



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 929**

51 Int. Cl.:

**C10L 1/198** (2006.01)

**C10L 1/14** (2006.01)

**C10L 10/08** (2006.01)

**C10L 10/14** (2006.01)

**B01D 17/05** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06018633 .5**

96 Fecha de presentación : **06.09.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1767610**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.03.2007**

54 Título: **Aditivos para mejorar la capacidad de flujo en frío y la lubricidad de aceites combustibles.**

30 Prioridad: **22.09.2005 DE 10 2005 045 134**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**30.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**30.05.2011**

73 Titular/es:  
**CLARIANT PRODUKTE (Deutschland) GmbH**  
**Brüningstrasse 50**  
**65929 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es: **Krull, Matthias;**  
**Cohrs, Carsten y**  
**Rausch, Heidi**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

## DESCRIPCIÓN

Aditivos para mejorar la capacidad de flujo en frío y la lubricidad de aceites combustibles

La presente invención se refiere a resinas de alquilfenol-aldehído que contienen unidades estructurales de ácidos grasos o de sus derivados, y que presentan propiedades técnicas de aplicación mejoradas, en calidad de aditivos para aceites combustibles.

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos son componentes de todas las fracciones de alto punto de ebullición en la destilación de aceite pesado. Son considerados como nocivos para la salud de los seres vivos y para el medio ambiente. Por lo tanto, el contenido de aceites combustibles en hidrocarburos aromáticos policíclicos se continúa disminuyendo, con lo cual se consigue, entre otros, una reducción de las emisiones de partículas nocivas para la salud en gases de escape. Las consideraciones sanitarias con respecto a los hidrocarburos aromáticos policíclicos, también designados como compuestos poliaromáticos tales como, por ejemplo, naftalina, que se encuentra bajo la sospecha de generar cáncer, determinan una búsqueda de vías para reducir estas sustancias en productos técnicos. Por el mismo motivo, para aceites combustibles a base de materias primas regenerantes, se buscan posibilidades de reemplazar a hidrocarburos de origen mineral, a menudo empleados como disolvente para la producción de aditivos, por materias primas regenerantes. Por hidrocarburos poliaromáticos se entienden en este caso compuestos que contienen al menos dos anillos aromáticos condensados.

Para mejorar las propiedades de uso se añaden aceites combustibles tanto de origen mineral como también animal y vegetal de diversos aditivos. En este caso, se trata predominantemente de compuestos monómeros sintéticos, al igual que también de compuestos polímeros. Una clase de compuestos empleada para diferentes fines son resinas de alquilfenol y sus derivados que se preparan mediante condensación de alquilfenoles con aldehídos en condiciones de carácter ácido o básico. Por ejemplo, las resinas de alquilfenol se emplean en calidad de mejoradores de la fluencia en frío, mejoradores de la lubricidad, inhibidores de la oxidación, inhibidores de la corrosión así como dispersores de asfaltos, y resinas de alquilfenol alcoxiladas en calidad de emulsionantes en destilados medios. Además de ello, se emplean resinas de alquilfenol en calidad de estabilizadores para combustibles de aviones. También se emplean resinas a base de ésteres del ácido benzoico con aldehídos o cetonas en calidad de aditivos en frío para aceites combustibles.

Habitualmente, la reacción de condensación para la preparación de resinas de alquilfenol se lleva a cabo en disolventes aromáticos de elevado punto de ebullición. Además de ello, resinas de alquilfenol, en las que se trata per se de polímeros muy viscosos o frágiles, deben disolverse en un disolvente para su uso en calidad de aditivos para aceites combustibles. En virtud de las propiedades físico-químicas de las resinas de alquilfenol, se prefieren tanto para la condensación como también para la preparación de concentrados de hidrocarburos aromáticos de elevado punto de ebullición o bien mezclas de hidrocarburos técnicos. Estos contienen típicamente 10% en peso y más de hidrocarburos poliaromáticos. Los hidrocarburos alifáticos son inadecuados en virtud de sus propiedades de disolución de resinas de alquilfenol.

A menudo, también el comportamiento de los aditivos conocidos es insatisfactorio. En particular en aceites combustibles refinados de forma hidrogenante con un contenido reducido en azufre y compuestos aromáticos, así como, al mismo tiempo, un elevado contenido en n-parafinas, la actividad de los mejoradores de la fluencia en frío y de los dispersores de parafina del estado conocido de la técnica no es suficiente. Además, en paquetes de aditivos, la compatibilidad de resinas de alquilfenol con otros aditivos tales como copolímeros de etileno y compuestos nitrogenados polares es a menudo insuficiente y se producen separaciones de fases.

El documento EP-A-0 311 452 da a conocer condensados de alquilfenol-formaldehído en calidad de aditivos fríos para combustibles y aceites lubricantes.

Los documentos EP-A-0 857 776 y EP-A-1 088 045 dan a conocer el uso de resinas de alquilfenol en combinación con copolímeros de etileno y dispersadores de parafina nitrogenados para mejorar las propiedades en frío de destilados medios.

El documento EP 0 935 645 da a conocer el uso de resinas de alquilfenol para mejorar la lubricidad de destilados medios pobres en azufre.

El documento EP-A-1 482 024 da a conocer condensados a base de ésteres del ácido p-hidroxibenzoico y aldehídos o cetonas en calidad de aditivos en frío para aceites combustibles.

El documento EP-A-0 381 966 da a conocer un procedimiento para la preparación de novolacas mediante condensación de fenoles con aldehídos bajo purga azeótropa de agua.

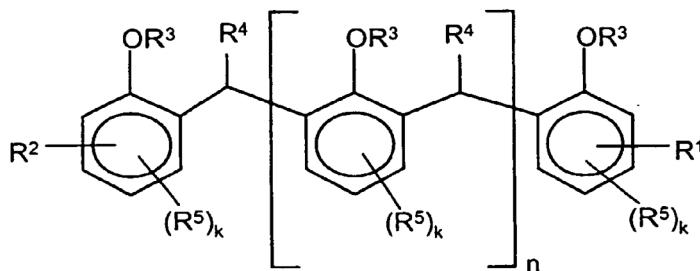
El documento EP-A-1 380 633 da a conocer líquidos oleosos estabilizados por oxidación que contienen ésteres a base de ácidos grasos, cuyas longitudes de cadena de hidrocarburos tienen entre 8 y 30 átomos de C y un alcohol C1-C5 monovalente y al menos una resina de alquilfenol-aldehído. Las resinas pueden prepararse y utilizarse exentas de disolvente.

En el marco de la presente invención se entienden por resinas de alquifénol todos los polímeros a los que se puede acceder mediante condensación de un fenol portador de radicales alquilo con aldehídos o cetonas. El radical alquilo puede estar unido en este caso directamente a través de un enlace C-C al radical arilo del fenol o también a través de grupos funcionales tales como ésteres o éteres. El fenol puede estar alcoxilado.

Por consiguiente, era misión de la presente invención encontrar un aditivo para mejorar tanto las propiedades en frío como también las propiedades de lubricidad de destilados de aceites minerales, que estuviera esencialmente exento de compuestos poliaromáticos monómeros o de bajo peso molecular. Otra misión de la invención era mejorar la compatibilidad entre resinas de alquifénol y otros componentes de aditivos, en particular otros componentes de aditivos en frío, con el fin de evitar separaciones de fases en paquetes de aditivos que contienen varios principios activos.

Se encontró que la condensación de alquifénoles con aldehídos en presencia de ácidos grasos con 2-50 átomos de C o derivados tales como, por ejemplo, sus ésteres con alcoholes con 1 a 10 átomos de C y 1 a 5 grupos OH conducen a resinas con propiedades técnicas de aplicación mejoradas en calidad de aditivos para aceites combustibles. En particular, en combinación con copolímeros de etileno y, eventualmente, compuestos nitrogenados polares, muestran una actividad mejorada frente a resinas habituales en calidad de mejoradores del flujo en frío y de aditivo de lubricidad. También la compatibilidad entre los tres grupos polímeros está claramente mejorada. Por consiguiente, no se requieren solubilizantes adicionales con el fin de evitar una separación de fases. Al mismo tiempo, los ácidos grasos mencionados y sus derivados son disolventes adecuados para la preparación de concentrados de aditivos.

Por consiguiente, son objeto de la invención resinas de alquifénol-aldehído que contienen oligómeros o polímeros con una unidad estructural repetitiva de la fórmula

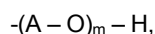


en donde

$R^1$  representa un radical alquilo o alquénilo ramificado con 10 a 40 átomos de C que porta al menos un grupo carboxilo, carboxilato y/o éster,

$R^2$  representa hidrógeno o  $R^1$ ,

$R^3$  representa hidrógeno o un grupo alcoxi de la fórmula



A representa un grupo alquileo  $C_2$  a  $C_4$ ,

m representa un número de 1 a 100,

$R^4$  representa hidrógeno, un radical alquilo  $C_1$  a  $C_{11}$  o un grupo carboxilo,

$R^5$  representa alquilo o alquénilo  $C_1$ - $C_{200}$ , O- $R^6$  u O-C(O)- $R^6$ ,

$R^6$  representa alquilo o alquénilo  $C_1$ - $C_{200}$ ,

n representa un número de 1 a 100 y

k representa 1 ó 2.

Otro objeto de la invención son composiciones de materiales combustibles con un contenido en azufre menor que 350 ppm, que contienen 1 a 1000 ppm de la resina de alquifénol-aldehído de acuerdo con la invención y un combustible líquido, que es un destilado de aceite mineral y/o un aceite obtenido a partir de materias primas vegetales o animales.

Otro objeto de la invención es el uso de la resina de alquifénol-aldehído de acuerdo con la invención para mejorar la lubricidad de destilados medios con un contenido en azufre menor que 350 ppm.

