



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 029**

51 Int. Cl.:

C10L 1/14 (2006.01)

C10L 1/24 (2006.01)

C10M 161/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08717233 .4**

96 Fecha de presentación : **28.02.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2132284**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.12.2009**

54

Título: **Formulación de aditivos apropiada para el acabado antiestático y la mejora de la conductividad eléctrica de material orgánico inanimado.**

30

Prioridad: **02.03.2007 EP 07103421**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.04.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.04.2011

73

Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72

Inventor/es: **Posselt, Dietmar;**
Mähling, Frank-Olaf;
Lange, Arno;
Vinckier, Anja y
Kormann, Claudius

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 356 029 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).

DESCRIPCION

Formulación de aditivos apropiada para el acabado antiestático y la mejora de la conductividad eléctrica de material orgánico inanimado.

5 La presente invención se refiere a una formulación de aditivos nueva y mejorada, que es apropiada para el acabado antiestático y la mejora de la conductividad eléctrica de material orgánico inanimado, así como para la inhibición de carga electrostática en procedimientos químicos y físicos. La presente invención se refiere además a un procedimiento para la obtención de esta formulación de aditivos. La presente invención se refiere además al empleo de esta formulación de aditivos, y a material orgánico inanimado, dotado de acabado antiestático con la misma.

10 Material orgánico inanimado, a modo de ejemplo un combustible, es generalmente un conductor eléctrico muy deficiente. Por lo tanto, las cargas eléctricas tienden a acumularse localmente en tal material orgánico, y a descargarse como chispas de modo incontrolado, lo que puede conducir a explosiones o incendios en contacto de este material orgánico, que es combustible y con frecuencia fácilmente inflamable en la mayor parte de los casos, con aire u oxígeno. Mediante aditivos antiestáticos apropiados se puede aumentar la conductividad eléctrica de material orgánico inanimado, de modo que ya no se pueden formar cargas estáticas, y se reduce el riesgo de explosiones e incendios.

15 Por la US-A 3 917 466 (1) son conocidas formulaciones de aditivos para el acabado antiestático y la mejora de la conductividad eléctrica, que están constituidas por copolímeros de olefina-dióxido de azufre, poliaminas polímeras, que son obtenibles mediante reacción de epíclorhidrina con monoaminas o poliaminas alifáticas, a modo de ejemplo N-sebo-1,3-diaminopropano, ácidos sulfónicos solubles en aceite y disolventes de bajo punto de ebullición, como tolueno y/o isopropanol.

20 En la US-A 4 416 668 (2) se describen mezclas de copolímeros de α -olefina-imida de ácido maleico y copolímeros de olefina-dióxido de azufre como agentes antiestáticos para líquidos orgánicos, como combustibles. Estas mezclas pueden contener disolventes, como benceno, tolueno o xilenos.

25 En la EP-A 1 568 756 se describe una formulación de aditivos para la mejora de la conductividad de carburantes bajo el nombre comercial Stadis 450, que contiene un 13,3 % de una 1-decen-polisulfona, 13,3 % de un producto de reacción de N-sebo-1,3-propilendiamina con epíclorhidrina, un 7,4 % de ácido dodecibencenosulfónico, y un 66 % de tolueno.

30 En la EP-B 1 274 819 se describe una formulación antiestática para carburantes, que contiene un copolímero de 1-deceno-dióxido de azufre, tetramine T, ácido dodecibencenosulfónico y Solvent 14.

En la EP-A 1 749 874 se describe una formulación antiestática para carburantes, que contiene polisulfonas y resinas de alquilfenol-aldehído.

35 No obstante, la acción de los agentes antiestáticos descritos en el estado de la técnica no es aún satisfactoria. Existe demanda de un aumento aún más efectivo y prolongado de la conductividad eléctrica en material orgánico inanimado. Además, los agentes antiestáticos presentarán una estabilidad térmica aún más elevada. Por motivos de toxicidad y medioambientales, éstos estarán lo más exentos posible de metales y halógenos. No en último término presentarán un punto de inflamación lo más elevado posible, para que se puedan manejar con seguridad en su obtención, su transporte y su almacenaje antes de su empleo en material orgánico inanimado, es decir, sin riesgo de explosión o incendio.

40 Por lo tanto, existía la tarea de poner a disposición agentes antiestáticos inofensivos bajo puntos de vista de toxicidad y medioambientales para el aumento de la conductividad eléctrica en material orgánico inanimado, en especial en combustibles y productos de aceite mineral, con una acción efectiva, una estabilidad térmica elevada, y un punto de inflamación lo más elevado posible.

45 Por consiguiente, se encontró una formulación de aditivos que es apropiada para el acabado antiestático y la mejora de la conductividad eléctrica de material orgánico inanimado, y que está constituida por

(A) un 1 a un 50 % en peso de un copolímero de olefina-dióxido de azufre,

(B) un 1 a un 50 % en peso de un compuesto que contiene uno o varios átomos de

50 nitrógeno básicos, que presenta al menos un resto hidrocarburo de cadena más larga, lineal o ramificado, con al menos 4 átomos de carbono, o un elemento estructural, que garantiza la solubilidad del componente (B) en material orgánico inanimado, y es un copolímero de α -olefina-imida de ácido maleico con al menos un átomo de nitrógeno básico,

(C) un 0,1 a un 30 % en peso de un aceite soluble en aceite, y

(D) un 1 a un 80 % en peso de un disolvente orgánico de punto de ebullición elevado,

que está constituido por uno o varios tipos de moléculas, presentando al menos un 80 % en peso de estos tipos de moléculas un punto de ebullición de más de 154°C a presión normal,

dando por resultado un 100 % en peso la suma de todos los componentes (incluyendo componentes secundarios presentes posiblemente y/o impurezas no interferentes).

5 En la mayor parte de los casos debido a la obtención, la formulación de aditivos según la invención puede contener como componentes secundarios y/o impurezas no interferentes aún hasta un 10 % en peso, en especial hasta un 5 % en peso, sobre todo hasta un 2 % en peso, de otras sustancias de contenido.

En una forma de ejecución preferente, la formulación de aditivos según la invención está constituida por

- 10 (A) un 10 a un 30 % en peso, en especial un 13 a un 25 % en peso de componente (A),
 (B) un 10 a un 30 % en peso, en especial un 13 a un 25 % en peso de componente (B),
 (C) un 2 a un 15 % en peso, en especial un 4 a un 10 % en peso de componente (C), y
 (D) un 40 a un 78 % en peso, en especial un 50 a un 70 % en peso de componente (D).

15 La formulación de aditivos descrita según la invención constituye un concentrado de verdaderos componentes activos (A), (B) y (C) en disolvente orgánico de punto de ebullición elevado (D), que es idóneo para el transporte seguro y el almacenaje seguro del producto.

20 La estructura y el procedimiento de obtención conocido para el copolímero de olefina-dióxido de azufre del componente (A) se describen en los documentos (1) y (2). El componente (A) es preferentemente un copolímero de dióxido de azufre con una o varias 1-olefinas lineales o ramificadas con 2 a 24 átomos de carbono. En el caso de copolímeros (polisulfonas) del componente (A) se trata habitualmente de copolímeros 1 : 1 alternantes, en los que una unidad sulfona sigue generalmente a una unidad olefina; en cantidades reducidas también se pueden presentar secuencias de dos o más unidades olefina. Una parte de monómeros de olefina se puede substituir por ácidos carboxílicos con insaturación etilénica (por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido vinilacético) o ácidos dicarboxílicos con insaturación etilénica (por ejemplo ácido maleico o ácido fumárico), o derivados de los mismos (por ejemplo anhídrido de ácido maleico), de modo que el copolímero del componente (A) está constituido en especial por un 50 % en moles de unidades dióxido de azufre, o bien sulfona, un 40 a un 50 % en moles de unidades olefina, y un 0 a un 10 % en moles de unidades de los citados ácidos carboxílicos con insaturación etilénica, ácidos dicarboxílicos con insaturación etilénica, o derivados de los mismos.

30 Como 1-olefinas ramificadas, y en especial lineales, con 2 a 24 átomos de carbono para la obtención del componente (A) entran en consideración, a modo de ejemplo, eteno, propeno, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno, 1-eicoseno, 1-heneicoseno, 1-docoseno, 1-tricoseno, 1-tetracoseno, o mezclas de los mismos. Son especialmente preferentes 1-olefinas lineales con 6 a 16, en especial con 8 a 14 átomos de carbono, o 1-olefinas lineales con 12 a 22, en especial 14 a 20 átomos de carbono, así como mezclas de los mismos, a modo de ejemplo una mezcla de 1-dodeceno y 1-tetradeceno.
 35 También puede ser ventajoso emplear mezclas de 1-olefinas de peso molecular reducido y elevado, es decir, mezclas de 1-olefinas con una distribución bimodal, para la obtención del componente (A), a modo de ejemplo mezclas de 1-olefinas con 6 a 13 átomos de carbono y 1-olefinas con 14 a 20 átomos de carbono, o mezclas de 1-olefinas con 6 a 10 átomos de carbono y 1-olefinas con 11 a 15 átomos de carbono, o mezclas de 1-olefinas con 2 a 24 átomos de carbono y una 1-olefina aislada con 4 a 10 átomos de carbono. Si se emplean mezclas técnicas, o de otro tipo, de 1-olefinas, el dato de átomos de carbono en los intervalos indicados anteriormente se refiere al número medio de átomos de carbono de estas mezclas, representando el número medio de átomos de carbono la suma a través de productos matemáticos de fracción ponderal y correspondiente número de átomos de carbono de todas las 1-olefinas presentes en la mezcla.

45 El copolímero de olefina-dióxido de azufre del componente (A) presenta típicamente un peso molecular promedio en número M_n de 2000 a 1000000, en especial de 4000 a 100000, sobre todo de 6000 a 25000. La polidispersividad ($PDI = M_w/M_n$) se sitúa generalmente en el intervalo de 1,1 a 30, en especial de 1,5 a 20, sobre todo de 2 a 10, de modo muy especialmente preferente de 2,3 a 5.

50 En el documento (1) se recomienda la obtención de copolímeros de olefina-dióxido de azufre mediante un procedimiento de polimerización a través de radicales apropiado, en el intervalo de temperatura de 0 a 50°C, como disolventes a emplear se citan benceno, tolueno o xileno; se trabaja con un exceso molar apenas reducido de dióxido de azufre (como máximo 1,5 veces la cantidad molar); se recomiendan iniciadores de radicales, como peróxidos o compuestos azoicos, y la irradiación adicional con luz actínica. Según el documento (2), los copolímeros de olefina-dióxido de azufre se pueden obtener mediante procedimientos de polimerización en emulsión en medio acuoso.

55 El compuesto que contiene uno o varios átomos de nitrógeno básicos del componente (B) debe ser soluble, al menos dispersable de manera homogénea en material orgánico inanimado a tratar con la formulación de aditivos según la invención. El componente (B) es igualmente un polímero. Este presenta al menos un resto hidrocarburo de

cadena más larga ramificado, o en especial lineal, con al menos 4, preferentemente con al menos 8, en especial con al menos 12, sobre todo con 12 a 30 átomos de carbono, en tanto un elemento estructural equivalente no garantice la solubilidad en el material orgánico inanimado. El compuesto del componente (B) no contiene preferentemente grupos hidroxilo libres, ya que éstos, bajo ciertas circunstancias, podrían reducir la eficacia de la formulación de aditivos según la invención.

