomeros son apropiados los que confieren al copolímero una solubilidad en aceites. Por el concepto de soluble en aceites se entiende aquí que el copolímero, después de su reacción con la amina grasa, se disuelve en unas velocidades de dosificación relevantes para la práctica, sin dejar residuos, en el material destilado medio que ha de ser provisto de aditivos. Comonomeros apropiados son, por ejemplo, olefinas, ésteres alquílicos del ácido acrílico y del ácido metacrílico ésteres alquílicos y vinílicos, alquil-vinil-éteres, con 2 a 75, de manera preferida con 4 a 40 y en particular con 8 a 20 átomos de carbono

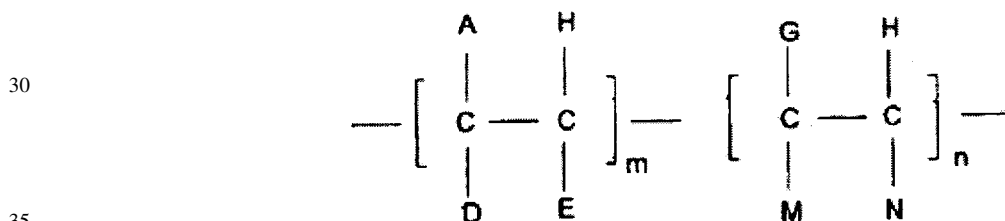
ES 2 314 814 T3

en el radical alquilo. En el caso de olefinas, es equivalente aquí el radical alquilo unido al doble enlace. Los pesos moleculares de los compuestos carbonílicos poliméricos están situados de manera preferida entre 400 y 20.000, de manera especialmente preferida entre 500 y 10.000, tal como por ejemplo entre 1.000 y 5.000.

Se han acreditado especialmente unos compuestos nitrogenados polares solubles en aceites, que se obtienen por reacción de aminas alifáticas o aromáticas, preferiblemente aminas alifáticas de cadena larga, con ácidos mono-, di-, tri- o tetra-carboxílicos alifáticos o aromáticos o sus anhídridos (compárese el documento US 4.211.534). Igualmente, ciertas amidas y sales de amonio de ácidos amino-alquilen-policarboxílicos, tales como ácido nitrilo-triacético o ácido etilendiamina-tetraacético con aminas secundarias, son apropiadas como compuestos nitrogenados polares solubles en aceites (compárese el documento EP 0.398.101). Otros compuestos nitrogenados polares, solubles en aceites, son unos copolímeros del anhídrido de ácido maleico y de compuestos insaturados en α,β , que eventualmente se pueden hacer reaccionar con monoalquil-aminas primarias y/o con alcoholes alifáticos primarios (compárese los documentos EP-A-0.154.177, EP-A-0.777.712), los productos de reacción de alqueni-espiro-bis-lactonas con aminas (compárese el documento de patente europea EP 0.413.279 B1) y, según el documento EP-A-0.606.055 A2, unos productos de reacción de terpolímeros sobre la base de anhídridos de ácidos dicarboxílicos insaturados en α,β , de compuestos insaturados en α,β y de poli(oxi-alquilen)-éteres de alcoholes insaturados inferiores.

La relación de mezcla entre los aditivos conformes al invento y los compuestos nitrogenados polares solubles en aceites, como componente IV, puede variar según sea el caso de utilización. De manera preferida, tales mezclas de aditivos contienen de 10 a 90% en peso, de manera preferida de 20 a 80% en peso del aditivo conforme al invento, así como de 10 a 90% en peso, de manera preferida de 20 a 80% en peso de compuestos nitrogenados polares solubles en aceites.

Unos copolímeros en forma de peine apropiados como aditivo concomitante para el aditivo conforme al invento (componente V) pueden ser descritos por la fórmula



En ella significan

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

Unos compuestos de poli(oxialquilen) apropiados como aditivo concomitante para el aditivo conforme al invento (componente VI) son, por ejemplo, ésteres, éteres y éteres/ésteres, que llevan por lo menos un radical alquilo con 12 a 30 átomos de C. Cuando los grupos alquilo proceden de un ácido, el radical procede de un alcohol plurivalente; si los radicales alquilo proceden de un alcohol graso, entonces el radical del compuesto procede de un poliácido.