Otro objeto de la invención es el uso de la resina de alquifénol-aldehído de acuerdo con la invención para mejorar la capacidad de flujo en frío de destilados medios con un contenido en azufre menor que 350 ppm, así como de aceites combustibles de origen vegetal y/o animal.

A representa preferiblemente un grupo etileno y/o propileno, en particular representa un grupo etileno.

5 m representa preferiblemente un número de 2 a 50, en particular de 3 a 20.

$R^4$  representa preferiblemente hidrógeno o alquilo  $C_1-C_3$ , en particular representa hidrógeno.

$R^6$  representa preferiblemente alquilo o alquénilo  $C_4-C_{20}$  y, en particular, representa alquilo o alquénilo  $C_6-C_{16}$ . De manera particularmente preferida,  $R^5$  representa alquilo o alquénilo  $C_4-C_{20}$  y, en particular, representa alquilo o alquénilo  $C_6-C_{16}$  tal como, por ejemplo, representa alquilo o alquénilo  $C_6-C_{12}$ .

10 Preferiblemente, n representa un número de 2 a 50, y en especial representa un número de 3 a 25 tal como, por ejemplo, un número de 5 a 15 o un número de 2 a 10.

k representa preferiblemente 1. Además, se prefiere que k sea igual a 1 y que  $R^5$  se encuentre en posición para con respecto al grupo  $OR^3$ .

15  $R^1$  representa preferiblemente un radical alquilo o alquénilo  $C_{12}-C_{24}$  ramificado, en especial un radical alquilo o alquénilo  $C_{12}-C_{22}$  y, en particular, representa un radical alquilo o alquénilo  $C_{16}-C_{20}$  que porta al menos un grupo carboxilo, carboxilato y/o éster. Preferiblemente, el radical  $R^1$  está unido al sistema de anillos aromático a través de un átomo de C secundario de la cadena de alquilo. Esta unión resulta de la alquilación del fenol a través de un doble enlace del ácido graso insaturado o del derivado de ácido graso insaturado, con lo que su posición viene determinada dentro de la cadena lateral. Preferiblemente, el radical  $R^1$  está saturado. En otra forma de realización preferida, el radical  $R^1$  contiene uno o dos dobles enlaces, en particular un doble enlace. Preferiblemente, el radical  $R^1$  porta un grupo carboxilo en posición terminal. En otra forma de realización preferida, el radical  $R^1$  porta una agrupación éster en posición terminal, cuyo componente alcohol se deriva de un alcohol con 1 a 5 átomos de C y 1 a 6 grupos OH. De manera particularmente preferida, este éster se deriva de alcoholes con 1 a 4 átomos de C tales como, por ejemplo, metanol, etanol y propanol.

25 Grupos ácido carboxílico que se encuentran en la resina de alquifénol de acuerdo con la invención pueden neutralizarse después de la condensación, en su totalidad o en parte, tal como, por ejemplo, en un 90%, en un 70%, en un 50%, en un 25% o en un 10%. Preferiblemente, esto tiene lugar con amoníaco, aminas o bases aromáticas. Aminas apropiadas son aminas primarias, secundarias y terciarias, cuyos radicales alquilo portan, independientemente uno de otro, 1 a 24 átomos de C, preferiblemente 4 a 22 átomos de C. Son particularmente preferidas aminas primarias y secundarias con al menos un radical alquilo  $C_{12}-C_{24}$  tal como, por ejemplo, amina grasa de coco, amina grasa de sebo, amina grasa de dicoco, amina grasa de disebo, dibehenilamina y sus mezclas. Igualmente, para la neutralización son adecuadas bases aromáticas que contienen un entramado de hidrocarburos cíclico y conjugado a fondo con  $4n + 2 \pi$  electrones, así como al menos un heteroátomo capacitado para la formación de sales, preferiblemente nitrógeno tal como, por ejemplo, piridina e imidazol.

35 Grupos ácido carboxílico que se encuentran en la resina de alquifénol de acuerdo con la invención pueden hacerse reaccionar después de la condensación, en su totalidad o en parte tal como, por ejemplo, en un 90%, en un 70%, en un 60%, en un 25% o en un 10%, con óxidos de alquilenos. Óxidos de alquilenos adecuados son óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y sus mezclas. La oxalquilación tiene lugar preferiblemente con 1 a 100, en particular con 5 a 20 moles de óxido de alquilenos por cada grupo ácido carboxílico.

40 A las resinas de alquifénol-aldehído de acuerdo con la invención se puede acceder, por ejemplo, mediante condensación de los correspondientes alquifénoles con un aldehído o cetona, por ejemplo formaldehído, es decir, preferiblemente 0,5 a 1,5 mol, en particular 0,8 a 1,2 mol de aldehído o cetona por cada mol de alquifénol, teniendo lugar la condensación en presencia de un ácido graso o de un derivado de ácido graso, preferiblemente de un éster alquílico de ácido graso. La condensación se lleva a cabo preferiblemente en presencia de 1 a 70% en peso, preferiblemente 3 a 60% en peso, en particular 5 a 50% en peso del ácido graso o del éster de ácido graso, referido a la cantidad total de alquifénol, aldehído o cetona y ácido graso o éster de ácido graso. El ácido graso o éster de ácido graso pueden añadirse en este caso a bajas concentraciones tales como, por ejemplo, 1 a 10% en peso y, preferiblemente, 2 a 5% en peso en calidad de reactivo, pero de manera particularmente preferida se añaden en cantidades mayores de 10 a 70% en peso y, en especial, de 20 a 60% en peso, con lo que se reduce la viscosidad de la tanda de reacción y, con ello, se facilita su capacidad de manipulación. El ácido graso o derivado de ácido graso en exceso puede separarse después de finalizada la reacción, p. ej. mediante destilación; sin embargo, preferiblemente, permanecen en la resina. De preferencia, las resinas de alquifénol de acuerdo con la invención y los aceites combustibles que las contienen, contienen 0,2 a 5 partes en peso, de manera particularmente preferida 0,3 a 3 partes en peso tal como, por ejemplo, 0,5 a 2 partes en peso de al menos un ácido graso o de un derivado de ácido graso, en especial de un éster de ácido graso por cada parte en peso de la resina de alquifénol.

La condensación tiene lugar preferiblemente entre 70 y 200 °C tal como, por ejemplo, entre 90 y 160 °C. Habitualmente, se cataliza mediante 0,05 a 5% en peso de bases o ácidos. Como catalizadores para las reacciones de condensación de alquilfenol y aldehído, junto a ácidos carboxílicos tales como ácido acético y ácido oxálico, son catalizadores habituales, en particular, ácidos minerales fuertes tales como ácido clorhídrico, ácido fosfórico y ácido sulfúrico, así como ácidos sulfónicos. Catalizadores particularmente adecuados son ácidos sulfónicos que contienen al menos un grupo ácido sulfónico y al menos un radical hidrocarbonado con 1 a 40 átomos de C y, preferiblemente, con 3 a 24 átomos de C, saturado o insaturado, lineal, ramificado y/o cíclico. Son particularmente preferidos ácidos sulfónicos aromáticos, en especial ácidos monosulfónicos alquil-aromáticos con uno o varios radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>28</sub> y, en particular aquellos con radicales alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>22</sub>. Preferiblemente, los ácidos sulfónicos alquil-aromáticos portan uno o dos, en particular un radical alquilo. Los grupos arilo en los que se fundan son preferiblemente monocíclicos y bicíclicos, en particular monocíclicos. En una forma de realización preferida, los grupos arilo no portan grupos carboxilo alguno y, en especial, solamente portan grupos ácido sulfónico y alquilo. Ejemplos adecuados son ácido metanosulfónico, ácido butanosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido xilenosulfónico, ácido 2-mesitilensulfónico, ácido 4-etilbencenosulfónico, ácido isopropilbencenosulfónico, ácido 4-butilbencenosulfónico, ácido 4-octilbencenosulfónico, ácido dodecilbencenosulfónico, ácido didodecilbencenosulfónico, ácido naftalinsulfónico. También son adecuadas mezclas de estos ácidos sulfónicos. Habitualmente, éstos permanecen en el producto después de finalizada la reacción como tales o en forma neutralizada.

Preferiblemente, el catalizador ácido empleado para la condensación de la resina de alquilfenol se neutraliza con una base tal como lejía de sosa o de potasa o, preferiblemente, con aminas o bases aromáticas. La neutralización tiene lugar preferiblemente mediante reacción del ácido empleado en calidad de catalizador con 0,8 a 10 mol de base, preferiblemente 0,9 a 5 mol de base, de manera particularmente preferida 0,95 a 2 mol de base tal como, por ejemplo, aproximadamente en una cantidad equimolar. En este caso, en particular en el caso de ácidos y/o bases polibásicos, se considera el número de moles de los grupos ácido y base que han reaccionado en conjunto. La sal formada puede separarse subsiguientemente, pero preferiblemente permanece en la resina de alquilfenol.

De preferencia, los aceites combustibles de acuerdo con la invención contienen 1 a 1.000 ppm, de manera particularmente preferida 5 a 150 y, en especial 10 a 100 ppm de al menos una resina de alquilfenol de acuerdo con la invención.