En el compuesto del componente (B), el citado resto hidrocarburo de cadena más larga, ramificado o lineal, puede estar situado en el átomo, o en uno de los átomos de nitrógeno básicos, o en un átomo de carbono, en especial en un átomo de carbono de la cadena principal de polímero. Son restos hidrocarburo típicos de cadena más larga, ramificados o lineales, a modo de ejemplo restos alquilo, como se presentan en ácidos grasos, y restos poliisobutilo, en especial aquellos con 20 a 150, sobre todo 35 a 100 átomos de carbono.

La estructura y el procedimiento de obtención para los copolímeros de α -olefina-imida de ácido maleico con al menos un átomo de nitrógeno básico del componente (B) se describen en principio en el documento (2). En una forma de ejecución preferente, éstos copolímeros de α -olefina-imida de ácido maleico son obtenibles mediante polimerización a través de radicales de una o varias α -olefinas lineales o ramificadas con 6 a 50 átomos de carbono con anhídrido de ácido maleico y subsiguiente reacción con una o varias poliaminas alifáticas. Los copolímeros de α -olefina-anhídrido de ácido maleico y los copolímeros de α -olefina-imida de ácido maleico obtenidos a partir de los mismos, son habitualmente copolímeros 1 : 1 alternantes en la cadena principal de polímero, en los que una unidad ácido maleico sigue siempre a una unidad α -olefina. Mediante los restos hidrocarburo de cadena más larga, ramificados o lineales, se producen generalmente estructuras en peine.

Como 1-olefinas ramificadas, y en especial lineales, con 6 a 50 átomos de carbono para la obtención de copolímeros de α -olefina-imida de ácido maleico del componente (B) entran en consideración, a modo de ejemplo, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno, 1-eicoseno, 1-heneicoseno, 1-docoseno, 1-tricoseno, 1-tetraseno, 1-triaconteno, 1-tetraconteno, 1-pentaconteno, o mezclas de los mismos. Son especialmente preferentes 1-olefinas lineales con 12 a 30, en especial con 16 a 24 átomos de carbono, así como mezclas de las mismas.

La polimerización a través de radicales de 1-olefinas con anhídrido de ácido maleico se lleva a cabo según los métodos habituales. A tal efecto se emplean los iniciadores de radicales habituales, en especial aquellos a base de peróxidos o compuestos azoicos, a modo de ejemplo peróxido de di-terc-butilo, peroxipivalato de terc-butilo o azobisisobutironitrilo, se trabaja en los intervalos de temperatura y presión habituales, por ejemplo a 50 hasta 150°C a presión normal, y las reacciones se llevan a cabo en los disolventes habituales, a modo de ejemplo hidrocarburos aromáticos. Como disolventes se emplean preferentemente los disolventes orgánicos de punto de ebullición elevado del componente (D) de la presente invención.

Una vez efectuada la polimerización, los copolímeros de α -olefina-anhídrido de ácido maleico obtenidos se hacen reaccionar con una o varias poliaminas alifáticas para dar la correspondiente imida. Se requieren poliaminas con un grupo amino primario para la formación de imida, y al menos otro grupo amino primario, secundario o terciario para el átomo de nitrógeno básico. En este caso, a modo de ejemplo son apropiadas diaminas de cadena más corta, como etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 3-(N,N-dimetilamino)-propilamina ("DMA") o bis[3-(N,N-dimetilamino)propil]amina ("bis-DMA"), o diaminas de cadena más larga, como N-sebo-1,3-diaminopropano. Las condiciones de reacción habituales para ésta formación de imidas son conocidas por el especialista. Si para esta formación de imidas se emplean disolventes de modo concomitante, preferentemente se emplean los disolventes orgánicos de punto de ebullición elevado del componente (D) de la presente invención.

Son ejemplos típicos de copolímeros de α -olefina-anhídrido de ácido maleico transformados con poliaminas alifáticas son los productos de reacción con estructura tipo peine de copolímeros de α -olefina-anhídrido de ácido maleico con 20/24 átomos de carbono y 3-(N,N-dimetilamino)-propilamina ("DMA") o bis[3-(N,N-dimetilamino)propil]amina ("bis-DMA").

Los copolímeros de α -olefina-imida de ácido maleico con al menos un átomo de nitrógeno básico del componente (B) presentan típicamente un peso molecular promedio en peso M_w de 500 a 50000, en especial de 1000 a 10000. Un copolímero de α -olefina-imida de ácido maleico típico es un copolímero de α -olefina-anhídrido de ácido maleico transformado en imida con N-sebo-1,3-diaminopropano, con un peso molecular promedio en peso M_w en el intervalo de 1000 a 10000.

El ácido soluble en aceite del componente (C) es preferentemente un ácido sulfónico orgánico, que presenta convenientemente un resto hidrocarbilo de cadena más larga o más voluminoso, en especial con 6 a 40, sobre todo 8 a 32, de modo especialmente preferente 10 a 24 átomos de carbono, para la consecución de la solubilidad en aceite. Como tales restos hidrocarbilo son apropiados restos alquilo o alqueno lineales o ramificados, por ejemplo n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, iso-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, n-nonadecilo, n-eicosilo, n-heneicosilo, n-docosilo, n-tricosilo, n-tetrasilo, oleilo, linolilo o linolenilo, restos cicloalquilo, por ejemplo ciclohexilo, metilciclohexilo o dimetilciclohexilo, restos arilo, por ejemplo fenilo o naftilo, restos aralquilo, por ejemplo bencilo o 2-feniletilo, o de modo especialmente preferente restos alcarilo, en especial fenilo o naftilo substituido con

grupos alquilo lineales o ramificados con 1 a 18 átomos de carbono, por ejemplo toliilo, xililo, n-nonilfenilo, n-decilfenilo, n-dodecilfenilo, iso-tridecilfenilo, n-nonilnaftilo, di-n-nonilnaftilo, n-decilnaftilo, di-n-decilnaftilo, n-dodecilnaftilo, di-n-dodecilnaftilo, iso-tridecilnaftilo o di-iso-tridecilnaftilo. En los restos fenilo monosustituidos citados en último lugar, los grupos alquilo pueden presentar posición orto, meta o para respecto al grupo ácido sulfónico, siendo preferente la posición para. Por consiguiente, son ejemplos típicos de componente (C) ácido n-nonilbencenosulfónico, ácido n-decilbencenosulfónico, ácido n-dodecilbencenosulfónico, ácido iso-tridecilbencenosulfónico, ácido n-nonilnaftilsulfónico, ácido di-n-nonilnaftilsulfónico, ácido n-decilnaftilsulfónico, ácido di-n-decilnaftilsulfónico, ácido n-dodecilnaftilsulfónico, ácido di-n-dodecilnaftilsulfónico, ácido iso-tridecilnaftilsulfónico y ácido di-iso-tridecilnaftilsulfónico.

Además de los ácidos sulfónicos orgánicos citados, en principio se pueden emplear como componente (C), a modo de ejemplo, también ácidos sulfónicos orgánicos solubles en aceite o ácidos fosfónicos orgánicos, que presentan igualmente, de modo conveniente, un resto hidrocarbilo de cadena más larga o más voluminoso, en especial aquel con 6 a 40, sobre todo 8 a 32, de modo especialmente preferente con 10 a 24 átomos de carbono.

El disolvente orgánico de punto de ebullición elevado del componente (D) no es ciertamente un verdadero componente activo en la formulación de aditivos según la invención para el acabado antiestático y la mejora de la conductividad de material orgánico inanimado, pero apoyado y reforzado mediante su interacción con los componentes (A), (B) y (C), contribuye a la estabilidad térmica de la formulación, y proporciona un punto de inflamación elevado. Además, el componente (D) sirve también para la mejor ajustabilidad de la viscosidad deseada de la formulación de aditivos según la invención, que constituye un criterio importante para la aplicabilidad de esta formulación.

En una forma de ejecución preferente, el componente (D) está constituido en al menos un 80 % en peso, sobre todo en al menos un 90 % en peso, por un hidrocarburo aromático de punto de ebullición elevado con 9 a 30 átomos de carbono, o una mezcla de tales hidrocarburos aromáticos de punto de ebullición elevado. De modo muy especialmente preferente, el componente (D), en al menos un 80 % en peso, en especial en al menos un 90 % en peso, sobre todo en un 100 % en peso, es una mezcla constituida por hidrocarburos aromáticos de punto de ebullición elevado con 9 a 20 átomos de carbono, en especial 9 a 14 átomos de carbono. Tales hidrocarburos aromáticos son especialmente compuestos aromáticos de dos, tres o más núcleos, por ejemplo naftalina, difenilo, antraceno o fenantreno, o compuestos aromáticos de uno, dos, tres o más núcleos, con cadenas laterales alifáticas, a modo de ejemplo bencenos sustituidos con cadenas laterales de alquilo con 7 a 14 átomos de carbono, en especial cadenas laterales de alquilo con 7 a 12 átomos de carbono, como n-dodecilbenceno o n-tetradecilbenceno, pero sobre todo con cadenas laterales de alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, por ejemplo n-propilbenceno, iso-propilbenceno, etilmetilbencenos, trimetilbencenos, etildimetilbencenos, dietilbencenos, n-butilbenceno, iso-butilbenceno, sec-butilbenceno, terc-butilbenceno, n-pentilbenceno, terc-pentilbenceno, n-hexilbenceno, metilnaftalinas, dimetilnaftalinas o alquilnaftalinas con 2 a 6 átomos de carbono. Todos los hidrocarburos aromáticos citados tienen puntos de ebullición por encima de 150°C a presión normal, por regla general en el intervalo de más de 150°C a 330°C a presión normal.

Las mezclas de los citados hidrocarburos aromáticos con 9 o más átomos de carbono son adquiribles en el comercio como fracciones de disolvente técnicas, a modo de ejemplo de la firma ExxonMobil Chemical, bajo las denominaciones Solvesso® 100 (fracción de compuestos aromáticos con 9 a 10 átomos de carbono), Solvesso® 150 (fracción de compuestos aromáticos con 10 a 11 átomos de carbono) y Solvesso® 200 (fracción de compuestos aromáticos con 10 a 14 átomos de carbono); tal fracción de compuestos aromáticos con 10 a 11 átomos de carbono se denomina también "Solvent Naphta Heavy" ("Solvent Naphta schwer").

Además de los citados hidrocarburos aromáticos con 9 o más átomos de carbono, en la forma de ejecución preferente descrita, el componente (D) puede contener un 0 a menos de un 20 % en peso de componentes de disolvente orgánicos no aromáticos (a modo de ejemplo parafinas de cadena larga y/o compuestos alicíclicos y/o compuestos heterocíclicos con puntos de ebullición respectivamente de más de 100°C, en especial más de 130°C) y/o componentes de disolventes aromáticos con menos de 9 átomos de carbono (a modo de ejemplo tolueno o xilenos).

La formulación de aditivos según la invención se obtienen convenientemente a partir de los componentes (A), (B), (C) y (D) mediante mezclado. En principio, cualquier orden de mezclado concebible permite la obtención de la formulación de aditivos según la invención. No obstante, respecto a la viabilidad práctica del mezclado, se ha mostrado preferente mezclar en primer lugar los componentes (A) y (C) entre sí de manera homogénea, en presencia de al menos una parte de disolvente orgánico de punto de ebullición elevado (D), e incorporar a continuación el componente (B). Además puede ser ventajoso llevar a cabo los procesos de mezclado a temperaturas ligeramente elevadas, aproximadamente a 20 hasta 80°C, en especial a 25 hasta 50°C. En una forma de ejecución especialmente preferente se mezcla en primer lugar los componentes (A) y (C) entre sí de manera homogénea a 30 hasta 60°C, en especial a 40 hasta 55°C, en presencia de al menos una parte de disolvente orgánico de punto de ebullición elevado (D), y a continuación se incorpora el componente (B), manteniéndose la mezcla de componentes (A) y (C) y una parte de disolvente orgánico de punto de ebullición elevado (D) preferentemente al menos 1 minuto, en especial 1 a 120 minutos, sobre todo 1 a 30 minutos, en el intervalo de temperaturas citado anteriormente, antes de incorporar el componente (B). También puede ser ventajoso llevar a cabo los procesos de mezclado completa o parcialmente en vacío, convenientemente a 100 mbar a menos de 1 bar,

en especial a 10 mbar hasta menos de 1 bar. Todas las técnicas de mezclado y órganos de mezclado de uso común son aplicables.

