

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 371**

51 Int. Cl.:

C10L 1/16 (2006.01)

C10L 1/196 (2006.01)

C10L 1/197 (2006.01)

C10L 1/198 (2006.01)

C10L 1/224 (2006.01)

C10L 1/236 (2006.01)

C10L 10/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07011538 .1**

96 Fecha de presentación: **13.06.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1881053**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.01.2008**

54 Título: **Aditivos para mejorar las propiedades en frío de aceites combustibles**

30 Prioridad:
18.07.2006 DE 102006033150

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.05.2012

73 Titular/es:
**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED
CITCO BUILDING WICKHAMS CAY P.O. BOX 662
ROAD TOWN, TORTOLA, VG**

72 Inventor/es:
**Siggelkow, Bettina;
Reimann, Werner;
Krull, Matthias;
Neuhaus, Ulrike;
Kupetz, Markus y
Graf, Andre**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, 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).

ES 2 381 371 T3

DESCRIPCIÓN

Aditivos para mejorar las propiedades en frío de aceites combustibles

- 5 La presente invención se refiere a mezclas de aditivos que contienen terpolímeros de etileno-propeno-éster vinílico junto a otro aditivo de frío, que presentan una manipulabilidad mejorada y propiedades técnicas de aplicación mejoradas como aditivos de frío para aceites combustibles.

10 Los aceites crudos y destilados medios obtenidos por destilación de aceites crudos tales como gasóleo, aceite diesel o aceite de calefacción contienen, dependiendo del origen de los aceites crudos, diferentes cantidades de n-parafinas, las cuales, al disminuir la temperatura, cristalizan como cristales en forma de plaquitas y se aglomeran en parte bajo la inclusión de aceite. Mediante esta cristalización y aglomeración se produce un empeoramiento de las propiedades de flujo de los aceites o destilados, con lo cual pueden aparecer perturbaciones en la obtención, transporte, almacenamiento y/o empleo de los aceites minerales y destilados de aceites minerales. Durante el

15 transporte de aceites minerales a través de tuberías, el fenómeno de la cristalización puede conducir, ante todo en invierno, a depósitos en las paredes de las tuberías y, en casos particulares, p. ej., en el caso de parada de un oleoducto, incluso a su total obstrucción. En el almacenamiento y tratamiento ulterior de los aceites minerales puede ser, además, necesario en invierno almacenar los aceites minerales en tanques caldeados con el fin de garantizar su capacidad de flujo. En el caso de destilados de aceites minerales se producen, como consecuencia de la

20 cristalización, eventualmente obstrucciones de los filtros en motores diesel y hogares, con lo cual se impide una dosificación segura de los combustibles y, bajo determinadas circunstancias, se manifiesta una interrupción completa de la aportación del combustible o agente calefactor.

25 Junto a los métodos clásicos para eliminar las parafinas separadas por cristalización (de modo térmico, mecánico o con disolventes), que únicamente se refieren a la eliminación de las sedimentaciones ya formadas, se emplean de forma creciente aditivos químicos, los denominados mejoradores de flujo. A menudo, estos aditivos contienen dos componentes: por una parte, componentes que actúan como gérmenes cristalinos adicionales y que cristalizan con las parafinas, que determinan un número mayor de cristales de parafina más pequeños con una forma cristalina modificada (nucleadores) y, por otra, componentes limitadores del crecimiento de los cristales una vez formados

30 (arrestadores). Los cristales de parafina modificados tienden menos a la aglomeración, de modo que los aceites mezclados con estos aditivos se pueden bombear o elaborar todavía a temperaturas que se encuentran a menudo más de 20°C por debajo que en el caso de aceites sin aditivos.

35 Como consecuencia de las reservas decrecientes de petróleo en el mundo, se transportan y elaboran aceites crudos cada vez más pesados y, con ello, ricos en parafina, los cuales, como consecuencia de ello, conducen también a aceites combustibles más ricos en parafinas. Además de ello, la desulfuración hidratante de aceites combustibles, creciente por motivos medioambientales, conduce a una elaboración modificada de los aceites crudos que, en parte, conduce también a una proporción incrementada de parafinas críticas en frío en el aceite combustible. En aceites de este tipo, la solubilidad y actividad de los aditivos conocidos del estado de la técnica es a menudo insatisfactoria.

40 Además, las escasas tolerancias de la tecnología moderna de los motores, que son necesarias para cumplir con los valores de emisión, requieren aceites combustibles muy puros. Los aditivos conocidos del estado de la técnica, en particular los componentes aditivos empleados como formadores de gérmenes cristalinos, contienen, sin embargo, a menudo pequeñas proporciones de componentes difícilmente solubles y, en parte, recristalizantes que pueden conducir a problemas en las instalaciones de inyección o bien a acumulaciones en los filtros de combustible

45 antepuestos.

Una clase de aditivos conocida y empleada en muchas ocasiones para la mejora de las propiedades en frío de aceites minerales y de destilados medios producidos a partir de éstos, son copolímeros a base de etileno y ésteres vinílicos, en particular etileno y acetato de vinilo. En este caso, se trata de polímeros parcialmente cristalinos, cuyo

50 modo de acción se explica a través de una co-cristalización de sus secuencias de poli(etileno) con las n-parafinas que resultan, durante el enfriamiento a partir de los destilados medios. Mediante esta cooperación física se modifican la forma, el tamaño y las propiedades de adhesión de los cristales de parafina resultantes en la medida en que resultan muchos cristales pequeños que pasan por el filtro del combustible y que pueden ser aportados a la cámara de combustión.

55 En particular, los copolímeros de etileno empleados como formadores de gérmenes cristalinos o bien agentes nucleantes, con el fin de cumplir su función, deben presentar una escasa solubilidad en aceite, con el fin de cristalizar durante el enfriamiento del aceite con o poco antes de las parafinas. Como formadores de gérmenes cristalinos se emplean preferiblemente copolímeros de etileno con un bajo contenido en comonómeros y, con ello, largas secuencias de poli(etileno) libres, que están particularmente bien capacitadas para la co-cristalización con las parafinas de cadena larga que precipitan primero a partir del aceite. Sin embargo, con el fin de ser disueltos por

60

completo por encima del punto de enturbiamiento del aceite y no ser ellos mismos la causa de obstrucciones de los filtros, estos copolímeros de etileno-éster vinílico requieren, en virtud de su elevada cristalinidad propia, ser manipulados y dosificados a temperatura elevada o, alternativamente, ser transportados y elaborados muy diluidos con disolventes. En caso contrario, existe el riesgo de que los aditivos permanezcan sin disolver, con lo cual no pueden desplegar toda su actividad y, además de ello, pueden ser causa de acumulaciones en los filtros y obstrucciones de los filtros.

Además de ello, en particular los grupos de inyección y las bombas de los actuales conceptos de motores requieren combustibles muy limpios. Incluso pequeñas proporciones de componentes aditivos no disueltos son a este respecto extremadamente indeseadas. Una eliminación de componentes secundarios de polímeros de este tipo mediante filtración es muy compleja, si es en todo caso posible.

También es conocido mejorar la capacidad de flujo propia de copolímeros de etileno-éster vinílico así como sus dispersiones mediante una elevada proporción de las así denominadas ramificaciones de cadena corta tal como puede ajustarse, por ejemplo, mediante polimerización a temperaturas elevadas y/o bajas presiones. Estas ramificaciones de cadena corta se forman mediante reacciones de transferencia de cadena intramoleculares ("mecanismo de retromordida"), durante la polimerización en cadena de los radicales, y esencialmente consisten en radicales butilo y etilo (véase, p. ej., *Macromolecules* 1997, 30, 246-256). No obstante, estas ramificaciones de cadena corta reducen claramente la actividad de estos polímeros como aditivos de frío.

Estructuras equiparables a las ramificaciones de cadena corta y los efectos ligados a ellas se obtienen mediante la incorporación de comonómeros ramificados tales como isobutileno (documento EP-A-0 099 646), 4-metilpenteno (documento EP-A-0 807 642) o diisobutileno (documento EP-A-0 203 554) en copolímeros EVA: con la incorporación creciente de estos monómeros se observa ciertamente una mejora de la capacidad de flujo y de la solubilidad de los polímeros, pero al mismo tiempo disminuye también su actividad como aditivo de frío.

El documento US-3 961 916 da a conocer aceites combustibles que, para mejorar las propiedades de flujo en frío, contienen dos copolímeros a base de etileno y ésteres insaturados, los cuales actúan como nucleadores o bien arrestores para la cristalización de parafinas.

El documento EP-A-0 190 553 da a conocer terpolímeros a base de etileno, 20-40% en peso de acetato de vinilo y propeno que presentan un grado de ramificación de 8 a 25 grupos $\text{CH}_3/100$ grupo CH_2 . Estos polímeros, a considerar como inhibidores del crecimiento, solos apenas muestran actividad como mejoradores del flujo en frío y, para mejorar la solubilidad de copolímeros EVA habituales, se emplean con un contenido equiparable en acetato de vinilo.

El documento US-4 178 950 da a conocer terpolímeros a base de etileno, 10 a 45% en peso de acetato de vinilo, 0,01 a 5,0% en peso de propeno o buteno y su uso como supresor del punto de fluidez para aceites residuales. No se dan a conocer mezclas de polímeros.

