

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 420**

51 Int. Cl.:
C08L 33/04 (2006.01)
C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09171400 .6**
96 Fecha de presentación: **25.09.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2305753**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.04.2011**

54 Título: **Una composición para mejorar las propiedades de fluidez en frío de aceites combustibles**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.06.2012

73 Titular/es:
Evonik RohMax Additives GmbH
Kirschenallee
64293 Darmstadt, DE

72 Inventor/es:
Sondjaja, Ronny;
Koschabek, René;
Weber, Markus;
Benito, Jane;
Liu, Mike y
Stöhr, Torsten

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 382 420 T3

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

DESCRIPCIÓN

Una composición para mejorar las propiedades de fluidez en frío de aceites combustibles

La presente solicitud se refiere a una composición para mejorar las propiedades de fluidez en frío de aceites combustibles. Además, la presente invención describe un uso de las presentes composiciones.

5 Los combustibles se obtienen generalmente hoy en día de fuentes fósiles. Sin embargo, estas fuentes son limitadas, de manera que se están buscando sustitutos. Por lo tanto, está surgiendo un interés en materias primas renovables que se puedan usar para producir combustibles. Un sustituto muy interesante es en particular combustibles de biodiesel.

10 El término biodiesel se entiende en muchos casos que significa una mezcla de ésteres de ácidos grasos, habitualmente ésteres metílicos de ácidos grasos (FAMES), con longitudes de cadena de la fracción de ácido graso de 14 a 24 átomos de carbono, con 0 a 3 dobles enlaces. Cuanto mayor sea el número de carbonos y menor el de dobles enlaces, mayor es el punto de fusión del FAME. Las materias primas típicas son aceites vegetales (es decir, glicéridos) tales como aceites de semilla de colza, aceites de girasol, aceites de soja, aceites de palma, aceites de coco y, en casos aislados, incluso aceites vegetales usados. Estos se convierten en los FAMES correspondientes mediante transesterificación, habitualmente con metanol en catálisis básica.

15 El contenido de FAME también afecta a las propiedades de fluidez en frío de la materia prima. Cuanto menor sea el número de carbonos y mayor el de dobles enlaces en las cadenas de ácido graso, mejor es la propiedad de fluidez en frío de la materia prima. Los métodos habituales para evaluar la calidad de fluidez en frío son: el ensayo del punto de vertido (PP) como se menciona en ASTM D97, el límite de filtrabilidad vía el ensayo del punto de obturación del filtro en frío (CFPP) medido según DIN EN 116 o ASTM D6371, y el ensayo del punto de turbidez (CP) como se describe en ASTM D2500.

20 Actualmente, el éster metílico del aceite de semilla de colza (RME) es la materia prima preferida para la producción de biodiesel en Europa, puesto que la semilla de colza produce más aceite por unidad de área de terreno en comparación con otras fuentes de aceite. Sin embargo, con el elevado precio de RME, se han utilizado igualmente mezclas de RME con otras materias primas, tales como éster metílico de haba de soja (SME) o de palma (PME). Además de la utilización de biodiesel de 100%, también son de interés las mezclas de diesel de fósiles, es decir, el destilado medio de la destilación de petróleo crudo, y biodiesel, dadas las propiedades mejoradas de baja temperatura y mejores características de combustión.

25 A la vista de la calidad ecológica cada vez peor y las reservas mundiales decrecientes de petróleo crudo, el uso de biodiesel puro (B100) ha sido una diana importante en muchos países. Sin embargo, se han dado a conocer muchos aspectos, que oscilan desde diferentes características de combustión hasta la corrosión de los materiales de sellado, como impedimentos para el uso de biodiesel como un sustituto del diesel de fósiles. Otro obstáculo importante es el comportamiento de la fluidez del biodiesel a baja temperatura.

30 Por ejemplo, RME tiene un Punto de Obturación del Filtro en Frío (CFPP) en el intervalo de -13 a -16°C, que no se puede usar directamente para satisfacer la necesidad invernal de diesel en Europa central (es decir, valor de CFPP de -20°C o inferior). El aspecto es más desafiante cuando se usan materias primas que contienen mayores cantidades de cadenas de carbono saturadas, tales como SME, PME o éster metílico de sebo (TME), ya sea como B100 puro o como mezcla con RME. Por lo tanto, la técnica anterior enseña el uso de aditivos para mejorar las propiedades de fluidez en frío.

35 Se han aceptado ampliamente los poli(met)acrilatos de alquilo PA(M)A, con la presencia de M(M)A (por ejemplo, patente de Rohm & Haas Co: US 5.312.884) o sin la presencia de M(M)A (por ejemplo, patente de Shell Oil: US 3.869.396), como mejoradores de la fluidez para aceite mineral. El uso de PA(M)A que contiene funcionalidad hidroxílica como mejorador de la fluidez en frío (CFI) de biodiésiles también se puede encontrar en la bibliografía (por ejemplo, patente de RohMax Additives GmbH: EP 103260). También el documento US 2009/0064568 describe una composición de combustible de biodiesel, particularmente PME, que contiene PA(M)A como mejorador de la fluidez.

40 El documento WO 2009/047786 (Dai-ichi Karkaria Ltd) describe un procedimiento de esterificación y polimerización para sintetizar copolímero de PA(M)A a partir de una mezcla alcohólica que contiene 1-6% de hidrocarburo. El copolímero se usa como un reductor del punto de vertido para fuelóleo y biodiesel. El documento WO 2008/154558 (Arkema Inc) describe la invención de copolímeros de bloques u homopolímeros de (met)acrilato de alquilo, sintetizados mediante un procedimiento por radicales libres controlado, y el uso como modificadores de la fluidez en frío en biocombustibles.

45 Otro ingrediente usado ampliamente como CFI es copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA), como se describe en los documentos US 5.743.923 (Exxon Chemicals), US 7.276.264 (Clariant GmbH). El documento US 6.565.616 (Clariant GmbH) describe un aditivo para mejorar las propiedades de fluidez en frío que contiene una mezcla de EVA y copolímeros que contienen anhídrido maleico o acrilatos de alquilo. El documento EP 406684 (Rohm GmbH) describe un aditivo mejorador de la fluidez que contiene una mezcla de copolímero de EVA y PA(M)A.

Los documentos US 4.932.980 y EP 406684 (ambos de Röhm GmbH) describen mejoradores de la fluidez basados en un polímero de injerto que consiste en 80-20% de copolímero de EVA como la cadena principal y 20-80% de (met)acrilato de alquilo como el monómero de injerto. El documento US 2007/0161755 (Clariant Ltd) se centra en el uso de EVA injertado con (met)acrilato como mejoradores de la fluidez para combustibles minerales y biocombustibles. La patente (solicitud) también menciona la adición de coaditivos.

Los polímeros conocidos muestran una eficiencia aceptable como mejoradores de la fluidez en frío. Sin embargo, basándose en los objetos mencionados anteriormente, un reto duradero es una mejora adicional de las propiedades de fluidez en frío. Algunos de los aditivos mencionados anteriormente mejoran las propiedades de fluidez en frío a una cantidad muy específica en el fuelóleo. Sin embargo, por debajo o por encima de esa cantidad muy específica, las propiedades de fluidez en frío son significativamente menores. Los aceites combustibles comercialmente disponibles están estandarizados en algunos aspectos tales como propiedades de fluidez, comportamiento de la combustión, y el origen del fuelóleo. Sin embargo, los aceites combustibles de biodiesel no están estandarizados con respecto a la composición de los ésteres de ácidos grasos. Además, los motores recientes pueden usar aceites combustibles fósiles y aceites combustibles de biodiesel en cantidades diferentes. Basándose en los precios y disponibilidad de los aceites combustibles, los usuarios usan habitualmente aceites combustibles de diferentes fuentes que comprenden diversos mejoradores de la fluidez en frío. Por lo tanto, no se puede evitar una dilución del aditivo del fuelóleo de manera que se reduzca la eficiencia del aditivo. Por lo tanto, aunque estos aditivos muestran una eficiencia aceptable a contenidos muy específicos, se debería mejorar la eficiencia global.

Además, algunos de los aditivos pueden tener una eficiencia aceptable con respecto a un tipo muy especial de fuelóleo, tal como éster metílico de aceite de semilla de colza (RME). Sin embargo, en otros aceites combustibles tales como el combustible de diesel de origen mineral o éster metílico de aceite de palma (PME), estos aditivos muestran un bajo comportamiento. Como se menciona anteriormente, no se puede evitar el mezclado de aceites combustibles por los usuarios. Por lo tanto, los aditivos deberían ser útiles en composiciones de fuelóleo muy diferentes.

