

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 626**

51 Int. Cl.:

C10L 1/18 (2006.01)

C10L 1/02 (2006.01)

C10L 1/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2003 E 03013091 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2013 EP 1380635**

54 Título: **Agente mejorador de la fluidez en frío para aceites combustibles de procedencia vegetal o animal**

30 Prioridad:

09.07.2002 DE 10230771

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

02.04.2013

73 Titular/es:

**CLARIANT PRODUKTE (DEUTSCHLAND) GMBH
(100.0%)
BRÜNINGSTRASSE 50
65929 FRANKFURT AM MAIN, DE**

72 Inventor/es:

**KRULL, MATTHIAS, DR.;
SIGGELKOW, BETTINA, DR.;
HESS, MARTINA y
NEUHAUS, ULRIKE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 399 626 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).

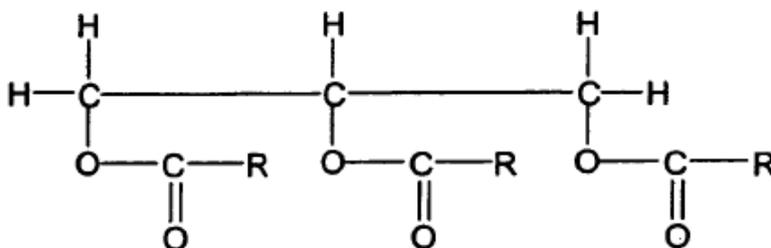
DESCRIPCIÓN

Agente mejorador de la fluidez en frío para aceites combustibles de procedencia vegetal o animal

5 El presente invento se refiere a un aditivo, a su utilización como agente mejorador de la fluidez en frío para aceites combustibles vegetales o animales, y a unos aceites combustibles provistos correspondientemente de aditivos.

10 Con arreglo a la disminución de las reservas mundiales de petróleo y a la discusión en torno a las consecuencias perjudiciales para el medio ambiente del consumo de combustibles fósiles y minerales, aumenta el interés en unas fuentes de energía alternativas, que se basan en materias primas renovables. Entre éstas se cuentan en particular unos aceites y unas grasas naturales de procedencia vegetal o animal. Éstos/as son por regla general unos triglicéridos de ácidos grasos con 10 hasta 24 átomos de C, que tienen un poder calorífico comparable con el de los combustibles habituales, pero que al mismo tiempo pueden ser clasificados como biológicamente degradables y compatibles con el medio ambiente.

15 Unos aceites obtenidos a partir de un material animal o vegetal son predominantemente unos productos metabólicos, que comprenden unos triglicéridos de ácidos monocarboxílicos, p.ej. unos ácidos con 10 hasta 25 átomos de carbono, y corresponden a la fórmula



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

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

30 Debido a las propiedades físicas de los triglicéridos, que son parcialmente insatisfactorias, en el sector técnico se ha pasado a transformar a los triglicéridos que se presentan en la naturaleza en unos ésteres con ácidos grasos de alcoholes de orden inferior tales como metanol o etanol.

35 En el caso de la utilización de ésteres de ácidos grasos de alcoholes univalentes inferiores como sustitutivo de un combustible diesel, a solas o en mezcla con este combustible diesel, se ha manifestado como un obstáculo el comportamiento de fluidez a bajas temperaturas. La causa de ello es la alta uniformidad de estos aceites en comparación con los materiales destilados medios de aceites minerales. Así, p.ej. el éster metílico de ácidos de aceite de colza (RME) tiene una CFPP (= temperatura de obstrucción de filtros en frío) de -14°C . Con los aditivos del estado de la técnica no era posible hasta ahora ajustar de un modo seguro un valor de la CFPP de -20°C solicitado para la utilización como un gasóleo para invierno en Centroeuropa así como, para unos usos especiales, de -22°C y por debajo de ésta. Este problema se agudiza en el caso del empleo de unos aceites, que contienen unas cantidades más grandes de los aceites de girasol y de soja, que son asimismo bien accesibles.