Son adecuadas, de acuerdo con la invención, en particular resinas de alquilfenol-aldehído que se derivan de alquilfenoles con uno o dos radicales alquilo en posición orto y/o para con respecto al grupo OH. Particularmente preferidos en calidad de materiales de partida son alquilfenoles que en el componente aromático portan dos átomos de hidrógeno capacitados para la condensación con aldehídos y, en particular, fenoles monoalquilados. De manera particularmente preferida, el radical alquilo se encuentra en la posición para con respecto al grupo OH fenólico. Preferiblemente, para la preparación de las resinas de acuerdo con la invención se emplean alquilfenoles que consisten en al menos el 50% en moles en p-alquilfenoles, de manera particularmente preferida en al menos 70% en moles y, en especial, en más de 90% en moles tal como, por ejemplo, en más de 95% o en más del 97% en moles de p-alquilfenoles, referido a la totalidad de los alquilfenoles empleados. La proporción de fenoles trifuncionales que pueden someterse a una condensación con aldehídos a través de dos posiciones orto y una posición para con respecto al grupo OH, está preferiblemente por debajo de 10% en moles y, en particular, por debajo de 5% en moles tal como, por ejemplo, por debajo de 4% en moles referido a la totalidad de los alquilfenoles empleados. Los radicales alquilo (entre ellos se entienden en general para los alquilfenoles radicales hidrocarbonados conforme a la definición que sigue a continuación) pueden ser iguales o diferentes en las resinas de alquilfenol-aldehído empleables en el procedimiento de acuerdo con la invención, pueden estar saturados o insaturados y poseer 1 - 200, preferiblemente 1 - 20, en particular 4 - 12 átomos de carbono; preferiblemente, se trata de radicales n-, iso- y terc.-butilo, n- e iso-pentilo, n- e iso-hexilo, n- e iso-octilo, n- e iso-nonilo, n- e iso-decilo, n- e iso-dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, tripropenilo, tetrapropenilo, poli(propenilo) y poli(isobutenilo). Preferiblemente, estos radicales están saturados.

Resinas de alquilfenol adecuadas pueden contener también unidades estructurales de otros análogos de fenoles tales como ácido salicílico, ácido hidroxibenzoico así como sus derivados tales como ésteres, amidas y/o sales, o pueden consistir en estos.

Aldehídos adecuados para la preparación de las resinas de alquilfenol-aldehído de acuerdo con la invención son aquellos con 1 a 12 átomos de carbono y, preferiblemente, aquellos con 1 a 4 átomos de carbono tales como, por ejemplo, formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, 2-etilhexanal, benzaldehído, ácido glioxálico, así como sus equivalentes reactivos tales como paraformaldehído y trioxano. Particularmente preferido es formaldehído en forma de paraformaldehído y, en particular, formalina.

Las resinas de alquilfenol de acuerdo con la invención tienen preferiblemente pesos moleculares de 400 a 25.000, preferiblemente de 600 a 10.000 g/mol y, en especial, de 800 a 5.000 g/mol tales como, por ejemplo, de 900 a 3.000 g/mol medidos preferiblemente mediante cromatografía de penetración en gel frente a patrones de poli(estireno) en THF. La polidispersidad Mw/Mn se encuentra preferiblemente entre 1,2 y 4,0, de manera particularmente preferida entre 1,5 y 3,0. Premisa en este caso es que las resinas de alquilfenol-

aldehído sean solubles en aceite, al menos en concentraciones relevantes de aplicación de 0,001 a 1% en peso.

Ácidos grasos adecuados para la preparación de resinas de alquifénol de acuerdo con la invención tienen preferiblemente 6 a 40, en particular 10 a 26 y, en especial 12 a 22 átomos de C. Los radicales alquénilo y, eventualmente, radicales alquínilo de los ácidos grasos se componen esencialmente de carbono e hidrógeno. Sin embargo, pueden portar otros sustituyentes tales como, p. ej., grupos hidroxilo o halógeno, en la medida en que éstos no perjudiquen al carácter hidrocarbonado predominante. Se prefieren ácidos grasos con radicales hidrocarbonados lineales y ramificados, siendo particularmente preferidos radicales lineales. Los ácidos grasos contienen preferiblemente al menos un doble enlace. Preferiblemente, éste no se encuentra en posición  $\alpha$ - $\beta$  con respecto a la función carboxilo. Pueden contener varios dobles enlaces, por ejemplo 2 ó 3 dobles enlaces y ser de origen natural o sintético. En el caso de ácidos carboxílicos varias veces insaturados, sus dobles enlaces pueden estar aislados o también conjugados. Se prefieren mezclas a base de dos o más ácidos grasos insaturados con 10 a 26 átomos de C. En mezclas de ácidos grasos particularmente preferidas, al menos el 50% en peso, en especial al menos el 75% en peso tal como, por ejemplo, al menos el 90% en peso de los ácidos grasos contienen uno o varios dobles enlaces. Los índices de yodo de los ácidos grasos o mezclas de ácidos grasos que se fundan en los ésteres de acuerdo con la invención se encuentran preferiblemente por encima de 50 g de I/100 g, de manera particularmente preferida entre 60 y 190 g de I/100 g, en particular entre 100 y 180 g de I/100 g y, en especial entre 120 y 180 g de I/100 g de ácido graso o mezcla de ácidos grasos.

Ácidos grasos insaturados adecuados son, por ejemplo, ácido oleico, ácido erúico, palmitoleico, miristoleico, linólico, linolénico, elaoesterínico, araquidónico y/ ricinoleico. Preferiblemente, conforme a la invención se emplean mezclas de ácidos grasos obtenidas a partir de ácidos y aceites naturales tales como, p. ej., ácido de aceite de nuez de coco, aceite de cacahuete, aceite de pescado, aceite de lino, aceite de palma, aceite de colza, ácido ricínico, ácido de aceite de ricino, de aceite de nabina, de aceite de soja, de aceite de girasol, ácidos grasos de aceite de cártamo y ácido graso de aceite de talol (bogol), así como fracciones obtenidas a partir de ellos p. ej. mediante destilación.

Como componente de las mezclas de ácidos grasos son asimismo adecuados ácidos dicarboxílicos tales como ácidos grasos dímeros y ácidos alquil- así como alquénil-succínicos con radicales alquilo (alquénilo)  $C_8$ - $C_{50}$ , preferiblemente con radicales alquilo (alquénilo)  $C_8$ - $C_{40}$ , en particular con radicales alquilo (alquénilo)  $C_{12}$ - $C_{22}$ . Los radicales alquilo pueden ser lineales al igual que ramificados (alquenos oligomerizados, poliisobutileo) y pueden estar saturados o insaturados. Se prefieren proporciones de hasta 10% en peso, en particular menores que 5% en peso referido al componente A). Mezclas de ácidos grasos preferidas contienen cantidades secundarias, es decir de hasta 20% en peso, preferiblemente menores que 10%, en particular menores que 5% y, en especial, menores que 2% de ácidos grasos saturados tales como, por ejemplo, ácido láurico, tridecanoico, mirístico, pentadecanoico, palmítico, margarínico, esteárico, isoesteárico, aráquico y behénico.

Los ácidos grasos pueden contener, además, cantidades secundarias de hasta 20% en peso, preferiblemente de hasta 25% en peso tales como, por ejemplo, 1 a 5% en peso de ácidos resínicos tales como, por ejemplo, ácido abiético, ácido dihidroabiético, ácido tetrahidroabiético, ácido dehidroabiético, ácido neoabiético, ácido pimárico, ácido levopimárico, ácido palústrico, así como sus derivados. De manera particularmente preferida, contienen menos de 2% en peso y, en especial, están esencialmente exentos de ácidos resínicos.

Ésteres de ácidos grasos particularmente adecuados para la preparación de las resinas de alquifénol de acuerdo con la invención son aquellos que se derivan de los ácidos grasos arriba mencionados y alcoholes inferiores con 1 a 5 átomos de carbono, siendo particularmente preferidos ésteres de los ácidos grasos arriba mencionados con alcoholes inferiores con 1 a 5 átomos de carbono y solamente un grupo OH. Ejemplos de alcoholes particularmente adecuados son metanol, etanol y propanol, en particular metanol. Ésteres de ácidos grasos particularmente adecuados son ésteres derivados de aceites vegetales tales como éster metílico del ácido del aceite de colza, éster metílico del ácido del aceite de girasol, éster metílico del ácido graso de soja, éster metílico del ácido del aceite de palma así como éster metílico del ácido graso del aceite de bogol. Son también adecuados ésteres de alcoholes polivalentes con 2 a 6 grupos OH, preferiblemente con 2 ó 3 grupos OH tales como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, glicerol y trimetilolpropano.

Los ésteres de ácidos grasos se pueden preparar a partir de alcoholes y ácidos grasos de manera conocida mediante esterificación. Se prefiere la reacción de transesterificación de grasas y aceites que se presentan en la naturaleza con alcoholes inferiores y, en particular, con metanol, formándose como producto secundario glicerol. Se prefieren ésteres que se puedan preparar a partir de una mezcla de ácidos grasos.

Para su empleo en destilados medios tales como diesel y fuelóleo, son particularmente preferidas resinas de alquifénol-formaldehído de acuerdo con la invención con radicales alquilo  $C_2$ - $C_{40}$  del alquifénol, preferiblemente con radicales alquilo  $C_4$ - $C_{20}$  tales como, por ejemplo, radicales alquilo  $C_6$ - $C_{12}$ . Los radicales alquilo pueden ser lineales o ramificados, preferiblemente son lineales. Resinas de alquifénol-aldehído particularmente adecuadas se derivan de radicales alquilo lineales con 8 y 9 átomos de C. El peso molecular medio determinado mediante CPG se encuentra preferiblemente entre 700 y 20.000, en particular entre 800 y 10.000 tal como, por ejemplo, entre 1.000 y 3.000 g/mol. El grado de polimerización  $n$  asciende preferiblemente a 1 a

20, en particular a 2 a 15 tal como, por ejemplo, a 5 a 10. Los radicales  $R^1$  en posición terminal se derivan preferiblemente de ésteres alquílicos inferiores de ácidos grasos insaturados y, en particular, de ésteres metílicos de aceites vegetales y grasas.

Para su empleo en gasolina y en combustible de aviones son particularmente preferidas resinas de alquifenol-formaldehído de acuerdo con la invención, cuyos radicales alquilo portan 4 a 200 átomos de C, preferiblemente 10 a 180 átomos de C y se derivan de oligómeros o polímeros de olefinas con 2 a 6 átomos de C tales como, por ejemplo, de poli(isobutileno). Por consiguiente, son preferiblemente ramificadas. El grado de polimerización (n) se encuentra en este caso preferiblemente entre 2 y 50, de manera particularmente preferida entre 3 y 20 unidades de alquifenol. Los radicales  $R^1$  en posición terminal se derivan preferiblemente de ésteres alquílicos inferiores de ácidos grasos insaturados y, en particular, de ésteres metílicos de aceites vegetales y grasas.