Además, los aditivos deberían ser producibles de manera simple y barata, y se deberían usar especialmente componentes comercialmente disponibles. En este contexto, deberían ser producibles a escala industrial sin que se requieran para este fin nuevas plantas o plantas de construcción complicada.

Estos objetos y también otros objetos que no se señalan explícitamente pero son inmediatamente derivables o discernibles de las conexiones explicadas aquí a título de introducción son logrables mediante las composiciones que tienen todas las características de la reivindicación 1. Las modificaciones apropiadas a las composiciones de la invención están protegidas en las reivindicaciones que se refieran nuevamente a la reivindicación 1. Con respecto al método, la reivindicación 20 proporciona una solución al problema subyacente.

La presente invención proporciona en consecuencia una composición que comprende al menos un polímero de poli(met)acrilato de alquilo que tiene un peso molecular medio numérico M_n de 1000 a 10000 g/mol y una polidispersidad M_w/M_n de 1 a 8, y al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo que comprende unidades que derivan de al menos un (met)acrilato de alquilo que tiene 1 a 30 átomos de carbono en el resto alquílico.

Las presentes composiciones proporcionan una eficiencia elevada como mejoradores de la fluidez en frío con respecto a un intervalo grande de concentraciones.

Al mismo tiempo, los polímeros de la invención permiten lograr una serie de ventajas adicionales. Estas incluyen:

Las composiciones de la presente invención mejoran las propiedades de fluidez en frío de composiciones de fuelóleo muy diferentes. La presente composición de aditivo proporciona una eficiencia sobresaliente como mejoradores de la fluidez en frío. Además, estas mejoras se logran aplicando cantidades bajas o altas de la composición al fuelóleo. Las composiciones de la presente invención se pueden preparar de una manera particularmente fácil y simple. Es posible usar plantas habituales de escala industrial.

La composición de la invención comprende al menos un polímero de poli(met)acrilato de alquilo que tiene un peso molecular medio numérico M_n de 1000 a 10000 g/mol, y una polidispersidad M_w/M_n de 1 a 8. Los polímeros de poli(met)acrilato de alquilo son polímeros que comprenden unidades que derivan de monómeros de (met)acrilato de alquilo. El término (met)acrilatos incluye metacrilatos y acrilatos, así como sus mezclas. Estos monómeros son bien conocidos en la técnica. El resto alquílico de los compuestos de éster puede ser lineal, cíclico o ramificado. Habitualmente, el resto alquílico puede comprender 1 a 40, preferiblemente 5 a 30, y más preferiblemente 7 a 15 átomos de carbono. Los monómeros se pueden usar individualmente o como mezclas de diferentes monómeros de (met)acrilato de alquilo para obtener los polímeros de poli(met)acrilato de alquilo útiles para la presente invención. Habitualmente, los polímeros de poli(met)acrilato de alquilo comprenden al menos 50% en peso, preferiblemente al menos 70% en peso, y más preferiblemente al menos 90% en peso de monómeros de (met)acrilato de alquilo que tienen 7 a 15 átomos de carbono en el resto alquílico.

Según un aspecto preferido de la presente invención, los polímeros de poli(met)acrilato de alquilo útiles para la presente invención pueden comprender unidades que derivan de uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo de fórmula (I)



en la que R es hidrógeno o metilo, R¹ significa un resto alquílico lineal, ramificado o cíclico con 1 a 6 átomos de carbono, especialmente 1 a 5, y preferiblemente 1 a 3 átomos de carbono.

5 Los ejemplos de monómeros según la fórmula (I) son, entre otros, (met)acrilatos que derivan de alcoholes saturados, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de pentilo y (met)acrilato de hexilo; (met)acrilatos de cicloalquilo, como (met)acrilato de ciclopentilo y (met)acrilato de ciclohexilo. Preferiblemente, el polímero comprende unidades que derivan de metacrilato de metilo.

10 Los polímeros de poli(met)acrilato de alquilo útiles para la presente invención pueden comprender 0 a 40% en peso, preferiblemente 0,1 a 30% en peso, en particular 0,5 a 20% en peso de unidades derivadas de uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo de fórmula (I), basado en el peso total del polímero.

15 El polímero de poli(met)acrilato de alquilo se puede obtener preferiblemente mediante polimerización por radicales libres. En consecuencia, la fracción ponderal de las unidades del polímero de poli(met)acrilato de alquilo como se menciona en la presente solicitud es un resultado de las fracciones ponderales de los monómeros correspondientes que se usan para preparar el polímero de la invención.

Preferiblemente, el polímero de poli(met)acrilato de alquilo comprende unidades de uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo de fórmula (II)



20 en la que R es hidrogeno o metilo, R² significa un resto alquílico, lineal, ramificado o cíclico con 7 a 15 átomos de carbono.

25 Los ejemplos del componente (II) incluyen (met)acrilatos que derivan de alcoholes saturados, tales como (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de heptilo, (met)acrilato de 2-terc-butilheptilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de 3-isopropilheptilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de undecilo, (met)acrilato de 5-metilundecilo, (met)acrilato de n-dodecilo, (met)acrilato de 2-metildodecilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de 5-metiltridecilo, (met)acrilato de n-tetradecilo, (met)acrilato de pentadecilo; (met)acrilatos que derivan de alcoholes insaturados, por ejemplo (met)acrilato de oleilo; (met)acrilatos de cicloalquilo, tales como (met)acrilato de ciclohexilo que tiene un sustituyente anular, como (met)acrilato de terc-butilciclohexilo y (met)acrilato de trimetilciclohexilo, (met)acrilato de bornilo y (met)acrilato de isobornilo.

30 El polímero de poli(met)acrilato de alquilo comprende preferiblemente al menos 10% en peso, especialmente al menos 20% en peso de unidades derivadas de uno o más (met)acrilatos de alquilo de fórmula (II), basado en el peso total del polímero. Según un aspecto preferido de la presente invención, el polímero comprende preferiblemente alrededor de 25 a 100% en peso, más preferiblemente alrededor de 70 a 99% en peso de unidades derivadas de monómeros según la fórmula (II).

35 Adicionalmente, los polímeros de poli(met)acrilato de alquilo útiles para la presente invención pueden comprender unidades que derivan de uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo de fórmula (III)



en la que R es hidrogeno o metilo, R³ significa un resto alquílico lineal, ramificado o cíclico con 16 a 40 átomos de carbono, preferiblemente 16 a 30 átomos de carbono.

Los ejemplos de componente (III) incluyen (met)acrilatos que derivan de alcoholes saturados, tales como (met)acrilato de hexadecilo, (met)acrilato de 2-metilhexadecilo, (met)acrilato de heptadecilo, (met)acrilato de 5-isopropilheptadecilo, (met)acrilato de 4-terc-butiloctadecilo, (met)acrilato de 5-etiloctadecilo, (met)acrilato de 3-isopropiloctadecilo, (met)acrilato de octadecilo, (met)acrilato de nonadecilo, (met)acrilato de eicosilo, (met)acrilato de cetileicosilo, (met)acrilato de estearileicosilo, (met)acrilato de docosilo y/o (met)acrilato de eicosiltetracontilo; (met)acrilatos de cicloalquilo tales como (met)acrilato de 2,4,5-tri-*t*-butil-3-vinilciclohexilo, (met)acrilato de 2,3,4,5-tetra-*t*-butilciclohexilo.

Los polímeros de poli(met)acrilato de alquilo útiles para la presente invención pueden comprender 0 a 40% en peso, preferiblemente 0,1 a 30% en peso, en particular 0,5 a 20% en peso de unidades derivadas de uno o más monómeros de (met)acrilato de alquilo de fórmula (III), basado en el peso total del polímero.

Según un aspecto especial de la presente invención, la relación en peso de compuestos de éster de la fórmula (II) que contienen 7 a 15 átomos de carbono en el radical alcohólico a los compuestos de éster de la fórmula (III) que contienen 16 a 40 átomos de carbono en el radical alcohólico está preferiblemente en el intervalo de 100:1 a 1:1, más preferiblemente en el intervalo de 50:1 a 2:1, especialmente de forma preferible 10:1 a 5:1.

Los compuestos de éster con un resto alcohólico de cadena larga, especialmente monómeros según las fórmulas (II) y (III), se pueden obtener, por ejemplo, haciendo reaccionar (met)acrilatos y/o los ácidos correspondientes con alcoholes grasos de cadena larga, que en general da como resultado una mezcla de ésteres tales como (met)acrilatos con restos alcohólicos de cadena larga diferentes. Estos alcoholes grasos incluyen, entre otros, Oxo Alcohol® 7911 y Oxo Alcohol® 7900, Oxo Alcohol® 1100 (Monsanto); Alphanol® 79 (ICI); Nafol® 1620, Alfol® 610 y Alfol® 810 (Sasol); Epal® 610 y Epal® 810 (Ethyl Corporation); Linevol® 79, Linevol® 911 y Dobanol® 25L (Shell AG); Lial 125 (Sasol); Dehydax® y Dehydax® y Lorol® (Cognis).