40 El documento de patente europea EP-B-0 665 873 divulga una composición de aceite combustible, que comprende un combustible biológico, un aceite combustible constituido sobre la base de petróleo y un aditivo, que (a) contiene un copolímero de etileno soluble en un aceite o (b) un polímero en forma de peine o (c) un compuesto nitrogenado polar o (d) un compuesto, en el que por lo menos un grupo alquilo esencialmente lineal con 10 hasta 30 átomos de carbono está unido con un radical orgánico no polimérico, con el fin de proporcionar por lo menos una cadena lineal de átomos, que comprende los átomos de carbono de los grupos alquilo y uno o varios átomos de oxígeno no situados en los extremos, o (e) uno o varios de los componentes (a), (b), (c) y (d).

50 El documento EP-B-0 629 231 divulga una composición, que contiene una proporción mayor de un aceite, que se compone esencialmente de ésteres alquílicos de ácidos grasos, que se derivan de aceites vegetales o animales o de ambos tipos, mezclados con una pequeña proporción de un agente mejorador de la fluidez en frío de aceites minerales, que comprende uno o varios de los siguientes componentes:

- 55 (I) un polímero en forma de peine, el copolímero del anhídrido de ácido maleico o del ácido fumárico y de otro monómero insaturado etilénicamente, pudiendo el copolímero estar esterificado, o el polímero o el copolímero de una α -olefina, o un polímero o copolímero de fumarato o itaconato,
- (II) poli(oxialquilen)-ésteres, -éster/éteres o una mezcla de los mismos,

- (III) un copolímero de etileno y de un éster insaturado,
- (IV) un agente inhibidor del crecimiento de cristales de parafinas, nitrogenado, orgánico, polar,
- (V) un polímero de hidrocarburo,
- (VI) compuestos de azufre y carboxi y
- (VII) un agente reductor del punto de congelación, aromático, provisto de radicales hidrocarbilo

con la condición de que la composición no ha de comprender ninguna mezcla de ésteres poliméricos o de copolímeros de ésteres del ácido acrílico y/o metacrílico, que se derivan de alcoholes con 1 hasta 22 átomos de carbono.

El documento EP-B-0 543 356 divulga un procedimiento para la preparación de unas composiciones con un comportamiento mejorado a muy bajas temperaturas, para el empleo como combustibles o agentes lubricantes, partiendo de los ésteres de los ácidos grasos de cadena larga obtenidos a partir de fuentes naturales, con alcoholes univalentes de C₁-C₆ (FAE), que está caracterizado porque

- a) se añaden unos aditivos PPD (acrónimo del inglés "pour point depressants" = depresores de la temperatura de fluidez crítica), en sí conocidos, utilizados para el mejoramiento del comportamiento a muy bajas temperaturas de aceites minerales, en unas proporciones de 0,0001 a 10 % en peso, referidas a los ésteres de ácidos grasos de cadena larga FAE y
- b) se enfría a una temperatura situada por debajo de la temperatura de obstrucción de filtros en frío (en inglés "Cold Filter Plugging Point") de los ésteres de ácidos grasos de cadena larga FAE, no provistos de aditivos, y
- c) se separan los precipitados (FAN) resultantes.

El documento de solicitud de patente alemana DE-A-40 40 317 divulga unas mezclas de ésteres alquílicos inferiores de ácidos grasos con una estabilidad en frío mejorada, que contienen

- a) de 58 a 95 % en peso de por lo menos un éster con un índice de yodo situado en el intervalo de 50 a 150, que se deriva de unos ácidos grasos con 12 a 22 átomos de carbono y de unos alcoholes alifáticos inferiores con 1 a 4 átomos de carbono,
- b) de 4 a 40 % en peso de por lo menos un éster de ácidos grasos con 6 a 14 átomos de carbono y de alcoholes alifáticos inferiores con 1 a 4 átomos de carbono, y
- c) de 0,1 a 2 % en peso de por lo menos un éster polimérico.

El documento EP-B-0 153 176 divulga la utilización de unos polímeros constituidos sobre la base de ésteres dialquílicos de ácidos dicarboxílicos de C₄-C₈ insaturados, con unas longitudes medias de las cadenas de alquilo de 12 a 14, como agentes mejoradores de la fluidez en frío para determinados aceites combustibles de materiales destilados de petróleo. Como comonomeros adecuados se mencionan en particular los ésteres vinílicos, pero también unas α -olefinas.