Las resinas de alquifenol-aldehído de acuerdo con la invención se emplean, con el fin de una manipulación más sencilla, preferiblemente en forma de concentrados que contienen 10 a 90% en peso y, preferiblemente, 20 a 60% en peso de disolventes. Disolventes adecuados son hidrocarburos alifáticos de elevado punto de ebullición, hidrocarburos aromáticos, alcoholes, ésteres, éteres y sus mezclas. Bajo puntos de vista ecológicos, se prefieren particularmente sin embargo como disolventes los ácidos grasos adecuados también como medio de reacción así como sus derivados y, en particular, los ésteres de ácidos grasos arriba mencionados.

Los compuestos de acuerdo con la invención encuentran aplicación solos o en mezcla con otros componentes en calidad de aditivos para destilados de aceites minerales, por lo que en lo que sigue se les designa como aditivos de acuerdo con la invención.

A los aditivos de acuerdo con la invención pueden añadirse destilados medios para mejorar la capacidad de flujo en frío, también en combinación con otros aditivos tales como, por ejemplo, copolímeros de etileno, compuestos nitrogenados polares, polímeros en forma de peine, compuestos de polioxialquilenos y/o copolímeros de olefina.

Si los aditivos de acuerdo con la invención se utilizan para destilados medios, entonces contienen, en una forma de realización preferida, junto a las resinas de acuerdo con la invención, además uno o varios de los componentes II a VI.

Así, preferiblemente, contienen copolímeros a base de etileno y compuestos olefinicamente insaturados, en particular ésteres insaturados, en calidad de componente II. Como copolímeros de etileno se adecuan, en particular, aquellos que junto a etileno contienen 6 a 21% en moles, en particular 10 a 18% en moles de comonómeros.

En el caso de los compuestos olefinicamente insaturados se trata preferiblemente de éster vinílico, éster acrílico, éster metacrílico, éster alquivilínico y/o alquenos, en donde los compuestos mencionados pueden estar sustituidos con grupos hidroxilo. En el polímero pueden estar contenidos uno o varios comonómeros.

En el caso de los ésteres vinílicos se trata preferiblemente de aquellos de la fórmula 1



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

En otra forma de realización preferida,  $R^1$  representa un radical alquilo ramificado o un radical neoalquilo con 7 a 11 átomos de carbono, en particular con 8, 9 ó 10 átomos de carbono. Ésteres vinílicos particularmente preferidos se derivan de ácidos carboxílicos secundarios y, en particular, terciarios, cuya ramificación se encuentra en posición alfa con respecto al grupo carbonilo. Ésteres vinílicos adecuados comprenden acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, hexanoato de vinilo, heptanoato de vinilo, octanoato de vinilo, éster vinílico del ácido pivalínico, éster vinílico del ácido 2-etilhexanoico, laurato de vinilo, estearato de vinilo así como ésteres del ácido versático tales como ésteres vinílicos del ácido neononanoico, ésteres vinílicos de ácido neodecanoico, ésteres vinílicos del ácido neoundecanoico.

En otra forma de realización preferida, estos copolímeros de etileno contienen acetato de vinilo y al menos otro éster vinílico de la fórmula 1, en donde  $R^1$  representa alquilo  $C_4$  a  $C_{20}$ , preferiblemente alquilo  $C_4$  a  $C_{16}$ , en especial alquilo  $C_6$  a  $C_{12}$ .

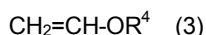
En el caso de los ésteres acrílicos se trata preferiblemente de aquellos de la fórmula 2



en donde  $R^2$  significa hidrógeno o metilo y  $R^3$  significa alquilo  $C_1$  a  $C_{30}$ , preferiblemente alquilo  $C_4$  a  $C_{16}$ , en especial alquilo  $C_6$  a  $C_{12}$ . Ésteres acrílicos adecuados comprenden, p. ej., (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n- e iso-butilo, (met)acrilato de hexilo, octilo, 2-etilhexilo,

decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo así como mezclas de estos comonómeros. En otra forma de realización, los grupos alquilo mencionados pueden estar sustituidos con uno o varios grupos hidroxilo. Un ejemplo de un éster acrílico de este tipo es metacrilato de hidroxietilo.

En el caso de los éteres alquiltinílicos se trata preferiblemente de compuestos de la fórmula 3



en donde  $\text{R}^4$  significa alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{30}$ , preferiblemente alquilo  $\text{C}_4$  a  $\text{C}_{16}$ , en especial alquilo  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{12}$ . A modo de ejemplo se pueden mencionar éter metiltinílico, éter etiltinílico, éter iso-bultinílico. En otra forma de realización, los grupos alquilo mencionados pueden estar sustituidos con uno o varios grupos hidroxilo.

En el caso de los alquenos se trata preferiblemente de hidrocarburos insaturados una vez con 3 a 30 átomos de carbono, en particular 4 a 16 átomos de carbono y, en especial, 5 a 12 átomos de carbono. Alquenos adecuados comprenden propeno, buteno, isobuteno, penteno, hexeno, 4-metilpenteno, octeno, diisobuteno así como norborneno y sus derivados tales como metilnorborneno y vinilnorborneno. En otra forma de realización, los grupos alquilo mencionados pueden estar sustituidos con uno o varios grupos hidroxilo. Terpolímeros particularmente preferidos del éster tinílico del ácido 2-etilhexanoico, del éster tinílico del ácido neononanoico o del éster tinílico del ácido neodecanoico contienen, además de etileno, preferiblemente 3,5 a 20% en moles, en particular 8 a 15% en moles de acetato de vinilo y 0,1 a 12% en moles, en particular 0,2 a 5% en moles del respectivo éster tinílico de cadena larga, encontrándose el contenido en comonómeros total entre 8 y 21% en moles, preferiblemente entre 12 y 18% en moles. Otros copolímeros particularmente preferidos contienen, junto a etileno y 8 a 10% en moles de ésteres tinílicos, además 0,5 a 10% en moles de olefinas tales como propeno, buteno, isobuteno, hexeno, 4-metilpenteno, octeno, diisobuteno y/o norborneno.

Preferiblemente, estos copolímeros y terpolímeros de etileno tienen viscosidades de fusión a 140°C de 20 a 10.000 mPas, en particular de 30 a 5.000 mPas, en especial de 50 a 2.000 mPas. Los grados de ramificación determinados por medio de espectroscopía de  $^1\text{H}$ -RMN se encuentran preferiblemente entre 1 y 9 grupos  $\text{CH}_3/100$  grupos  $\text{CH}_2$ , en particular entre 2 y 6 grupos  $\text{CH}_3/100$  grupos  $\text{CH}_2$ , que no proceden de los comonómeros.

Preferiblemente, se emplean mezclas a base de dos o más de los copolímeros de etileno arriba mencionados. De manera particularmente preferida, los polímeros en los que se basan las mezclas se diferencian en al menos una característica. Por ejemplo, pueden contener diferentes comonómeros y presentar diferentes contenidos en comonómeros, pesos moleculares y/o grados de ramificación.

La relación de mezcla entre las resinas de alquiltinílico de acuerdo con la invención y copolímeros de etileno en calidad de componente II puede variar dentro de amplios límites en función del caso de aplicación, representando los copolímeros de etileno II a menudo la proporción mayor. Preferiblemente, mezclas de aditivos de este tipo contienen 2 a 70% en peso, preferiblemente 3 a 50% en peso y, en especial 5 a 20% en peso de las resinas de alquiltinílico de acuerdo con la invención, así como 30 a 98% en peso, preferiblemente 50 a 97% en peso y, en especial, 70 a 95% en peso de copolímeros de etileno.

En el caso de los compuestos nitrogenados polares solubles en aceite adecuados (componente III) se trata preferiblemente de productos de reacción de aminas grasas con compuestos que contienen un grupo acilo. En el caso de las aminas preferidas se trata de compuestos de la fórmula  $\text{NR}^6\text{R}^7\text{R}^8$ , en donde  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  y  $\text{R}^8$  pueden ser iguales o diferentes, y al menos uno de estos grupos representa alquilo  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{36}$ , cicloalquilo  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{36}$ , alquilenilo  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{36}$ , en particular alquilo  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{24}$ , alquilenilo  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{24}$  o ciclohexilo, y los restantes grupos significan hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{36}$ , alquilenilo  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{36}$ , ciclohexilo o un grupo de las fórmulas  $-(\text{A}-\text{O})_x-\text{E}$  o  $-(\text{CH}_2)_n-\text{NYZ}$ , en donde A representa un grupo etilo o propilo, x significa un número de 1 a 50, E = H, alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$ , cicloalquilo  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$  o arilo  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ , y n = 2, 3 ó 4 e Y y Z, independientemente uno de otro, significan H, alquilo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{30}$  o  $-(\text{A}-\text{O})_x$ . Los radicales alquilo y alquilenilo pueden ser lineales o ramificados y pueden contener hasta dos dobles enlaces. Preferiblemente, son lineales y están ampliamente saturados, es decir tienen índices de yodo menores que 75 g de  $\text{I}_2/\text{g}$ , preferiblemente menores que 60 g de  $\text{I}_2/\text{g}$  y, en particular, entre 1 y 10 g de  $\text{I}_2/\text{g}$ . Particularmente preferidas son aminas grasas secundarias, en las que dos de los grupos  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  y  $\text{R}^8$  representan alquilo  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{36}$ , cicloalquilo  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{36}$ , alquilenilo  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{36}$ , en particular representan alquilo  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{24}$ , alquilenilo  $\text{C}_{12}$ - $\text{C}_{24}$  o ciclohexilo. Aminas grasas adecuadas son, por ejemplo, octilamina, decilamina, dodecilamina, tetradecilamina, hexadecilamina, octadecilamina, ecosilamina, behenilamina, didecilamina, didodecilamina, ditedradecilamina, dihexadecilamina, dioctadecilamina, dieicosilamina, dibehenilamina así como sus mezclas. Especialmente las aminas contienen tramos de cadena a base de materias primas naturales tales como p. ej. amina grasa de coco, amina grasa de sebo, amina grasa de sebo hidrogenada, amina grasa de dicoco, amina grasa de disebo y di(amina grasa de sebo hidrogenada). Derivados de amina particularmente preferidos son sales de amina, imidas y/o amidas tales como, por ejemplo sales de amida-amonio de aminas grasas secundarias, en particular de amina grasa de dicoco, amina grasa de disebo y diesterarilamina. Por grupo acilo se entiende aquí un grupo funcional de la siguiente fórmula