El documento DE-A-2 037 673 da a conocer mezclas de polímeros a base de copolímeros de etileno-acetato de vinilo de diferente peso molecular en calidad de mejoradores del flujo en frío, los cuales, junto a etileno en calidad de olefina, pueden contener también propeno.

El documento EP-A-0 406 684 da a conocer mezclas de polímeros que contienen A) copolímeros a base de etileno, 25-35% en peso de acetato de vinilo, eventualmente 5 a 15% en peso de una olefina y un grado de ramificación de 3 a 15 grupos CH_3 , así como B) otro copolímero de etileno-acetato de vinilo y, eventualmente, C) un poli(met)acrilato de alquilo. El terpolímero a base de etileno, acetato de vinilo y diisobutileno documentado en el ejemplo se emplea, junto con un copolímero EVA con bajo contenido en comonómeros, a considerar como formador de gérmenes cristalinos, en calidad de mejorador del flujo en frío. No se muestra el empleo de propeno como comonómero para nucleadores, ni en combinación con arrestores ni en combinación con polímeros peine.

Mediante ramificaciones de cadena corta, como también de cadena larga y, en particular, comonómeros olefínicos ramificados se puede ciertamente mejorar la capacidad de flujo propia de polímeros a base de etileno y ésteres insaturados, pero a menudo esto va acompañado de una pérdida de actividad como mejoradores del flujo en frío, dado que se abandona el intervalo óptimo de las longitudes de las secuencias de polietileno para la co-cristalización con parafinas, o bien ya incluso cantidades menores de los comonómeros determinan una perturbación de las secuencias de polietileno tan elevada que ya no es posible una co-cristalización eficaz con las parafinas del aceite y, en particular, una estimulación de la cristalización de parafinas (nucleización). Además de ello, estos nucleadores contienen a menudo porciones muy difícilmente solubles y que recristalizan en el aceite que pueden conducir a obstrucciones de filtros e instalaciones de inyección.

La incorporación de grandes cantidades de las olefinas ramificadas conocidas tales como isobutileno, 4-metilpenteno y diisobutileno en polímeros a base de etileno y ésteres insaturados queda limitada, además, debido a que estas olefinas tienen un efecto moderador sobre la polimerización tan intenso que la demanda de iniciadores alcanza un nivel prohibitivo para aplicaciones comerciales, no se alcanza ningún peso molecular suficientemente elevado y/o no se puede conseguir ninguna conversión comercialmente interesante durante la polimerización. Además de ello, los productos fuertemente ramificados con cadenas cortas que resultan de lo anterior no muestran actividad alguna suficiente como agentes nucleantes para la cristalización de parafinas.

Por consiguiente, era misión de la presente invención proporcionar aditivos para mejorar la capacidad de flujo en frío de aceites combustibles que puedan fluir y sean bombeables sin problemas en una forma lo más concentrada posible a temperaturas lo más bajas posibles, que muestren una actividad mejorada con respecto a los aditivos del estado conocido de la técnica como mejoradores del flujo en frío y que no contengan porciones insolubles que conduzcan a obstrucciones de válvulas y/o filtros.

Se ha encontrado ahora que concentrados de aditivos que, en calidad de agentes nucleantes para parafinas, contienen terpolímeros a base de etileno, propeno y ésteres insaturados con unas pocas ramificaciones de cadena corta muestran una muy buena manipulabilidad y capacidad de mezcladura a bajas temperaturas y, al mismo tiempo, una actividad superior como aditivo de frío. Además, estos aditivos contienen menos porciones difícilmente solubles que los copolímeros de etileno conocidos del estado de la técnica.

Por consiguiente, objeto de la invención son mezclas de aditivos, que contienen

A) al menos un terpolímero a base de etileno, propeno y al menos un éster etilénicamente insaturado, que

i) contiene 6,0 a 12,0% en moles de al menos un éster etilénicamente insaturado con unidades estructurales derivadas de un radical alquilo C₁ a C₃,

ii) contiene 0,5 a 4,0 grupos metilo derivados de propeno por cada 100 átomos de C alifáticos,

iii) presenta menos de 8,0 grupos metilo procedentes de extremos de cadenas por cada 100 grupos CH₂, y

B) 0,5 a 20 partes en peso, referidas a A), de al menos otro componente, eficaz como aditivo de frío para aceites minerales, seleccionado de

B1) copolímeros a base de etileno y compuestos etilénicamente insaturados, cuyo contenido en compuestos etilénicamente insaturados es al menos 2% en moles superior que el contenido del terpolímero definido en A) en ésteres etilénicamente insaturados,

B2) polímeros peine, y

B3) mezclas a base de B1) y B2).

Otro objeto de la invención es el uso de mezclas de aditivos a base de A) y B) para mejorar la capacidad de flujo en frío de aceites combustibles.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para mejorar la capacidad de flujo en frío de aceites combustibles, añadiendo al aceite combustible una mezcla de aditivos a base de A) y B).

Otro objeto de la invención son aceites combustibles con una capacidad de flujo en frío mejorada que contienen una mezcla de aditivos a base de A) y B).

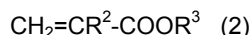
Ésteres insaturados, adecuados de acuerdo con la invención para el componente A) son, en particular, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 4 átomos de C así como ésteres del ácido acrílico y metacrílico con alcoholes grasos con 1 a 3 átomos de C.

Particularmente preferidos como ésteres etilénicamente insaturados son ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 2 a 12 átomos de C. En este caso se trata preferiblemente de aquellos de la Fórmula 1



en donde R¹ representa alquilo C₁ a C₃, preferiblemente representa alquilo C₂ a C₃. Ejemplos de ésteres vinílicos adecuados son acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo e isobutirato de vinilo. Es particularmente preferido acetato de vinilo.

- 5 Son además preferidos como ésteres etilénicamente insaturados ésteres del ácido acrílico y metacrílico con alcoholes grasos con 1 a 12 átomos de C. En este caso, se trata preferiblemente de aquellos de la Fórmula 2



- 10 en donde R² significa hidrógeno o metilo y R³ significa alquilo C₁ a C₃, preferiblemente alquilo C₁ o C₂. Ésteres del ácido acrílico y metacrílico adecuados comprenden, p. ej., (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n- e iso-propilo, así como mezclas de estos comonómeros. Son particularmente preferidos acrilato de metilo y acrilato de etilo.

- 15 El contenido del terpolímero A) en ésteres insaturados se encuentra preferiblemente entre 7,0 y 11,5% en moles y, en particular, entre 8,0 y 11,0% en moles tal como, por ejemplo, entre 8,5 y 10,5% en moles. En el caso del acetato de vinilo, particularmente preferido como éster etilénicamente insaturado, el contenido se encuentra preferiblemente entre 12,0 y 29,0% en peso y, en particular, entre 18 y 28% en peso tal como, por ejemplo, entre 20,0 y 27,0% en peso. La determinación del contenido en comonómeros tiene lugar mediante pirolisis del polímero y subsiguiente titulación del ácido carboxílico separado.

- 20 Los terpolímeros A pueden contener, adicionalmente, cantidades secundarias de, por ejemplo, hasta 4% en moles, preferiblemente hasta 2,5% en moles tal como, por ejemplo, 0,1 a 2,0% en moles de unidades estructurales que se derivan de ésteres insaturados con cadenas de alquilo más largas. Ésteres insaturados adecuados para ello son ésteres vinílicos de la Fórmula (1) y/o ésteres del ácido (met)acrílico de la Fórmula (2), en las que R² y R³, independientemente uno de otro, representan un radical alquilo con 4 a 20 átomos de C. Estos radicales alquilo pueden ser lineales o ramificados. Preferiblemente son ramificados.

- 30 El contenido del terpolímeros A en grupos metilo que se derivan de propeno se encuentra preferiblemente entre 0,7 y 3,5 y, particularmente, entre 1,0 y 3,0 tal como, por ejemplo, entre 1,1 y 2,6 grupos metilo por cada 100 átomos de C alifáticos.

- 35 El número de los grupos metilo derivados de propeno (propeno-CH₃) por cada 100 átomos de C alifáticos en el terpolímero A) se determina mediante espectroscopía de ¹³C-RMN. Así, terpolímeros a base de etileno, ésteres vinílicos y propeno muestran señales características de grupos metilo unidos a la cadena principal del polímero entre aproximadamente 19,3 y 20,2 ppm, que en el experimento de DEPT tienen un signo positivo. La integral de esta señal de los grupos laterales metilo derivados de propeno de la cadena principal del polímero se establece, con respecto a todos los átomos de C alifáticos de la cadena principal del polímero, en una relación entre aproximadamente 22 y 44 ppm. Las señales eventualmente procedentes de los radicales alquilo de los ésteres insaturados y que se superponen con las señales de la cadena principal de polímero se sustraen de la integral total de los átomos de C alifáticos sobre la base de la señal del grupo metino contiguo al grupo carbonilo del éster insaturado. Mediciones de este tipo se pueden llevar a cabo, por ejemplo, con espectrómetros de RMN a una frecuencia de medición de 125 MHz a 30°C en disolventes tales como CDCl₃ o C₂D₂Cl₄.