El documento EP-B-0 153 177 divulga un concentrado de aditivos, que contiene una combinación de I) un copolímero con por lo menos 25 % en peso de un éster n-alquílico de un ácido mono- o dicarboxílico de C₄-C₈ insaturado monoetilénicamente, siendo de 12 - 14 el número promedio de los átomos de carbono en los radicales de n-alquilo y otro éster insaturado o una olefina, con

II) otro agente mejorador de la fluidez a bajas temperaturas para unos aceites combustibles de materiales destilados.

El documento EP-A-0 282 342 enseña una composición de combustible, que contiene una proporción mayor de un aceite de calefacción de material destilado y una proporción menor de un copolímero de (1) una α -olefina con 2 a 17 átomos de carbono por cada molécula o una olefina aromática sustituida con 8 a 40 átomos de carbono por cada molécula, y de (2) un éster, conteniendo el éster un fumarato, itaconato, citraconato, mesaconato, trans- o cis-glutamato de mono- o di-alquilo, en que los grupos alquilo tienen de 8 a 23 átomos de carbono.

El documento de patente de los EE.UU. US-4211534 enseña una composición de aditivos para aceites de calefacción de materiales destilados a base de tres (o más) componentes, que contiene

- (A) una composición mejoradora de la fluidez de materiales destilados,
- (B) un agente reductor del punto de fluidez de aceites lubricantes, y
- (C) un compuesto polar, diferente de (A) y (B), soluble en un aceite, que actúa como un agente antiaglomerante para partículas de ceras en el aceite de calefacción, de la fórmula general RX, en la que R significa un grupo hidrocarbilo, que confiere solubilidad en un aceite y X significa un grupo polar.

Con los aditivos conocidos no es posible con frecuencia hasta ahora ajustar de un modo seguro el valor solicitado de la CFPP de -20°C, para la utilización como un gasóleo para invierno en Centroeuropa, así como para unos usos especiales de -22°C y por debajo de esta temperatura. En el caso de los aceites provistos de aditivos es problemática, además de esto, la deficiente estabilidad frente a los cambios de frío de los aceites provistos de aditivos, es decir que el valor ajustado de la CFPP de los aceites aumenta progresivamente cuando el aceite es

almacenado durante un prolongado período de tiempo a unas temperaturas cambiantes situadas en la región del punto de enturbiamiento o por debajo de éste.

5 Por consiguiente, subsistía la misión de poner a disposición unos aditivos para el mejoramiento del comportamiento de fluidez en frío de unos ésteres de ácidos grasos de alcoholes univalentes, que se derivan, por ejemplo, de un aceite de colza, de girasol y/o de soja, debiéndose de ajustar unos valores de la CFPP de -20°C y por debajo de esta temperatura, y permaneciendo constante el valor de la CFPP ajustado también en el caso de un almacenamiento prolongado del aceite en la región de su punto de enturbiamiento.

10 Sorprendentemente, se encontró por fin que un aditivo, que contiene un copolímero de etileno, un polímero en forma de peine y eventualmente unos poli((met)acrilatos de alquilo), es un sobresaliente agente mejorador de la fluidez para tales ésteres de ácidos grasos.

Un objeto adicional del invento es una composición de aceite combustible que contiene

15 a) un aceite combustible de procedencia animal o vegetal, que es un éster alquílico de ácidos grasos a base de unos ácidos grasos con 14 hasta 24 átomos de C y de unos alcoholes con 1 hasta 4 átomos de C, o que es una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos y de gasóleos de aceites minerales con hasta 25 % en peso de un aceite combustible de procedencia animal o vegetal, y

20 b) de 0,001 a 5 % en peso de un aditivo, que contiene en la relación ponderal de A:B = 20:1 hasta 1:20

A) un copolímero de etileno y 8 - 21 % en moles de por lo menos un éster acrílico o vinílico con un radical alquilo de C₁-C₁₈ y