El polímero puede contener unidades derivadas de comonómeros como componente opcional.

Estos comonómeros incluyen (met)acrilatos de hidroxialquilo como (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3,4-dihidroxibutilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2,5-dimetil-1,6-hexanodiol, (met)acrilato de 1,10-decanodiol;

(met)acrilatos de aminoalquilo y aminoalquil(met)acrilamidas como N-(3-dimetilaminopropil)metacrilamida, (met)acrilato de 3-dietilaminopentilo, (met)acrilato de 3-dibutilaminohexadecilo;

nitrilos de ácido (met)acrílico y otros (met)acrilatos que contienen nitrógeno como N-(metacrililoiloxietil)diisobutilcetimina, N-(metacrililoiloxietil)dihexadecilcetimina, (met)acrililamidoacetónitrilo, 2-metacrililoiloxietilmetilcianamida, (met)acrilato de cianometilo;

(met)acrilatos de arilo como (met)acrilato de bencilo o (met)acrilato de fenilo, en los que el resto acrílico en cada caso puede estar no sustituido o sustituido hasta cuatro veces;

(met)acrilatos que contienen carbonilo como (met)acrilato de 2-carboxietilo, (met)acrilato de carboximetilo, (met)acrilato de oxazolidiniletilo, N-metiacriloiloxi)formamida, (met)acrilato de acetnilo, N-metacrililomorfolina, N-metacrililoil-2-pirrolidinona, N-(2-metacrililoiloxietil)-2-pirrolidinona, N-(3-metacrililoiloxipropil)-2-pirrolidinona, N-(2-metilacrililoiloxipentadecil)-2-pirrolidinona, N-(3-metacrililoiloxiheptadecil)-2-pirrolidinona;

(met)acrilatos de alcoholes de éteres como (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de metoxietoxietilo, (met)acrilato de 1-butoxipropilo, (met)acrilato de ciclohexiloxietilo, (met)acrilato de propoxietoxietilo, (met)acrilato de benciloxietilo, (met)acrilato de furfurilo, (met)acrilato de 2-butoxietilo, (met)acrilato de 2-etoxi-2-etoxietilo, (met)acrilato de 2-metoxi-2-etoxipropilo, (met)acrilatos etoxilados, (met)acrilato de 1-etoxibutilo, (met)acrilato de metoxietilo, (met)acrilato de 2-etoxi-2-etoxi-2-etoxietilo, ésteres de ácido (met)acrílico y metoxi polietilenglicoles;

(met)acrilatos de alcoholes halogenados como (met)acrilato de 2,3-dibromopropilo, (met)acrilato de 4-bromofenilo, (met)acrilato de 1,3-dicloro-2-propilo, (met)acrilato de 2-bromoetilo, (met)acrilato de 2-yodoetilo, (met)acrilato de clorometilo;

(met)acrilato de oxiranilo como (met)acrilato de 2,3-epoxibutilo, (met)acrilato de 3,4-epoxibutilo, (met)acrilato de 10,11-epoxiundecilo, (met)acrilato de 2,3-epoxiciclohexilo, (met)acrilatos de oxiranilo tales como (met)acrilato de 10,11-epoxihexadecilo, (met)acrilato de glicidilo;

(met)acrilatos que contienen fósforo, boro y/o silicio como (met)acrilato de 2-(fosfato de dimetilo)propilo, (met)acrilato de 2-(fosfito de etilo)propilo, (met)acrilato de 2-dimetilfosfinometilo, (met)acrilato de dimetilfosfonoetilo, fosfonato de dietilmetacrililo, fosfato de dipropilmetacrililo, (met)acrilato de 2-(dibutilfosfono)etilo, borato de 2,3-butilenometacrililoetilo, metildietoximetacrililoetoxisilano, (met)acrilato de dietilfosfatoetilo;

(met)acrilatos que contienen azufre como (met)acrilato de etilsulfinitilo, (met)acrilato de 4-tiocianatobutilo, (met)acrilato de etilsulfoniletilo, (met)acrilato de tiocianatometilo, (met)acrilato de metilsulfinitmetilo, sulfuro de bis(metacrililoiloxietilo);

(met)acrilatos heterocíclicos como (met)acrilato de 2-(1-imidazolil)etilo, (met)acrilato de 2-(4-morfolinil)etilo y 1-(2-metacrililoiloxietil)-2-pirrolidona;

ácido maleico y derivados de ácido maleico tales como mono- y diésteres de ácido maleico, anhídrido maleico, anhídrido metilmaleico, maleinimida, metilmaleinimida;

5 ácido fumárico y derivados de ácido fumárico tales como, por ejemplo, mono- y diésteres de ácido fumárico;

haluros de vinilo tales como, por ejemplo, cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, cloruro de vinilideno y fluoruro de vinilideno;

ésteres de vinilo como acetato de vinilo;

10 monómeros de vinilo que contienen grupos aromáticos como estireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquílico en la cadena lateral, tales como α -metilestireno y α -etilestireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquílico en el anillo tales como viniltolueno y p-metilestireno, estirenos halogenados tales como monocloroestirenos, dicloroestirenos, tribromoestirenos y tetrabromoestirenos;

15 compuestos vinílicos heterocíclicos como 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, 3-etil-4-vinilpiridina, 2,3-dimetil-5-vinilpiridina, vinilpirimidina, vinilpiperidina, 9-vinilcarbazol, 3-vinilcarbazol, 4-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-metil-1-vinilimidazol, N-vinilpirrolidona, 2-vinilpirrolidona, N-vinilpirrolidina, 3-vinilpirrolidina, N-vinilcaprolactama, N-vinilbutirolactama, viniloxolano, vinilfurano, viniltiofeno, viniltiolano, viniltiazoles y viniltiazoles hidrogenados, viniloxazoles y viniloxazoles hidrogenados;

éteres de vinilo e isoprenilo;

ácido metacrílico y ácido acrílico.

20 Los comonómeros y los monómeros de éster de las fórmulas (I), (II) y (III) se pueden usar cada uno individualmente o como mezclas.

25 La proporción de comonómeros se puede variar dependiendo del uso y perfil de propiedad del polímero. En general, esta proporción puede estar en el intervalo de 0 a 60% en peso, preferiblemente de 0,01 a 20% en peso, y más preferiblemente de 0,1 a 10% en peso. Dadas las propiedades de combustión y por razones ecológicas, se debería de minimizar la proporción de los monómeros que comprenden grupos aromáticos, grupos heteroaromáticos, grupos que contienen nitrógeno, grupos que contienen fósforo, y grupos que contienen azufre. Por lo tanto, la proporción de estos monómeros se puede restringir hasta 1% en peso, en particular 0,5% en peso, y preferiblemente 0,01% en peso.

30 Preferiblemente, el polímero de poli(met)acrilato de alquilo comprende unidades derivadas de monómeros que contienen hidroxilo y/o (met)acrilatos de alcoholes de éteres. Según un aspecto preferido de la presente invención, el polímero de poli(met)acrilato de alquilo comprende preferiblemente 0,1 a 40% en peso, especialmente 1 a 20% en peso, y más preferiblemente 2 a 10% en peso de monómero que contiene hidroxilo y/o (met)acrilatos de alcoholes de éteres, basado en el peso del polímero. Los monómeros que contienen hidroxilo incluyen (met)acrilatos de hidroxialquilo y alcoholes vinílicos. Estos monómeros se han descrito en detalle anteriormente.

35 Los polímeros de poli(met)acrilato de alquilo a usar según la invención tienen un peso molecular medio numérico M_n en el intervalo de 1000 a 10000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 2000 a 7000 g/mol, y más preferiblemente en el intervalo de 3000 a 6000 g/mol.

40 La polidispersidad M_w/M_n de los polímeros de poli(met)acrilato de alquilo está en el intervalo de 1 a 8, preferiblemente de 1,05 a 6,0, más preferiblemente de 1,1 a 5,0, y lo más preferible de 1,3 a 2,5. El peso molecular medio ponderal M_w , el peso molecular medio numérico M_n y la polidispersidad M_w/M_n se pueden determinar mediante GPC usando como patrón un polímero de metacrilato de metilo.

45 La arquitectura de los polímeros de poli(met)acrilato de alquilo no es crítica para muchas aplicaciones y propiedades. En consecuencia, estos polímeros pueden ser copolímeros al azar, copolímeros en gradiente, copolímeros de bloques y/o copolímeros de injerto. Los copolímeros de bloques y los copolímeros en gradiente se pueden obtener, por ejemplo, alterando la composición de monómero discontinuamente durante el crecimiento de la cadena.