Unos polioles apropiados son poli(etilenglicoles), poli(propilenglicoles), poli(butilenglicoles) y sus copolímeros con un peso molecular de aproximadamente 100 a aproximadamente 5.000, de manera preferida de 200 a 2.000. Son apropiados además ciertos compuestos alcoxilados de polioles, tales como por ejemplo los de glicerol, trimetilol-propano, pentaeritritol, neopentilglicol, así como los oligómeros con 2 a 10 unidades monoméricas, que son accesibles a partir de ellos por condensación, tales como p.ej. un poliglicerol. Compuestos alcoxilados preferidos son los que

ES 2 314 814 T3

tienen de 1 a 100, en particular de 5 a 50 unidades de óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno por cada mol de poliol. Son especialmente preferidos los ésteres.

Los ácidos grasos con 12 a 26 átomos de C son preferidos para la reacción con los polioles con el fin de formar los aditivos del tipo de ésteres, utilizándose de manera especialmente preferida unos ácidos grasos de C_{18} a C_{24} , de manera especial los ácidos esteárico y behénico. Los ésteres se pueden preparar también por esterificación de alcoholes poli(oxialquilados). Se prefieren unos polioles poli(oxialquilados) totalmente esterificados, con unos pesos moleculares de 150 a 2.000, de manera preferida a 200 a 600. Son especialmente apropiados un PEG-600-dibehenato y un glicerol-etilenglicol-tribehenato.

Unos copolímeros olefínicos apropiados como aditivo concomitante para el aditivo conforme al invento (componente VII) se pueden derivar directamente de monómeros monoetilénicamente insaturados o se pueden preparar indirectamente por hidrogenación de unos polímeros, que se derivan de monómeros múltiples veces insaturados tales como isopreno o butadieno. Los copolímeros preferidos, junto a etileno, contienen unas unidades estructurales, que se derivan de α -olefinas con 3 a 24 átomos de C y tienen unos pesos moleculares de hasta 120.000 g/mol. Las α -olefinas preferidas son propileno, buteno, isobuteno, n-hexeno, isohexeno, n-octeno, isoocteno, n-deceno e isodeceno. El contenido de comonómeros de olefinas está situado de manera preferida entre 15 y 50% en moles, de manera especialmente preferida entre 20 y 35% en moles y de manera especial entre 30 y 45% en moles. Estos copolímeros pueden contener también unas pequeñas proporciones, p.ej. hasta 10% en moles, de otros comonómeros tales como p.ej. olefinas no situadas en los extremos u olefinas no conjugadas. Son preferidos unos copolímeros de etileno y propileno. Los copolímeros de olefinas se pueden preparar de acuerdo con métodos conocidos, p.ej. mediante catalizadores de Ziegler o de metaloceno.

Otros copolímeros olefínicos apropiados son unos copolímeros de bloques, que contienen bloques de monómeros aromáticos olefínicamente insaturados A y bloques de poliolefinas hidrogenadas B. Son especialmente apropiados unos copolímeros de bloques con la estructura $(AB)_nA$ y $(AB)_m$, siendo n un número comprendido entre 1 y 10 y m un número comprendido entre 2 y 10.

La relación de mezclado entre el aditivo conforme al invento a base de los copolímeros de injerto así como los otros componentes V, VI y VII está situada en general en cada caso entre 1:10 y 10:1, de manera preferida en cada caso entre 1:5 y 5:1, pudiendo estar presentes uno o dos o todos los componentes V, VI y VII.

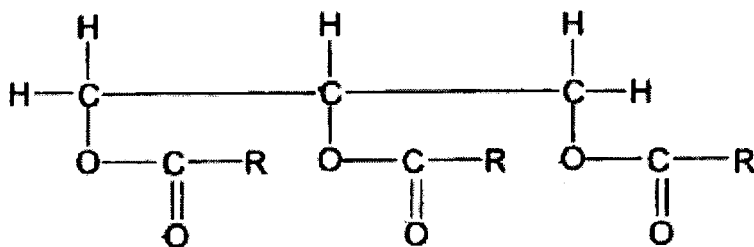
Los aditivos se pueden utilizar a solas o también en común con otros aditivos, p.ej. con agentes reductores del punto de congelación o agentes coadyuvantes de la desparafinación, con agentes antioxidantes, agentes mejoradores del índice de cetano, agentes eliminadores de la turbiedad (en inglés dehazer), desemulsionantes, detergentes, aditivos para conferir lubricidad, dispersantes, antiespumantes, colorantes, agentes inhibidores de la corrosión, agentes inhibidores de los lodos, agentes odorantes y/o aditivos destinados a la disminución del punto de enturbiamiento.