- 45 El número de los grupos metilo que proceden de los extremos de las cadenas en los terpolímeros A) se encuentra preferiblemente entre 2,0 y 7,0 CH₃/100 grupos CH₂ y, particularmente, entre 2,5 y 6,5 CH₃/100 grupos CH₂ tal como, por ejemplo, entre 3,0 y 6,0 CH₃/100 grupos CH₂.

- 50 Por el número de los grupos metilo que proceden de los extremos de las cadenas se entienden todos aquellos grupos metilo del terpolímero A) que no proceden de los ésteres insaturados empleados como comonómeros. Por consiguiente, por ello se entienden tanto los grupos metilo que se encuentran en los extremos de las cadenas principales, incluidos los grupos metilo derivados de unidades estructurales del moderador, como también los grupos metilo procedentes de las ramificaciones de cadenas cortas.

- 55 El número de los grupos metilo que proceden de los extremos de las cadenas se determina mediante espectroscopía de ¹H-RMN, ajustándose en relación la integral de las señales de los protones metilo que aparecen habitualmente en el espectro de ¹H-RMN, con un desplazamiento químico entre aproximadamente 0,7 y 0,9 ppm (con respecto a TMS) con la integral de las señales de los protones metileno que aparecen a 0,9 hasta 1,9 ppm. Los grupos metilo y metileno que proceden de radicales alquilo de los comonómeros tales como, por ejemplo, el grupo acetilo del acetato de vinilo, no se incluyen ni se restan. Las señales a atribuir a las unidades estructurales del moderador se han de asociar de manera correspondiente a los protones metilo o metileno. Del valor que resulta de ello se sustrae el

número de los grupos metilo que proceden de propeno, determinado mediante espectroscopía de ^{13}C -RMN, con el fin de obtener el número de los grupos metilo que proceden de los extremos de las cadenas. Espectros de ^1H -RMN adecuados pueden recogerse, por ejemplo, con una frecuencia de medición de 500 MHz a 30°C en disolventes tales como CDCl_3 o $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$.

Preferiblemente, la suma G a base de contenido molar en éster insaturado i) y el número de los grupos metilo derivados de propeno por cada 100 átomos de C alifáticos del polímero ii)

$$G = [\% \text{ en moles de ésteres insaturados}] + [\text{propeno-CH}_3]$$

se encuentra entre 8,0 y 14,0 y, especialmente, entre 9,5 y 13,0 tal como, por ejemplo, entre 10,0 y 12,5. Los dos sumandos se han de sumar como números adimensionales.

El peso molecular medio ponderal Mw, determinado mediante cromatografía de permeación en gel frente a patrones de poli(estireno), de los terpolímeros A) se encuentra preferiblemente entre 2.500 y 50.000 g/mol, preferiblemente entre 4.000 y 30.000 g/mol tal como, por ejemplo, entre 5.000 y 25.000 g/mol. La viscosidad de fusión determinada a 140°C de los terpolímeros A) se encuentra entre 100 y 5.000 mPas, preferiblemente entre 150 y 2.500 mPas y, en particular, entre 200 y 2.000 mPas.

Para todos los análisis, el polímero se libera previamente durante dos horas a 140°C en vacío (100 mbar) de monómeros residuales y eventuales porciones de disolventes.

Los polímeros de etileno A) al igual que B1) se pueden preparar, independientemente uno de otro, mediante procedimientos de copolimerización habituales tales como, por ejemplo, polimerización en suspensión, polimerización con disolventes, polimerización en fase gaseosa o polimerización en masa a alta presión. Preferiblemente, la polimerización en masa a alta presión se lleva a cabo a presiones por encima de 100 MPa, preferiblemente entre 100 y 300 MPa tales como, por ejemplo, entre 150 y 275 MPa, y temperaturas de 100 a 340°C, preferiblemente de 150 a 310°C tales como, por ejemplo, entre 200 y 280°C. Mediante la elección adecuada de las condiciones de la reacción así como de las cantidades empleadas de monómeros se pueden ajustar el contenido en propeno, al igual que la magnitud de las ramificaciones de cadena corta/extremos de las cadenas. Así, en particular temperaturas de reacción bajas y/o presiones altas conducen a proporciones bajas de ramificaciones de cadena corta y, con ello, a un número reducido de extremos de las cadenas.

La reacción de los monómeros se inicia mediante iniciadores formadores de radicales (iniciadores de las cadenas de radicales). A esta clase de sustancias pertenecen, p. ej., oxígeno, hidroperóxidos, peróxidos y compuestos azo tales como hidroperóxido de cumol, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de dibenzoilo, bis-(2-etilhexil)peróxido-carbonato, perpivalato de t-butilo, permaleinato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de t-butilcumilo, diperoxido de (t-butilo), 2,2'-azo-bis(2-metilpropanonitrilo), 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo). Los iniciadores se emplean individualmente o en forma de mezcla a base de dos o más sustancias en cantidades de 0,01 a 10% en peso, preferiblemente de 0,05 a 5% en peso, referido a la mezcla de monómeros.

La polimerización en masa a alta presión se lleva a cabo en reactores de alta presión conocidos, p. ej. autoclaves o reactores tubulares, de forma discontinua o continua, habiéndose acreditado particularmente reactores tubulares de funcionamiento continuo. En la mezcla de reacción pueden estar contenidos disolventes tales como hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos, o mezclas de hidrocarburos, benceno o tolueno. Se prefiere el modo de trabajo esencialmente exento de disolvente. En una forma de realización preferida de la polimerización, la mezcla a base de los monómeros, el iniciador y, en la medida en que se emplee, el moderador, es aportada a un reactor tubular a través de la entrada del reactor así como a través de una o varias ramas laterales. Los comonómeros, al igual que los moderadores, pueden dosificarse en este caso al reactor a través de corrientes laterales tanto conjuntamente con etileno como también separados. En este caso, las corrientes de monómeros pueden estar compuestas de manera diferente (documentos EP-A-0 271 738 y EP-A-0 922 716).

Se ha manifestado ventajoso ajustar el peso molecular de los polímeros no sólo a través del efecto moderador del propeno, sino adicionalmente emplear aquellos moderadores que determinen esencialmente sólo una transferencia de la cadena y no sean incorporados en la cadena polímera a modo de comonómeros. Por consiguiente, grupos metilo pueden incorporarse en calidad de puntos perturbadores de manera selectiva en la cadena principal del polímero, y se obtienen polímeros con una actividad mejorada como mejoradores del flujo en frío. Moderadores preferidos son, por ejemplo, hidrocarburos saturados e insaturados tales como, por ejemplo, propano, hexano, heptano y ciclohexano, así como alcoholes tales como, por ejemplo, butanol, así como, en particular, aldehídos tales como, por ejemplo, acetaldehído, propionaldehído, n-butilaldehído e iso-butilaldehído, así como cetonas tales como, por ejemplo, acetona, metiletilcetona, metilpropilcetona, metilisopropilcetona, metilbutilcetona, metilisobutilcetona y

ciclohexanona. Como moderador también es adecuado hidrógeno.

En una forma de realización particularmente preferida, los polímeros de acuerdo con la invención contienen, adicionalmente a ésteres vinílicos y propeno, 0,3 a 5,0% en peso, preferiblemente 0,5 a 3,5% en peso de unidades estructurales que se derivan de al menos un moderador que contiene grupos carbonilo. La concentración de estos elementos estructurales en el polímero, derivados del moderador, puede determinarse asimismo mediante espectroscopía de ^1H -RMN. Esto puede tener lugar, por ejemplo, mediante correlación de la intensidad de las señales que proceden del éster vinílico, cuya proporción es conocida en el polímero, con las señales que aparecen a aproximadamente 2,4 a 2,5 ppm del grupo metileno o metino contiguo al grupo carbonilo de los moderadores.

Son adecuados como componente B1) uno o varios copolímeros a base de etileno y compuestos olefinicamente insaturados, cuyo contenido total en comonómeros es aproximadamente 2, preferiblemente 3% en moles superior al del componente A. En calidad de copolímeros de etileno se adecuan, en particular, aquellos que contienen, junto a etileno, 9 a 21% en moles, en particular 10 a 18% en moles de comonómeros. Los comonómeros pueden ser, junto a ésteres olefinicamente insaturados, también otros compuestos olefinicamente insaturados. Por contenido total en comonómeros se ha de entender el contenido en monómeros, excepto etileno.

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

En el caso de los ésteres vinílicos se trata preferiblemente de los de la Fórmula 3

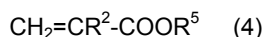


en donde R^4 significa alquilo C_1 a C_{30} , preferiblemente alquilo C_4 a C_{16} , en especial alquilo C_6 a C_{12} . En otra forma de realización, los grupos alquilo mencionados pueden estar sustituidos con uno o varios grupos hidroxilo.

En otra forma de realización preferida, estos copolímeros de etileno contienen acetato de vinilo y al menos otro éster vinílico de la fórmula 1, en donde R^4 representa alquilo C_4 a C_{30} , preferiblemente alquilo C_4 a C_{16} , en especial alquilo C_6 a C_{12} .