50 La preparación de los polímeros de poli(met)acrilato de alquilo a partir de los monómeros descritos anteriormente es conocida per se. De este modo, estos polímeros se pueden obtener en particular mediante polimerización por radicales libres y procedimientos relacionados, por ejemplo ATRP (= Polimerización Radicálica de Transferencia de Átomos), RAFT (= Transferencia de Cadena por Adición/Fragmentación Reversible) o procesos NMP (polimerización mediada por nitróxido). Además de eso, estos polímeros también están disponibles mediante polimerización aniónica.

La polimerización por radicales libres habitual se describe, entre otros, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sexta Edición. En general, para este fin se usa un iniciador de la polimerización. Los iniciadores utilizables incluyen los azo iniciadores, ampliamente conocidos en el campo técnico, tales como 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo (AIBN), 2,2'-azo-bis-(2-metilbutironitrilo) (AMBN) y 1,1-azobisciclohexanocarbonitrilo, y también compuestos peroxídicos, tales como peróxido de metil etil cetona, peróxido de acetilacetona, peróxido de dilaurilo, peroxipivalato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, peróxido de cetona, peroxoato de terc-butilo, peróxido de metil isobutil cetona, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dibenzoilo, peroxibenzoato de terc-butilo, peroxiisopropilcarbonato de terc-butilo, 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, peróxido de dicumilo, 1,1-bis(terc-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de terc-butilo, peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexilo), mezclas de dos o más de los compuestos mencionados anteriormente entre sí, y mezclas de los compuestos mencionados anteriormente con compuestos que no se han mencionado pero que pueden formar igualmente radicales libres. Además, se puede usar un agente de transferencia de cadena. Los agentes de transferencia de cadena adecuados son en particular mercaptanos solubles en aceite, por ejemplo dodecilmercaptano o 2-mercaptoetanol, o también agentes de transferencia de cadena de la clase de los terpenos, por ejemplo terpineoles.

Preferiblemente, los polímeros se pueden lograr usando cantidades elevadas de iniciador y cantidades bajas de agentes de transferencia de cadena. Especialmente, la mezcla para obtener el polímero de poli(met)acrilato de alquilo útil para la presente invención puede comprender 1 a 15% en peso, preferiblemente 2 a 10% en peso, y más preferiblemente 4 a 8% en peso de iniciador, basado en la cantidad de monómeros. La cantidad de agentes de transferencia de cadena que se puede usar está en una cantidad de 0 a 2% en peso, preferiblemente 0,01 a 1% en peso, y más preferiblemente 0,02 a 0,1% en peso, basado en la cantidad de monómeros.

El procedimiento de ATRP es conocido per se. Se supone que es una polimerización por radicales libres "viviente", sin ninguna intención de que esto debiera de restringir la descripción del mecanismo. En estos procedimientos, un compuesto de metal de transición se hace reaccionar con un compuesto que tiene un grupo atómico transferible. Esto transfiere el grupo atómico transferible al compuesto de metal de transición, que oxida el metal. Esta reacción forma un radical que se añade sobre grupos etilénicos. Sin embargo, la transferencia del grupo atómico al compuesto de metal de transición es reversible, de manera que el grupo atómico se transfiere nuevamente a la cadena polimérica en crecimiento, que forma un sistema de polimerización controlado. La estructura del polímero, el peso molecular y la distribución de pesos moleculares se pueden controlar correspondientemente. Esta reacción está descrita, por ejemplo, por J S. Wang, et al., J. Am. Chem. Soc., vol. 117, p.5614-5615 (1995), por Matyjaszewski, Macromolecules, vol 28, p 7901-7910 (1995). Además, las solicitudes de patentes WO 96/30421, WO 97/47661, WO 97/18247, WO 98/40415 y WO 99/10387 describen variantes de la ATRP explicada anteriormente.

Preferiblemente, se pueden usar procedimientos de transferencia de cadena catalíticos, que usan complejos de quelatos de cobalto (II), para preparar los polímeros útiles para la presente invención, como se describe en los documentos US 4.694.054 (Du Pont co) o US 4.526.945 (SMC Co).

Además, los polímeros de la invención también se pueden obtener, por ejemplo, vía métodos de RAFT. Este procedimiento se presenta con detalle, por ejemplo, en los documentos WO 98/01478 y WO 2004/083169, a los que se hace referencia explícitamente para los fines de descripción.

Además, los polímeros de poli(met)acrilato de alquilo también son obtenibles mediante procedimientos de NMP (polimerización mediada por nitróxido), que se describen, entre otras, en la patente U.S. nº 4.581.429.

Estos métodos se describen exhaustivamente, en particular con referencias adicionales, entre otros, en K. Matyjaszewski, T. P. Davis, Handbook of Radical Polymerization, Wiley Interscience, Hoboken 2002, al que se hace referencia explícitamente para los fines de la descripción.

La polimerización aniónica es bien conocida en la técnica, y se describe, entre otros, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sexta Edición. Según un aspecto preferido de la presente invención, el polímero de poli(met)acrilato de alquilo se puede obtener según un método descrito en el documento US 4.056.559 (Rohm & Haas Co), presentado en la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos de América el 23 de octubre de 1974 con el número de solicitud 517.336. Particularmente, se puede usar una disolución de metóxido de potasio como iniciador.

La polimerización se puede llevar a cabo a presión estándar, presión reducida o presión elevada. La temperatura de la polimerización tampoco es crítica. Sin embargo, generalmente está en el intervalo de -220°C a 200°C, especialmente 0°C a 190°C, preferiblemente 60°C a 180°C, y más preferiblemente 120°C a 170°C. En las polimerizaciones por radicales libres que usan cantidades elevadas de iniciadores, se prefieren especialmente temperaturas más elevadas.

La polimerización se puede llevar a cabo con o sin disolvente. El término disolvente se ha de entender aquí en un sentido amplio.

La polimerización se lleva a cabo preferiblemente en un disolvente no polar. Estos incluyen disolventes de tipo hidrocarburo, por ejemplo disolventes aromáticos tales como tolueno, benceno y xileno, hidrocarburos saturados, por ejemplo ciclohexano, heptano, octano, nonano, decano, dodecano, que también pueden estar presentes en forma ramificada. Estos disolventes se pueden usar individualmente y como una mezcla. Los disolventes particularmente preferidos son aceites minerales, combustibles diesel de origen mineral, aceites naturales vegetales y animales, combustibles biodiesel y aceites sintéticos (por ejemplo, aceites de ésteres tales como adipato de dinonilo), y también sus mezclas. Entre estos, se da preferencia muy particular a aceites minerales y combustibles diesel minerales.

Además del polímero de poli(met)acrilato de alquilo como se describe anteriormente, la composición de la presente invención comprende al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo que comprende unidades que derivan de al menos un (met)acrilato de alquilo que tiene 1 a 30 átomos de carbono en el resto alquílico. Como se menciona anteriormente, también el polímero de poli(met)acrilato de alquilo puede comprender unidades que derivan de etileno y acetato de vinilo como comonómeros. Sin embargo, el copolímero de etileno-acetato de vinilo difiere del copolímero de poli(met)acrilato de alquilo. Especialmente, las cantidades de etileno y/o acetato de vinilo en el copolímero de etileno-acetato de vinilo son mayores que en el polímero de poli(met)acrilato de alquilo. Por lo tanto, la presente composición comprende al menos dos polímeros que son diferentes en su proporción de etileno y/o acetato de vinilo.

Los polímeros que comprenden unidades que derivan de etileno, acetato de vinilo y al menos un (met)acrilato de alquilo que tiene 1 a 30 átomos de carbono en el resto alquílico se pueden obtener mediante la polimerización de composiciones de monómeros correspondientes. El etileno y el acetato de vinilo están comercialmente disponibles de un número de proveedores. Los (met)acrilatos de alquilo que tienen 1 a 30 átomos de carbono en el resto alquílico se describen anteriormente, y se hace referencia a ellos.

Estos copolímeros de etileno-acetato de vinilo pueden contener 1 a 60% en peso, particularmente 5 a 40% en peso, preferiblemente 10 a 20% en peso, de unidades que derivan de etileno, basado en el total de las unidades que se repiten. Se da preferencia particular a copolímeros de etileno-acetato de vinilo que contienen preferiblemente 0,5 a 60% en peso, especialmente 2 a 30% en peso, y más preferiblemente 5 a 10% en peso de acetato de vinilo, basado en el total de las unidades que se repiten. Preferiblemente, la cantidad de (met)acrilatos de alquilo que tienen 1 a 30 átomos de carbono en el resto alquílico está en el intervalo de 10% en peso a 90% en peso, especialmente en el intervalo de 30 a 80% en peso, y más preferiblemente en el intervalo de 60 a 80% en peso, basado en el total de las unidades que se repiten.