Los aditivos conformes al invento son apropiados para mejorar las propiedades de fluidez en frío de aceites combustibles de origen animal, vegetal o mineral.

Además de esto, ellos dispersan en materiales destilados medios a las parafinas que precipitan por debajo del punto de enturbiamiento. En particular, ellos, en aceites problemáticos con un contenido bajo de compuestos aromáticos de menos de 25% en peso, en particular de menos que 22% en peso, tal como por ejemplo de menos que 20% en peso de compuestos aromáticos, y que tienen por consiguiente una menor solubilidad para n-parafinas, son superiores a los aditivos del estado de la técnica. Como material destilado medio se designa en particular a aquellos aceites minerales, que se obtienen por destilación de un aceite crudo y que hierven en el intervalo de 120 a 450°C, por ejemplo un queroseno, un combustible para motor de chorros, un aceite Diesel y un aceite de calefacción. Como compuestos aromáticos entiende la suma de compuestos aromáticos mono-, di- y policíclicos, tal como se pueden determinar mediante una HPLC (cromatografía de fase líquida de alto rendimiento) de acuerdo con la norma DIN EN 12916 (edición de 2001). Son especialmente ventajosos los aditivos conformes al invento en aquellos materiales destilados medios que contienen menos de 350 ppm de azufre, de manera especialmente preferida menos de 100 ppm de azufre, en particular menos de 50 ppm de azufre, y en casos especiales menos de 10 ppm de azufre. En tal contexto se trata en general de aquellos materiales destilados medios, que habían sido sometidos a un refinado hidrogenante y que contienen por lo tanto sólo pequeñas proporciones de compuestos poliaromáticos y polares. De manera preferida se trata de los materiales destilados medios, que tienen unos puntos de destilación del 90% situados por debajo de 360°C, en particular de 350°C y en casos especiales por debajo de 340°C.

En el contexto de las reservas mundiales decrecientes de petróleo y de la discusión en torno a las consecuencias perjudiciales para el medio ambiente del consumo de combustibles fósiles y minerales, está aumentando el interés en cuanto a fuentes de energía alternativas, que se basan en materiales en bruto renovables. A éstos pertenecen en particular aceites y grasas naturales de origen vegetal o animal. Éstos son por regla general triglicéridos de ácidos grasos con 10 a 24 átomos de C, que tienen un poder calorífico comparable con el de los combustibles habituales, pero que al mismo tiempo se pueden clasificar como degradables biológicamente y compatibles con el medio ambiente.

Los aceites obtenidos a partir de un material animal o vegetal son principalmente productos de metabolismo, que comprenden triglicéridos de ácidos monocarboxílicos, p.ej. ácidos con 10 a 25 átomos de carbono, y que corresponden a la fórmula



en la que R es un radical alifático con 10 a 25 átomos de carbono, que puede ser saturado o insaturado.

Por lo general, tales aceites contienen unos triglicéridos de una serie de ácidos, cuyo número y cuyo tipo varían con la fuente del aceite, y ellos pueden contener adicionalmente fosfoglicéridos. Tales aceites se pueden obtener de acuerdo con procedimientos conocidos en el estado de la técnica.

Por motivo de las propiedades físicas parcialmente insatisfactorias de los triglicéridos, la técnica ha pasado a transformar los triglicéridos que están presentes en la naturaleza, en unos ésteres con ácidos grasos de alcoholes inferiores tales como metanol o etanol. Pertenecen al estado de la técnica también unas mezclas a base de materiales destilados medios con aceites de procedencia vegetal o animal (en lo sucesivo denominado también “aceites biocombustibles”).

En una forma preferida de realización, en el caso del aceite biocombustible, que se designa con frecuencia también como “biodiesel” o “biocombustible” se trata de ésteres alquílicos con ácidos grasos a base de ácidos grasos con 12 a 24 átomos de C y de alcoholes con 1 a 4 átomos de C. Habitualmente, una mayor parte de los ácidos grasos contienen uno, dos o tres dobles enlaces. De manera especialmente preferida se trata p.ej. de un éster metílico de ácido de aceite de colza, y de manera especial de unas mezclas que contienen ésteres metílicos de aceite de colza, girasol, palma, grasa vieja y/o soja.