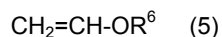
En otra forma de realización preferida, R^4 representa un radical alquilo ramificado o un radical neoalquilo con 7 a 11 átomos de carbono, en particular con 8, 9 ó 10 átomos de carbono. Ésteres vinílicos particularmente preferidos se derivan de ácidos carboxílicos secundarios y, en particular, terciarios, 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 piválico, éster vinílico del ácido 2-etilhexanoico, laurato de vinilo, estearato de vinilo así como ésteres del ácido versático tales como éster vinílico del ácido neononanoico, éster vinílico del ácido neodecanoico, éster vinílico del ácido neoundecanoico.

En el caso de los ésteres acrílicos se trata preferiblemente de aquellos de la Fórmula 4



en donde R^2 significa hidrógeno o metilo y R^5 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 grupo hidroxilo. Un ejemplo de un éster acrílico de este tipo es metacrilato de hidroxietilo.

En el caso de los alquil-vinil-éteres se trata preferiblemente de compuestos de la Fórmula 5



en donde R^6 significa alquilo C_1 a C_{30} , preferiblemente alquilo C_4 a C_{16} , en especial alquilo C_6 a C_{12} . A modo de ejemplo se pueden mencionar metil-vinil-éter, etil-vinil-éter, isobutil-vinil-éter. 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 sencillos con 3 a 30 átomos de

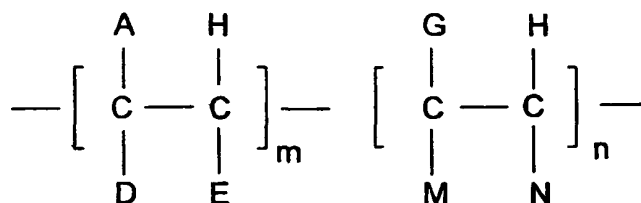
carbono, en particular 4 a 16 átomos de carbono y, en especial, 5 a 12 átomos de carbono. Alquenos adecuados comprenden propeno, buteno, isobutileno, penteno, hexeno, 4-metilpenteno, octeno, diisobutileno, así como norborneno y sus derivados tales como metilnorborneno y vinilnorborneno. En otra forma de realización, los grupos alquilo mencionados pueden estar sustituidos con uno o varios grupos hidroxilo.

5 Terpolímeros particularmente preferidos del éster vinílico del ácido 2-etilhexanoico, del éster vinílico del ácido neononanoico o bien del éster vinílico 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 éster vinílico de cadena larga respectivo, encontrándose el contenido total en comonómeros entre 9 y 21%
 10 en moles, preferiblemente entre 12 y 18% en moles. Otros copolímeros particularmente preferidos contienen, junto a etileno y 8 a 18% en moles de ésteres vinílicos, además 0,5 a 10% en moles de olefinas tales como propeno, buteno, isobutileno, hexeno, 4-metilpenteno, octeno, diisobutileno 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, especialmente de 50 a 2.000 mPas. Los grados de ramificación
 15 determinados mediante espectroscopía de ¹H-RMN se encuentran preferiblemente entre 1 y 9 CH₃/100 grupos CH₂, en particular entre 2 y 6 CH₃/100 grupos CH₂ que no proceden de los comonómeros.

La relación de mezcla entre los terpolímeros A) y los copolímeros de etileno B1) puede variar, en función del caso de aplicación, dentro de amplios límites, representando los terpolímeros A), como formadores de gérmenes de
 20 cristalización, a menudo la proporción menor. Preferiblemente, mezclas de aditivos de este tipo contienen 2 a 70% en peso, preferiblemente 3 a 50% en peso y, especialmente, 5 a 20% en peso de componente A así como 30 a 98% en peso, preferiblemente 50 a 97% en peso y, especialmente, 70 a 95% en peso de componente B1.

Polímeros peine como componente B2) se caracterizan, generalmente, porque contienen una cadena principal del
 25 polímero a la que están unidas, a distancias regulares, ramificaciones de cadena larga o cadenas laterales tales como, por ejemplo, cadenas de hidrocarburos con aproximadamente 8 a 50 átomos de C. Estas cadenas laterales pueden estar unidas a la cadena principal del polímero directamente a través de un enlace C-C o también a través de un enlace éter, éster, amida o imida.

30 Polímeros peine adecuados como componente B2) pueden describirse, por ejemplo, por la fórmula



En ella significan

35 A R', COOR', OCOR', R"-COOR', OR';
 D H, CH₃, 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;
 40 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.

45 R' representa preferiblemente un radical hidrocarbonado con 10 a 24 átomos de C y, en particular, representa un radical hidrocarbonado con 12 a 18 átomos de C. Preferiblemente, R' es lineal o predominantemente lineal, es decir, R' contiene a lo sumo una ramificación metilo o etilo.

50 Polímeros peine adecuados son, por ejemplo, copolímeros esterificados de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados tales como ácido maleico o fumárico o sus derivados reactivos con otros monómeros etilénicamente insaturados tales como olefinas o ésteres vinílicos. Olefinas particularmente adecuadas son en este caso α-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 más larga a base de olefinas C₂-C₆ oligomerizadas tales como, por ejemplo, poli(isobutileno) con una elevada proporción de dobles

enlaces en posición terminal. Se prefieren particularmente copolímeros a base de ácido maleico o anhídrido del ácido maleico y/o ácido fumárico con hexadeceno, octadeceno así como con mezclas de estas olefinas. En otra forma de realización preferida, los copolímeros contienen hasta 15% en moles tal como, por ejemplo, 1 a 10% en moles de poli(isobutileno) con un peso molecular Mw entre 300 y 5.000 g/mol. Ésteres vinílicos adecuados particularmente como comonómeros se derivan de ácidos grasos con 1 a 12 átomos de C y, en particular, 2 a 8 átomos de C tal como, por ejemplo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, éster vinílico del ácido 2-etilhexanoico, éster vinílico del ácido neononanoico, éster vinílico del ácido neodecanoico y éster vinílico del ácido neoundecanoico. También son adecuadas mezclas de diferentes ésteres vinílicos. Particularmente preferidos son copolímeros de ácido fumárico con acetato de vinilo.

Habitualmente, estos copolímeros se esterifican, en al menos un 50%, con alcoholes con 10 a 24 átomos de C tales como, por ejemplo, con 12 a 18 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 preferidos n-tetradecan-1-ol, n-hexadecan-1-ol y sus mezclas.

Asimismo adecuados como polímeros peine B2) son polímeros y copolímeros de α -olefinas, así como copolímeros esterificados a base de estireno y anhídrido de ácido maleico y copolímeros esterificados a base de estireno y ácido fumárico. También aquí se prefieren para la esterificación los alcoholes con 10 a 24 átomos de C arriba mencionados. Además de ello, son adecuados como polímeros peine poli(acrilatos de alquilo), poli(metacrilatos de alquilo) y poli(alquil-vinil-éteres), 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. Asimismo adecuados son copolímeros a base de los acrilatos de alquilo, metacrilatos, alquil-vinil-éteres y/o ésteres vinílicos antes mencionados tales como, por ejemplo, copolímeros a base de acrilatos de alquilo y ésteres vinílicos. También son adecuadas de acuerdo con la invención mezclas de dos o más polímeros peine.

Los polímeros peine de los componentes B2) tienen preferiblemente pesos moleculares Mw entre aprox. 2.000 y aprox. 50.000 g/mol, preferiblemente entre 3.000 y 20.000 g/mol.

La relación de mezcla entre componente A) y polímero peine B2) se encuentra habitualmente en el intervalo de 10:1 a 1:3, preferiblemente entre 6:1 y 1:2, tal como, por ejemplo, entre 5:1 y 1:1. La relación de mezcla entre el componente B1) y el polímero peine B2) se encuentra habitualmente entre 10:1 y 1:3, preferiblemente entre 6:1 y 1:2 tal como, por ejemplo, entre 5:1 y 1:1.

Los aditivos y mezclas de aditivos de acuerdo con la invención se emplean, con el fin de una mejor manipulabilidad, habitualmente en forma de concentrados en disolventes orgánicos. Disolventes o agentes dispersantes adecuados son, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos de elevado punto de ebullición, hidrocarburos aromáticos, alcoholes, ésteres, éteres y sus mezclas. Preferiblemente, disoluciones o dispersiones de las mezclas de aditivos de acuerdo con la invención contienen 10 a 90% en peso, en particular 20 a 80% en peso y, en especial, 40 a 75% en peso de disolventes.

Sorprendentemente, se encontró que las disoluciones de las mezclas de aditivos de acuerdo con la invención presentan un punto de solidificación propio menor que las correspondientes disoluciones a base de terpolímeros de etileno, ésteres insaturados y olefinas superiores conforme al estado conocido de la técnica. Además, tienden a una actividad mejorada en relación con la mejora del flujo en frío de aceites combustibles y, en particular, a una solubilidad mejorada en aceites combustibles también a bajas temperaturas. Por consiguiente, estos aditivos y mezclas de aditivos pueden emplearse también sin previo calentamiento del aceite y/o aditivo, sin que en el aceite provisto de aditivos se produzcan problemas de filtración debido a porciones no disueltas o recristalizadas del polímero A). Por otra parte, los aditivos de acuerdo con la invención pueden transportarse y elaborarse, a la misma temperatura, con una menor proporción de disolvente que los correspondientes aditivos del estado conocido de la técnica, con lo que se reducen los costes de transporte y almacenamiento.