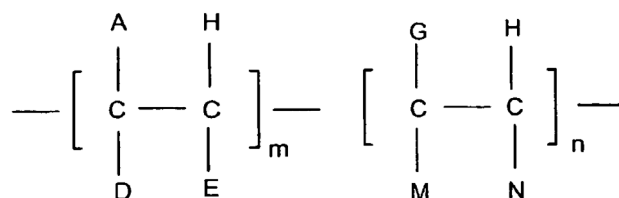


Compuestos de carbonilo adecuados para la reacción con aminas son tanto compuestos monómeros como también polímeros con uno o varios grupos carboxilo. En el caso de los compuestos de carbonilo monómeros se prefieren aquellos con 2, 3 ó 4 grupos carbonilo. Pueden contener también heteroátomos tales como oxígeno, azufre y nitrógeno. Ácidos carboxílicos adecuados son, por ejemplo, ácido maleico, fumárico, crotonico, itacónico, succínico, ácido alquenal C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>-succínico, ácido adípico, glutárico, sebácico y malónico así como ácido benzoico, ftálico, trimelítico y piromelítico, ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminotetraacético y sus derivados reactivos tales como, por ejemplo, ésteres, anhídridos y haluros de ácido. En calidad de compuestos de carbonilo polímeros se han manifestado, en particular, copolímeros de ácido etilénicamente insaturados tales como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, siendo particularmente preferidos copolímeros del anhídrido maleico. En calidad de comonómeros son adecuados aquellos que confieren al copolímero una solubilidad en aceite. Por soluble en aceite se entiende en este caso que el copolímero se disuelve en el destilado medio a añadir sin dejar residuos después de la reacción con la amina grasa en tasas de dosificación relevantes en la práctica. Comonómeros adecuados son, por ejemplo, olefinas, ésteres alquílicos del ácido acrílico y del ácido metacrílico, ésteres alquilvinílicos y éteres alquilvinílicos con 2 a 75, preferiblemente 4 a 40 y, en particular, 8 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo. En el caso de olefinas, el número de átomos de carbono se refiere al radical alquilo unido al doble enlace. Los pesos moleculares de los compuestos de carbonilo polímeros se encuentran preferiblemente entre 400 y 20.000, de manera particularmente preferida entre 500 y 10.000 tal como, por ejemplo, entre 1000 y 5.000.

Se han acreditado particularmente compuestos nitrogenados polares solubles en aceite que se obtienen mediante reacción de aminas alifáticas o aromáticas, preferiblemente aminas alifáticas de cadena larga, con ácidos mono-, di-, tri- o tetra-carboxílicos alifáticos o aromáticos o sus anhídridos (véase el documento US 4 211 534). Igualmente, amidas y sales de amonio de ácidos aminoalquilenpolicarboxílicos tales como ácido nitrilotriacético o ácido etilendiaminotetraacético con aminas secundarias son adecuadas como compuestos nitrogenados polares solubles en aceite (véase el documento EP 0 398 101). Otros compuestos nitrogenados polares solubles en aceite son copolímeros del anhídrido maleico con compuestos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados que pueden hacerse reaccionar eventualmente con monoalquilaminas primarias y/o alcoholes alifáticos (véanse los documentos EP-A-0 154 177, EP 0 777 712), los productos de reacción de alqueniropirobis lactonas con aminas (véase el documento EP-A-0 413 279 B1) y, según el documento EP-A-0 606 055 A2, productos de reacción de terpolímeros a base de anhídridos del ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturados, compuestos  $\alpha,\beta$ -insaturados y polioxialquilenéteres de alcoholes insaturados inferiores.

La relación de mezcla entre las resinas de alquifenol de acuerdo con la invención y compuestos nitrogenados polares solubles en aceite como componente III puede variar en función del caso de aplicación. Preferiblemente, mezclas de aditivos de este tipo contienen, referido a los principios activos, 0,1 a 10 partes en peso, preferiblemente 0,2 a 5 partes en peso de al menos un compuesto nitrogenado polar soluble en aceite por cada parte en peso de la resina de alquifenol de acuerdo con la invención.

Polímeros en forma de peine adecuados (componente IV) pueden describirse, por ejemplo, por la fórmula



En ella, significan

A R', COOR', OCOR', R"-COOR', OR';

D H, CH<sub>3</sub>, A o R";

E H, A;

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

M H, COOR", OCOR", OR", COOH;

N H, R", COOR", OCOR", un radical arilo;

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

R" una cadena hidrocarbonada con 1 a 10 átomos de carbono;

m un número entre 0,4 y 1,0; y

n un número entre 0 y 0,6.

Polímeros en forma de peine adecuados son, por ejemplo, copolímeros de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados tales como ácido maleico o fumárico u otros monómeros etilénicamente insaturados tales como olefinas o ésteres vinílicos tales como, por ejemplo, acetato de vinilo. Olefinas particularmente adecuadas son en este caso  $\alpha$ -olefinas con 10 a 24 átomos de C tales como, por ejemplo, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y sus mezclas. También son adecuadas como comonómeros olefinas de cadena larga a base de olefinas  $C_2-C_6$  oligomerizadas tales como, por ejemplo, poli(isobutileno) con una elevada proporción de dobles enlaces en posición terminal. Habitualmente, estos copolímeros se esterifican en al menos un 50% con alcoholes con 10 a 22 átomos de C. Alcoholes adecuados comprenden n-decan-1-ol, n-dodecan-1-ol, n-tetradecan-1-ol, n-hexadecan-1-ol, n-octadecan-1-ol, n-eicosan-1-ol y sus mezclas. Son particularmente preferidas mezclas a base de n-tetradecan-1-ol y n-hexadecan-1-ol. Asimismo adecuados en calidad de polímeros en forma de peine son poli(acrilatos de alquilo), poli(metacrilatos de alquilo) y poli(éteres alquilvinílicos), que se derivan de alcoholes con 12 a 20 átomos de C, así como poli(ésteres vinílicos) que se derivan de ácidos grasos con 12 a 20 átomos de C.

Compuestos de polioxialquileo adecuados (componente V) son, por ejemplo, ésteres, éteres y éteres/ésteres de polioles que portan al menos un radical alquilo con 12 a 30 átomos de C. Cuando los grupos alquilo proceden de un ácido, el radical procede de un alcohol polivalente, si los radicales alquilo proceden de un alcohol graso, entonces el radical del compuesto procede de un poliácido.

Polioles adecuados para la preparación del componente V son polietilenglicoles, polipropilenglicoles, polibutilenglicoles y sus polímeros mixtos con un peso molecular de aproximadamente 100 a aproximadamente 5.000, preferiblemente de 200 a 2.000 g/mol. Además, son adecuados alcoxilatos de polioles tales como, por ejemplo, de glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, neopentilglicol así como los oligómeros con 2 a 10 unidades monómeras accesibles a partir de ellos mediante condensación tales como, p. ej., poliglicerol. Alcoxilatos preferidos son aquellos con 1 a 100, en particular 5 a 50 moles de óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno por cada mol de poliál. Particularmente preferidos son los ésteres.

Ácidos grasos con 12 a 26 átomos de C son preferidos para la reacción con los polioles para la formación de los aditivos de ésteres, utilizándose de manera particularmente preferida ácidos grasos de  $C_{18}$  a  $C_{24}$ , en especial ácido esteárico y ácido behénico. Los ésteres pueden también prepararse mediante esterificación de alcoholes polioxialquilados. Se prefieren polioles polioxialquilados totalmente esterificados con pesos moleculares de 150 a 2.000, preferiblemente de 200 a 600. Particularmente adecuados son PEG-600-dibehenato y glicerol-etilenglicol-tribehenato.

Copolímeros de olefina adecuados (componente VI) como constituyente adicional del aditivo de acuerdo con la invención pueden derivarse directamente de monómeros monoetilénicamente insaturados o, indirectamente, por hidrogenación de polímeros que se derivan de monómeros varias veces insaturados tales como isopreno o butadieno. Copolímeros preferidos contienen, junto a etileno, unidades estructurales que se derivan de  $\alpha$ -olefinas con 3 a 24 átomos de C y que presentan pesos moleculares de hasta 120.000 g/mol.  $\alpha$ -olefinas preferidas son propileno, buteno, isobuteno, n-hexeno, isohexeno, n-octeno, iso-octeno, n-deceno, iso-deceno. El contenido en comonómeros en  $\alpha$ -olefinas con 3 a 24 átomos de C se encuentra preferiblemente entre 15 y 50% en moles, de manera particularmente preferida entre 20 y 35% en moles y, en especial, entre 30 y 45% en moles. Estos copolímeros pueden contener también pequeñas cantidades, p. ej. de hasta 10% en moles de otros comonómeros tales como p. ej., olefinas no situadas en posición terminal u olefinas no conjugadas. Se prefieren copolímeros de etileno-propileno. Los copolímeros de olefina pueden prepararse según métodos conocidos, p. ej. mediante catalizadores de Ziegler o de metaloceno.