Ejemplos de aceites que se derivan de un material animal o vegetal, y que se pueden utilizar en la composición conforme al invento, son aceite de colza, aceite de coriandro, aceite de soja, aceite de semillas de algodón, aceite de girasol, aceite de ricino, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de maíz, aceite de almendras, aceite de pepitas de palma, aceite de nuez de coco, aceite de soja, aceite de semillas de mostaza, sebo de bovino, aceite de huesos y aceites de pescado. Otros ejemplos incluyen aceites que se derivan de trigo, yute, sésamo, nuez de árbol shea (karité), aceite de aráquida (cacahuete) y aceite de linaza, y se pueden derivar a partir de éstos de acuerdo con procedimientos conocidos en el estado de la técnica. Además, se pueden utilizar unos aceites, que se habían obtenido a partir de grasas viejas consumidas, tales como un aceite de frituras. Se prefiere un aceite de colza que es una mezcla de ésteres de ácidos grasos parcialmente esterificados con glicerol, puesto que éste es obtenible en grandes cantidades y se puede obtener de una manera sencilla exprimiendo semillas de colza. Por lo demás son preferidos los aceites de girasol y soja, que asimismo están ampliamente propagados, así como sus mezclas con un aceite de colza.

Como ésteres alquílicos inferiores de ácidos grasos entran en cuestión los siguientes, por ejemplo en forma de mezclas usuales en el comercio: Los ésteres etílicos, propílicos, butílicos y en particular metílicos de ácidos grasos con 12 a 22 átomos de carbono, por ejemplo de ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido eláídico, ácido petrosélico, ácido ricinoleico, ácido eleosteárico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido eicosanoico, ácido gadoleico, ácido docosanoico o ácido erúico, los cuales tienen preferiblemente un índice de yodo de 50 a 150, en particular de 90 a 125. Unas mezclas con propiedades especialmente ventajosas son aquellas que contienen principalmente, es decir en por lo menos 50% en peso, ésteres metílicos de ácidos grasos con 16 a 22 átomos de carbono y con 1, 2 ó 3 dobles enlaces. Los preferidos ésteres alquílicos inferiores de ácidos grasos son los ésteres metílicos de ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico y ácido erúico.

Unas mezclas usuales en el comercio del tipo mencionado se obtienen por ejemplo por desdoblamiento y esterificación de grasas y aceites animales y vegetales mediante su reacción con alcoholes alifáticos inferiores. Para la preparación de ésteres alquílicos inferiores de ácidos grasos es ventajoso partir de grasas y aceites que tienen un alto índice de yodo, tales como por ejemplo aceite de girasol, aceite de colza, aceite de coriandro, aceite de castor (aceite de ricino), aceite de soja, aceite de semillas de algodón, aceite de cacahuete o sebo de bovino. Son preferidos los ésteres alquílicos inferiores de ácidos grasos constituidos sobre la base de un nuevo tipo de aceite de colza, cuyo componente ácido graso se deriva en más de un 80% en peso de ácidos grasos insaturados con 18 átomos de carbono.

Si se utilizan mezclas de un material destilado medio de procedencia mineral (A) y de aceites biocombustibles (B), la relación de mezcladura A:B de los componentes puede variar arbitrariamente. Ella está situada preferiblemente entre A:B = 99,9:0,1 y 0,1:99,9, en particular es de 99:1 a 1:99, de manera especial es de 95:5 a 5:95, por ejemplo de 85:15 a 15:85 o de 80:20 a 20:80.

Además, se pueden utilizar mezclas de materiales propulsores y combustibles sintéticos tal como son accesibles p.ej. a partir del procedimiento de Fischer-Tropsch, y de un material destilado medio de procedencia mineral A y/o de un aceite biocombustible B en forma de una composición de aceite combustible.

ES 2 314 814 T3

Formas de realización preferidas son también unas composiciones de aceites combustibles en las que está presente un aceite combustible de origen animal y/o vegetal en más de 2% en volumen.

Formas preferidas de realización son también unas composiciones de aceites combustibles, en las que está presente un aceite combustible, que se ha producido de acuerdo con el procedimiento de Fischer-Tropsch en más de 2 % en volumen.