Las mezclas de aditivos de acuerdo con la invención pueden añadirse a destilados medios para la mejora de la capacidad de flujo en frío, también en combinación con otros aditivos tales como, por ejemplo, compuestos nitrogenados polares solubles en aceite, resinas de alquifénol, compuestos de polioxialquilenos y/o copolímeros de olefina.

Compuestos nitrogenados polares solubles en aceite adecuados son, preferiblemente, 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 $NR^7R^8R^9$, en donde R^7 , R^8 y R^9 pueden ser iguales o diferentes y al menos uno de estos grupos representa un grupo alquilo C_8-C_{36} , cicloalquilo C_6-C_{36} , alquenilo C_8-C_{36} , en particular alquilo $C_{12}-C_{24}$, alquenilo $C_{12}-C_{24}$ o ciclohexilo, y los restantes grupos significan hidrógeno, alquilo C_1-C_{36} , alquenilo C_2-C_{36} ,

ciclohexilo o un grupo de las fórmulas $-(A-O)_x-E$ o $-(CH_2)_n-NYZ$, en donde A representa un grupo etilo o propilo, x un número de 1 a 50, E = H, alquilo C_1-C_{30} , cicloalquilo C_5-C_{12} o arilo C_6-C_{30} , y n = 2, 3 ó 4, e Y y Z, independientemente uno de otro, significan H, alquilo C_1-C_{30} o $-(A-O)_x$. Los radicales alquilo y alqueno 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 I_2/g , preferiblemente menores que 60 g de I_2/g y, en particular, entre 1 y 10 g de I_2/g . Particularmente preferidas son aminas grasas secundarias, en las que dos de los grupos R^7 , R^8 y R^9 representan alquilo C_8-C_{36} , cicloalquilo C_6-C_{36} , alqueno C_8-C_{36} , en particular representan alquilo $C_{12}-C_{24}$, alqueno $C_{12}-C_{24}$ o ciclohexilo. Aminas grasas adecuadas son, por ejemplo, octilamina, decilamina, dodecilamina, tetradecilamina, hexadecilamina, octadecilamina, eicosilamina, behenilamina, didecilamina, didodecilamina, ditetradecilamina, dihexadecilamina, dioctadecilamina, dieicosilamina, dibehenilamina así como sus mezclas. En especial, 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 dihidrogenada). Derivados de amina particularmente preferidos son sales de aminas, 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 diestearilamina.

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. También pueden contener heteroátomos tales como oxígeno, azufre y nitrógeno. Ácidos carboxílicos adecuados son, por ejemplo, ácido maleico, fumárico, crotonico, itacónico, succínico, ácido alqueno C_1-C_{40} -succínico, ácido adípico, glutárico, sebáico 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 ácidos etilénicamente insaturados tales como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, siendo particularmente preferidos los copolímeros del anhídrido de ácido maleico. Como comonómeros son adecuados aquellos que confieren al copolímero una solubilidad en aceite. Por soluble en aceite se entiende aquí que el copolímero, después de la reacción con la amina grasa en tasas de dosificación relevantes en la práctica, se disuelve, sin dejar residuos, en el destilado medio a proveer de aditivos. Comonómeros adecuados son, por ejemplo, olefinas, ésteres alquílicos del ácido acrílico y ácido metacrílico, ésteres alquilvinílicos y alquil-vinil-éteres 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 las olefinas, el número de carbonos 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 1.000 y 5.000 g/mol.

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). De igual manera, son adecuadas amidas y sales de amonio de ácidos aminoalquilenpolicarboxílicos tales como ácido nitrilotriacético o ácido etilendiaminotetraacético con aminas secundarias 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 de ácido maleico con compuestos α,β -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 alquenoispiroislaconas 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 de ácidos dicarboxílicos α,β -insaturados, compuestos α,β -insaturados y polioxisalquilenéteres de alcoholes insaturados inferiores.

La relación de mezcla entre las mezclas de aditivos de acuerdo con la invención y compuestos nitrogenados polares solubles en aceite puede variar en función del caso de aplicación. Preferiblemente, mezclas de este tipo contienen, referido a las sustancias activas, 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 mezcla de aditivos de acuerdo con la invención.

Resinas de alquilfenol-aldehído adecuadas son, en particular, aquellas 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 como materiales de partida son alquilfenoles que en el componente aromático portan al menos dos

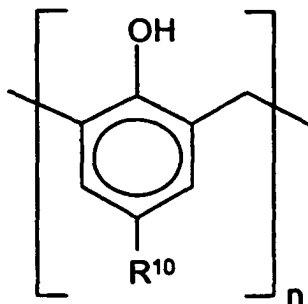
átomos de hidrógeno capacitados para la condensación con aldehídos y, en particular, fenoles monoalquilados. De manera particularmente preferida, el radical alquilo se encuentra en posición para con respecto al grupo OH fenólico. Los radicales alquilo (por ellos se entienden para las resinas de alquifenol, en general, radicales hidrocarbonados de acuerdo con la definición que figura más abajo) pueden ser iguales o diferentes en las resinas de alquifenol-aldehído empleables con las mezclas de aditivos de acuerdo con la invención. Los radicales alquilo pueden ser saturados o insaturados. Pueden ser lineales o ramificados, preferiblemente son lineales. Poseen 1 a 200, preferiblemente 1 a 24, en particular 4 a 16 tal como, por ejemplo, 6 a 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, eicosilo, tripropenilo, tetrapropenilo, poli(propenilo) y poli(isobutenilo). En una forma de realización preferida, para la producción de las resinas de alquifenol se emplean mezclas de alquifenoles con diferentes radicales alquilo. Así, se han acreditado particularmente, por ejemplo, resinas a base de butilfenol, por una parte, y de octil-, nonil- y/o dodecil-fenol en la relación molar de 1:10 a 10:1, por otra.

Resinas de alquifenol adecuadas también pueden contener o componerse de unidades estructurales de otros análogos de fenol tales como ácido salicílico, ácido hidroxibenzoico así como sus derivados tales como ésteres, amidas y sales.

Aldehídos adecuados para las resinas de alquifenol-aldehído 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.

El peso molecular de las resinas de alquifenol-aldehído, medido mediante cromatografía de permeación en gel frente a patrones de poli(estireno) en THF, asciende preferiblemente a 500 – 25.000 g/mol, de manera particularmente preferida a 800 – 10.000 g/mol y, en especial, a 1.000 – 5.000 g/mol tal como, por ejemplo, 1.500 – 3.000 g/mol. Premisa en este caso es que las resinas de alquifenol-aldehído sean solubles en aceite, al menos en concentraciones relevantes de aplicación de 0,001 a 1% en peso.

En una forma de realización preferida de la invención, en este caso se trata de resinas de alquifenol-formaldehído que son oligómeros o polímeros con una unidad estructural repetitiva de la fórmula



en donde R^{10} representa alquilo o alquenido C_1-C_{200} , $O-R^{11}$ u $O-C(O)-R^{11}$, R^{11} representa alquilo o alquenido C_1-C_{200} y n representa un número de 2 a 100. R^{11} representa preferiblemente alquilo o alquenido C_1-C_{20} y, en particular, representa alquilo o alquenido C_4-C_{16} tal como, por ejemplo, representa alquilo o alquenido C_6-C_{12} . De manera particularmente preferida, R^{10} representa alquilo o alquenido C_1-C_{20} y, en particular, representa alquilo o alquenido C_4-C_{16} tal como, por ejemplo, representa alquilo o alquenido C_6-C_{12} . 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.

Para el empleo en destilados medios tales como diesel y aceite de calefacción son particularmente preferidas resinas de alquifenol-aldehído con radicales alquilo C_2-C_{40} del alquifenol, 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 alquifenol-aldehído particularmente adecuadas se derivan de radicales alquilo lineales con 8 y 9 átomos de C.

Para su empleo en aceites de calefacción pesados y, en particular, en aceites combustibles con contenido en residuos de destilación son particularmente preferidas resinas de alquifenol-aldehído, cuyos radicales alquilo portan 4 a 50 átomos de C, preferiblemente 10 a 30 átomos de C. El grado de polimerización (n) se encuentra en este caso preferiblemente entre 2 y 20, de preferencia entre 3 y 10 unidades de alquifenol.

Estas resinas de alquilfenol-aldehído se pueden obtener, p. ej., mediante condensación de los correspondientes alquilfenoles con formaldehído, es decir, con 0,5 a 1,5 moles, preferiblemente 0,8 a 1,2 moles de formaldehído por cada mol de alquilfenol. La condensación puede tener lugar exenta de disolventes, pero preferiblemente tiene lugar en presencia de un disolvente orgánico inerte no o sólo parcialmente miscible en agua, tales como aceites minerales, alcoholes, éteres y similares. Son particularmente preferidos disolventes que pueden formar azeótropos con el agua. En calidad de disolventes de este tipo se emplean, en particular, compuestos aromáticos tales como tolueno, xileno, dietilbenceno y mezclas de disolventes comerciales de mayor punto de ebullición tales como [®]Shellsol AB y Solvent Naphtha. También son adecuados como disolventes ácidos grasos y sus derivados tales como, por ejemplo, ésteres con alcoholes inferiores con 1 a 5 átomos de C tales como, por ejemplo, etanol y, en particular, metanol. La condensación tiene lugar preferiblemente entre 70 y 200°C tal como, por ejemplo, entre 90 y 160°C. Habitualmente se cataliza mediante bases al 0,05 a 5% en peso o, preferiblemente, mediante ácidos al 0,05 a 5% en peso. Junto a ácidos carboxílicos tales como ácido acético y ácido oxálico son catalizadores habituales como catalizadores ácidos, 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 saturado o insaturado, lineal, ramificado y/o cíclico con 1 a 40 átomos de C, y preferiblemente con 3 a 24 átomos de C. Son particularmente preferidos ácidos sulfónicos aromáticos, en especial ácidos mono-sulfónicos alquil-aromáticos con uno o varios radicales alquilo C₁-C₂₈ y, en particular, aquellos con radicales alquilo C₃-C₂₂. Ejemplos adecuados son ácido metanosulfónico, ácido butanosulfónico, ácido benzenosulfónico, 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, después de finalizada la reacción, éstos permanecen en el producto como tales o en forma neutralizada. Preferiblemente, para la neutralización se emplean aminas y/o bases aromáticas, dado que pueden permanecer en el producto; habitualmente se separan sales con contenido en iones de metales y, con ello, formadoras de cenizas.