Según una realización especial de la presente invención, los copolímeros de etileno-acetato de vinilo comprenden preferiblemente de 30 a 90% en peso, más preferiblemente de 60 a 80% en peso de unidades que derivan de al menos un (met)acrilato de alquilo que tiene 7 a 15 átomos de carbono en el resto alquílico.

Preferiblemente, la relación molar de etileno a acetato de vinilo del copolímero de etileno-acetato de vinilo podría estar en el intervalo de 100:1 a 1:2, más preferiblemente en el intervalo de 20:1 a 2:1, especialmente de forma preferible 10:1 a 3:1. La relación molar de (met)acrilatos de alquilo que tienen 1 a 30 átomos de carbono en el resto alquílico a acetato de vinilo del copolímero de etileno-acetato de vinilo está preferiblemente en el intervalo de 50:1 a 1:2, más preferiblemente en el intervalo de 10:1 a 1:1, especialmente de forma preferible 5:1 a 2:1. Particularmente, la relación molar de etileno a (met)acrilatos de alquilo que tienen 1 a 30 átomos de carbono en el resto alquílico del copolímero de etileno-acetato de vinilo está preferiblemente en el intervalo de 10:1 a 1:20, más preferiblemente en el intervalo de 2:1 a 1:10, especialmente de forma preferible 1:1 a 1:5.

Además de los monómeros mencionados anteriormente, el copolímero de etileno-acetato de vinilo puede contener más comonómeros. Estos monómeros se mencionan anteriormente, y se hace referencia a ellos. Se prefieren especialmente los ésteres vinílicos y olefinas. Los ésteres vinílicos adecuados derivan de ácidos grasos que tienen grupos alquilo lineales o ramificados que tienen 2 a 30 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen propionato de vinilo, butirato de vinilo, hexanoato de vinilo, heptanoato de vinilo, octanoato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, y también ésteres de alcohol vinílico basados en ácidos grasos ramificados, tales como isobutirato de vinilo, pivalato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, isononanoato de vinilo, neononanoato de vinilo, neodecanoato de vinilo y neoundecanoato de vinilo. Las olefinas adecuadas incluyen propeno, buteno, isobutileno, hexeno, 4-metilpenteno, octeno, diisobutileno y/o norborneno.

Particularmente, el copolímero de etileno-acetato de vinilo puede comprender de 0 a 20% en peso, y más preferiblemente de 1 a 10% en peso de unidades que derivan de comonómeros.

La arquitectura de los copolímeros de etileno-acetato de vinilo no es crítica para muchas aplicaciones y propiedades. En consecuencia, los polímeros que comprenden ésteres pueden ser copolímeros al azar, copolímeros en gradiente, copolímeros de bloques y/o copolímeros de injerto.

Según un aspecto especial de la presente invención, los copolímeros de etileno-acetato de vinilo son un copolímero de injerto que tiene un copolímero de etileno-acetato de vinilo como base de injerto y un (met)acrilato de alquilo que

tiene 1 a 30 átomos de carbono en el resto alquílico como capa de injerto. Preferiblemente, la relación en peso de base de injerto a capa de injerto está en el intervalo de 1:1 a 1:8, más preferiblemente 1:2 a 1:6.

Los copolímeros de etileno-acetato de vinilo a usar según la invención tienen preferiblemente un peso molecular medio numérico M_n en el intervalo de 1.000 a 120.000 g/mol, especialmente en el intervalo de 5.000 a 90.000 g/mol, y más preferiblemente en el intervalo de 20.000 a 70.000 g/mol.

Particularmente la polidispersidad M_w/M_n de los copolímeros de etileno-acetato de vinilo puede estar en el intervalo de 1 a 8, preferiblemente de 1,05 a 6,0, y lo más preferible de 1,2 a 5,0. El peso molecular medio ponderal M_w , el peso molecular medio numérico M_n y la polidispersidad M_w/M_n se pueden determinar mediante GPC usando como patrón un polímero de metacrilato de metilo.

Los copolímeros de etileno-acetato de vinilo a usar según la invención se pueden preparar mediante el método de polimerización por radicales libres mencionado anteriormente, y se hace referencia a él. Preferiblemente, los copolímeros de etileno-acetato de vinilo se pueden fabricar según el método descrito en el documento EP-A 406684 presentado en la Oficina de Patentes Europea el 27 de junio de 1990 con el número de solicitud 90112229.1, al que se hace referencia explícitamente para los fines de la descripción.

Según un aspecto preferido de la presente invención, el copolímero de etileno-acetato de vinilo es un copolímero de injerto que tiene como base de injerto un copolímero de etileno-acetato de vinilo. El copolímero de etileno-acetato de vinilo útil como base de injerto tiene preferiblemente un peso molecular medio numérico M_n en el intervalo de 1000 a 100.000 g/mol, especialmente en el intervalo de 5000 a 80.000 g/mol, y más preferiblemente en el intervalo de 10.000 a 50.000 g/mol.

La composición de la presente invención comprende al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo y al menos un polímero de poli(met)acrilato de alquilo. La relación en peso de ambos polímeros puede estar en un amplio intervalo. Preferiblemente, la relación en peso del polímero de poli(met)acrilato de alquilo que tiene un peso molecular medio numérico M_n de 1000 a 10.000 g/mol y una polisversidad M_w/M_n de 1 a 8 al copolímero de etileno-acetato de vinilo que comprende unidades que derivan de al menos un (met)acrilato de alquilo que tiene 1 a 30 átomos de carbono en el resto alquílico está en el intervalo de 40:1 a 1:10, particularmente 20:1 a 1:2, especialmente 15:1 a 1:1, más preferiblemente 10:1 a 3:1, y lo más preferible 6:1 a 5:1.

Preferiblemente, la composición según la presente invención se puede preparar mezclando los polímeros mencionados anteriormente. Para lograr el mezclamiento, se puede usar aceite diluyente. Los aceites diluyentes preferidos tienen un punto de ignición por encima de 180°C, un punto de vertido por debajo de -15°C (según ASTM D97) y un contenido de azufre por debajo de 50 ppm. Tales aceites diluyentes se pueden lograr desparafinando un aceite mineral. La mezcla lograda se puede usar como una composición de aditivo. Preferiblemente, una composición de aditivo comprende como máximo 70% en peso, especialmente 50% en peso, y más preferiblemente 30% en peso de aceite diluyente.

La composición de la presente invención es útil para mejorar las propiedades de fluidez en frío de composiciones de aceites combustibles. Habitualmente, las composiciones de aceites combustibles comprenden al menos 70% en peso, más preferiblemente al menos 90% en peso, y lo más preferible al menos 98% en peso de aceite combustible. Los aceites combustibles útiles incluyen combustible diesel de origen mineral, y aceite combustible biodiesel. Estos aceites combustibles se pueden usar individualmente o como mezcla.

La composición de combustible de la presente invención puede comprender combustible diesel de origen mineral, es decir, diesel, gasóleo o aceite diesel. El combustible diesel mineral es ampliamente conocido per se, y está comercialmente disponible. Se entiende que significa una mezcla de diferentes hidrocarburos que es adecuada como un combustible para un motor diesel. El diesel se puede obtener como un destilado medio, en particular mediante destilación de petróleo crudo. Los constituyentes principales del combustible diesel incluyen preferiblemente alcanos, cicloalcanos e hidrocarburos aromáticos que tienen alrededor de 10 a 22 átomos de carbono por molécula.

Los combustibles diesel preferidos de origen mineral hierven en el intervalo de 120°C a 450°C, más preferiblemente 170°C y 390°C. Se da preferencia a usar aquellos destilados medios que contienen 0,05% en peso de azufre y menos, más preferiblemente menos de 350 ppm de azufre, en particular menos de 200 ppm de azufre, y en casos especiales menos de 50 ppm de azufre, por ejemplo menos de 10 ppm de azufre. Preferiblemente son aquellos destilados medios que se han sometido a refinamiento en condiciones de hidrogenación, y que por lo tanto contienen sólo pequeñas proporciones de compuestos poliaromáticos y polares. Preferiblemente son destilados medios que tienen puntos de destilación del 95% por debajo de 370°C, en particular por debajo de 350°C, y en casos especiales por debajo de 330°C. Los combustibles sintéticos, según se pueden obtener, por ejemplo, mediante el proceso de Fischer-Tropsch o procesos de gas a líquido (GTL), también son adecuados como combustibles diesel de origen mineral.