La formulación de aditivos según la invención se emplea para el acabado antiestático y la mejora de la conductividad eléctrica de material orgánico inanimado, y para la inhibición de carga electrostática en procedimientos químicos y físicos.

A tal efecto, la formulación de aditivos según la invención se incorpora o se mezcla, y se distribuye del modo más homogéneo posible en el material orgánico inanimado a dotar de acabado antiestático, y de este modo de una mayor conductividad eléctrica, durante o tras su obtención. La concentración de la formulación de aditivos según la invención en el material orgánico inanimado asciende generalmente a 0,01 hasta 2000 ppm en peso, preferentemente 0,1 a 1000 ppm en peso, sobre todo 0,5 a 500 ppm en peso, en especial 1 a 350 ppm en peso, referido al material orgánico inanimado. Especialmente en el caso de empleo en combustibles, la concentración de la formulación de aditivos según la invención puede ser más reducida, en este caso las cuotas de dosificación habituales son 0,01 a 1000 ppm en peso, preferentemente 0,1 a 500 ppm en peso, sobre todo 0,5 a 100 ppm en peso, en especial 1 a 10 ppm en peso, referido al combustible.

Se debe entender por material orgánico inanimado en especial preparados cosméticos, como pomadas y lociones, formulaciones farmacológicas, como pastillas y conos, materiales de registro fotográficos, como emulsiones fotográficas, pinturas, plásticos, ceras, disolventes, así como productos de aceite mineral y combustibles, en especial combustible diesel, fuel-oil, combustible Otto, gasolina de aviación y combustible de turbinas, así como engrasantes, es decir, aceite para motores, aceite engrasante, aceites hidráulicos, aceites para turbinas, aceites reguladores, aceites para engranajes, conexiones y automáticos, aceites de calandrado, aceites térmicos, aceites para elaboración de metales, aceites amortiguadores y lubricantes.

Como materiales sintéticos, que se pueden dotar de acabado antiestático con la formulación de aditivos según la invención, cítense, a modo de ejemplo:

polímeros de mono- o diolefinas, como polietileno de densidad reducida o elevada, polipropileno, 1-polibuteno lineal, poliisopreno, polibutadieno, así como copolímeros de mono- o diolefinas, o mezclas de los citados polímeros;

poliestireno, así como copolímeros de estireno o alfa-metilestireno con dienos y/o derivados acrílicos, por ejemplo estireno-butadieno, estireno-acrilonitrilo (SAN), estireno-metacrilato de etilo, estireno-butadieno-acrilato de etilo, estireno-acrilonitrilo-metacrilato, acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) o metacrilato de metilo-butadieno-estireno (MBS); polímeros halogenados, por ejemplo cloruro de polivinilo, fluoruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno, así como sus copolímeros;

polímeros que se derivan de ácidos α , β -insaturados y sus derivados, como poliácridatos, polimetacrilatos, poliacrilamidas y poliacrilonitrilos;

polímeros que se derivan de alcoholes insaturados y aminas, o bien de sus acilderivados o acetales, por ejemplo alcohol polivinílico y acetato de polivinilo;

poliuretanos (a modo de ejemplo como material para suelas de zapato), en especial poliuretanos termoplásticos, poliamidas, poliureas, polifeniléneter, poliéster, policarbonatos, polisulfonas, polietersulfonas, polietercetonas, así como copolímeros de etileno-acetato de vinilo (a modo de ejemplo también como material para suelas de zapato).

Entre las pinturas, que se pueden dotar de acabado antiestático con la formulación de aditivos según la invención, cuentan, entre otros, esmaltes, como esmaltes de resina alquídica, esmaltes en dispersión, esmaltes de resina epoxi, esmaltes de poliuretano, esmaltes de resina acrílica y esmaltes de nitrato de celulosa, o lacas incoloras, como lacas incoloras de protección de madera.

Entre las ceras, que se pueden dotar de acabado antiestático con la formulación de aditivos según la invención, cuentan, entre otras, las ceras de copolímero de etileno-acetato de vinilo.

Como disolventes, que se pueden dotar de acabado antiestático, y de este modo de una mejor conductividad, con la formulación de aditivos según la invención, cítense, a modo de ejemplo: alcanos, como n-pentano, n-hexano o n-heptano, alquenos, como hexeno, hepteno, octeno, noneno, deceno, undeceno o dodeceno, compuestos aromáticos, como tolueno o xileno, naftenos, alcoholes, como metanol, etanol, isopropanol o terc-butanol, aldehídos, como acetaldehído, propionaldehído o butiraldehído, cetonas, como acetona o butanona, ácidos carboxílicos, como ácido fórmico, ácido acético o ácido propiónico, carboxilatos, como acetato de metilo o acetato de etilo, amidas de ácido carboxílico, como N,N-dimetilformamida, así como mezclas de los mismos.

La formulación de aditivos según la invención es apropiada de modo especialmente ventajoso para el acabado antiestático y mejora de la conductividad de combustibles para turbinas (jet fuels). Los combustibles para turbinas se emplean sobre todo para el funcionamiento de turbinas de avión.

La composición de combustible para turbinas habitual contiene una cantidad principal de combustible para turbinas líquido, tratándose, a modo de ejemplo, de un combustible para turbinas habitual en la aviación civil o militar. Entre éstos cuentan, a modo de ejemplo, combustibles de denominación Jet Fuel A, Jet Fuel A-1, Jet Fuel B, Jet Fuel JP-4, JP-5, JP-7, JP-8 y JP-8+100. Jet A y Jet A-1 son especificaciones de combustible para turbinas a base de queroseno adquirible comercialmente. Las normas pertinentes son ASTM D 1655, así como DEF STAN 91-91. Jet B es un combustible sometido a fraccionado adicionalmente a base de fracciones de gasolina y queroseno. JP-4 es equivalente a Jet B. JP-5, JP-7, JP-8 y JP-8+100 son combustibles para turbinas militares, como se emplean, a modo de ejemplo, por la marina y las fuerzas aéreas. Estas normas designan en parte formulaciones que contienen ya otros aditivos, como inhibidores de corrosión, inhibidores de agrisado, otros agentes antiestáticos, como disipadores estáticos, etc.

La formulación de aditivos según la invención se puede añadir al combustible para turbinas o a la composición de combustible para turbinas en combinación con otros aditivos conocidos en sí. Aditivos apropiados, que pueden estar contenidos en una composición de combustible para turbinas, comprenden habitualmente detergentes, inhibidores de corrosión, antioxidantes, como terc-butilfenoles con impedimento estérico, N-butilfenilendiaminas o N,N'-difetilamina, y derivados de los mismos, desactivadores metálicos, como N,N'-disaliciliden-1,2-diaminopropano, solubilizadores, otros antiestáticos comerciales, como Stadis® 450, biocidas, agentes anticongelantes, como dietilenglicolmetiléteres, así como mezclas de los citados aditivos.

Aditivos preferentes para un combustible para turbinas o una composición de combustible para turbinas son las siguientes clases de compuestos especiales (E), (F) y (G) indicados a continuación.

Aditivos (E) preferentes son compuestos derivados de anhídrido de ácido succínico con restos hidrocarburo de cadena larga, por regla general con 15 a 700, sobre todo 30 a 200 átomos de carbono. Estos compuestos pueden presentar otros grupos funcionales, que son seleccionados preferentemente entre grupos hidroxilo, amino, amido y/o imido. Aditivos preferentes son los correspondientes derivados de anhídrido de ácido polialqueniilsuccínico, que son obtenibles, por ejemplo, mediante reacción de polialquenos con anhídrido de ácido maleico por vía térmica, o a través de los hidrocarburos clorados. El peso molecular promedio en número de restos hidrocarburo de cadena larga se sitúa preferentemente en un intervalo de aproximadamente 200 a 10000, de modo especialmente preferente 400 a 5000, en especial 600 a 3000, y especialmente 650 a 2000. Estos restos hidrocarburo de cadena larga se derivan preferentemente de polioisobutenos convencionales, y en especial de los polioisobutenos reactivos citados anteriormente. Como aditivos (E) son de especial interés los derivados de anhídridos de ácido polialqueniilsuccínico con amoniaco, monoaminas, poliaminas, monoalcoholes y polioles. Poliaminas preferentes para la derivatización comprenden etilendiamina, dietilentriamina, trietilentaamina, tetraetilenpentaamina, propilendiamina, etc. Alcoholes apropiados comprenden alcoholes monovalentes, como etanol, alcohol alílico, dodecanol y alcohol bencilico, alcoholes polivalentes, como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 1,2-butanodiol, neopentilglicol, glicerina, trimetilolpropano, eritrita, pentaeritrita, manitol y sorbitol.

Derivados de ácido succínico apropiados como aditivos (E) se describen, a modo de ejemplo, en la US 3 522 179, la US 4 234 435, la US 4 849 572, la US 4 904 401, la US 5 569 644 y la US 6 165 235, a las que se hace aquí referencia en su totalidad.

Aditivos (F) preferentes son tiofosfonatos de polialqueniilo. El resto polialqueniilo de estos ésteres presenta preferentemente un peso molecular promedio en número en el intervalo de aproximadamente 300 a 5000, de modo especialmente preferente 400 a 2000, y en especial 500 a 1500. El resto polialqueniilo se deriva preferentemente de poliolefinas, como se describieron anteriormente en el componente (E) como resto hidrocarburo de cadena larga. En este caso se trata especialmente de restos polialqueniilo, que se derivan de polioisobutenos convencionales o reactivos. Procedimientos apropiados para la obtención de tiofosfonatos de polialqueniilo apropiados mediante reacción de una poliolefina con un agente de tiofosforilación se describen, por ejemplo, en la US 5 725 611, a la que se hace referencia en este caso.

Aditivos (G) preferentes son aductos de Mannich. Tales aductos se obtienen en principio mediante reacción de Mannich de compuestos hidroxílicos aromáticos, en especial fenol y derivados de fenol, con aldehídos y mono- o poliaminas. Preferentemente se trata de los productos de reacción de fenoles polioisobuten-substituidos con formaldehído y mono- o poliaminas, como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentaamina, tetraetilenpentaamina, dimetilaminopropilamina, etc. Aductos de Mannich y procedimientos apropiados para su obtención se describen, por ejemplo, en la US 5 876 468, la EP-A 831 141, la EP-A 1 233 990 y la EP-A 1 226 188, a las que se hace aquí referencia en su totalidad.

Otros posibles aditivos para un combustible para turbinas o una composición de combustible para turbinas son los estabilizadores de tetrahidrobencoxazina descritos en la WO 2007/012580, y/o los estabilizadores fenólicos polinucleares descritos en la solicitud de patente internacional PCT/EP2007/051632, a la que se hace aquí referencia en su totalidad.

Los aditivos (E) y (G), así como, en caso dado, otros de los aditivos citados anteriormente, se pueden emplear habitualmente, en cada caso, en cantidades de un 0,0001 a un 1 % en peso respectivamente, de modo preferente un 0,001 a un 0,6 % en peso, y en especial un 0,0015 a un 0,4 % en peso, referido a la cantidad total de la composición de combustible para turbinas.