Como otro componente de compuestos de polioxialquileo son adecuados, por ejemplo, ésteres, éteres y éteres/ésteres de polioles que portan al menos un radical alquilo con 12 a 30 átomos de C. Si los grupos alquilo proceden de un ácido, el radical procede de un alcohol polivalente; si los radicales alquilo provienen de un alcohol graso, entonces el radical procede del compuesto de un poliácido.

Polioles adecuados son polietilenglicoles, polipropilenglicoles, polibutilenglicoles y sus polímeros mixtos con un peso molecular de aprox. 100 a aprox. 5.000, preferiblemente 200 a 2.000 g/mol. Son además adecuados alcoxilatos de polioles tales como, por ejemplo, de glicerol, trimetilolpropano, pentaeritrita, neopentilglicol, así como los oligómeros con 2 a 10 unidades monómeras, accesibles mediante condensación a partir de ellos tal 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/u óxido de butileno por cada mol de poliol. Son particularmente preferidos ésteres.

Se prefieren ácidos grasos con 12 a 26 átomos de C para la reacción con los polioles para la formación de los aditivos de ésteres, utilizándose de manera particularmente preferida ácidos grasos C₁₈ a C₂₄, en especial ácido esteárico y behénico. Los ésteres pueden prepararse también mediante esterificación de alcoholes polioxialquilados. Se prefieren polioles polioxialquilados totalmente esterificados con pesos moleculares de 150 a 2000, preferiblemente 200 a 600. Son particularmente adecuados dibehenato de PEG-600 y tribehenato de glicerol-etilenglicol.

Como otro componente del aditivo de acuerdo con la invención, copolímeros de olefinas adecuados pueden derivarse directamente de monómeros monoetilénicamente insaturados o pueden prepararse indirectamente mediante 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 α-olefinas con 3 a 24 átomos de C y presentan pesos moleculares de hasta 120.000 g/mol.

α-olefinas preferidas son propeno, buteno, isobuteno, n-hexeno, iso-hexeno, iso-octeno, n-deceno, iso-deceno. El contenido en comonómeros en α-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, especialmente, entre 30 y 45% en moles. Estos copolímeros pueden contener también pequeñas cantidades, p. ej. hasta 10% en moles de otros comonómeros tales como, p. ej., olefinas no en posición terminal u olefinas no conjugadas. Se prefieren copolímeros de etileno-propileno. Los copolímeros de olefinas pueden prepararse según métodos conocidos, p. ej. mediante catalizadores de Ziegler o de metalloceno.

Otros copolímeros de olefinas 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. Son particularmente adecuados 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 mezclas de aditivos de acuerdo con la invención y resinas de alquilfenol, compuestos de polioxialquileo o bien copolímeros de olefinas puede variar según el caso de aplicación. De preferencia, mezclas de este tipo contienen, referido a las sustancias activas, en cada caso 0,1 a 10 partes en peso, preferiblemente 0,2 a 5 partes en peso de al menos una resina de alquilfenol, un compuesto de polioxialquileo y/o un copolímero de olefina por cada parte en peso de la mezcla de aditivos de acuerdo con la invención.

Las mezclas de aditivos de acuerdo con la invención pueden utilizarse solas o también junto con otros aditivos, p. ej. con otros reductores del punto de solidificación o coadyuvantes de desparafinación, con antioxidantes, mejoradores del índice de cetano, supresores de la turbidez, desemulsionantes, detergentes, dispersantes, desespumantes, colorantes, inhibidores de la corrosión, aditivos de lubricidad, inhibidores del lodo, agentes odorantes y/o aditivos para reducir el punto de enturbiamiento.

Las mezclas de aditivos de acuerdo con la invención son adecuadas para mejorar las propiedades de flujo en frío de aceites combustibles animales, vegetales, minerales y/o sintéticos. Al mismo tiempo, estos aditivos, y las mezclas de aditivos preparadas a partir de ellos y sus formulaciones concentradas en disolventes basados en aceite mineral tienen bajos puntos de solidificación propios. Esto permite un empleo sin problemas de estos aditivos y mezclas de aditivos a temperaturas más bajas o bien a concentraciones más elevadas que lo que es posible con aditivos del estado conocido de la técnica. También, las mezclas de aditivos, en virtud de su buena solubilidad, pueden dosificarse en aceites fríos, sin que se produzcan obstrucciones del filtro por porciones no disueltas o recristalizadas de los aditivos de acuerdo con la invención.

Son particularmente adecuados para la mejora de las propiedades de aceites minerales y destilados de aceites minerales en el intervalo del destilado medio tales como, por ejemplo, combustible para reactores, queroseno, diesel y aceite de calefacción. Mezclas de aditivos de acuerdo con la invención que contienen los componentes A y B1 son particularmente adecuadas para destilados medios con puntos de enturbiamiento por debajo de +5°C tal como, por ejemplo, entre -15°C y +3°C. Son particularmente adecuadas para aceites que presentan un alto contenido en parafinas particularmente críticas en frío, con una longitud de cadena de C de 20 y más átomos de C, de más de 3,0% de área y, en particular, más de 4,0% de área. Mezclas de aditivos que contienen los componentes A y B2 son particularmente adecuadas, en particular, para destilados medios con puntos de enturbiamiento por encima de -4°C tal como, por ejemplo, por encima de -2°C. Particularmente adecuadas son estas últimas mezclas para aceites que presentan un elevado contenido en parafinas particularmente críticas en frío, con una longitud de cadena de C de 20 y más átomos de C, de más de 3,5% de área y, en particular, más de 4,5% de área. El contenido en parafinas se determina mediante separación por cromatografía de gases del aceite con detección mediante un detector FID y cálculo de la integral de las n-parafinas con una longitud de cadena de al menos 20 átomos de C en relación con la integral total del aceite. Con el fin de reducir el contenido en azufre, estas parafinas son sometidas a menudo a un refinado hidrogenante, y preferiblemente contienen 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.

Preferiblemente, los aceites combustibles de acuerdo con la invención contienen 5 a 5.000 ppm, de manera particularmente preferida 10 a 2.000 ppm y, en especial, 50 a 1.000 ppm de las mezclas de aditivos de acuerdo con la invención.

Como destilado medio se designan, en particular, aquellos aceites minerales que han sido obtenidos mediante destilación de aceite crudo y que hierven en el intervalo de 120 a 450°C, por ejemplo queroseno, combustible para reactores, diesel y aceite de calefacción. Particularmente ventajosas son las mezclas de aditivos de acuerdo con la invención en aquellos destilados medios que presentan 90% de los puntos de destilación conforme a la norma ASTM D86 por encima de 340°C, en particular por encima de 360°C y, en casos especiales, por encima de 370°C. Destilados medios comprenden, además, aceites combustibles sintéticos en el intervalo de ebullición de aproximadamente 120 a 450°C, así como mezclas a base de destilados medios minerales y sintéticos. Ejemplos de destilados medios sintéticos son, en particular, los combustibles producidos según el procedimiento de Fischer-Tropsch a partir de carbón, gas natural o también biomasa. En este caso, se prepara primeramente el gas de síntesis y éste se transforma, a través del proceso de Fischer-Tropsch, en parafinas normales. Las parafinas normales, así producidas, pueden modificarse a continuación, por ejemplo mediante craqueo catalítico, isomerización, hidrocrqueo o hidro-isomerización.

Las mezclas de aditivos de acuerdo con la invención son particularmente bien eficaces también en destilados medios que contienen cantidades secundarias tales como, por ejemplo, de hasta 30% en volumen de aceites de origen animal y/o vegetal. Ejemplos de aceites de origen animal y/o vegetal adecuados son tanto triglicéridos como ésteres derivados de los mismos con alcoholes inferiores con 1 a 5 átomos de C tales como ésteres etílico y, en particular,

metílico a los que se puede acceder, por ejemplo, a partir de algodón, almendras de palma, colza, soja, girasoles, sebo y similares.

Ejemplos

5

Se emplearon los siguientes aditivos:

Preparación de copolímeros de etileno A

10 Procedimiento A): En un reactor tubular hecho funcionar de modo continuo se copolimerizaron etileno, propeno y acetato de vinilo a 200 MPa y una temperatura pico de 250°C bajo la adición de una mezcla de diferentes iniciadores de cadena en los radicales y del regulador del peso molecular indicado en la Tabla 1. El polímero resultante se separó de la mezcla de reacción y, a continuación, se liberó de los monómeros residuales.