La viscosidad cinemática de los combustibles diesel de origen mineral a usar con preferencia está en el intervalo de 0,5 a 8 mm²/s, más preferiblemente 1 a 5 mm²/s, y especialmente de forma preferible 1,5 a 3 mm²/s, medida a 40°C según ASTM D 445.

Las composiciones de combustible de la presente invención pueden comprender al menos 20% en peso, en particular al menos 30% en peso, preferiblemente al menos 50% en peso, más preferiblemente al menos 70% en peso, y lo más preferible al menos 80% en peso de combustibles diesel de origen mineral.

5 Además, la presente composición de combustible puede comprender al menos un componente de combustible biodiesel. El combustible biodiesel es una sustancia, especialmente un aceite, que se obtiene de material vegetal o animal, o ambos, o un derivado de los mismos, que se puede usar en principio como sustituto para el combustible diesel mineral.

10 En una realización preferida, el combustible biodiesel, que también se denomina frecuentemente "biodiesel" o "biocombustible", comprende ésteres alquílicos de ácidos grasos formados a partir de ácidos grasos que tienen preferiblemente 6 a 30, más preferiblemente 12 a 24 átomos de carbono, y alcoholes monohidroxilados que tienen 1 a 4 átomos de carbono. En muchos casos, algunos de los ácidos grasos pueden contener uno, dos o tres dobles enlaces. Los alcoholes monohidroxilados incluyen en particular metanol, etanol, propanol y butanol, prefiriéndose el metanol.

15 Los ejemplos de aceites que derivan de material animal o vegetal y que se pueden usar según la invención son aceite de palma, aceite de semilla de colza, aceite de cilantro, aceite de soja, aceite de semilla de algodón, aceite de girasol, aceite de ricino, aceite de oliva, aceite de nuez molida, aceite de maíz, aceite de almendra, aceite de pepita de palma, aceite de nuez de coco, aceite de semilla de mostaza, aceites que derivan de sebo animal, especialmente sebo de vacuno, aceite de hueso, aceites de pescado y aceites de cocina usados. Otros ejemplos incluyen aceites que derivan de cereal, trigo, yute, sésamo, cáscaras de arroz, jatrofa, aceite de cacahuete y aceite de linaza. Los ésteres alquílicos de ácidos grasos a usar con preferencia se pueden obtener a partir de estos aceites mediante procedimientos conocidos en la técnica anterior.

20 Se da preferencia según la invención a aceites con un gran contenido de glicéridos C16:0/C18:0, tales como aceites de palma y aceites que derivan de sebo animal, y también sus derivados, especialmente los ésteres alquílicos de aceite de palma que derivan de alcoholes monohidroxilados. El aceite de palma (también: grasa de palma) se obtiene de la pulpa de los frutos de la palma. Los frutos se esterilizan y se prensan. Dado su elevado contenido de carotenos, las frutas y los aceites tienen color rojo anaranjado, que se elimina en el refinado. El aceite puede contener hasta 80% de glicérido C18:0.

30 Los combustibles biodiesel particularmente adecuados son ésteres de alquilo inferior de ácidos grasos. Los ejemplos útiles aquí son mezclas comerciales de ésteres etílico, propílico, butílico y especialmente metílico de ácidos grasos que tienen 6 a 30, preferiblemente 12 a 24, más preferiblemente 14 a 22 átomos de carbono, por ejemplo de ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido eláidico, ácido petrosélico, ácido ricinoleico, ácido elaeosteárico, ácido linoléico, ácido eicosanoico, ácido gadoleico, ácido docosanoico y ácido erúxico.

35 En un aspecto particular de la presente invención, se usa un combustible biodiesel que comprende preferiblemente al menos 10% en peso, más preferiblemente al menos 30% en peso, y lo más preferible al menos 40% en peso de ésteres de ácidos grasos saturados que derivan de metanol y/o etanol. Especialmente, estos ésteres tienen al menos 16 átomos de carbono en el radical de ácido graso. Estos incluyen en particular los ésteres de ácido palmítico y ácido esteárico.

40 Por razones de razones de coste, estos ésteres de ácidos grasos se usan generalmente como una mezcla. Los combustibles biodiesel utilizables según la invención tienen preferiblemente un índice de yodo de como máximo 150, en particular como máximo 125, más preferiblemente como máximo 70, y lo más preferible como máximo 60. El índice de yodo es una medida conocida per se para el contenido en una grasa o aceite de compuestos insaturados, que se puede determinar según DIN 53241-1. Como resultado de esto, las composiciones de combustible de la presente invención forman un nivel particularmente bajo de depósitos en los motores diésel. Además, estas composiciones de combustible tienen índices de cetano particularmente elevados.

45 En general, las composiciones de combustible de la presente invención pueden comprender al menos 0,5% en peso, en particular al menos 3% en peso, preferiblemente al menos 5% en peso, y más preferiblemente al menos 15% en peso de combustible biodiesel. Según un aspecto adicional de la presente invención, las composiciones de combustible de la presente invención pueden comprender al menos 80% en peso, más preferiblemente al menos 95% en peso de combustible biodiesel.

55 Preferiblemente, la cantidad total de al menos un polímero de poli(met)acrilato de alquilo que tiene un peso molecular medio numérico Mn de 1000 a 10000 g/mol y una polidispersidad Mw/Mn de 1 a 8 y al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo que comprende unidades que derivan de al menos un (met)acrilato de alquilo que tiene 1 a 30 átomos de carbono en el resto alquílico comprende 0,01 a 5% en peso, especialmente 0,05 a 1% en peso, preferiblemente 0,1 a 0,5, y más preferiblemente 0,2 a 0,4% en peso de la composición de combustible de la presente invención.

La composición de combustible de la invención puede comprender otros aditivos a fin de lograr soluciones específicas a problemas. Estos aditivos incluyen dispersantes, por ejemplo dispersantes de ceras y dispersantes para sustancias polares, destructores de emulsiones, desespumantes, aditivos de lubricidad, antioxidantes, mejoradores del índice de cetano, detergentes, colorantes, inhibidores de la corrosión y/u odorantes.

5 En virtud de una composición de combustible que contiene al menos 20% en peso de combustible diesel de origen mineral, al menos 3% en peso de combustible diesel y de 0,05 a 5% en peso de una composición de la presente invención, sorprendentemente es posible proporcionar una composición de combustible que, con un perfil de propiedad que es muy similar al del combustible diesel mineral, comprende una proporción muy elevada de materias primas renovables.

10 Estas composiciones, que comprenden al menos 20% en peso de combustible diesel de origen mineral y al menos 3% en peso de combustible biodiesel, se pueden usar en motores diesel convencionales sin que los materiales sellantes usados habitualmente sean atacados.

Además, los motores diesel modernos pueden operar con el combustible de la presente invención sin tener que alterar el control del motor.

15 Las composiciones de combustible preferidas consisten en

20,0 a 97,95% en peso, en particular 70 a 94,95% en peso, de combustible diesel mineral,

2,0 a 79,95% en peso, en particular 5,0 a 29,95% en peso, de combustible biodiesel,

0,05 a 5% en peso, en particular 0,1 a 1% en peso, de polímero de poli(met)acrilato de alquilo y copolímero de etileno-acetato de vinilo que comprende unidades que derivan de al menos un (met)acrilato de alquilo que tiene 1 a 30 átomos de carbono en el resto alquílico, y

20 0 a 60% en peso, en particular 0,1 a 10% en peso, de aditivos.

Las composiciones de combustible de la invención tienen preferiblemente un índice de yodo de como máximo 30, más preferiblemente como máximo 20, y lo más preferible como máximo 10.

25 Además, las composiciones de combustible de la invención tienen propiedades de baja temperatura sobresalientes. En particular, el punto de vertido (PP) según ASTM D97 tiene preferiblemente valores menores o iguales a 0°C, preferiblemente menores o iguales a -5,0°C, y más preferiblemente menores o iguales a -10,0°C. El límite de filtrabilidad (punto de obturación del filtro en frío, CFPP), medido según DIN EN 116, es preferiblemente como máximo 0°C, más preferiblemente como máximo -5°C, y más preferiblemente como máximo -10°C. Además, el punto de turbidez (CP) según ASTM D2500 de las composiciones de combustible preferidas pueden asumir valores

30 menores o iguales a 0°C, preferiblemente menores o iguales a -5°C, y más preferiblemente menores o iguales a -10°C.

El índice de cetano según DIN 51773 de las composiciones de combustible de la invención es preferiblemente al menos 50, más preferiblemente al menos 53, en particular al menos 55, y lo más preferible al menos 58.