La formulación de aditivos según la invención puede ser componente de un concentrado de aditivos para combustibles de turbinas (jet fuels), que contiene, además de la formulación de aditivos según la invención, al menos un diluyente, así como al menos otro aditivo, que es seleccionado preferentemente entre los descritos anteriormente. Este concentrado de aditivos, así como también la composición de combustible para turbinas enriquecida con el mismo, contiene preferentemente uno o varios aditivos del grupo (E), (F) y (G), en especial también mezclas de los mismos, como (E) + (F), (E) + (G), (F) + (G) y (E) + (F) + (G).

Diluyentes apropiados son, a modo de ejemplo, fracciones que se producen en la elaboración de petróleo, como queroseno, nafta o aceites básicos minerales. Además son apropiados hidrocarburos aromáticos y alifáticos, como Solvent Naphta schwer, Solvesso® o Shellsol®, así como mezclas de estos disolventes y diluyentes.

En el concentrado de aditivos descrito, la formulación de aditivos según la invención se presenta preferentemente en una cantidad de un 0,01 a un 70 % en peso, de modo especialmente preferente de un 0,05 a un 25 % en peso, y en especial de un 0,1 a un 5 % en peso, referido al peso total de concentrado.

La formulación de aditivos descrita según la invención es apropiada además de modo ventajoso para el acabado antiestático y la mejora de la conductividad de gasolina de aviación, combustibles Otto y combustibles de destilado medio, en este caso especialmente de combustible diesel y fuel-oil.

Gasolina de aviación es un combustible desarrollado especialmente para motores de avión, en especial motores Otto para aviones de hélices, que se asemeja a combustibles Otto comerciales para el funcionamiento de vehículos terrestres.

Como combustibles Otto entran en consideración todas las composiciones de combustible Otto comerciales. Como representantes típicos, en este caso se debe citar el combustible Eurosuper comercial según EN 228. Además, también composiciones de combustible Otto de la especificación según la WO 00/47698 son posibles campos de empleo para la presente invención. Los citados combustibles Otto contienen además bioetanol.

Como combustibles de destilado medio entran en consideración todas las composiciones de combustible diesel y fuel-oil comerciales. En este caso se debe citar como representante típico el combustible diesel europeo comercial según EN 590. En el caso de combustibles diesel se trata habitualmente de refinados de petróleo, que tienen generalmente un intervalo de ebullición de 100 a 400°C. Estos son casi siempre destilados con un punto al 95 % hasta 360°C, o también superior. No obstante, éstos pueden ser también los denominados "ultra low sulfur diesel" o "city diesel", caracterizados por un punto al 95 %, a modo de ejemplo, de 345°C como máximo y un contenido en azufre de un máximo de un 0,005 % en peso, o por un punto al 95 %, a modo de ejemplo, de 285°C y un contenido en azufre de un máximo de un 0,001 % en peso. Además de los combustibles diesel obtenibles mediante refinado, cuyos componentes principales constituyen parafinas de cadena más larga, son apropiados aquellos que son obtenibles mediante gasificación de carbón [combustibles "coal to liquid" (CTL)] o licuefacción de gas [combustibles "gas to liquid" (GTL)]. También son apropiadas mezclas de los combustibles diesel citados anteriormente con combustibles regenerativos, como biodiesel. Además son apropiados combustibles diesel generados a partir de biomasa [combustibles "biomass to liquid" (BTL)]. Actualmente son de especial interés combustibles diesel con contenido en azufre reducido, es decir, con un contenido en azufre de menos de un 0,05 % en peso, preferentemente de menos de un 0,02 % en peso, en especial de menos de un 0,005 % en peso, y especialmente de menos de un 0,001 % en peso de azufre. Los combustibles diesel pueden contener también agua, por ejemplo en una cantidad hasta un 20 % en peso, a modo de ejemplo en forma de microemulsiones diesel-agua, o como el denominado "white diesel".

En el caso de aceites combustibles se trata, a modo de ejemplo, de refinados de petróleo pobres en azufre o ricos en azufre, o de destilados de hulla o lignito, que presentan habitualmente un intervalo de ebullición de 150 a 400°C. En el caso de aceites combustibles se puede tratar de fuel-oil standard según DIN 51603-1, que posee un contenido en azufre de un 0,005 a un 0,2 % en peso, o se trata de aceites combustibles pobres en azufre, con un contenido en azufre de un 0 a un 0,005 % en peso. Como ejemplos de fuel-oil cítese en especial fuel-oil para instalaciones de calefacción por fuel-oil domésticas o fuel-oil EL.

La formulación de aditivos según la invención puede añadir al respectivo combustible básico, en especial el combustible Otto o diesel, por separado o en forma de paquetes de aditivos para combustibles, por ejemplo los denominados paquetes de índice de octanos de gasolina, o bien diesel. Tales paquetes constituyen concentrados de aditivos para combustibles, y contienen generalmente, además de disolventes, una serie de componentes adicionales como coaditivos, a modo de ejemplo aceites soporte, rectificadores de fluidez en frío, inhibidores de corrosión, desemulsionantes, agentes antiturbidez, agentes antiespumantes, rectificadores del índice de cetano, rectificadores de combustión, antioxidantes o estabilizadores, otros antiestáticos, metalocenos, desactivadores metálicos, solubilizadores, marcadores y/o colorantes.

En una forma de ejecución preferente, el combustible Otto o diesel enriquecido comprende, además de la formulación de aditivos según la invención, en especial al menos un detergente, a continuación denominado componente (H), como aditivo para combustibles adicional.

Como detergentes o aditivos detergentes (H) se clasifican habitualmente inhibidores de sedimentación para combustibles. En el caso de los detergentes se trata preferentemente de sustancias anfífilas, que poseen al menos

un resto hidrocarburo hidrófobo con un peso molecular promedio en número (M_n) de 85 a 20000, en especial de 300 a 5000, sobre todo de 500 a 2500, y al menos una agrupación polar, que es seleccionada entre

- (Ha) grupos mono- o poliamino con hasta 6 átomos de nitrógeno, teniendo al menos un átomo de nitrógeno propiedades básicas;
- 5 (Hb) grupos nitro, en caso dado en combinación con grupos hidroxilo;
- (Hc) grupos hidroxilo en combinación con grupos mono- o poliamino, teniendo al menos un átomo de nitrógeno propiedades básicas;
- (Hd) grupos carboxilo o sus sales metálicas alcalinas o alcalinotérreas;
- (He) grupos ácido sulfónico o sus sales metálicas alcalinas o alcalinotérreas;
- 10 (Hf) agrupaciones polioxi-alquileo con 2 a 4 átomos de carbono, que están terminadas por medio de grupos hidroxilo, grupos mono- o poliamino, teniendo al menos un átomo de nitrógeno propiedades básicas, o mediante grupos carbamato;
- (Hg) grupos carboxilato;
- 15 (Hh) agrupaciones derivadas de anhídrido de ácido succínico con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido; y/o
- (Hi) agrupaciones generadas mediante reacción de Mannich de fenoles substituidos con aldehídos y mono- o poliaminas .

El resto hidrocarburo hidrófobo en los anteriores aditivos detergentes, que proporciona la solubilidad suficiente en la composición de combustible, tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 85 a 20000, en especial de 300 a 5000, sobre todo de 500 a 2500. Como resto hidrocarburo hidrófobo típico, en especial en combinación con las agrupaciones polares (Ha), (Hc), (Hh) y (Hi), entran en consideración grupos alquilo o alqueno de cadena más larga, en especial el resto polipropenilo, polibutenilo y poliisobutenilo, respectivamente con $M_n = 300$ a 5000, en especial 500 a 2500, sobre todo 700 a 2300.

Como ejemplos de los anteriores grupos de aditivos detergentes cítense los siguientes:

25 aditivos que contienen grupos mono- o poliamino (Ha) son preferentemente polialqueno mono- o polialqueno poliaminas a base de polipropeno o polibuteno convencional (es decir, predominantemente con dobles enlaces en posición media), o poliisobuteno con $M_n = 300$ a 5000. Tales aditivos a base de poliisobuteno altamente reactivo, que se pueden obtener a partir de poliisobuteno, que puede contener hasta un 20 % en peso de unidades n-buteno, mediante hidroformilación y aminación por reducción con amoniaco, monoaminas o poliaminas, como 3-(N,N-dimetilamino)propilamina, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina o tetraetilenpentaamina, son conocidos en especial por la EP-A 244 616. Si en la obtención de aditivos de polibuteno o poliisobuteno con dobles enlaces predominantemente en posición media (en la mayor parte de los casos posición β y γ), se ofrece la vía de obtención mediante cloración y subsiguiente aminación, o mediante oxidación del doble enlace con aire u ozono para dar el compuesto carbonílico o carboxílico, y subsiguiente aminación bajo condiciones reductoras (hidrogenantes). En este caso, para la aminación se pueden emplear aminas, como por ejemplo amoniaco, monoaminas o poliaminas, como dimetilaminopropilamina, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina o tetraetilenpentaamina. En especial en la WO-A-94/24231 se describen aditivos correspondientes a base de polipropeno.

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

Otros aditivos preferentes que contienen grupos monoamino (Ha) son los compuestos obtenibles a partir de epóxidos de poliisobuteno mediante reacción con aminas y subsiguiente deshidratación y reducción de aminoalcoholes, como se describen en especial en la DE-A-196 20 262).

45 Aditivos que contienen grupos nitro (Hb), en caso dado en combinación con grupos hidroxilo, son preferentemente productos de reacción de poliisobutenos de grado de polimerización medio $P = 5$ a 100 o 10 a 100 con óxidos de nitrógeno o mezclas de óxidos de nitrógeno y oxígeno, como se describen en especial en la WO-A-96/03367 y la WO-A-96/03479. Estos productos de reacción constituyen generalmente mezclas de nitropoliisobutenos puros (por ejemplo α , β -dinitropoliisobuteno) e hidroxinitropoliisobutenos mixtos (por ejemplo α -nitro- β -hidroxipoliisobuteno).

50 Aditivos que contienen grupos hidroxilo en combinación con grupos mono- o poliamino (Hc) son en especial productos de reacción de epóxidos de poliisobuteno, obtenibles de modo preferente a partir de poliisobuteno que presenta predominantemente dobles enlaces terminales, con $M_n = 300$ a 5000, con amoniaco, mono- o poliaminas, como se describen en especial en la EP-A-476 485.

Aditivos que contienen grupos carboxilo o sus sales metálicas alcalinas o alcalinotérreas (Hd) son preferentemente copolímeros de olefinas con 2 a 40 átomos de carbono con anhídrido de ácido maleico, con un peso molecular total de 500 a 20000, cuyos grupos carboxilo se hacen reaccionar completa o parcialmente con alcoholes o aminas para dar las sales metálicas alcalinas o alcalinotérreas y un resto remanente de grupos carboxilo. Tales aditivos son conocidos en especial por la EP-A-307 815. Los aditivos de tal naturaleza sirven principalmente para la inhibición del desgaste del asiento de válvula, y se pueden emplear ventajosamente en combinación con detergentes para combustible habituales, como poli(iso)-butenaminas o polieteraminas, como se describe en la WO-A-87/01126.

Aditivos que contienen grupos ácido sulfónico o sus sales metálicas alcalinas o alcalinotérreas (He) son preferentemente sales metálicas alcalinas o alcalinotérreas de un sulfosuccinato de alquilo, como se describe en especial en la EP-A-639 632. Tales aditivos sirven principalmente para la inhibición del desgaste del asiento de válvula, y se pueden emplear ventajosamente en combinación con detergentes para combustible habituales, como poli(iso)-butenaminas o polieteraminas.