Ejemplos

TABLA 1

Caracterización de los aceites de ensayo

Como aceites de ensayo se aprovecharon unos aceites actuales procedentes de refinerías europeas. La determinación del valor de CFPP (de Cold Filter Plugging Point = punto de obstrucción de filtros en frío) se efectúa de acuerdo con la norma EN 116 y la determinación del punto de enturbiamiento se efectúa de acuerdo con la norma ISO 3015. La determinación de los grupos hidrocarbilo aromáticos se efectúa de acuerdo con la norma DIN EN 12916 (edición de Noviembre de 2001)

		Aceite de ensayo 1	Aceite de ensayo 2	Aceite de ensayo 3
Destilación				
IBP [punto de ebullición inicial]	[°C]	166,3°C	173,8°C	240,7
Corte de 90% - 20%	[°C]	147°C	117°C	64,4
FBP [punto de ebullición final]	[°C]	377,9°C	345,7°C	345,7
Punto de enturbiamiento	[°C]	-8,0	-6,7	-8,2
CFPP	[°C]	-11,0	-8,0	-11
Azufre	[ppm]	308	210	1450
Densidad @ 15°C	[g/cm³]	0,826	0,831	0,841
Contenido de aromáticos	[% en peso]	18,73	27,50	24,16
de ellos mono	[% en peso]	14,31	22,22	15,76
di	[% en peso]	3,93	4,83	7,93
poli	[% en peso]	0,49	0,46	0,47

Se emplearon los siguientes aditivos:

Caracterización de los copolímeros de etileno empleados como agentes mejoradores de la fluidez (componente III).

En el caso de los copolímeros de etileno empleados se trata de unos productos comerciales con las propiedades indicadas en la Tabla 2. Los productos se emplearon como ajustes de concentración de 65% o respectivamente de 50% en un queroseno.

La determinación de la viscosidad se efectuó de acuerdo con la norma ISO 3219/B con un viscosímetro rotatorio (Haake RV20) con un sistema de medición de placa y cono a 140°C.

TABLA 2

Caracterización de los copolímeros de etileno empleados (componente III)

Ejemplo	Comonomero(s)	V ₁₄₀	CH ₃ /100 CH ₂
A1	13,6 % en moles de acetato de vinilo	130 mPas	3,7
A2	14,5 % en moles de acetato de vinilo y 1,4 % en moles de éster vinílico de ácido neodecanoico	105 mPas	5,3
A3	11,2 % en moles de acetato de vinilo	220 mPas	6,2

ES 2 314 814 T3

Caracterización de las resinas de alquil-fenoles y aldehídos que se emplean (componente II):

B1) Resina de nonil-fenol y formaldehído, Mw 2.000 g/mol

B2) Resina de dodecil-fenol y formaldehído, Mw 4.000 g/mol

B3) Resina de (alquil de C_{20/24})-fenol-formaldehído, Mw 3.000 g/mol

TABLA 3

Caracterización de los copolímeros de injerto con acrilatos. Los valores de K indicados fueron medidos de acuerdo con Ubbelohde en una solución al 5% en peso en tolueno a 25°C

Ejemplo	Polímero de base	Éster de ácido acrílico	Valor de K
1 (C)	De etileno y acetato de vinilo con 13,3 % en moles de acetato de vinilo	Acrilato de tetradodecilo	23,8
2 (C)	De etileno y acetato de vinilo con 11,2 % en moles de acetato de vinilo	Acrilato de tetradodecilo	23,8
3	De etileno y éster vinílico de ácido neodecanoico con 7,1 % en moles del éster vinílico de ácido neodecanoico	Acrilato de tetradodecilo	25,2
4 (C)	De etileno, acetato de vinilo y propileno con 14 % en moles de acetato de vinilo y 11 % en moles de propileno	Acrilato de tetradodecilo	20,8
5	De etileno y éster vinílico de ácido neodecanoico con 3,7 % en moles del éster vinílico de ácido neodecanoico	Acrilato de tetradodecilo	21,8
6 (C)	De etileno y éster vinílico de ácido neodecanoico con 7,1 % en moles del éster vinílico de ácido neodecanoico	Acrilato de behenildodecilo	21,8
7 (C)	De etileno y éster vinílico de ácido neodecanoico con 3,7 % en moles del éster vinílico de ácido neodecanoico	Acrilato de behenildodecilo	22,9