35 La viscosidad de las presentes composiciones de combustible puede estar en un amplio intervalo, y esta característica se puede ajustar al uso pretendido. Este ajuste se puede efectuar, por ejemplo, seleccionando los combustibles biodiesel o los combustibles diesel minerales. Además, la viscosidad se puede variar mediante la cantidad y el peso molecular de los polímeros usados que comprenden ésteres. La viscosidad cinemática de las composiciones de combustible preferidas de la presente invención está en el intervalo de 1 a 10 mm²/s, más preferiblemente 2 a 5 mm²/s, y especialmente de forma preferible 2,5 a 4 mm²/s, medido a 40°C según ASTM D445.

40 El uso de polímero de poli(met)acrilato de alquilo que tiene un peso molecular medio numérico M_n de 1000 a 10000 g/mol y una polidispersidad M_w/M_n de 1 a 8 y copolímero de etileno-acetato de vinilo que comprende unidades que derivan de al menos un (met)acrilato de alquilo que tiene 1 a 30 átomos de carbono en el resto alquílico, en una concentración de 0,05 a 5% en peso, como mejorador de la fluidez en composiciones de combustible que comprenden combustible diésel de origen mineral y/o combustible biodiesel, proporciona en consecuencia

45 composiciones de combustible con propiedades excepcionales.

La invención se ilustrará con detalle en lo sucesivo aquí con referencia a ejemplos y ejemplos comparativos. Excepto que se especifique de otro modo, los porcentajes son porcentajes en peso.

Preparación de PAMA-1

50 Se ha preparado un polímero de poli(met)acrilato de alquilo usando un método de polimerización aniónica como se describe en el documento US 4.056.559.

Se cargó una mezcla que contiene 346,50 gramos de metacrilato de dodecilentadecilo (DPMA), 3,50 gramos de metacrilato de metilo (MMA) y 38,90 gramos de aceite de dilución en un reactor de 1 l de 4 bocas en nitrógeno seco.

La disolución agitada se calentó hasta 60°C. Se añadieron 1,75 gramos de disolución de metóxido de potasio (disolución al 32% en peso en metanol). El color de la mezcla se puso naranja. La mezcla se calentó adicionalmente hasta 93°C. Después de que la temperatura alcanzó 75-80°C, la temperatura aumentó hasta alrededor de 110-120°C mediante una reacción exotérmica. La reacción se mantuvo a 93°C agitando la mezcla durante 3 horas adicionales. La mezcla se enfrió hasta 60°C. La disolución de polímero PAMA que contiene CH₃OK se paralizó con ácido (por ejemplo, HCl, ácido acético) para eliminar esencialmente todo el color. El color de la mezcla cambió de naranja a incoloro pero turbio, debido a la presencia de la sal potásica y a una pequeña cantidad de agua. La disolución se agitó durante otros 30 minutos. Se añadió aproximadamente 1% en peso de superabsorbente Favor SXM 7500 a la mezcla de polímero; la mezcla se agitó durante otros 10-15 minutos. La disolución polimérica se purificó usando un filtro de vacío, con lecho de decalita como auxiliar de la filtración. El peso molecular se analizó vía cromatografía de permeación en gel (GPC) en tetrahidrofurano a 35°C usando una curva de calibración de polimetacrilato de metilo compuesta de un conjunto de al menos 12 patrones (Polymer Standards Service o Polymer Laboratories), cuyo M_{pico} se distribuyó de manera logarítmicamente uniforme a lo largo del intervalo de 1×10^6 a 2×10^2 g/mol. Se usó una combinación de cuatro columnas (Polymer Standards SDV 100 Å/2xSDV LXL/SDV 100 Å).

El peso molecular medio numérico fue $M_n = 4.000$ Da; el peso molecular medio ponderal fue $M_w = 6.000$ Da, y el índice de polidispersidad fue PDI (M_w/M_n) = 1,50. En lo siguiente, el polímero obtenido se denomina PAMA-1.

Preparación de PAMA-2

Se preparó un polímero de poli(met)acrilato de alquilo usando un método de polimerización de transferencia de cadena catalítico como se describe en los documentos US 4.694.054 o US 4.526.945.

El catalizador del complejo de quelato de cobalto (II), bis-(dimetilgloxima-difluoruro de boro)-cobalto (II), se preparó mediante el método de A. Bakac et al., J. Am. Chem. Soc., 106, 5197-5202 (1984).

Se cargó una mezcla que contiene 346,50 gramos de metacrilato de dodecilpentadecilo (DPMA), 3,50 gramos de metacrilato de metilo (MMA) y 55 ppm de catalizador de complejo de cobalto (II) en un reactor de 1 l de 4 bocas en nitrógeno seco. La mezcla agitada se calentó hasta 95°C. Se introdujeron en el reactor, a un caudal constante de 6,1 ml/h durante 90 minutos, 19,25 gramos de disolución de iniciador que contiene disolución de peróxido de benzoilo al 10% en THF.

Después de la adición del iniciador, la reacción se agitó durante otros 15 minutos a 75°C. Se añadieron 7 gramos de iniciador (disolución al 10%). La mezcla se agitó durante otras 3 horas.

El peso molecular se analizó vía cromatografía de permeación en gel (GPC). El peso molecular medio numérico fue $M_n = 3.960$ Da; el peso molecular medio ponderal fue $M_w = 5750$ Da, y el índice de polidispersidad fue PDI (M_w/M_n) = 1,45. En lo siguiente, el polímero obtenido se denomina PAMA-2.

Preparación de PAMA-3

Se cargaron 108,8 gramos de aceite de dilución en un reactor de 1 l de 4 bocas en nitrógeno seco, y se agitó a 160°C. Se preparó una mezcla de monómero que contiene 445,5 gramos de metacrilato de dodecilpentadecilo (DPMA), 4,5 gramos de metacrilato de metilo (MMA) y 26,1 gramos de peróxido de di-terc-butilo. El monómero se alimentó a 160°C durante 5 horas al aceite de dilución. La reacción se mantuvo durante otros 75 minutos a 160°C. La mezcla se enfrió hasta una temperatura de 110°C. Después, se añadieron durante 15 minutos 4,5 gramos de aceite de dilución que contiene 20% de peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo. La mezcla se agitó durante otros 90 minutos a 110°C.

El peso molecular se analizó vía cromatografía de permeación en gel (GPC). El peso molecular medio numérico fue $M_n = 4.800$ Da; el peso molecular medio ponderal fue $M_w = 7.640$ Da, y el índice de polidispersidad fue PDI (M_w/M_n) = 1,58. En lo siguiente, el polímero obtenido se denomina PAMA-3.

Preparación de EVA-1

Se disolvieron 20 gramos de copolímero de EVA que comprende alrededor de 33% en peso de acetato de vinilo y un peso molecular medio numérico de $M_n = 47.600$ Da (comercialmente disponible con el nombre comercial Miravithen 33-025 de Innospec Leuna GmbH) en 150 gramos de aceite de dilución agitando la mezcla a 100°C toda la noche. La temperatura se ajustó hasta 90°C. Después, se añadieron 80 gramos de metacrilato de dodecilpentadecilo (DPMA) que contiene 0,5% de peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo a la disolución de copolímero de EVA durante 3,5 horas. La reacción se mantuvo agitando la mezcla a 90°C durante otras 2 horas. Después, se añadió 0,2% de peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo, y la mezcla se mantuvo durante otros 45 minutos. El peso molecular medio numérico fue $M_n = 53.000$ Da; el peso molecular medio ponderal fue $M_w = 124.000$ Da, y el índice de polidispersidad fue PDI (M_w/M_n) = 2,33. En lo siguiente, el polímero obtenido se denomina EVA-1.

Preparación de EVA-2

Se disolvieron 20 gramos de copolímero de EVA que comprende alrededor de 28% en peso de acetato de vinilo y un

5 peso molecular medio numérico de $M_n = 33.200$ Da (comercialmente disponible con el nombre comercial Evatane 28-150 de Arkema Inc) en 150 gramos de aceite de dilución agitando la mezcla a 100°C toda la noche. La temperatura se ajustó hasta 90°C . Después, se añadieron 20 gramos de metacrilato de hexiloctildecilo (HODMA) y 60 gramos de metacrilato de dodeciltetradecilhexadecilo (LIMA) que contiene 0,5% de peroxi-2-etil-hexanoato de t-butilo a la disolución de copolímero de EVA durante 3,5 horas. La reacción se mantuvo agitando la mezcla a 90°C durante otras 2 horas. Después, se añadió 0,2% de peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo, y la mezcla se mantuvo durante otros 45 minutos. El peso molecular medio numérico fue $M_n = 50.400$ Da; el peso molecular medio ponderal fue $M_w = 111.000$ Da, y el índice de polidispersidad fue PDI (M_w/M_n) = 2,20. En lo siguiente, el polímero obtenido se denomina EVA-2.