Aditivos que contienen agrupaciones polioxi-alquileo con 2 a 4 átomos de carbono (Hf) son preferentemente poliéter o polieteraminas, que son obtenibles mediante reacción de alcanoles con 2 a 60 átomos de carbono, alcanodioles con 6 a 30 átomos de carbono, mono- o di-alquilaminas con 2 a 30 átomos de carbono, alquilociclohexanoles con 1 a 30 átomos de carbono o alquilfenoles con 1 a 30 átomos de carbono, con 1 a 30 moles de óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino y, en el caso de polieteraminas, mediante subsiguiente aminación por reducción con amoniaco, monoaminas o poliaminas. Tales productos se describen en especial en la EP-A-310 875, la EP-A-356 725, la EP-A-700 985 y la US-A-4 877 416. En el caso de poliéteres, tales productos reúnen también propiedades de aceite soporte. Son ejemplos típicos a tal efecto butoxilatos de tridecanol o isotridecanol, butoxilatos de isononilfenol, así como butoxilatos y propoxilatos de poliisobutenol, así como los correspondientes productos de reacción con amoniaco.

Aditivos que contienen grupos carboxilato (Hg) son preferentemente ésteres de ácidos mono-, di- o tricarbónicos con alcanoles de cadena larga o polioles, en especial aquellos con una viscosidad mínima de 2 mm²/s a 100°C, como se describen en especial en la DE-A-38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tricarbónicos se pueden emplear ácidos alifáticos o aromáticos, como esteralcoholes, o bien polioles son apropiados sobre todo representantes de cadena larga, a modo de ejemplo con 6 a 24 átomos de carbono. Representantes típicos de ésteres son adipatos, ftalatos, iso-ftalatos, tereftalatos y trimelitatos de iso-octanol, iso-nonanol, iso-decanol y de isotridecanol. Tales productos reúnen también propiedades de aceite soporte.

Agrupaciones derivadas de anhídrido de ácido succínico con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido (Hh) son preferentemente los correspondientes derivados de anhídrido de ácido succínico alquil- o alquencil-substituidos, y en especial los correspondientes derivados de anhídrido de ácido poliisobutenilsuccínico, que son obtenibles mediante reacción de poliisobuteno convencional o altamente reactivo, con M_n = 300 a 5000, con anhídrido de ácido maleico por vía térmica, o a través de poliisobuteno clorado. En este caso son de especial interés derivados con poliaminas alifáticas, como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina o tetraetilenpentaamina. En el caso de agrupaciones con grupos hidroxilo y/o amino y/o amido y/o imido se trata, a modo de ejemplo, de grupos ácido carboxílico, amidas de ácido de monoaminas, amidas de ácido de di- o poliaminas, que presentan, además de la función amida, grupos amina libres, derivados de ácido succínico con una función ácido y una función amida, imidas de ácido carboxílico con monoaminas, imidas de ácido carboxílico con di- o poliaminas, que presentan, además de la función imida, grupos amina libres, o diimidas, que se forman mediante la reacción de di- o poliaminas con dos derivados de ácido succínico. Tales aditivos para combustible se describen en especial en la US-A-4 849 572.

En el caso de aditivos detergentes del grupo (Hh) se trata preferentemente de los productos de reacción de anhídridos de ácido succínico alquil- o alquencil-substituidos, en especial de anhídridos de ácido poliisobutenilsuccínico, con aminas y/o alcoholes. Por consiguiente, en este caso se trata de anhídrido de ácido alquil-, alquencil- o poliisobutenil-succínico con grupos amino y/o amido y/o imido y/o hidroxilo. Se sobrentiende que estos productos de reacción son obtenibles no sólo en el caso de empleo de anhídrido de ácido succínico substituido, sino también en el caso de empleo de ácido succínico substituido o derivados de ácido apropiados, como halogenuros o ésteres de ácido succínico.

Si el combustible enriquecido comprende un detergente a base de una imida de ácido succínico poliisobutenil-substituido, son de interés especialmente las imidas con poliaminas alifáticas. En este caso, poliaminas especialmente preferentes son etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, pentaetilenhexaamina, y sobre todo tetraetilenpentaamina. El resto poliisobutenilo posee un peso molecular promedio en número M_n preferentemente de 500 a 5000, de modo especialmente preferente de 500 a 2000, y en especial de aproximadamente 1000.

Aditivos que contienen agrupaciones (Hi) generadas mediante reacción de Mannich de fenoles substituidos con aldehídos y mono- o poliaminas son preferentemente productos de reacción de fenoles poliisobuten-substituidos con formaldehído y mono- o poliaminas, como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentaamina o dimetilaminopropilamina. Los fenoles poliisobutenil-substituidos pueden proceder de

poliisobuteno convencional o altamente reactivo con $M_n = 300$ a 5000. Tales "bases de Mannich de poliisobuteno" se describen en especial en la EP-A-831 141.

Los citados aditivos detergentes (H) se emplean preferentemente junto con la formulación de aditivos según la invención, en combinación con al menos un aceite soporte.

5 Aceites soporte minerales apropiados son fracciones que se producen en la elaboración de petróleo, como Brightstock o aceites básicos con viscosidad, a modo de ejemplo, de la clase SN 500-2000; pero también hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos parafínicos y alcoxilcanoles. Del mismo modo es empleable una fracción conocida como "hydrocrack oil", y que se produce en el refinado de aceite mineral (fracción de destilado en vacío con un intervalo de ebullición de aproximadamente 360 a 500°C, obtenible a partir de aceite mineral natural
10 hidrogenado por vía catalítica bajo presión elevada e isomerizado, así como desparafinado). Del mismo modo son apropiadas mezclas de aceites soporte minerales citados anteriormente. los ejemplos de aceites soporte sintéticos apropiados son seleccionados entre: poliolefinas (polialfaolefinas o poliolefinas internas), (poli)ésteres, (poli)alcoxilatos, poliéteres, polieteraminas alifáticas, poliéteres iniciados con alquilfenol, polieteraminas iniciadas con alquilfenol, y carboxilatos de alcanoles de cadena larga.

15 Son ejemplos de poliolefinas apropiadas polímeros de olefina con $M_n = 400$ a 1800, sobre todo a base de polibuteno o poliisobuteno (hidrogenado o no hidrogenado).

Son ejemplos de poliéteres o polieteraminas apropiados, preferentemente, compuestos que contienen preferentemente polioxi-alquileo con 2 a 4 átomos de carbono, que son obtenibles mediante reacción de alcanoles con 2 a 60 átomos de carbono, alcanodíoles con 6 a 30 átomos de carbono, mono- o di-alquilaminas con 2 a 30
20 átomos de carbono, alquilociclohexanoles con 1 a 30 átomos de carbono o alquilfenoles con 1 a 30 átomos de carbono, con 1 a 30 moles de óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno por grupo hidroxilo o grupo amino y, en el caso de polieteraminas, mediante subsiguiente aminación por reducción con amoniaco, monoaminas o poliaminas. Tales productos se describen en especial en la EP-A 310 875, la EP-A 356 725, la EP-A 700 985 y la US-A 4 877 416. A modo de ejemplo, se pueden emplear como polieteraminas aminas de óxido de polialquileo con 2 a 6 átomos de carbono, o derivados funcionales de las mismas. Son ejemplos típicos a tal efecto butoxilatos de tridecanol o isotridecanol, butoxilatos de isononilfenol, así como butoxilatos y propoxilatos de poliisobutanol, así como los correspondientes productos de reacción con amoniaco.

Son ejemplos de carboxilatos de alcanoles de cadena larga en especial ésteres de ácidos mono-, di- o
30 tricarbónicos con alcanoles de cadena larga o polioles, como se describen en especial en la DE-A 38 38 918. Como ácidos mono-, di- o tricarbónicos se pueden emplear ácidos alifáticos o aromáticos, como esterálcoholes, o bien - polioles, son apropiados sobre todo representantes de cadena larga, a modo de ejemplo con 6 a 24 átomos de carbono. Son representantes típicos de ésteres adipatos, ftalatos, iso-ftalatos, tereftalatos y trimelitatos de isooctanol, isononanol, isodecanol y de isotridecanol, como por ejemplo ftalato de di-(n- o iso-tridecilo).

Otros sistemas de aceite soporte apropiados se describen, a modo de ejemplo, en la DE-A 38 26 608, la
35 DE-A 41 42 241, la DE-A 43 09 074, la EP-A 0 452 328 y la EP-A 0 548 617.

Son ejemplos de aceites soporte sintéticos especialmente apropiados poliéteres iniciados con alcohol con aproximadamente 5 a 35, como por ejemplo 5 a 30 unidades óxido de alquileo con 3 a 6 átomos de carbono, por ejemplo seleccionadas entre unidades óxido de propileno, óxido de n-butileno y óxido de i-butileno, o mezclas de las mismas. Son ejemplos no limitantes de alcoholes iniciadores apropiados alcanoles de cadena larga, o fenoles alquil-
40 substituidos de cadena larga, representando el resto alquilo de cadena larga en especial un resto alquilo de cadena lineal o ramificado con 6 a 18 átomos de carbono. Como ejemplo preferente se deben citar tridecanol y nonilfenol.

Otros aceites soporte sintéticos apropiados son alquilfenoles alcoxilados, como se describen en la DE-A 101 02 913.

Aceites soporte preferentes son aceites soporte sintéticos, siendo especialmente preferentes poliéteres.

45 Al combustible enriquecido se añade el aditivo detergente (H), o una mezcla de diversos aditivos detergentes de tal naturaleza, en una cantidad total preferentemente de 10 a 2000 ppm en peso, de modo especialmente preferente de 20 a 1000 ppm en peso, de modo más preferente de 50 a 500 ppm en peso, y en especial de 50 a 200 ppm en peso, por ejemplo de 70 a 150 ppm en peso.

50 Si se emplea de modo concomitante un aceite soporte, éste se añade al combustible enriquecido según la invención en una cantidad preferentemente de 1 a 1000 ppm en peso, de modo especialmente preferente de 10 a 500 ppm en peso, y en especial de 20 a 100 ppm en peso.

Rectificadores de fluidez en frío apropiados como otros coaditivos son, a modo de ejemplo, copolímeros de etileno con al menos otro monómero insaturado, por ejemplo copolímeros de etileno-acetato de vinilo.

55 Inhibidores de corrosión apropiados como otros coaditivos son, a modo de ejemplo, succinatos, sobre todo con polioles, derivados de ácidos grasos, por ejemplo oleatos, ácidos grasos oligomerizados y etanolaminas substituidas.