Otros copolímeros de olefina adecuados son copolímeros de bloques que contienen bloques a base de monómeros A aromáticos y olefinicamente insaturados y bloques a base de poliolefinas B hidrogenadas. Particularmente adecuados son copolímeros de bloques de la estructura  $(AB)_nA$  y  $(AB)_m$ , en donde n es un número entre 1 y 10 y m es un número entre 2 y 10.

La relación de mezcla entre las resinas de alquilfenol de acuerdo con la invención y los polímeros en forma de peine (componente IV), compuestos de polioxialquileo (componente V), copolímeros de olefina puede variar en función del caso de aplicación. Mezclas de aditivos de este tipo contienen preferiblemente, referido a los principios activos, en cada caso 0,1 a 10 partes en peso, preferiblemente 0,2 a 5 partes en peso de al menos un polímero en forma de peine, al menos un compuesto de polioxialquileo y/o un copolímero de olefina por cada parte en peso de la resina de alquilfenol de acuerdo con la invención.

Los aditivos pueden utilizarse por si solos o también junto con otros aditivos, p. ej. con otros reductores del punto de solidificación o coadyuvantes de desencerado, con antioxidantes, mejoradores del índice de cetano, eliminadores de la neblina, desemulsionantes, detergentes, dispersantes, desespumantes, colorantes, inhibidores de la corrosión, aditivos de lubricidad, inhibidores del lodo, odorantes y/o aditivos para reducir el punto de enturbiamiento.

Los aditivos de acuerdo con la invención son adecuados para mejorar las propiedades de flujo en frío así como la lubricidad de aceites combustibles animales, vegetales y/o minerales. En particular, en destilados

medios dispersan a las parafinas que precipitan por debajo del punto de enturbiamiento. Además de ello, también pueden emplearse en calidad de inhibidores de la corrosión o desemulsionantes en aceites combustibles vegetales y/o minerales. En la formulación de paquetes de aditivos que, adicionalmente a las resinas de alquilfenol-aldehído de acuerdo con la invención, contienen en particular copolímeros de etileno (componente II) así como compuestos nitrogenados polares (componente III), se producen menos incompatibilidades, de manera que se obtienen formulaciones estables también sin el empleo de solubilizantes. Especialmente en el caso del uso para la adición de combustibles a base de aceites animales y/o vegetales, éstos no se mezclan, mediante los aditivos de acuerdo con la invención, con hidrocarburos aromáticos y, en particular, con hidrocarburos poliaromáticos.

En la manipulación durante la preparación y elaboración, los aditivos de acuerdo con la invención conducen a menos cargas para la salud en el caso de los colaboradores encargados de las mismas. Además de ello, en calidad de componente de combustible en la combustión conforme a las normas conducen a una menor contaminación medioambiental que los aditivos conocidos del estado de la técnica.

Los aditivos de acuerdo con la invención son particularmente adecuados para mejorar las propiedades de aceites minerales y destilados de aceites minerales tales como combustible de aviones, gasolina, queroseno, diesel y fuelóleo que, con el fin de reducir el contenido en azufre, fueron sometidos a un refinamiento hidrogenante. Estos aceites y destilados de aceites minerales contienen preferiblemente menos de 350 ppm de azufre y, en particular, menos de 100 ppm de azufre tal como, por ejemplo, menos de 50 ppm o 10 ppm de azufre. Además de ello, estos aceites contienen preferiblemente menos de 25% en peso, en particular menos de 22% en peso tal como, por ejemplo, menos de 20% en peso de compuestos aromáticos.

Como destilado medio se designan, en particular, aceites minerales que se obtienen mediante destilación de aceite pesado y que ebulen en el intervalo de 120 a 450°C, por ejemplo queroseno, combustible de aviones, diesel y fuelóleo. Particularmente ventajosas son las composiciones de acuerdo con la invención en aquellos destilados medios que presentan un 90% de los puntos de destilación inferiores a 360°C, en particular 350°C y, en casos especiales, inferiores a 340°C. Por compuestos aromáticos se entiende la suma a base de compuestos aromáticos mono, di- y poli-cíclicos tal como se puede determinar por HPLC conforme a la norma DIN EN 12916 (edición de 2001). Los destilados medios pueden contener también cantidades secundarias tales como, por ejemplo, de hasta 20% en volumen de aceites de origen animal y/o vegetal tal como, por ejemplo, aceite de colza o éster metílico del aceite de colza.

### Ejemplos

Actividad de los aditivos en calidad de mejoradores del flujo en frío

Para valorar el efecto de los aditivos de acuerdo con la invención sobre las propiedades de flujo en frío de destilados medios, los aditivos (A) de acuerdo con la invención se emplearon con diferentes co-aditivos. Los copolímeros de etileno (B) y los dispersantes de parafina (C) empleados tienen las características indicadas más abajo.

La actividad superior de los aditivos de acuerdo con la invención, junto con copolímeros de etileno y dispersantes de parafina para aceites minerales y destilados de aceites minerales se describe, por una parte, con ayuda del ensayo CFPP (ensayo Cold Filter Plugging según la norma EN 116 – ensayo del punto de obstrucción de filtrado en frío).

Además, la dispersión de parafina en destilados medios se determina en el ensayo de sedimentos cortos como sigue:

150 ml de los destilados medios mezclados con los componentes de aditivos indicados en la Tabla se enfriaron hasta -13°C en probetas de 200 ml en un armario de refrigeración a razón de -2°C/hora y se almacenaron durante 16 horas a esta temperatura. A continuación, se determinan y valoran visualmente el volumen y el aspecto tanto de la fase de parafina sedimentada como de la fase en aceite situada por encima de ella. Una escasa cantidad de sedimento y una fase oleosa turbia muestran una buena dispersión de la parafina.

Adicionalmente, se aisló el 20% en volumen inferior y se determinó el punto de enturbiamiento conforme a IP 3015. Una desviación sólo ligera del punto de enturbiamiento de la fase inferior ( $CP_{KS}$ ) del valor ciego del aceite muestra una buena dispersión de parafina.

Se emplearon los siguientes aditivos:

(A) Resinas de alquilfenol

A1) Preparación de una resina de nonilfenol-formaldehído catalizada en condiciones ácidas en éster metílico del ácido del aceite de colza

En un equipo agitador de 1 L con separador de agua y corriente de  $N_2$  se dispusieron 241 g de nonilfenol, 82 g de éster metílico del ácido de aceite de colza y 1,6 g de ácido alquilbencenosulfónico. La mezcla se calentó bajo agitación hasta 120°C. A ello se añadieron entonces, gota a gota, 90 g de disolu-

ción de formaldehído al 35%, y el agua de la reacción se separó por destilación. Después de la adición gota a gota, se calentó hasta 145°C y la mezcla de reacción se continuó agitando todavía durante 1 h a 145°C. Después de enfriar hasta 100°C, se añadieron otros 126 g de éster metílico del aceite de colza.

5 El polímero obtenido tenía un peso molecular Mw de 2.700 g/mol y un índice de acidez de 0,5 mg de KOH/g. En el espectro de <sup>13</sup>C-RMN (500 MHz, disolvente CDCl<sub>3</sub>) del polímero después de separar el disolvente, señales a 174 y 51,5 ppm muestran la presencia de un éster metílico, señales a 130 ppm muestran la presencia de dobles enlaces olefínicos y señales adicionales en el intervalo de 8 a 42 ppm muestran la presencia de radicales alquilo más largos.

10 A2) Preparación de una resina de dodecilfenol-formaldehído catalizada en condiciones ácidas en éster metílico del ácido del aceite de colza

15 En un equipo agitador de 500 ml con separador de agua y corriente de N<sub>2</sub> se dispusieron 124,4 g de nonilfenol, 132,0 g de éster metílico del ácido de aceite de colza y 1,4 g de ácido alquilbencenosulfónico. La mezcla se calentó bajo agitación hasta 120°C. A ello se añadieron entonces, gota a gota, 42,2 g de disolución de formaldehído al 35%, y el agua de la reacción se separó por destilación. Después de la adición gota a gota, se agitó durante 1 h a 120°C, luego se calentó hasta 145°C, y la mezcla de reacción se agitó todavía durante 1 h a esta temperatura.

20 El polímero obtenido tenía un peso molecular Mw de 3.200 g/mol y un índice de acidez de 0,3 mg de KOH/g. En el espectro de <sup>13</sup>C-RMN (500 MHz, disolvente CDCl<sub>3</sub>) del polímero después de separar el disolvente, señales a 174 y 51,5 ppm muestran la presencia de un éster metílico, señales a 130 ppm muestran la presencia de dobles enlaces olefínicos y señales adicionales en el intervalo de 8 a 42 ppm muestran la presencia de radicales alquilo más largos.

A3) Preparación de una resina de alquil C<sub>20/24</sub>-fenol-formaldehído catalizada en condiciones ácidas en éster metílico del ácido del aceite de colza

25 En un equipo agitador de 500 ml con separador de agua y corriente de N<sub>2</sub> se dispusieron 115,7 g de alquil C<sub>20/24</sub>-fenol y 158,3 g de éster metílico del ácido de aceite de colza. La mezcla se calentó bajo agitación hasta 120°C. A ello se añadieron entonces, gota a gota, 26,0 g de disolución de formaldehído al 35%, y el agua de la reacción se separó por destilación. Después de la adición gota a gota, se agitó durante 1 h a 120°C, luego se calentó hasta 145°C y la mezcla de reacción se continuó agitando todavía durante 1 h a esta temperatura.

30 El polímero obtenido tenía un peso molecular Mw de 2.500 g/mol y un índice de acidez de 0,3 mg de KOH/g. En el espectro de <sup>13</sup>C-RMN (500 MHz, disolvente CDCl<sub>3</sub>) del polímero después de separar el disolvente, señales a 174 y 51,5 ppm muestran la presencia de un éster metílico, señales a 130 ppm muestran la presencia de dobles enlaces olefínicos y señales adicionales en el intervalo de 8 a 42 ppm muestran la presencia de radicales alquilo más largos.