B) un polímero en forma de peine a base de por lo menos un éster alquílico de C₈-C₁₆ de un ácido dicarboxílico insaturado etilénicamente y por lo menos una olefina de C₁₀-C₂₀, siendo de 23 a 27 la suma **Q**

$$Q = \sum_i w_{1i} \cdot n_{1i} + \sum_j w_{2j} \cdot n_{2j}$$

25 de los valores medios molares de las distribuciones de cadenas de C en las cadenas laterales de alquilo de las olefinas, por una parte, y en los alcoholes grasos en los grupos de éster, por otra parte, siendo **w₁** y **w₂** las proporciones molares de las longitudes de cadenas individuales en las cadenas laterales de alquilo de las olefinas, por una parte, y en los alcoholes grasos en los grupos de éster, por otra parte, y representando **n₁** y **n₂** las longitudes de cadenas laterales, en el caso de unas olefinas sin los átomos de C unidos originalmente por enlaces olefínicos, de las cadenas laterales de alquilo de las olefinas, por una parte, y de los alcoholes grasos en los grupos de éster, por otra parte, y representando las variables de control **i** y **j** las longitudes individuales de las cadenas laterales en las cadenas laterales de alquilo de las olefinas, por una parte, y de los alcoholes grasos en los grupos de éster, por otra parte.

35 Un objeto adicional del invento es la utilización de un aditivo, que contiene en la relación ponderal de A:B = 20:1 hasta 1:20

40 A) un copolímero de etileno y 8 - 21 % en moles de por lo menos un éster acrílico o vinílico con un radical alquilo de C₁-C₁₈ y

B) un polímero en forma de peine de por lo menos un éster alquílico de C₈-C₁₆ de un ácido dicarboxílico insaturado etilénicamente y de por lo menos una olefina de C₁₀-C₂₀, siendo por otra parte, de 23 a 27 la suma **Q**

$$Q = \sum_i w_{1i} \cdot n_{1i} + \sum_j w_{2j} \cdot n_{2j}$$

45 de los valores medios molares de las distribuciones de cadenas de C en las cadenas laterales de alquilo de las olefinas, por una parte, y en los alcoholes grasos en los grupos de éster, por otra parte, siendo **w₁** y **w₂** las proporciones molares de las longitudes de cadenas individuales en las cadenas laterales de alquilo de las olefinas, por una parte, y en los alcoholes grasos en los grupos de éster, por otra parte, y representando **n₁** y **n₂** las longitudes de cadenas laterales, en el caso de unas olefinas sin los átomos de C unidos originalmente por enlaces olefínicos, de las cadenas laterales de alquilo de las olefinas, por una parte, y de los alcoholes grasos en los grupos de éster, por otra parte, y representando las variables de control **i** y **j** las longitudes individuales de las cadenas laterales en las cadenas laterales de alquilo de las olefinas, por una parte, y de los alcoholes grasos en los grupos de éster, por otra parte.

50 para el mejoramiento de las propiedades de fluidez en frío de unos aceites combustibles de procedencia animal o vegetal, que son unos ésteres alquílicos de ácidos grasos a base de unos ácidos grasos con 14 hasta 24 átomos de C y de unos alcoholes con 1 hasta 4 átomos de C, o que constituyen unas mezclas de ésteres metílicos de ácidos grasos y de un gasóleo de aceite mineral con hasta 25 % en peso de un aceite combustible de procedencia animal o vegetal.

60 En una forma de realización preferida del invento, **Q** tiene unos valores de 24 hasta 26.

En el caso de la determinación de la contribución de los ésteres en **Q**, es decisiva la distribución de las longitudes de cadenas de los alcoholes utilizados. El grado de esterificación no se toma en cuenta. La relación molar de las olefinas y de los ésteres de ácidos dicarboxílicos insaturados etilénicamente no entra dentro del cálculo de **Q**, puesto que en el caso de la copolimerización de estos monómeros resultan unos copolímeros con aproximadamente las mismas proporciones molares de los monómeros.

Como copolímeros de etileno **A**) se adecuan aquellos, que contienen de 8 a 21 % en moles de un éster vinílico y/o (met)acrílico y de 79 a 92 % en peso de etileno. Se prefieren especialmente unos copolímeros de etileno con 10 a 18 % en moles, y especialmente con 12 a 16 % en moles de por lo menos un éster vinílico. Unos adecuados ésteres vinílicos se derivan de unos ácidos grasos con grupos alquilo lineales o ramificados con 1 hasta 30 átomos de C. Como ejemplos se citarán acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, hexanoato de vinilo, heptanoato de vinilo y octanoato de vinilo así como unos ésteres del alcohol vinílico que se basan en unos ácidos grasos ramificados, tales como el isobutirato de vinilo, el éster vinílico del ácido piválico, el 2-etil-hexanoato de vinilo, el éster vinílico del ácido neononanoico, el éster vinílico del ácido neodecanoico y el éster vinílico del ácido neoundecanoico. Como comonómeros se adecuan asimismo unos ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico con 1 hasta 20 átomos de C en el radical alquilo, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n- e iso-butilo, los (met)acrilatos de hexilo, octilo, 2-etil-hexilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo y octadecilo, así como unas mezclas de dos, tres, cuatro o también de más de estos comonómeros.