15 Procedimiento B): En un autoclave a alta presión hecho funcionar de modo continuo se copolimerizaron etileno, acetato de vinilo y propeno bajo la adición de una disolución al 10% en peso de peroxidicarbonato de bis(2-etilhexilo) como iniciador y el regulador del peso molecular indicado en la Tabla 1. El polímero resultante se separó de la mezcla de reacción y, a continuación, se liberó de los monómeros residuales.

20 Para comparación se recurrió a un terpolímero a base de etileno acetato de vinilo y propeno conforme al documento EP 0 190 553, un terpolímero a base de etileno acetato de vinilo y 4-metilpenteno-1 conforme al documento EP 0 807 642 así como un terpolímero a base de etileno acetato de vinilo e isobutileno.

25 El contenido en acetato de vinilo se determina mediante pirolisis del polímero liberado de monómeros residuales a 150°C/100 mbar. Para ello, se separan térmicamente 100 mg del polímero con 200 mg de polietileno puro en un matraz de pirolisis durante 5 minutos a 450°C en un sistema cerrado bajo vacío, y los gases de disociación se recogen en un matraz de fondo redondo de 250 ml. El producto de disociación ácido acético se hace reaccionar con una disolución de NaI/KIO₃ y el yodo que se libera se titula con disolución de Na₂S₂O₃.

30 La determinación del número total de los grupos metilo del polímero que no proceden de ésteres vinílicos tiene lugar mediante espectroscopía de ¹H-RMN a una frecuencia de medición de 500 MHz en disoluciones al 10 a 15% en C₂D₂Cl₄ a 300 K. La integral de los protones de metilo entre 0,7 y 0,9 ppm se establece en relación con respecto a los protones de metileno y metino entre 0,9 y 1,9 ppm. Una corrección del número de los grupos metilo en torno a las unidades estructurales derivadas del moderador empleado y que se superponen con las señales de la cadena principal tiene lugar sobre la base del protón de metino del moderador que aparece por separado (por ejemplo, metil-etil-cetona muestra multipletes a 2,4 y 2,5 ppm).

35 La determinación del contenido en grupos metilo que se derivan de propeno tiene lugar mediante espectroscopía de ¹³C-RMN a una frecuencia de medición de 125 MHz, asimismo en disoluciones al 10 a 15% en C₂D₂Cl₄ a 300 K. La integral de los grupos metilo derivados de propeno entre aproximadamente 19,3 y 20,2 ppm se establece en relación con respecto a la de la de los átomos de carbono alifáticos de la cadena principal del polímero entre 22 y 44 ppm. De manera ventajosa, se lleva a cabo una medición por ¹H- y ¹³C-RMN en la misma muestra.

40 La determinación del número de los extremos de las cadenas tiene lugar mediante sustracción del número, determinado mediante ¹³C-RMN, de los grupos metilo derivados de propeno del número total de grupos metilo determinado mediante ¹H-RMN. En este caso, los dos valores se han de tratar como cifras adimensionales.

45

Tabla 1: Caracterización de los copolímeros de etileno A empleados

Polímero	Procedimiento de polimerización/moderador	Acetato de vinilo en el polímero [% en moles]	Propeno-CH ₃ por cada 100 CH ₂ alif.	Número de los extremos de cadena [CH ₃ /100 CH ₂]	Suma G	V ₁₄₀ [mPas]
P1	A / PA	8,9	2,1	4,3	10,3	314
P2	A / PA	9,3	1,5	4,7	10,8	357
P3	B / MEK	9,7	1,4	3,2	11,1	346
P4	B / MEK	10,1	1,8	3,4	11,9	316
P5	A / PA	9,6	1,3	4,0	10,9	286
P6	A / MEK	9,8	1,2	3,9	11,0	288
P7	A / PA	11,4	0,8	4,9	12,2	371
P8	A / PA	7,8	2,7	5,1	10,5	302
P9 (Comp.)	B / propeno	9,4	6,4	6,2	15,8	347
P10 (Comp.)	B / PA	9,7	2,1% en moles de 4-MP-1	n.a.	n.a.	325
P11 (Comp.)	B / PA	9,5	2,5% en moles de DIB	n.a.	n.a.	297

PA = propionaldehído; MEK = metiletilcetona; 4-MP-1 = 4-metilpenteno-1; DIB = diisobutileno; n.a. = no aplicable

Caracterización de componentes mejoradores del flujo (B) y otros componentes mejoradores del flujo (C):

B1-I) Terpolímero a base de etileno, 14% en moles de acetato de vinilo y 2% en moles de éster vinílico del ácido neodecanoico con una viscosidad de fusión medida a 140°C de 95 mPas.

B1-II) Copolímero a base de etileno y 13,5% en moles de acetato de vinilo con una viscosidad de fusión medida a 140°C de 150 mPas.

B2-I) Copolímero alternante a base de anhídrido de ácido maleico y octadeceno, totalmente esterificado con una mezcla de partes iguales de tetradecanol y hexadecanol.

C-I) Mezcla a base de un producto de reacción de un copolímero a base de α -olefina C_{16} y anhídrido de ácido maleico con 2 equivalentes de di(amina grasa de sebo dihidrogenada) y una resina de nonilfenol-formaldehído en la relación en peso de 2:1.

Todos los aditivos A, B y C utilizados se emplearon, si no se indica de otro modo, como ajustes al 50% en disolventes de elevado punto de ebullición predominantemente alifáticos.

Tabla 2: Caracterización de los aceites de ensayo empleados:

Como aceites de ensayo se recurrió a aceites actuales de refinerías europeas. La determinación del valor CFPP tuvo lugar conforme a la norma EN 116, y la determinación del punto de enturbiamiento de acuerdo con la norma ISO 3015. La determinación del contenido en parafina tuvo lugar mediante separación por cromatografía de gases del aceite bajo detección a través de un detector FID y cálculo de la integral de las n-parafinas con una longitud de cadena de al menos 20 átomos de C en relación con la integral total.

	Aceite de ensayo 1	Aceite de ensayo 2	Aceite de ensayo 3	Aceite de ensayo 4	Aceite de ensayo 5	Aceite de ensayo 6
Destilación						
IBP [°C]	163	160	174	167	153	187
20% [°C]	222	206	222	238	195	223
90% [°C]	343	339	354	341	354	337
FBP [°C]	366	363	371	359	375	360
Punto de enturbiamiento [°C]	-3,9	-2,5	0,0	-3,9	+0,7	-5,1
CFPP [°C]	-6	-4	-3	-7	-3	-9
Azufre [ppm]	19	25	8	5	66	8
Densidad a 15°C [g/cm ³]	0,835	0,829	0,858	0,845	0,858	0,834
Contenido en parafinas $\geq C_{20}$ [% área]	5,7	5,9	7,6	5,2	7,0	7,9

Actividad de los aditivos como mejoradores del flujo en frío

La actividad superior de los aditivos de acuerdo con la invención para aceites minerales y destilados de aceites minerales se describe con ayuda del ensayo CFPP (Cold Filter Plugging Test (ensayo de obturación del filtro frío) según la norma EN 116).

Tabla 3: Examen como mejorador del flujo en frío en el aceite de ensayo 1

Ejemplo	Aditivo			CFPP [°C]		
	A	B	C	200 ppm	400 ppm	600 ppm
1	20% de P1	55% de B1-I	25% de C-I	-19	-22	-25
2	20% de P2	55% de B1-I	25% de C-I	-23	-28	-27
3	20% de P3	55% de B1-I	25% de C-I	-24	-22	-26
4	20% de P4	55% de B1-I	25% de C-I	-18	-22	-26
5	20% de P5	55% de B1-I	25% de C-I	-23	-26	-27
6	20% de P6	55% de B1-I	25% de C-I	-23	-29	-28
7	20% de P7	55% de B1-I	25% de C-I	-18	-21	-24
8	20% de P8	55% de B1-I	25% de C-I	-19	-22	-24
9 (Comp.)	20% de P9	55% de B1-I	25% de C-I	-14	-16	-18
10 (Comp.)	20% de P10	55% de B1-I	25% de C-I	-17	-20	-23
11 (Comp.)	-	69% de B1-I	31% de C-I	-10	-12	-17

Tabla 4: Examen como mejorador del flujo en frío en el aceite de ensayo 2

Ejemplo	Aditivo			CFPP [°C]		
	A	B	C	200 ppm	400 ppm	600 ppm
12	20% de P1	55% de B1-I	25% de C-I	-15	-20	-20
13	20% de P2	55% de B1-I	25% de C-I	-17	-23	-23
14	20% de P3	55% de B1-I	25% de C-I	-18	-21	-22
15	20% de P4	55% de B1-I	25% de C-I	-16	-20	-22
16	20% de P5	55% de B1-I	25% de C-I	-16	-22	-25
17	20% de P6	55% de B1-I	25% de C-I	-18	-19	-22
18	20% de P7	55% de B1-I	25% de C-I	-14	-18	-19
19	20% de P8	55% de B1-I	25% de C-I	-15	-19	-20
20 (Comp.)	20% de P9	55% de B1-I	25% de C-I	-9	-13	-14
21 (Comp.)	20% de P11	55% de B1-I	25% de C-I	-14	-17	-18
22 (Comp.)	-	69% de B1-I	31% de C-I	-8	-12	-16