10 Ejemplos 1 a 6 y Ejemplos Comparativos 1 a 7

15 Los polímeros obtenidos según los Ejemplos de Preparación mencionados anteriormente se han usado para preparar composiciones de la presente invención. Los polímeros se han mezclado agitando a $60-80^\circ\text{C}$ durante un mínimo de 1 hora. Las mezclas incoloras fueron estables y se usaron directamente como aditivos de combustibles. Para los siguientes ensayos, se usó como aceite combustible RME (2008/518) de ADM Hamburg AG con CFPP = -14°C .

El Ejemplo Comparativo 6 se ha llevado a cabo según el documento US 2005/0183326. Se usó una mezcla de aditivo de copolímero de EVA que contiene alrededor de 27% en peso de acetato de vinilo y maleato de dialquilo. La mezcla de aditivo contenía alrededor de 30% en peso de maleato de dialquilo y 70% en peso de EVA. El peso molecular del polímero fue alrededor de $M_n = 4.350$; $M_w = 9.750$ Da; PDI = 2,24.

20 El Ejemplo Comparativo 7 se ha llevado a cabo según el documento US 5.743.923. Se usó una mezcla de aditivo de copolímero de EVA que contiene 33% en peso de acetato de vinilo y alrededor de 10% en peso de sal de ftalimida de C_{16-18} . El peso molecular del polímero fue alrededor de $M_n = 2.200$ Da; $M_w = 8.300$ Da; PDI = 3,69.

25 La Tabla 1 describe la mejora de las propiedades de fluidez en frío de RME usando los polímeros descritos anteriormente. Las propiedades de fluidez en frío de los aceites combustibles que comprenden cantidades diferentes de polímeros se han determinado según el ensayo de punto de obturación del filtro en frío (CFPP), medido según ASTM D6371.

Tabla 1

	Aditivo	Tasa de tratamiento de aditivo [% en peso]	CFPP [$^\circ\text{C}$]
Ejemplo Comparativo 1	EVA-1 (100%)	0,10	-12
		0,20	-14
		0,50	-13
Ejemplo Comparativo 2	EVA-2 (100%)	0,10	-14
		0,25	-15
		0,50	-15
Ejemplo Comparativo 3	PAMA-1 (100%)	0,10	-17
		0,25	-21
		0,50	-19
Ejemplo Comparativo 4	PAMA-2 (100%)	0,10	-17
		0,25	-22
		0,50	-21
Ejemplo Comparativo 5	PAMA-3 (100%)	0,10	-16
		0,25	-18
		0,50	-21
Ejemplo Comparativo 6	EVA (70%)	0,10	-14
	y	0,25	-20
	maleato de dialquilo (30%)	0,50	-13
Ejemplo Comparativo 7	EVA (90%)	0,10	-18
	y	0,25	-19
	sal de ftalimida (10%).	0,50	-13
Ejemplo 1	PAMA-1 (75%)	0,10	-19
	y	0,25	-21
	EVA-1 (25%)	0,50	-21
Ejemplo 2	PAMA-1 (85%)	0,10	-19
	y	0,25	-23
	EVA-1 (15%)	0,50	-23

ES 2 382 420 T3

	Aditivo	Tasa de tratamiento de aditivo [% en peso]	CFPP [°C]
Ejemplo 3	PAMA-1 (90%)	0,10	-19
	y	0,25	-22
	EVA-1 (10%)	0,50	-22
Ejemplo 4	PAMA-1 (75%)	0,10	-19
	y	0,25	-22
	EVA-2 (25%)	0,50	-21
Ejemplo 5	PAMA-2 (75%)	0,10	-19
	y	0,25	-22
	EVA-1 (25%)	0,50	-23
Ejemplo 6	PAMA-3 (75%)	0,10	-18
	y	0,25	-21
	EVA-1 (25%)	0,50	-22

5 Los resultados muestran claramente una ventaja obvia de usar los nuevos mejoradores de la fluidez en frío. La nueva composición proporciona un punto de obturación del filtro en frío muy bajo. La temperatura del punto de obturación del filtro en frío es mucho más baja que la temperatura de cada uno de los componentes. Respecto a ese aspecto, el EVA-1 usado sin ningún coaditivo no proporciona ninguna mejora en absoluto, como se muestra en el Ejemplo Comparativo 1. Los datos también muestran que los nuevos aditivos dan un beneficio significativo en comparación con los aditivos convencionales a base de PAMA o a base de EVA. Las composiciones de la técnica anterior proporcionan sólo a una concentración muy específica un comportamiento muy aceptable de baja

 10 temperatura. Comparada con los aditivos convencionales, la tasa de tratamiento de trabajo de los nuevos aditivos es mucho más amplia. Además, se puede lograr un comportamiento elevado usando sólo pequeñas cantidades de los copolímeros de EVA caros.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende
- al menos un polímero de poli(met)acrilato de alquilo que tiene un peso molecular medio numérico Mn de 1000 a 10000 g/mol y una polidispersidad Mw/Mn de 1 a 8, y
- 5 al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo que comprende unidades que derivan de al menos un (met)acrilato de alquilo que tiene 1 a 30 átomos de carbono en el resto alquílico.
2. La composición según la reivindicación 1, en la que dicho polímero de poli(met)acrilato de alquilo comprende al menos 50% en peso de unidades que derivan de (met)acrilatos de alquilo que tienen 7 a 15 átomos de carbono en el resto alquílico.
- 10 3. La composición según la reivindicación 1 ó 2, en la que la polidispersidad Mw/Mn de dicho polímero de poli(met)acrilato de alquilo está en el intervalo de 1,1 a 5.
4. La composición según la reivindicación 1, en la que dicho polímero de poli(met)acrilato de alquilo comprende unidades que derivan de monómeros que contienen hidroxilo y/o (met)acrilatos de alcoholes de éteres.
- 15 5. La composición según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho copolímero de etileno-acetato de vinilo comprende de 2 a 30% en peso de acetato de vinilo.
6. La composición según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho copolímero de etileno-acetato de vinilo comprende de 30 a 80% en peso de unidades que derivan de al menos un (met)acrilato de alquilo que tiene 1 a 30 átomos de carbono en el resto alquílico.
- 20 7. La composición según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho copolímero de etileno-acetato de vinilo comprende de 5 a 40% en peso de unidades que derivan de etileno.
8. La composición según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho copolímero de etileno-acetato de vinilo comprende de 0 a 20% de unidades que derivan de comonómeros.
9. La composición según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho copolímero de etileno-acetato de vinilo tiene un peso molecular medio numérico Mn de 1000 a 120.000 g/mol.
- 25 10. La composición según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho copolímero de etileno-acetato de vinilo comprende de 30 a 90% en peso de unidades que derivan de al menos un (met)acrilato de alquilo que tiene 7 a 15 átomos de carbono en el resto alquílico.
- 30 11. La composición según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho copolímero de etileno-acetato de vinilo es un copolímero de injerto que tiene un copolímero de etileno-acetato de vinilo como base de injerto y un (met)acrilato de alquilo que tiene 1 a 30 átomos de carbono en el resto alquílico como capa de injerto.
12. La composición según la reivindicación 11, en la que la relación en peso de base de injerto a capa de injerto está en el intervalo de 1:1 a 1:8.
- 35 13. La composición según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación en peso de dicho polímero de poli(met)acrilato de alquilo a dicho copolímero de etileno-acetato de vinilo está en el intervalo de 15:1 a 1:1.
14. La composición según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha composición es una composición de aditivo que comprende como máximo 70% en peso de aceite diluyente.
15. La composición según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha composición es una composición de aceite combustible que comprende al menos 70% en peso de aceite combustible.
- 40 16. La composición según la reivindicación 15, en la que dicho aceite combustible comprende un aceite mineral.
17. La composición según la reivindicación 15 ó 16, en la que dicho aceite combustible comprende aceite biodiesel.
18. La composición según la reivindicación 17, en la que dicho biodiesel comprende ésteres de ácidos grasos que derivan de alcoholes monohidroxilados que tienen 1 a 4 átomos de carbono.
- 45 19. La composición según la reivindicación 18, en la que dicho biodiesel comprende al menos 10% en peso de ésteres de ácidos grasos que derivan de metanol y/o etanol y ácidos grasos saturados.
20. El método de uso de una composición que comprende al menos un polímero de poli(met)acrilato de alquilo que tiene un peso molecular medio numérico Mn de 1000 a 10.000 g/mol y una polidispersidad Mw/Mn de 1 a 8 y al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo que comprende unidades que derivan de al menos un (met)acrilato

de alquilo que tiene 1 a 30 átomos de carbono en el resto alquílico como mejoradores de la fluidez en composiciones de combustible.