Unos terpolímeros especialmente preferidos del éster vinílico del ácido 2-etil-hexanoico, del éster vinílico del ácido neononanoico o respectivamente del éster vinílico del ácido neodecanoico contienen, aparte de etileno, de manera preferida de 3,5 a 20 % en moles, en particular de 8 a 15 % en moles de acetato de vinilo y de 0,1 a 12 % en moles, en particular de 0,2 a 5 % en moles del respectivo éster vinílico de cadena larga, estando situado el contenido total de comonómeros entre 8 y 21 % en moles, de manera preferida entre 12 y 18 % en moles. Otros copolímeros preferidos contienen, junto a etileno y a 8 hasta 18 % en moles de unos ésteres vinílicos, todavía de 0,5 a 10 % en moles de unas olefinas tales como propeno, buteno, isobutileno, hexeno, 4-metilpenteno, octeno, diisobutileno y/o norborneno.

Los copolímeros **A** tienen de manera preferida unos pesos moleculares que corresponden a unas viscosidades en estado fundido a 140°C de 20 a 10.000 mPas, en particular de 30 a 5.000 mPas y especialmente de 50 a 1.000 mPas. Los grados de ramificación determinados mediante una espectroscopía de ¹H-RMN se sitúan de manera preferida entre 2 y 9 grupos CH₃/100 grupos CH₂, en particular entre 2,5 y 6 grupos CH₃/100 grupos CH₂, que no proceden de los comonómeros.

Los copolímeros (**A**) son preparables mediante los usuales procedimientos de copolimerización tales como, por ejemplo, una polimerización en suspensión, una polimerización en un disolvente, una polimerización en fase gaseosa o una polimerización en masa a alta presión. De manera preferida, la polimerización en masa a alta presión se lleva a cabo a unas presiones de 50 a 400 MPa, de manera preferida de 100 a 300 Mpa y a unas temperaturas de 100 a 300°C, de manera preferida de 150 a 220°C. En una variante de preparación especialmente preferida, la polimerización se efectúa en un reactor de múltiples zonas, manteniéndose la diferencia de temperaturas entre las adiciones dosificadas de peróxidos a lo largo del reactor tubular lo más baja que sea posible, es decir a < 50°C, de manera preferida a < 30°C, en particular a < 15°C. De manera preferida, los valores máximos de las temperaturas difieren en las zonas individuales de reacción en este caso en menos de 30°C, de manera especialmente preferida en menos de 20°C y especialmente en menos de 10°C.

La reacción de los monómeros es iniciada por medio de unos agentes iniciadores formadores de radicales (iniciadores de cadenas por radicales). A esta clase de sustancias pertenecen p.ej. el oxígeno, unos hidroperóxidos, peróxidos y compuestos azoicos tales como hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido-carbonato de bis(2-etil-hexilo), perpivalato de t-butilo, permaleato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de t-butil-cumilo, peróxido de di-(t-butilo), 2,2'-azo-bis(2-metil-propanonitrilo) y 2,2'-azo-bis(2-metil-butironitrilo). Los agentes iniciadores se emplean individualmente o como una mezcla de dos o más sustancias en unas proporciones de 0,01 a 20 % en peso, de manera preferida de 0,05 a 10 % en peso, referidas a la mezcla de monómeros.

La polimerización en masa a alta presión se lleva a cabo en unos conocidos reactores de alta presión, tales como p.ej. unos autoclaves o reactores tubulares, de una manera discontinua o continua, se han acreditado especialmente unos reactores tubulares. En la mezcla de reacción pueden estar contenidos unos disolventes tales como hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos o unas mezclas de hidrocarburos, benceno o tolueno. Se prefiere el modo de trabajo esencialmente exento de disolventes. En una forma de realización preferida de la polimerización, la mezcla a base de los monómeros, del agente iniciador y, siempre y cuando que se emplee, del agente moderador, se aporta a un reactor tubular a través de la entrada en el reactor así como a través de uno o varias ramales laterales. Los comonómeros se pueden añadir dosificadamente al reactor en este caso tanto en común con etileno como también por separado a través de unas corrientes laterales. En este caso, las corrientes de monómeros pueden estar compuestas diferentemente (véanse los documentos EP-A-0 271 738 y EP-A-0 922 716).