“tetradodecilo” representa una mezcla de tetradecilo y dodecilo

“behenildodecilo” representa una mezcla de behenilo y dodecilo

TABLA 4

Caracterización de los copolímeros de injerto con metacrilatos (comparación). Los valores de K indicados se midieron de acuerdo con Ubbelohde en una solución al 5% en peso en tolueno a 25°C

Ejemplo	Polímero de base	Éster de ácido metacrílico	Valor de K
8 (C)	De etileno y éster vinílico de ácido neodecanoico con 7,1 % en moles del éster vinílico de ácido neodecanoico	Metacrilato de tetradodecilo	21,8

Actividad de los aditivos como agentes mejoradores de la fluidez en frío.

Con el fin de evaluar el efecto de los aditivos conformes al invento sobre las propiedades de fluidez en frío de materiales destilados medios, los aditivos conformes al invento se ensayaron en materiales destilados medios de la manera siguiente en el ensayo de sedimento corto:

150 ml de los materiales destilados medios reunidos con los componentes aditivos que se indican en la Tabla, se enfriaron a -13°C en unos cilindros aforados de medición con una capacidad de 200 ml en un armario frigorífico a razón de -2°C/hora y se almacenaron durante 16 horas a esta temperatura. A continuación, se determinaron y evaluaron visualmente el volumen y el aspecto tanto de la fase parafínica sedimentada como también de la fase oleosa situada encima de ella. Una pequeña cantidad de sedimento y una fase oleosa turbia muestran un buen dispersamiento de las parafinas.

ES 2 314 814 T3

Adicionalmente, se aíslan los 20% en volumen más inferiores y se determina el punto de enturbiamiento de acuerdo con la norma ISO 3015. Una desviación solamente pequeña del punto de enturbiamiento de la fase inferior (CP_{KS}) desde el valor a ciegas del aceite muestra un buen dispersamiento de las parafinas.

- 5 Los copolímeros de injerto indicados se utilizan en una cantidad de 100 - 150 ppm. La utilización de un agente dispersivo se efectúa por regla general en la presencia de un agente mejorador de la fluidez en frío. Junto al polímero de injerto se emplearon, por lo tanto, además unos correspondientes agentes mejoradores de la fluidez en frío.

Resultados en el aceite de ensayo 1

- 10 La actividad de CFPP y el efecto dispersivo de los polímeros de injerto conformes al invento (componente I) se determinaron en una composición de (según partes en peso) 3:0,5:1 de los componentes III:II:I.

15 Resina de alquil-fenol y aldehído (componente II): B1

Agente mejorador de la fluidez (componente (III): A1

TABLA 5

Ejemplo	Copolímero de injerto según el Ejemplo	CFPP [°C]	CP _{KS} [°C]	Valoración óptica
9 (C)	1	-22	-7,0	Homogéneo, turbio, sedimento de 2 ml
10 (C)	2	-22	-7,4	Homogéneo, turbio, ningún sedimento
11	3	-27	-7,3	Homogéneo, turbio, ningún sedimento
12 (C)	4	-22	-7,1	Homogéneo, turbio, 1 ml de sedimento
13	5	-24	-7,2	Homogéneo, turbio, ningún sedimento
14 (C)	6	-23	-7,4	Homogéneo, turbio, ningún sedimento
15 (C)	7	-23	-6,9	Homogéneo, turbio, 2 ml de sedimento
16 (C)	8	-24	-4,9	17 ml de sedimento, el resto transparente

Resultados en el aceite de ensayo 2

La actividad de CFPP y el efecto dispersivo de los polímeros de injerto conformes al invento (componente I) se determinaron en una composición de (según partes en peso) 3:0,5:1 de los componentes III:II:I.