- Desemulsionantes apropiados como otros coaditivos son, a modo de ejemplo, las sales metálicas alcalinas y alcalinotérreas de sulfonatos de fenol y naftalina alquil-substituidos, y las sales metálicas alcalinas y alcalinotérreas de ácidos grasos, además de alcoxilatos de alcohol, por ejemplo etoxilatos de alcohol, alcoxilatos de fenol, por ejemplo etoxilatos de terc-butilfenol o etoxilatos de terc-pentilfenol, ácidos grasos, alquilfenoles, productos de condensación de óxido de etileno y óxido de propileno, por ejemplo copolímeros en bloques de óxido de etileno-óxido de propileno, polietileniminas y polisiloxanos.
- Agentes antiturbidez apropiados como otros coaditivos son, a modo de ejemplo, condensados de fenol-formaldehído alcoxilados.
- Agentes antiespumantes apropiados como otros coaditivos son, a modo de ejemplo, polisiloxanos modificados con poliéter.
- Rectificadores del índice de cetano y combustión apropiados como otros coaditivos son, a modo de ejemplo, alquilnitratos, por ejemplo ciclohexilnitrato, y en especial 2-etilhexilnitrato, y peróxidos, por ejemplo peróxido de di-terc-butilo.
- Antioxidantes apropiados como otros coaditivos son, a modo de ejemplo, fenoles substituidos, por ejemplo 2,6-di-terc-butilfenol y 2,6-di-terc-butil-3-metilfenol, así como fenilendiaminas, por ejemplo N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina.
- Desactivadores metálicos apropiados como otros coaditivos son, a modo de ejemplo, derivados de ácido salicílico, por ejemplo N,N'-disaliciliden-1,2-propanodiamina.
- Como disolventes son apropiados, en especial para paquetes de aditivos para combustibles, a modo de ejemplo disolventes orgánicos apolares, en especial hidrocarburos aromáticos y alifáticos, por ejemplo tolueno, xilenos, "white spirit", así como las mezclas técnicas de disolventes de las denominaciones Shellsol® (fabricante: Royal Dutch/Shell Group), Exxo® (fabricante: ExxonMobil) y Solvent Naphta. Además, en este caso entran en consideración disolventes orgánicos polares, sobre todo alcoholes, como 2-etilhexanol, 2-propilheptanol, decanol e isotridecanol, en especial en mezcla con los citados disolventes orgánicos apolares.
- Si los citados coaditivos y/o disolventes se emplean concomitantemente en combustible Otto o diesel, éstos se emplean en las cantidades habituales a tal efecto.
- La formulación de aditivos descrita según la invención es apropiada además, también de modo ventajoso, para el acabado antiestático y la mejora de la conductividad de lubricantes. En este caso se clasifican como lubricantes o composiciones lubricantes aceites para motores, aceites engrasantes, aceites hidráulicos, aceites para turbinas, aceites reguladores, aceites reguladores, aceites para engranajes, conexiones y automáticos, aceites de calandrado, aceites térmicos, aceites para elaboración de metales, aceites amortiguadores y composiciones líquidas análogas, que sirven para el engrase de piezas de movimiento mecánico - en la mayor parte de los casos como metal -. Además, entre los lubricantes cuentan también grasas lubricantes.
- Las composiciones lubricantes más significativas desde el punto de vista económico son aceites para motores, así como aceites para engranajes, conexiones y automáticos. Aceites para motores están constituidos habitualmente por aceites básicos minerales, que contienen predominantemente componentes parafínicos, y se obtienen mediante procesos costosos de elaboración y purificación en la refinería, con una fracción de aproximadamente un 2 a un 10 % en peso en aditivos (referido al contenido en sustancia activa). Para aplicaciones especiales, a modo de ejemplo aplicación de temperatura elevada, los aceites básicos minerales se pueden substituir parcial o completamente por componentes sintéticos, como ésteres orgánicos, hidrocarburos sintéticos, como oligómeros de olefina, poli- α -olefinas o poliolefinas, o aceites de hidrocraqueo. Los aceites para motores deben presentar viscosidades suficientemente elevadas también a altas temperaturas, para garantizar un efecto lubricante inmejorable y un buen hermetizado entre cilindro y émbolo. Además, los aceites para motores, en cuanto a sus propiedades de fluidez, deben presentar tal estructura que el motor se pueda arrancar sin problema también a bajas temperaturas de motor. Los aceites para motores deben ser estables a la oxidación y, también bajo condiciones duras de trabajo, deben generar pocos productos de descomposición en forma líquida o sólida, así como sedimentos. Los aceites para motores dispersan productos sólidos (comportamiento dispersante), impiden sedimentaciones (comportamiento detergente), neutralizan productos de reacción ácidos, y forman una película de protección frente al desgaste sobre las superficies metálicas en el motor. Los aceites para motores se caracterizan habitualmente según clases de viscosidad (clases SAE).
- Aceites para engranajes, conexiones y automáticos presentan una composición similar a la de aceites para motores respecto a sus componentes básicos y aditivos. La transmisión de energía en el sistema de ruedas dentadas de mecanismos se efectúa en una fracción elevada mediante la presión de líquido en el aceite para engranajes entre los dientes. Por consiguiente, el aceite para engranajes deberá presentar una estructura tal que soporte presiones elevadas a la larga sin descomponerse. Además de las propiedades de viscosidad, en este caso las magnitudes decisivas son desgaste, resistencia a la presión, fricción, estabilidad al cizallamiento, tracción y comportamiento de entrada.

Los aceites para motores y aceites para engranajes, conexiones y automáticos, además de la formulación de aditivos según la invención, a emplear en el sentido de la presente invención, contienen aún al menos un aditivo, pero en la mayor parte de los casos algunos o todos los aditivos indicados a continuación, en las cantidades habituales generalmente a tal efecto (que están indicadas en % en peso, referido a la composición de lubricante total, entre paréntesis):

(a) antioxidantes (0,1 a 5 %):

compuestos de azufre, por ejemplo productos de reacción de terpenos (α -pineno), aceites de resina o polibutenos de bajo peso molecular con azufre, dialquilsulfuros, dialquiltrisulfuros, polisulfuros, diarilsulfuros, tioles modificados, mercaptobencimidazoles, mercaptotriazinas, derivados de tiofeno, xantatos, dialquilditiocarbamatos de cinc, tioglicoles, tioaldehídos, disulfuro de dibencilo, sulfuros de alquilfenol, sulfuros de dialquilfenol o ácidos carboxílicos que contienen azufre,

compuestos de fósforo, por ejemplo triaril- y trialquifosfitos, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil-fosfonatos de dialquilo o piperazidas de ácido fosfónico,

compuestos de azufre-fósforo, por ejemplo dialquilditiofosfatos de cinc (dialquilditiofosfatos metálicos actúan en aceites lubricantes también como inhibidores de corrosión o aditivos de alta presión) o productos de reacción de pentasulfuro de fósforo con terpenos (α -pineno, dipenteno), polibutenos, olefinas o ésteres insaturados,

derivados de fenol, por ejemplo mono-, bis- o trisfenoles con impedimento estérico, fenoles polinucleares con impedimento estérico, polialquilfenoles, 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol o metilen-4,4'-bis(2,6-di-terc-butilfenol) (derivados de fenol se emplean frecuentemente en combinación con antioxidantes a base de azufre o base de amina),

aminas, por ejemplo arilaminas, como difenilamina, fenil- α -naftilamina o 4,4'-tetrametildiamino-difenilmetano,

desactivadores metálicos en sentido más estricto, por ejemplo N-saliciliden-etilamina, N,N'-disaliciliden-etilendiamina, N,N'-disaliciliden-1,2-propanodiamina, trietilendiamina, ácido etilendiaminotetraacético, ácido fosfórico, ácido cítrico, ácido glicólico, lecitina, tiadiazol, imidazol o derivados de pirazol,

(b) rectificadores del índice de viscosidad (0,05 a 10 %), por ejemplo: poliisobutenos con un peso molecular habitualmente de 100000 a 45000, polimetacrilatos con un peso molecular habitualmente de 15000 a 100000, homo- y copolímeros de 1,3-dienos, como butadieno o isopreno, con un peso molecular habitualmente de 80000 a 100000, copolímeros de 1,3-dieno-estireno con un peso molecular habitualmente de 80000 a 100000, polímeros de anhídrido de ácido maleico-estireno en forma esterificada, con un peso molecular habitualmente de 60000 a 120000, polímeros en forma de estrella con estructura en bloques debida a unidades constituidas por dienos conjugados y monómeros aromáticos con un peso molecular habitualmente de 200000 a 500000, polialquilestirenos con un peso molecular habitualmente de 80000 a 150000, poliolefinas constituidas por etileno y propileno o terpolímeros de estireno-ciclopentadieno-norborneno con un peso molecular habitualmente de 60000 a 140000,

(c) reductores del punto de fluidez (rectificadores de fluidez en frío (0,03 a 1 %)), por ejemplo compuestos aromáticos bicíclicos, como naftalina con diversos restos alquilo de cadena larga, polimetacrilatos con 12 a 18 átomos de carbono en el resto alcohol, un grado de ramificación entre un 10 y un 30 % en moles y un peso molecular promedio de 5000 a 500000, alquilfenoles de cadena larga y ftalatos de dialquilarilo, o copolímeros de diversas olefinas,

(d) detergentes (aditivos HD) (0,2 a 4 %), por ejemplo naftenatos de calcio, plomo, cinc y manganeso, dicloroestearatos de calcio, fenilestearatos de calcio, clorofenilestearatos de calcio, productos de sulfonación de compuestos aromáticos de alquilo, como dodecibenceno, sulfonatos de petróleo, sulfonatos de sodio, calcio, bario o magnesio, sulfonatos neutros, básicos y superbásicos, fenatos y carboxilatos, salicilatos, sales metálicas de alquilfenoles y sulfuros de alquilfenol, fosfatos, tiofosfatos o derivados de ácido alquenilfosfónico,

(e) dispersantes exentos de ceniza (0,5 a 10 %), por ejemplo condensados de Mannich de alquilfenol, formaldehído y polialquilenpoliaminas, productos de reacción de anhídridos poliisobutenilsuccínicos con compuestos polihidroxílicos o poliaminas, copolímeros de metacrilatos de alquilo con metacrilato de dietilaminoetilo, N-vinilpirrolidona, N-vinilpiridina o metacrilato de 2-hidroxi-etilo o copolímeros de acetato de vinilo-fumarato,

(f) aditivos de alta presión (Extreme Pressure Additive) (0,2 a 2,5 %), por ejemplo parafinas cloradas con un 40 a un 70 % en peso de contenido en cloro, ácidos grasos clorados (en especial con grupos terminales triclorometilo), hidrogenofosfitos de dialquilo, fosfitos de triarilo, fosfatos de arilo, como fosfato de tricresilo, fosfatos de dialquilo, fosfatos de trialquilo, como fosfato de tributilo, trialquifosfinas, difosfatos, compuestos nitroaromáticos, derivados de aminofenol de ácido nafténico, carbamatos, derivados de ácido

- 5 ditiocarbámico, 1,2,3-triazoles sustituidos, mezclas de benzotriazol y anhídrido de ácido dialquilsuccínico o anhídrido de ácido alquilmaleico, polímeros de 1,2,4-tiadiazol, morfolino-benzotriazol-disulfuro, sulfuros de alquilo clorados, olefinas sulfurizadas, cloronaftalinas sulfurizadas, alquiltiocarbonatos clorados, sulfuros y polisulfuros orgánicos, como disulfuro de bis(4-clorobencilo) y tetraclorodifenilsulfuro, tricloroacrolein-mercaptales, o en especial dialquilditiofosfatos de cinc (ZDDP),
- (g) reductores de fricción (Friction Modifier) (0,05 a 1 %), en especial compuestos polares solubles en aceite, que generan una capa delgada sobre la superficie de fricción mediante adsorción, por ejemplo alcoholes grasos, amidas grasas, sales de ácidos grasos, ésteres alquílicos de ácidos grasos o glicéridos de ácidos grasos,
- 10 (h) aditivos antiespumantes (0,0001 a 0,2 %), por ejemplo siliconas líquidas, como polidimetilsiloxanos o éteres y sulfuros de polietilenglicol,
- (i) desemulsionantes (0,1 a 1 %), por ejemplo sulfonatos de dinonilnaftalina en forma de sus sales metálicas alcalinas y alcalinotérreas,
- 15 (j) inhibidores de corrosión (también denominados desactivadores metálicos) (0,01 a 2 %), por ejemplo aminas terciarias y sus sales, iminoésteres, amidoximas, diaminometanos, derivados de ácidos grasos saturados o insaturados con alcanolaminas, alquilaminas, sarcosinas, imidazolinas, alquilbenzotriazoles, derivados de dimercaptotriazol, diarilfosfatos, tiofosfatos, sales neutras de n-alquilaminas primarias con 8 a 18 átomos de carbono, o cicloalquilaminas con dialquiltiofosfatos con grupos alquilo ramificados con 5 a 12 átomos de carbono, sulfonatos metálicos alcalinotérreos neutros o básicos, naftenatos de cinc, sulfonatos de mono- y dialquilarilo, dinonilnaftalinsulfonatos de bario, lanolina (grasa de lana), sales metálicas pesadas de ácido nafténico, ácido dicarboxílico, ácidos grasos insaturados, ácidos hidroxigrasos, ésteres de ácidos grasos, monooleatos de pentaeritritol y sorbitano, O-estaroilalcanolaminas, derivados de ácido poliisobutenilsuccínico o dialquilditiofosfatos de cinc y dialquilditiocarbamatatos de cinc,
- 20 (k) emulsionantes (0,01 a 1 %), por ejemplo ácidos carboxílicos de cadena larga insaturados, que se presentan en la naturaleza, ácidos nafténicos, ácido carboxílico sintético, sulfonamidas, N-oleilsarcosina, ácido alcanosulfamidoacético, dodecibencenosulfonato, sales amónicas de cadena larga alquiladas, como cloruro de dimetildodecibencilamonio, sales de imidazolinio, alquil-, alquilaril-, acil-, alquilamino- y acilaminopoliglicoles, o mono- y dietanolaminas de cadena larga aciladas,
- 25 (l) colorantes y aditivos fluorescentes (0,001 a 0,2 %),
- 30 (m) agentes conservantes (0,001 a 0,5 %),
- (n) rectificadores de olor (0,001 a 0,2 %).