A4) Preparación de una resina de nonilfenol-formaldehído catalizada en condiciones ácidas en ácido graso de aceite de bogol

40 En un equipo agitador de 500 ml con separador de agua y corriente de N<sub>2</sub> se dispusieron 96,3 g de nonilfenol, 66,8 g de ácido graso de aceite de bogol y 0,64 g de ácido alquilbencenosulfónico. La mezcla se calentó bajo agitación hasta 120°C. A ello se añadieron entonces, gota a gota, 36,2 g de disolución de formaldehído al 35%, y el agua de la reacción se separó por destilación. Después de la adición gota a gota, se calentó hasta 145°C y la mezcla de reacción se continuó agitando todavía durante 1 h a 145°C.

45 El polímero obtenido tenía un peso molecular Mw de 2.100 g/mol En el espectro de <sup>13</sup>C-RMN (500 MHz, disolvente CDCl<sub>3</sub>) del polímero después de separar el disolvente, señales a 178 ppm muestran la presencia de un ácido carboxílico, señales a 130 ppm muestran la presencia de dobles enlaces olefínicos y señales adicionales en el intervalo de 8 a 42 ppm muestran la presencia de radicales alquilo más largos.

50 A5) Resina de nonilfenol-formaldehído preparada bajo catálisis ácida en nafta disolvente en analogía a A1 (Ejemplo Comparativo). Mw = 2.400 g/mol, al 50% en nafta disolvente.

A6) Resina de alquil C<sub>20/24</sub>-fenol-formaldehído preparada bajo catálisis ácida en nafta disolvente en analogía a A3 (Ejemplo Comparativo). Mw = 2.700 g/mol, al 50% en nafta disolvente.

(B) Caracterización de los copolímeros de etileno empleados

55 B1 Copolímero a base de etileno y 13,6% en moles de acetato de vinilo con una viscosidad de fusión medida a 140°C de 120 mPas; al 50% en queroseno.

- B2 Terpolímero a base de etileno, 13,7% en moles de acetato de vinilo y 1,4% en moles de éster vinílico del ácido neodecanoico con una viscosidad de fusión medida a 140°C de 98 mPas; al 65% en queroseno.
- 5 B3 Mezcla a base de dos partes de copolímero B1 y una parte de copolímero B2, al 65% en queroseno.
- (C) Caracterización de los dispersantes de parafina C empleados
- C1 Producto de reacción de una dodecenil-espirobis lactona con una mezcla a base de amina grasa de sebo primaria y secundaria, al 60% en nafta disolvente (preparado conforme al documento EP 0413279)
- 10 C2 Producto de reacción de un terpolímero a base de  $\alpha$ -olefina C<sub>14/16</sub>, anhídrido del ácido maleico y alilpoliglicol con 2 equivalentes de amina grasa de disebo, al 50% en nafta disolvente (preparado conforme al documento EP 0606055)
- 15 C3 Producto de reacción a base de anhídrido de ácido ftálico y 2 equivalentes de amina di(grasa de sebo hidrogenada), al 50% en nafta disolvente (preparado conforme al documento EP 0 061 894)
- C4 Producto de reacción a base de ácido etilendiaminotetraacético con 4 equivalentes de amina grasa de disebo a la sal de amida-amonio, al 50% en nafta disolvente (preparado conforme al documento EP 0 398 101).

Tabla 1: Caracterización de los aceites de ensayo:

- 20 En calidad de aceites de ensayo se recurrió a aceites actuales de las refinerías europeas. La determinación del valor CFPP tiene lugar conforme a la norma EN 116, y la determinación del punto de enturbiamiento conforme a la norma ISO 3015. La determinación de los grupos hidrocarbonados aromáticos tiene lugar conforme a norma DIN EN 12916 (edición de noviembre de 2001).

|                                      | Aceite de ensayo 1 | Aceite de ensayo 2 | Aceite de ensayo 3 | Aceite de ensayo 4 |
|--------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Destilación                          |                    |                    |                    |                    |
| IBP [°C]                             | 161                | 184                | 169                | 167                |
| 20 % [°C]                            | 210                | 229                | 201                | 204                |
| 90 % [°C]                            | 342                | 333                | 324                | 330                |
| FBP [°C]                             | 365                | 360                | 344                | 357                |
| Punto de enturbiamiento (PE) [°C]    | -9,7               | -6,7               | -6,0               | -5,8               |
| CFPP [°C]                            | -13                | -9                 | -8                 | -8                 |
| Azufre [ppm]                         | 3                  | 31                 | 6                  | 8                  |
| Densidad a 15°C [g/cm <sup>3</sup> ] | 0,836              | 0,834              | 0,825              | 0,830              |

Tabla 2: Ensayo en calidad de mejorador del flujo en frío en el Aceite de ensayo

1

| Ejemplo | Aditivos     |               |               | Aceite de ensayo 1 (PE -9,7°C) |                          |                        |                          |
|---------|--------------|---------------|---------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|
|         | A            | B             | C             | CFPP<br>[°C]                   | Sedimento<br>[% en vol.] | Aspecto<br>fase oleosa | CP <sub>KS</sub><br>[°C] |
|         | 50 ppm<br>A1 | 300 ppm<br>B1 | -             | -26                            | 10                       | nebuloso               | -4,2                     |
|         | 50 ppm<br>A1 | 300 ppm<br>B1 | 100 ppm<br>C2 | -30                            | 3                        | turbio                 | -8,7                     |
|         | 50 ppm<br>A1 | 400 ppm<br>B1 | -             | -27                            | 20                       | nebuloso               | -4,8                     |
|         | 50 ppm<br>A1 | 350 ppm<br>B1 | 100 ppm<br>C2 | -30                            | 1                        | turbio                 | -9,3                     |
|         | 50 ppm<br>A1 | 450 ppm<br>B1 | -             | -28                            | 15                       | nebuloso               | -6,4                     |
|         | 50 ppm<br>A2 | 300 ppm<br>B1 | 100 ppm<br>C2 | -28                            | 1                        | turbio                 | -9,2                     |
|         | 75 ppm<br>A2 | 350 ppm<br>B1 | 75 ppm<br>C2  | -29                            | 2                        | turbio                 | -9,0                     |

| Ejemplo | Aditivos     |               |               | Aceite de ensayo 1 (PE -9,7°C) |                          |                        |                          |
|---------|--------------|---------------|---------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|
|         | A            | B             | C             | CFPP<br>[°C]                   | Sedimento<br>[% en vol.] | Aspecto<br>fase oleosa | CP <sub>KS</sub><br>[°C] |
|         | 90 ppm<br>A3 | 360 ppm<br>B1 | 50 ppm<br>C3  | -28                            | 3                        | turbio                 | -7,5                     |
| (Comp.) | -            | 350 ppm<br>B1 | -             | -23                            | 60                       | claro                  | -1,6                     |
| (Comp.) | -            | 450 ppm<br>B1 | 100 ppm<br>C2 | -23                            | 40                       | claro                  | -3,2                     |
| (Comp.) | 50 ppm<br>A5 | 300 ppm<br>B1 | 100 ppm<br>C2 | -25                            | 20                       | nebuloso               | -3,8                     |
| (Comp.) | 50 ppm<br>A5 | 350 ppm<br>B1 | 100 ppm<br>C2 | -27                            | 30                       | nebuloso               | -4,3                     |

Tabla 3: Ensayo en calidad de mejorador del flujo en frío en el Aceite de ensayo

2

| Ejemplo | Aditivos     |               |              | Aceite de ensayo 2 (PE -6,7°C) |                          |                        |                          |
|---------|--------------|---------------|--------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|
|         | A            | B             | C            | CFPP<br>[°C]                   | Sedimento<br>[% en vol.] | Aspecto<br>fase oleosa | CP <sub>KS</sub><br>[°C] |
|         | 33 ppm<br>A1 | 75 ppm<br>B3  | 67 ppm<br>C2 | -28                            | 2                        | turbio                 | -4,2                     |
|         | 33 ppm<br>A1 | 120 ppm<br>B3 | 67 ppm<br>C2 | -30                            | 0                        | turbio                 | -5,7                     |
|         | 40 ppm<br>A1 | 70 ppm<br>B3  | 40 ppm<br>C1 | -27                            | 5                        | turbio                 | -2,6                     |
|         | 40 ppm<br>A1 | 120 ppm<br>B3 | 40 ppm<br>C1 | -29                            | 0                        | turbio                 | -5,7                     |
|         | 50 ppm<br>A2 | 120 ppm<br>B3 | 40 ppm<br>C4 | -27                            | 0                        | turbio                 | -5,5                     |
| (Comp.) | 33 ppm<br>A5 | 75 ppm<br>B3  | 67 ppm<br>C2 | -24                            | 10                       | claro                  | -1,5                     |
| (Comp.) | 40 ppm<br>A5 | 70 ppm<br>B3  | 40 ppm<br>C1 | -24                            | 20                       | nebuloso               | -0,8                     |

| Ejemplo | Aditivos     |               |              | Aceite de ensayo 2 (PE -6,7°C) |                          |                        |                          |
|---------|--------------|---------------|--------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|
|         | A            | B             | C            | CFPP<br>[°C]                   | Sedimento<br>[% en vol.] | Aspecto<br>fase oleosa | CP <sub>KS</sub><br>[°C] |
| (Comp.) | 40 ppm<br>A5 | 120 ppm<br>B3 | 40 ppm<br>C1 | -25                            | 10                       | nebuloso               | -3,9                     |