45 Resina de alquil-fenol y aldehído (componente II): B2

Agente mejorador de la fluidez (componente (III): mezcla de 10% de A1 y 25% de A2

TABLA 6

Ejemplo	Copolímero de injerto según el ejemplo	CFPP [°C]	CP _{KS} [°C]	Valoración óptica
17 (C)	1	-22	-6,5	Homogéneo, turbio, ningún sedimento
18(C)	2	-22	-6,4	Homogéneo, turbio, ningún sedimento
19	3	-26	-6,0	Homogéneo, turbio, ningún sedimento
20 (C)	4	-22	-5,1	Homogéneo, turbio, 2 ml de sedimento
21	5	-23	-6,1	Homogéneo, turbio, ningún sedimento
22 (C)	6	-27	-5,5	Homogéneo, turbio, 3 ml de sedimento
23 (C)	7	-29	-6,1	Homogéneo, turbio, ningún sedimento
24 (C)	8	-21	-3,5	20 ml de sedimento, el resto transparente

ES 2 314 814 T3

Resultados en el aceite de ensayo 3

La actividad de CFPP y el efecto dispersivo de los polímeros de injerto conformes al invento (componentes I) se determinaron en una composición de (según partes en peso) 4:0,5:1 de los componentes III:II:I.

Resina de alquil-fenol y aldehído (componente II): B1

Agente mejorador de la fluidez (componente (III): mezcla de 10% de A2 y 15% de A3

TABLA 7

Ejemplo	Copolímero de injerto según el Ejemplo	CFPP [°C]	CP _{KS} [°C]	Valoración óptica
25 (C)	1	-23	-7,9	Homogéneo, turbio, ningún sedimento
26(C)	2	-20	-7,9	Homogéneo, turbio, ningún sedimento
27	3	-25	-7,9	Homogéneo, turbio, ningún sedimento
28 (C)	4	-20	-8,1	Homogéneo, turbio, ningún sedimento
29	5	-22	-8,0	Homogéneo, turbio, ningún sedimento
30(C)	6	-25	-7,5	Homogéneo, turbio, ningún sedimento
31 (C)	7	-26	-7,8	Homogéneo, turbio, ningún sedimento
32 (C)	8	-20	-3,9	20 ml de sedimento, el resto transparente

REIVINDICACIONES

1. Copolímero de injerto, obtenible mediante injerto de un éster (a) a base de un alcohol de C₈ a C₂₂ y de ácido acrílico sobre un copolímero (b), que, junto a etileno, contiene de 0,5 a 16% en moles de por lo menos un éster vinílico de la fórmula 1



en la que R¹ representa un radical alquilo de C₆ a C₁₅ ramificado, con la condición de que el copolímero b) ha de contener menos de 3,5% en moles de acetato de vinilo, estando excluidos los copolímeros de injerto, que son el producto del injerto de una mezcla de acrilato de behenilo y de acrilato de dodecilo sobre

- a) un polímero de etileno y 7,1% en moles del éster vinílico de ácido neodecanoico, teniendo el producto de injerto un valor de K de 21,8 y

b) un polímero de etileno y 3,7% en moles del éster vinílico de ácido neodecanoico, teniendo el producto de injerto un valor de K de 22,9.

2. Copolímero de injerto de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un peso molecular medio numérico (M_n) de 1.000 a 10.000 g/mol.

3. Copolímero de injerto de acuerdo con la reivindicación 1 y/o 2, que posee una distribución de los pesos moleculares M_w/M_n de 1 a 10.

4. Copolímero de injerto de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, que se había preparado a partir de un copolímero b), que, junto a etileno, contiene de 0,1 a 12% en moles del éster vinílico de ácido neononanoico o del éster vinílico del ácido neodecanoico.

5. Copolímero de injerto de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, que se había preparado a partir de un copolímero b), que contiene de 1 a 16% en moles de otros monómeros olefinicamente insaturados, con la condición de que su contenido de acetato de vinilo ha de estar situado por debajo de 3,5% en moles.

6. Copolímero de injerto de acuerdo con la reivindicación 5, estando seleccionado el monómero olefinicamente insaturado entre ésteres vinílicos, ésteres acrílicos, ésteres metacrílicos y/o alquil-vinil-éteres.

7. Copolímero de injerto de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, que tiene una relación ponderal del componente de injerto a) al copolímero b) de 4:1 a 1:4.

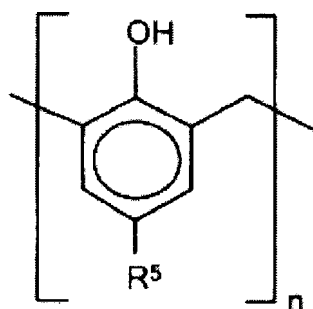
8. Composición, que contiene un copolímero de injerto de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, y que adicionalmente contiene un copolímero, que, aparte de etileno, contiene de 3,5 a 20% en moles de un éster vinílico de un ácido carboxílico de C₂ a C₄ y de 0,1 a 12% en moles de un ácido carboxílico de C₆ a C₁₂, siendo el contenido total de éster vinílico de 6 a 21% en moles.