35 Composiciones típicas de aceite para motores, engranajes, conexiones y automáticos listas para empleo en el ámbito de la presente invención presentan la siguiente composición, refiriéndose los datos de aditivos a los contenidos en substancia activa, y dando por resultado siempre un 100 % en peso la suma de todos los componentes:

- * un 80 a un 99,3 % en peso, en especial un 90 a un 98 % en peso de base de aceite para motores, o bien engranajes, conexiones y automáticos (aceites básicos minerales y/o componentes sintéticos), incluyendo las fracciones de disolventes y diluyentes para los aditivos,
- * 0,01 a 2000 ppm en peso, preferentemente 0,1 a 1000 ppm en peso, sobre todo 0,5 a 500 ppm en peso, en especial 1 a 350 ppm en peso, de formulación de aditivos según la invención,
- * un 0,2 a un 4 % en peso, en especial un 1,3 a un 2,5 % en peso de detergentes del grupo (d),
- * un 0,5 a un 10 % en peso, en especial un 1,3 a un 6,5 % en peso de agentes dispersantes del grupo (e),
- * un 0,1 a un 5 % en peso, en especial un 0,4 a un 2,0 % en peso de antioxidantes del grupo (a) y/o aditivos de alta presión del grupo (f) y/o reductores de fricción del grupo (g),
- * un 0,05 a un 10 % en peso, en especial un 0,2 a un 1,0 % en peso de rectificadores del índice de viscosidad del grupo (b),
- * un 0 a un 2 % en peso de otros aditivos de los grupos (c) y (h) a (n).

50 Como ejemplo de procedimientos químicos y físicos, en los que se puede emplear la formulación de aditivos según la invención para la inhibición de carga electrostática, se debe citar el procedimiento de polietileno-

fase gaseosa-lecho fluidizado. En este caso se polimeriza mediante coordinación etileno o una mezcla de etileno y comonómeros, como 1-buteno, 1-hexeno o 1-octeno. La densidad del polietileno producido depende decisivamente de la cantidad y del tipo de comonómeros incorporados. De este modo, HDPE de alta densidad se obtiene preferentemente a partir de etileno sin comonómeros, LLDPE de baja densidad se obtiene en ausencia de cantidades significativas de los comonómeros citados anteriormente. Como catalizador sirven preferentemente catalizadores de Ziegler o metalloceno soportados sobre dióxido de silicio. En cualquier caso, la polimerización se lleva a cabo en un lecho fluidizado a una temperatura por debajo del punto de fusión de polietileno, por lo cual las partículas sólidas de producto sufren fricción en la pared interna del reactor de lecho fluidizado en forma de torre. La formulación de aditivos según la invención sirve para la inhibición de carga electrostática en el sistema de reactor total, y de este modo contrarresta la formación de sedimento polímero en la pared interna del reactor y en los cambiadores de calor.

También es objeto de la presente invención material orgánico inanimado dotado de acabado antiestático, con conductividad eléctrica mejorada, que es seleccionado a partir de preparados cosméticos, formulaciones farmacológicas, materiales de registro fotográficos, pinturas, plásticos, ceras, disolventes, productos de aceite mineral y combustibles, y que contiene 0,01 a 2000 ppm en peso, preferentemente 0,1 a 1000 ppm en peso, sobre todo 0,5 a 500 ppm en peso, en especial 1 a 350 ppm en peso de formulación de aditivos según la invención.

La formulación de aditivos según la invención, en comparación con los agentes conocidos, permite un aumento aún más efectivo y duradero de la conductividad eléctrica en material orgánico inanimado, en especial en productos de aceite mineral y combustibles, sobre todo en combustible para turbinas, Otto y diesel, así como en lubricantes. En muchos casos, la conductividad eléctrica permanece a nivel constantemente elevado también tras almacenaje, mientras que con formulaciones de aditivos correspondientes del estado de la técnica se puede observar un claro descenso de los valores durante el almacenaje. Ya con cantidades muy reducidas, en el intervalo de pocas ppm en peso, se alcanzan por regla general conductividades eléctricas de al menos 50 a 100 pS/m en combustibles.

La formulación de aditivos según la invención presenta una estabilidad térmica elevada. Está exenta de metales y halógenos. Además presenta un punto de inflamación elevado, por lo cual es segura en su obtención, su transporte y su almacenaje antes de su empleo en material orgánico inanimado, es decir, se puede manejar sin riesgo de explosión e incendio.

La invención se explica más detalladamente por medio de los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1: obtención de un copolímero de 1-deceno-dióxido de azufre a 25°C

En un autoclave de 5 litros se dispusieron 1122 g (7,90 moles) de 1-deceno y 28 g de dodecilmercaptano en 350 g de Solvent Naphta Heavy (Solvesso® 150). A 10 hasta 20°C se introdujeron 950 g (14,84 moles) de dióxido de azufre. Después se ajustó la mezcla de reacción a 25°C, y se añadió durante 3 horas a esta temperatura una disolución de 72 g de peroxipivalato de terc-butilo (al 75 % en peso) en 700 g de Solvent Naphta Heavy. A continuación se agitó de modo subsiguiente 5 horas a 20°C. Para la elaboración se descomprimió el autoclave y se desgasificó en primer lugar a presión normal y después en vacío (200 a 10 mbar). Se obtuvieron 2,4 kg de una disolución de polímeros clara, viscosa. La conversión ascendía a un 95 % (determinada mediante espectroscopía ¹H-NMR por medio de la relación de integrales de los 3 protones olefínicos de la olefina restante a 5,8 ppm/4,9 ppm respecto a los 3 protones en la cadena principal de polímero a 4,3-3,0 ppm). El copolímero de 1-deceno-dióxido de azufre obtenido de este modo tenía un peso molecular promedio en número M_n de 19600, y una polidispersividad de 3,2.

Ejemplo 2: obtención de un copolímero de 1-deceno-dióxido de azufre a 35°C

En un autoclave de 5 litros se dispusieron 1122 g (7,90 moles) de 1-deceno y 28 g de dodecilmercaptano en 350 g de Solvent Naphta Heavy (Solvesso® 150). A 10 hasta 20°C se introdujeron 950 g (14,84 moles) de dióxido de azufre. Después se ajustó la mezcla de reacción a 35°C, y se añadió durante 2 horas a esta temperatura una disolución de 72 g de peroxipivalato de terc-butilo (al 75 % en peso) en 700 g de Solvent Naphta Heavy. A continuación se agitó de modo subsiguiente 4 horas a 20°C. Para la elaboración se descomprimió el autoclave y se desgasificó en primer lugar a presión normal y después en vacío (200 a 10 mbar). Se obtuvieron 2,5 kg de una disolución de polímeros clara, viscosa. La conversión ascendía a un 97 % (determinada mediante espectroscopía ¹H-NMR por medio de la relación de integrales de los 3 protones olefínicos de la olefina restante a 5,8 ppm/4,9 ppm respecto a los 3 protones en la cadena principal de polímero a 4,3-3,0 ppm). El copolímero de 1-deceno-dióxido de azufre obtenido de este modo tenía un peso molecular promedio en número M_n de 13400, y una polidispersividad de 2,9.

Ejemplo 3: obtención de un copolímero de 1-deceno-dióxido de azufre a 33°C

En un autoclave de 5 litros se dispusieron 1122 g (7,90 moles) de 1-deceno y 28 g de dodecilmercaptano en 630 g de Solvent Naphta Heavy (Solvesso® 150). A 10 hasta 20°C se introdujeron 720 g (11,25 moles) de dióxido de azufre. Después se ajustó la mezcla de reacción a 33°C, y se añadió durante 2 horas a esta temperatura una disolución de 88 g de peroxipivalato de terc-butilo (al 75 % en peso) en 700 g de Solvent Naphta Heavy. A continuación se agitó de modo subsiguiente 4 horas a 20°C. Para la elaboración se descomprimió el autoclave y se

desgasificó en primer lugar a presión normal y después en vacío (200 a 10 mbar). Se obtuvieron 2,5 kg de una disolución de polímeros clara, viscosa. La conversión ascendía a un 92 % (determinada mediante espectroscopía $^1\text{H-NMR}$ por medio de la relación de integrales de los 3 protones olefínicos de la olefina restante a 5,8 ppm/4,9 ppm respecto a los 3 protones en la cadena principal de polímero a 4,3-3,0 ppm). El copolímero de 1-deceno-dióxido de azufre obtenido de este modo tenía un peso molecular promedio en número M_n de 12500, y una polidispersividad de 2,5.

Ejemplo 4: obtención de una formulación de aditivos a partir de un copolímero de 1-deceno-dióxido de azufre, un copolímero de olefina con 20 a 24 átomos de carbono-imida de ácido maleico, ácido dodecilbencenosulfónico y Solvent Naphta Heavy

Se mezcló 1 kg de disolución de copolímero de 1-deceno-dióxido de azufre (al 50 % en peso en Solvent Naphta Heavy del ejemplo 2 [componente (A)] bajo agitación a 25°C hasta 35°C con 1,1 kg más de Solvent Naphta Heavy. Después se añadieron y se mezclaron de manera homogénea 160 g de ácido dodecilbencenosulfónico [componente (C)] a la misma temperatura. Esta mezcla se agitó 10 minutos a 40 hasta 50°C. A continuación se añadió y se mezcló de manera homogénea 1 kg de esta disolución de copolímero de α -olefina con 20 a 24 átomos de carbono-anhídrido de ácido maleico transformado en imida con N-sebo-1,3-diaminopropano, de un peso molecular promedio en peso Mw en el intervalo de 2000 a 5000 [componente (B)] en Solvent Naphta Heavy (al 50 % en peso) a la temperatura de 40 a 50°C. La formulación de aditivos obtenida tenía una composición de un 15,3 % en peso de (A), un 15,3 % en peso de (B), un 4,9 % en peso de (C) y un 64,4 % en peso de Solvent Naphta Heavy [componente (D)].