Tabla 4: Ensayo en calidad de mejorador del flujo en frío en el Aceite de ensayo

3

| Ejemplo | Aditivos     |               |               | Aceite de ensayo 3 (PE -8,0°C) |                          |                        |                          |
|---------|--------------|---------------|---------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|
|         | A            | B             | C             | CFPP<br>[°C]                   | Sedimento<br>[% en vol.] | Aspecto<br>fase oleosa | CP <sub>KS</sub><br>[°C] |
|         | 80 ppm<br>A1 | 300 ppm<br>B3 | 160 ppm<br>C2 | -28                            | 10                       | nebuloso               | -3,9                     |
|         | 80 ppm<br>A2 | 300 ppm<br>B3 | 160 ppm<br>C2 | -29                            | 15                       | nebuloso               | -2,2                     |
|         | 80 ppm<br>A1 | 300 ppm<br>B3 | 160 ppm<br>C4 | -28                            | 10                       | nebuloso               | -3,5                     |
| (Comp.) | 80 ppm<br>A5 | 300 ppm<br>B3 | 160 ppm<br>C2 | -24                            | 35                       | claro                  | -0,5                     |
| (Comp.) | 80 ppm<br>A5 | 300 ppm<br>B3 | 160 ppm<br>C4 | -22                            | 30                       | claro                  | 0,0                      |

Tabla 5: Ensayo en calidad de mejorador del flujo en frío en el Aceite de ensayo

4

| Ejemplo | Aditivos     |               |               | Aceite de ensayo 4 (PE -8,0°C) |                          |                        |                          |
|---------|--------------|---------------|---------------|--------------------------------|--------------------------|------------------------|--------------------------|
|         | A            | B             | C             | CFPP<br>[°C]                   | Sedimento<br>[% en vol.] | Aspecto<br>fase oleosa | CP <sub>KS</sub><br>[°C] |
|         | 80 ppm<br>A1 | 300 ppm<br>B3 | 160 ppm<br>C2 | -28                            | 5                        | turbio                 | -5,3                     |
|         | 80 ppm<br>A2 | 300 ppm<br>B3 | 160 ppm<br>C2 | -30                            | 5                        | turbio                 | -6,1                     |
|         | 80 ppm<br>A2 | 300 ppm<br>B3 | 160 ppm<br>C4 | -26                            | 5                        | turbio                 | -5,6                     |
| (Comp.) | 80 ppm<br>A5 | 300 ppm<br>B3 | 160 ppm<br>C2 | -21                            | 25                       | claro                  | -3,2                     |
| (Comp.) | 80 ppm<br>A5 | 300 ppm<br>B3 | 160 ppm<br>C4 | -21                            | 25                       | claro                  | -2,7                     |

Los ensayos demuestran que los aditivos de acuerdo con la invención son superiores a los aditivos del estado conocido de la técnica en relación con la mejora de la capacidad de flujo en frío y, en particular, con la reducción del CFPP y de la dispersión de parafina de destilados medios. Determinan una dispersión mejorada de parafina o, alternativamente, una dispersión equiparable de parafina en el caso de una dosificación menor de aditivo.

## Estabilidad de fases de los aditivos

Para valorar la estabilidad de fases de mezclas de aditivos que contienen aditivos de acuerdo con la invención, los principios activos arriba recogidos se homogeneizaron a 60°C con agitación conforme a las relaciones de masa indicadas en la Tabla 6. A continuación, se valoró visualmente la estabilidad de las disoluciones después de almacenamiento durante una semana a 40°C

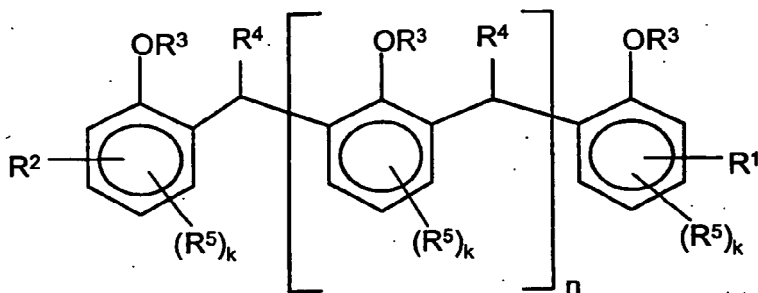
5

Tabla 6:

| Ejemplo | Aditivo       |               |               | Valoración visual |
|---------|---------------|---------------|---------------|-------------------|
|         | A             | B             | C             |                   |
|         | 15 % de<br>A1 | 70% de<br>B2  | 15 % de<br>C1 | Turbio homogéneo  |
|         | 15 % de<br>A2 | 70 % de<br>B2 | 15 % de<br>C2 | Turbio homogéneo  |
| (Comp.) | 15 % de<br>A6 | 70 % de<br>B2 | 15 % de<br>C2 | Bifásico          |
| (Comp.) | 15 % de<br>A6 | 70 % de<br>B1 | 15 % de<br>C1 | Bifásico          |

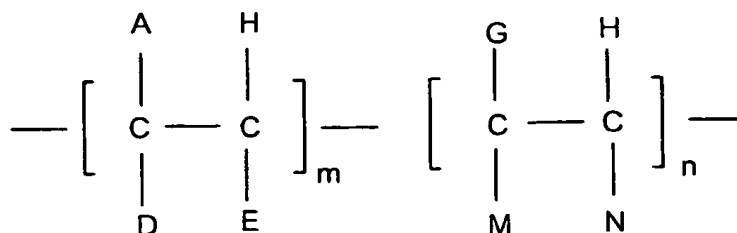
## REIVINDICACIONES

1.- Resinas de alquifenol-aldehído que contienen oligómeros o polímeros con una unidad estructural repetitiva de la fórmula



en donde

- 5      $R^1$      representa un radical alquilo o alquenilo ramificado con 10 a 40 átomos de C     que porta al me-  
nos un grupo carboxilo, carboxilato y/o éster,
- $R^2$      representa hidrógeno o  $R^1$ ,
- $R^3$      representa hidrógeno o un grupo alcoxi de la fórmula
- $$-(A-O)_m-H,$$
- 10     A     representa un grupo alquileo  $C_2$  a  $C_4$ ,
- $m$      representa un número de 1 a 100,
- $R^4$      representa hidrógeno, un radical alquilo  $C_1$  a  $C_{11}$  o un grupo carboxilo,
- $R^5$      representa alquilo o alquenilo  $C_1$ - $C_{200}$ , O-  $R^6$  u O-C(O)- $R^6$ ,
- $R^6$      representa alquilo o alquenilo  $C_1$ - $C_{200}$ ,
- 15     n     representa un número de 1 a 100 y
- $k$      representa 1 ó 2.
- 2.- Compuestos según la reivindicación 1, en donde  $R^1$  representa un radical alquilo o alquenilo  $C_{12}$  a  $C_{22}$  ramificado que porta al menos un grupo carboxilo, carboxilato y/o éster.
- 3.- Compuestos según las reivindicaciones 1 y ó 2, en donde  $R^3$  representa hidrógeno.
- 20     4.- Compuestos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en donde A representa un grupo etileno.
- 5.- Compuestos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en donde  $R^4$  representa hidrógeno.
- 6.- Compuestos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, en donde  $R^5$  y  $R^6$  representan, independientemente uno de otro, alquilo  $C_4$  a  $C_{20}$ .
- 7.- Compuestos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, en donde n representa un número de 2 a 10.
- 25     8.- Composiciones que contienen al menos un compuesto según al menos una o varias de las reivindicaciones 1 a 7 y al menos un copolímero de etileno-éster insaturado (componente II).
- 9.- Composiciones que contienen al menos un compuesto según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7 y al menos un compuesto nitrogenado polar soluble en aceite, que es un producto de reacción de amina grasa con compuestos que contienen un grupo acilo (componente III).
- 30     10.- Composiciones que contienen al menos un compuesto según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7 y al menos un polímero en forma de peine (compuesto IV) de la fórmula



en donde significan

A R', COOR', OCOR', R"-COOR', OR';

D H, CH<sub>3</sub>, A o R";

5 E H, A;

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

M H, COOR", OCOR", OR", COOH;

N H, R", COOR", OCOR", un radical arilo;

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

10 R" una cadena hidrocarbonada con 1 a 10 átomos de carbono;

m un número entre 0,4 y 1,0; y

n un número entre 0 y 0,6.

15 11.- Composiciones, que contienen al menos un compuesto según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7 y al menos un compuesto de polioxialquileo, que es un éster, éter y éter/éster de polioles que portan al menos un radical alquilo con 12 a 30 átomos de C (componente V).

12.- Composiciones, que contienen al menos un compuesto según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7 y al menos un copolímero de olefina que, junto a etileno, contiene unidades estructurales que se derivan de  $\alpha$ -olefinas con 3 a 24 átomos de C, y presenta un peso molecular de hasta 120.000 g/mol (componente VI).

20 13.- Composición de materiales combustibles con un contenido en azufre menor que 350 ppm, que contiene un destilado de aceite mineral o un aceite obtenido a partir de materias primas vegetales o animales y 1 a 1000 ppm de un compuesto según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7 o una composición según una o varias de las reivindicaciones 8 a 12.

14.- Composición de materiales combustibles según la reivindicación 13, en donde el destilado de aceite mineral es un destilado medio.

25 15.- Uso de un compuesto según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7 o de una composición según una o varias de las reivindicaciones 8 a 12 para mejorar la lubricidad de destilados medios con un contenido en azufre menor que 350 ppm o de aceites obtenidos a partir de materias primas vegetales o animales.

30 16.- Uso de un compuesto según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7 o de una composición según una o varias de las reivindicaciones 8 a 12 para mejorar las propiedades en frío de destilados medios con un contenido en azufre menor que 350 ppm o de aceites obtenidos a partir de materias primas vegetales o animales.

17.- Uso de un compuesto según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7 o de una composición según una o varias de las reivindicaciones 8 a 12 para la separación de emulsiones a partir de destilados medios con un contenido en azufre menor que 350 ppm o de aceites obtenidos a partir de materias primas vegetales o animales con agua..