9. Composición de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el copolímero contenido adicionalmente, aparte de etileno, contiene de 3,5 a 20% en moles de acetato de vinilo y/o de 0,1 a 12% en moles del éster vinílico de ácido neononanoico o del éster vinílico de ácido neodecanoico, estando situado el contenido total de comonómeros entre 6 y 21% en moles.

10. Composición, que contiene un copolímero de injerto de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, y que adicionalmente contiene un copolímero, que, junto a etileno, y a 8 a 18% en moles de ésteres vinílicos, contiene además de 0,5 a 15% en moles de olefinas, seleccionadas entre propeno, buteno, isobutileno, hexeno, 4-metil-penteno, octeno, diisobutileno o norborneno.

11. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 8, 9 ó 10, en la que los copolímeros contenidos adicionalmente tienen unas viscosidades en estado fundido comprendidas entre 20 y 10.000 mPas.

12. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 8 a 11, que adicionalmente contiene todavía por lo menos una resina de alquil-fenol y formaldehído de la fórmula

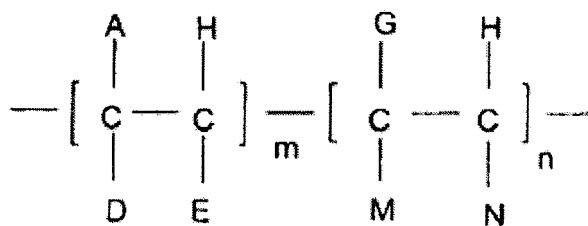


en la que R^5 representa alquilo o alquenilo de C_4 - C_{30} y n representa un número de 2 a 50.

13. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 8 a 12, que adicionalmente comprende todavía por lo menos una sal de amina, una imida o una amida de una amina grasa primaria y/o secundaria con 8 a 36 átomos de carbono.

14. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 8 a 13, que adicionalmente contiene todavía por lo menos un copolímero, que se deriva de amidas, imidas y/o ésteres de ácido maleico, ácido fumárico y/o ácido itacónico.

15. Composición de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 8 a 14, todavía un polímero en forma de peine de la fórmula



en la que significan

A R' , $COOR'$, $OCOR'$, $R''-COOR'$ ó OR' ;

D H, CH_3 , A ó R'' ;

E H ó A;

G H, R'' , $R''-COOR'$, un radical arilo o un radical heterocíclico;

M H, $COOR''$, $OCOR''$, OR'' ó $COOH$;

N H, R'' , $COOR''$, $OCOR$ o un radical arilo;

R' una cadena de hidrocarbilo con 8 a 50 átomos de carbono;

R'' una cadena de hidrocarbilo con 1 a 10 átomos de carbono;

m un número entre 0,4 y 1,0; y

n un número entre 0 y 0,6.

16. Composición de aceite combustible F, que contiene

F1 un aceite combustible de origen mineral, y/o

F2 un aceite combustible de origen animal y/o vegetal, y/o

F3 un aceite producido de acuerdo con el procedimiento de Fischer-Tropsch, y

un aditivo de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 15.

ES 2 314 814 T3

17. Composición de aceite de acuerdo con la reivindicación 16, cuyo componente F2 comprende uno o varios ésteres de ácidos monocarboxílicos con 12 a 24 átomos de C y alcoholes con 1 a 4 átomos de C.

18. Composición de aceite de acuerdo con la reivindicación 17, en la que el alcohol es metanol o etanol.

19. Composición de aceite combustible de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 16 a 18, en la que el componente F2 contiene más de 5% en peso de ésteres de ácidos grasos saturados.

20. Composición de aceite combustible de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 16 a 19, en la que el componente F2 está presente en más de 2% en volumen.

21. Composición de aceite combustible de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 16 a 20, en la que el componente F3 está presente en más de 2% en volumen.

22. Utilización de copolímeros de injerto de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7 con el fin de mejorar las propiedades de fluidez en frío y el dispersamiento de parafinas de los aceites combustibles.