Ejemplo 5: obtención de una formulación de aditivos a partir de un copolímero de 1-deceno-dióxido de azufre, un copolímero de olefina con 20 a 24 átomos de carbono-imida de ácido maleico, ácido dodecilbencenosulfónico y Solvent Naphta Heavy

Se mezclaron los mismos componentes (A), (B), (C) y (D) análogamente a la receta en el ejemplo 4 en proporciones cuantitativas tales que resultó una formulación de aditivos de composición 21 % en peso de (A), 18 % en peso de (B), 7 % en peso de (C) y 54 % en peso de (D).

Ejemplo 6: obtención de una formulación de aditivos a partir de un copolímero de 1-deceno-dióxido de azufre, un copolímero de olefina con 20 a 24 átomos de carbono-imida de ácido maleico, ácido dodecilbencenosulfónico y Solvent Naphta Heavy

Se mezclaron los mismos componentes (A), (B), (C) y (D) análogamente a la receta en el ejemplo 4 en proporciones cuantitativas tales que resultó una formulación de aditivos de composición 14 % en peso de (A), 13 % en peso de (B), 5 % en peso de (C) y 68 % en peso de (D).

Ejemplo 7 (comparativo): obtención de una formulación de aditivos a partir de un copolímero de 1-deceno-dióxido de azufre, un producto de reacción de N-sebo-amina-1,3-diaminopropano-epiclorhidrina, ácido dodecilbencenosulfónico y Solvent Naphta Heavy

Se obtuvo una formulación análoga a la formulación del ejemplo 6 en las proporciones cuantitativas de los cuatro componentes, con la única diferencia de que, en lugar de la disolución de olefina con 20 a 24 átomos de carbono-imida de ácido maleico-copolímero al 50 % en peso, se empleó la misma cantidad de una disolución al 50 % en peso de producto de condensación polímero de N-sebo-amina-1,3-diaminopropano y epiclorhidrina, adquirible comercialmente, en una mezcla de hidrocarburos aromáticos - según la enseñanza del documento (1) -.

Ejemplo 8: medida de conductividades de las formulaciones de aditivos

Las medidas de la conductividad eléctrica se llevaron a cabo según la norma DIN 51412-2 (procedimiento de campo). A tal efecto se sumergió una célula de medida por inmersión en los líquidos a medir. Los valores de conductividad en pS/m se leyeron respectivamente a la misma temperatura de líquidos, esto es, 25°C, en el indicador de la célula de medida por inmersión. Como líquidos a medir se emplearon petróleo comercial, combustible diesel comercial, fuel-oil comercial, combustible para turbinas comercial y aceite hidráulico comercial, en el que se introdujo con dosificación previamente, en cada caso, una determinada cantidad de la formulación de aditivos como rectificador de conductividad. La siguiente sinopsis muestra los resultados de las medidas.

a) en petróleo comercial (cantidad de dosificación: respectivamente 3 mg por litro):

la formulación de aditivos del ejemplo 5 (según la invención) dio por resultado 890 pS/m;

la formulación de aditivos del ejemplo 6 (según la invención) dio por resultado 750 pS/m;

la formulación de aditivos del ejemplo 7 (según la invención) dio por resultado 540 pS/m;

una formulación antiestática comercial (AF1) dio por resultado 760 pS/m.

b) en combustible diesel comercial (cantidad de dosificación: respectivamente 3 mg por litro):

la formulación de aditivos del ejemplo 5 (según la invención) dio por resultado 670 pS/m;

la formulación de aditivos del ejemplo 6 (según la invención) dio por resultado 440 pS/m;

una formulación antiestática comercial (AF1) dio por resultado 415 pS/m;

c) en fuel-oil comercial (cantidad de dosificación: respectivamente 3 mg por litro):

la formulación de aditivos del ejemplo 5 (según la invención) dio por resultado 690 pS/m;

5 la formulación de aditivos del ejemplo 6 (según la invención) dio por resultado 520 pS/m;

una formulación antiestática comercial (AF1) dio por resultado 505 pS/m;

d) en combustible para turbinas comercial (cantidad de dosificación: respectivamente 1,3 o 5 mg por litro):

10 la formulación de aditivos del ejemplo 5 (según la invención) dio por resultado a 1 mg por litro 174 pS/m, a 3 mg por litro 750 pS/m, y a 5 mg por litro 1275 pS/m; respectivamente después de 4 días de almacenaje se repitieron las medidas de conductividad, y en este caso resultaron valores de 230 pS/m (a 1 mg por litro), 735 pS/m (a 3 mg por litro) y 1205 pS/m (a 5 mg por litro);

15 una formulación antiestática comercial (AF2) dio por resultado a 1 mg por litro 205 pS/m, a 3 mg por litro 723 pS/m, y a 5 mg por litro 1230 pS/m; respectivamente después de 4 días de almacenaje se repitieron las medidas de conductividad, y en este caso resultaron valores de 150 pS/m (a 1 mg por litro), 677 pS/m (a 3 mg por litro) y 1034 pS/m (a 5 mg por litro);

e) en aceite hidráulico comercial (cantidad de dosificación: respectivamente 130 mg por litro):

la formulación de aditivos del ejemplo 5 (según la invención) dio por resultado 167 pS/m;

una formulación antiestática comercial (AF1) dio por resultado 120 pS/m.

20 Para las formulaciones antiestáticas comerciales se supone una composición según la enseñanza del documento (1) para la mejora de la conductividad eléctrica en líquidos orgánicos (AF1 y AF2).

25 Los resultados de medida muestran que las formulaciones de aditivos según la invención son al menos equivalentes a las correspondientes formulaciones de aditivos del estado de la técnica - en el ámbito de la exactitud de medida, según la experiencia, de aproximadamente +10-20 pS/m; no obstante, en la mayor parte de los casos las superan y proporcionan las conductividades eléctricas deseadas, claramente superiores, en especial también en comparación directa con el ejemplo comparativo 7. Esto se puede aplicar también al ejemplo 6 según la invención, que presenta una fracción relativamente elevada de disolvente (D), es decir, está bastante diluido en comparación, pero proporciona, a pesar de ello, las conductividades eléctricas suficientemente elevadas, que se alcanzan también con una formulación antiestática comercial. En las medidas en el combustible para turbinas se debe considerar una ventaja adicional de la formulación de aditivos según la invención que, también tras cierto tiempo de almacenaje, la conductividad eléctrica del combustible para turbinas permanece constante a un nivel elevado - en contrapartida al combustible para turbinas tratado con formulación antiestática comercial - cuya conductividad desciende claramente después del tiempo de almacenaje indicado.

Ejemplo 9: investigación de estabilidad al almacenaje y punto de inflamación de formulaciones de aditivos

35 Las estabilidades al almacenaje de las formulaciones de aditivos del ejemplo 5 y 6 según la invención, así como de formulaciones antiestáticas comerciales (AF1 y AF2) se valoraron respecto a turbidez y eventual formación de precipitado mediante control visual tras tiempo de almacenaje más largo a 40°C constantes. En ningún caso las muestras presentan turbideces o precipitados después de 3 meses de tiempo de almacenaje. Los puntos de inflamación de las muestras empleadas se habían determinado previamente según la norma EN ISO 2719 : 2002 (medida en crisol cerrado según Pensky-Martens): en el caso de muestras según la invención éstos se situaban en 40 62°C (ejemplo 5), o bien 63°C (ejemplo 6), pero en la formulación antiestática comercial claramente por debajo, en 21°C (AF1), o bien < 20°C (AF2).

REIVINDICACIONES

1.- Formulación de aditivos apropiadas para el acabado antiestático y la mejora de la conductividad eléctrica de material orgánico inanimado, constituida por

(A) un 1 a un 50 % en peso de un copolímero de olefina-dióxido de azufre,

(B) un 1 a un 50 % en peso de un compuesto que contiene uno o varios átomos de

5 nitrógeno básicos, que presenta al menos un resto hidrocarburo de cadena más larga, lineal o ramificado, con al menos 4 átomos de carbono, o un elemento estructural, que garantiza la solubilidad del componente (B) en material orgánico inanimado, y es un copolímero de α -olefina-imida de ácido maleico con al menos un átomo de nitrógeno básico,

(C) un 0,1 a un 30 % en peso de un aceite soluble en aceite, y

10 (D) un 1 a un 80 % en peso de un disolvente orgánico de punto de ebullición elevado, que está constituido por uno o varios tipos de moléculas, presentando al menos un 80 % en peso de estos tipos de moléculas un punto de ebullición de más de 150°C a presión normal,

dando por resultado un 100 % en peso la suma de todos los componentes.

2.- Formulación de aditivos según la reivindicación 1, constituida por

15 (A) un 10 a un 30 % en peso de componente (A),

(B) un 10 a un 30 % en peso de componente (B),

(C) un 2 a un 15 % en peso de componente (C), y

(D) un 40 a un 78 % en peso de componente (D).

20 3.- Formulación de aditivos según la reivindicación 1 o 2, en la que el componente (A) es un copolímero de dióxido de azufre con una o varias 1-olefinas lineales o ramificadas con 2 a 24 átomos de carbono.

4.- Formulación de aditivos según las reivindicaciones 1 a 3, en la que el componente (A) presenta un peso molecular promedio en número M_n de 2000 a 1000000.

5.- Formulación según las reivindicaciones 1 a 4, en la que el componente (A) contiene menos de un 15 % en moles de olefina no transformada en la copolimerización con el dióxido de azufre.

25 6.- Formulación de aditivos según las reivindicaciones 1 a 5, en la que el componente (B) es obtenible mediante polimerización a través de radicales de una o varias α -olefinas lineales o ramificadas con 6 a 50 átomos de carbono con anhídrido de ácido maleico, y subsiguiente reacción con una o varias poliaminas alifáticas.

7.- Formulación de aditivos según las reivindicaciones 1 a 6, en la que el componente (B) presenta un peso molecular promedio en peso M_w de 500 a 50000.

30 8.- Formulación de aditivos según las reivindicaciones 1 a 7, en la que el componente (C) es un ácido sulfónico orgánico, que presenta un resto hidrocarbilo con 6 a 40 átomos de carbono.

9.- Formulación de aditivos según las reivindicaciones 1 a 8, en la que el componente (D) está constituido al menos en un 80 % en peso por un hidrocarburo aromático de punto de ebullición elevado, con 9 a 30 átomos de carbono o una mezcla de tales hidrocarburos aromáticos de punto de ebullición elevado.

35 10.- Formulación de aditivos según la reivindicación 9, en la que el componente (D) es una mezcla de hidrocarburos aromáticos de punto de ebullición elevado con 9 a 20 átomos de carbono.

40 11.- Procedimiento para la obtención de la formulación de aditivos según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque en primer lugar se mezclan entre sí los componentes (A) y (C) de manera homogénea, en presencia de al menos una parte de disolvente orgánico de punto de ebullición elevado (D), y a continuación se incorpora el componente (B).

12.- Empleo de la formulación de aditivos según las reivindicaciones 1 a 10 para el acabado antiestático y la mejora de la conductividad eléctrica de material orgánico inanimado, y para la inhibición de carga electrostática en procedimientos químicos y físicos.

45 13.- Empleo según la reivindicación 12 para el acabado antiestático y la mejora de la conductividad eléctrica de preparados cosméticos, formulaciones farmacológicas, materiales de registro fotográficos, pinturas, materiales sintéticos, ceras, disolventes, productos de aceite mineral y combustibles.

14.- Material orgánico inanimado dotado de acabado antiestático con conductividad eléctrica mejorada, seleccionado a partir de preparados cosméticos, formulaciones farmacológicas, materiales de registro fotográficos, pinturas, materiales sintéticos, ceras, disolventes, productos de aceite mineral y combustibles, que contienen 0,01 a 2000 ppm en peso de la formulación de aditivos según las reivindicaciones 1 a 10.