Tabla 5: Examen como mejorador del flujo en frío en el aceite de ensayo 3

Ejemplo	Aditivo		CFPP [°C]		
	A	B	50 ppm	100 ppm	150 ppm
23	85% de P1	15% de B1-II	-5	-10	-12
24	85% de P2	15% de B1-II	-4	-8	-13
25	85% de P3	15% de B1-II	-4	-7	-14
26	85% de P4	15% de B1-II	-4	-9	-11
27	85% de P5	15% de B1-II	-5	-12	-15
28	85% de P6	15% de B1-II	-4	-8	-14
29 (Comp.)	85% de P9	15% de B1-II	-3	-5	-7
30 (Comp.)	85% de P10	15% de B1-II	-4	-6	-11
31 (Comp.)	-	100% de B1-II	-4	-4	-5
32 (Comp.)	100% de P1	-	0	-2	-4

Tabla 6: Examen como mejorador del flujo en frío en el aceite de ensayo 4

Ejemplo	Aditivo		CFPP [°C]		
	A	B	50 ppm	100 ppm	200 ppm
33	35% de P1	65% de B1-I	-10	-16	-20
34	35% de P2	65% de B1-I	-10	-17	-20
35	35% de P3	65% de B1-I	-11	-17	-20
36	35% de P5	65% de B1-I	-11	-17	-19
37	85% de P6	65% de B1-I	-10	-16	-18
38 (Comp.)	35% de P9	65% de B1-I	-10	-13	-15
39 (Comp.)	35% de P10	65% de B1-I	-11	-15	-18
40 (Comp.)	-	100% de B1-I	-10	-9	-14
41 (Comp.)	100% de P1	-	-8	-13	-16

Tabla 7: Examen como mejorador del flujo en frío en el aceite de ensayo 5

Ejemplo	Aditivo		CFPP [°C]	
	A	B	300 ppm	400 ppm
42	65% de P1	35% de B2-I	-7	-11
43	65% de P2	35% de B2-I	-7	-12
44	65% de P4	35% de B2-I	-6	-11
45	65% de P6	35% de B2-I	-6	-10
46 (Comp.)	65% de P9	35% de B2-I	-4	-8
47 (Comp.)	65% de P11	35% de B2-I	-4	-9

Manipulabilidad y tendencia a la obturación del filtro de los polímeros

10 Para valorar la capacidad de flujo en frío de concentrados de los polímeros de acuerdo con la invención, los polímeros descritos en la Tabla 1 se disolvieron al 35% en peso en una mezcla de disolventes predominantemente alifática con un intervalo de ebullición de 175-260°C y un punto de inflamación de 66°C. Para ello, el polímero y los disolventes se calentaron con agitación hasta 80°C y, después de la homogeneización, se enfriaron hasta la temperatura ambiente.

15 A continuación, se determinó el punto de fluencia del concentrado conforme a la norma DIN ISO 3016.

Tabla 8: Punto de solidificación propio de los concentrados de polímeros

Ejemplo	Modelo	Punto de fluencia
48	P1	+ 6°C
49	P2	+ 6°C
50	P3	0°C
51	P4	- 6°C
52	P5	+ 3°C
53	P6	0°C
54 (Comp.)	P9	- 3°C
55 (Comp.)	P10 (Comp.)	+ 9°C
56 (Comp.)	P11 (Comp.)	+ 9°C

20 Además, se determinó la tendencia a la obturación de los filtros de un aceite de ensayo tratado con aditivos de acuerdo con la invención conforme a IP 387/97. En este ensayo, 300 ml de un combustible diesel con aditivos se filtran, a temperatura definida y bajo un rendimiento de la bomba de 20 ml/min, a través de un filtro de fibra de vidrio de 1,6 µm. El ensayo se considera superado si ha pasado el filtro un volumen de 300 ml sin que la presión (P) haya alcanzado o superado el valor de 105 kPa (tendencia de la obturación de filtros $FBT = (1+(P/105)^2)^{0.5} \leq 1,41$). Se

25 considera como no superado, si la presión alcanza el valor de 105 kPa antes de que todo el volumen (V) de 300 ml haya atravesado el filtro (tendencia a la obturación del filtro $FBT = (1+(300/V)^2)^{0.5} > 1,41$). Para la valoración de los aditivos es importante, además, que se aumente lo menos posible la tendencia a la obturación del filtro del combustible sin aditivos mediante la adición del aditivo.

30 Para la realización del ensayo se mezclaron 350 ml del aceite de ensayo 6 atemperado a 20 - 22°C con 500 ppm del

aditivo atemperado a 60°C (disolución al 50%). Después de sacudir manualmente y de almacenar durante 30 minutos a 60°C, el aceite con aditivos se almacenó durante 16 horas a 20°C. A continuación, el aceite con aditivos se empleó para la filtración sin un sacudimiento renovado.

5 Tabla 9: Tendencia a la obturación de los filtros del aceite de ensayo 6 con aditivos conforme a IP 387/97

Ejemplo	Modelo	Tendencia a la obturación de los filtros
57	Sin	1,01
58	P1	1,02
59	P2	1,02
60	P3	1,11
61	P4	1,02
62	P5	1,03
63	P6	1,09
64	P7	1,25
65	P8	1,27
66 (Comp.)	P9	1,05
67 (Comp.)	P10	1,57
68 (Comp.)	P11	1,76

10 Los ensayos demuestran que los aditivos de acuerdo con la invención son superiores, en relación con la mejora de la capacidad de flujo en frío y, en particular, de la reducción del CFPP de destilados medios a los aditivos del estado conocido de la técnica. Al mismo tiempo, se pueden emplear a temperaturas más bajas. También se pueden emplear, en particular, en casos de aplicación en los que se requieren combustibles particularmente limpios con una muy escasa tendencia a la obturación de los filtros.

15

REIVINDICACIONES

1.- Mezclas de aditivos, que contienen

A) al menos un terpolímero a base de etileno, propeno y al menos un éster etilénicamente insaturado, que

i) contiene 6,0 a 12,0% en moles de al menos un éster etilénicamente insaturado con unidades estructurales derivadas de un radical alquilo C_1 a C_3 ,

ii) contiene 0,5 a 4,0 grupos metilo unidos a la cadena principal del polímero y derivados de propeno por cada 100 átomos de C alifáticos,

iii) presenta menos de 8,0 grupos metilo procedentes de extremos de cadenas por cada 100 grupos CH_2 , y

B) 0,5 a 20 partes en peso, referidas a A), de al menos otro componente, eficaz como aditivo de frío para aceites minerales, seleccionado de

B1) copolímeros a base de etileno y compuestos etilénicamente insaturados, cuyo contenido en compuestos etilénicamente insaturados es al menos 2% en moles superior que el contenido del terpolímero definido en A) en ésteres etilénicamente insaturados,

B2) polímeros peine, y

B3) mezclas a base de B1) y B2).

2.- Mezcla de aditivos según la reivindicación 1, en donde el éster etilénicamente insaturado del componente A) es el éster vinílico de un ácido carboxílico con 1 a 4 átomos de C.

3.- Mezcla de aditivos según la reivindicación 2, en donde el éster etilénicamente insaturado es acetato de vinilo.

4.- Mezcla de aditivos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la suma G a base de contenido molar en éster insaturado i) y el número de los grupos metilo derivados de propeno por cada 100 átomos de C alifáticos del polímero ii)

$$G = [\% \text{ en moles de ésteres insaturados}] + [\text{propeno-CH}_3]$$

se encuentra entre 8,0 y 14,0.

5.- Mezcla de aditivos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el componente A) contiene adicionalmente 0,3 a 5,0% en peso de al menos una unidad estructural derivada de un moderador con contenido en grupos carbonilo.

6.- Mezcla de aditivos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el contenido del copolímero B1) a base de compuestos etilénicamente insaturados es al menos tres% en moles superior que el del terpolímero A) en ésteres etilénicamente insaturados.

7.- Procedimiento para la preparación del terpolímero A), en el que se hace reaccionar una mezcla a base de etileno, propeno y al menos un éster vinílico a presión elevada y temperatura elevada en presencia de un iniciador que forma radicales, y en el que el peso molecular del terpolímero A) se ajusta mediante un moderador con contenido en grupos carbonilo.

8.- Uso de una mezcla de aditivos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 para mejorar la capacidad de flujo en frío de aceites combustibles.

9.- Procedimiento para mejorar la capacidad de flujo de aceites combustibles, añadiendo al aceite combustible una mezcla de aditivos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6.

10.- Composición que contiene al menos una mezcla de aditivos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 y al menos un compuesto nitrogenado polar, soluble en aceite.

11.- Composición que contiene al menos una mezcla de aditivos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 y al

menos una resina de alquilfenol-aldehído.

12.- Composición que contiene al menos una mezcla de aditivos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 y al menos un polímero de olefina.

5

13.- Composición según una o varias de las reivindicaciones precedentes que contiene al menos una mezcla de aditivos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 y al menos un compuesto de polioxialquileo.

14.- Composición de aceite combustible que contiene un destilado medio y al menos una mezcla de aditivos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6.

10