Como adecuados co- o respectivamente terpolímeros se han de mencionar, por ejemplo:

unos copolímeros de etileno y acetato de vinilo con 10 - 40 % en peso de acetato de vinilo y 60 - 90 % en peso de etileno;

los terpolímeros de etileno, acetato de vinilo y hexeno conocidos a partir del documento DE-A-34 43 475;

los terpolímeros de etileno, acetato de vinilo y diisobutileno descritos en el documento EP-B-0 203 554;

la mezcla conocida a partir del documento EP-B-0 254 284 a base de un terpolímero de etileno, acetato de vinilo y diisobutileno, y de un copolímero de etileno y acetato de vinilo;

las mezclas divulgadas en el documento EP-B-0 405 270 a base de un copolímero de etileno y acetato de vinilo y de un terpolímero de etileno, acetato de vinilo y N-vinil-pirrolidona;

los terpolímeros de etileno, acetato de vinilo e iso-butil-vinil-éter descritos en el documento EP-B-0 463 518;

los terpolímeros de etileno, acetato de vinilo y el éster vinílico de ácido neononanoico o respectivamente el éster vinílico de ácido neodecanoico conocidos a partir del documento EP-B-0 493 769 que, aparte de etileno, contienen 10 - 35 % en peso de acetato de vinilo y 1 - 25 % en peso del respectivo neo-compuesto;

los terpolímeros de etileno, de un primer éster vinílico con hasta 4 átomos de C y de un segundo éster vinílico que se deriva de un ácido carboxílico ramificado con hasta 7 átomos de C o de un ácido carboxílico ramificado pero no terciario con 8 a 15 átomos de C, que se han descrito en el documento EP 0778875;

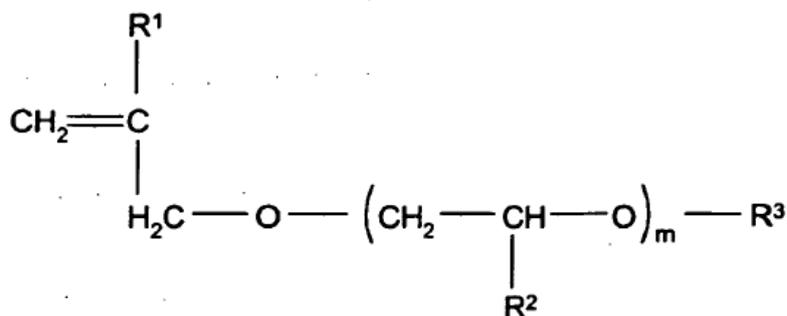
los terpolímeros de etileno, del éster vinílico de uno o varios ácidos monocarboxílicos de C₂-C₂₀ alifáticos y de 4-metil-penteno-1, que se han descrito en el documento DE-A-196 20 118;

los terpolímeros de etileno, del éster vinílico de uno o varios ácidos monocarboxílicos de C₂-C₂₀ alifáticos y de biciclo[2.2.1]hept-2-eno, que se han descrito en el documento DE-A-196 20 119;

De manera preferida, se emplean unas mezclas de los mismos o diferentes copolímeros de etileno. La relación de mezcla se sitúa en este caso de manera preferida entre 20:1 y 1:20, de manera preferida entre 10:1 y 1:10, en particular entre 5:1 y 1:5.

Los copolímeros B se derivan de manera preferida de unos ácidos dicarboxílicos y de sus derivados tales como ésteres y anhídridos. Se prefieren el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico y especialmente el anhídrido de ácido maleico. Como comonomeros se adecuan especialmente unas monoolefinas con 10 hasta 20, en particular con 12 - 18 átomos de C. Éstas son de manera preferida lineales y el enlace doble está situado de manera preferida en un extremo tal como, por ejemplo en los casos de dodeceno, trideceno, tetradeceno, pentadeceno, hexadeceno, heptadeceno y octadeceno. La relación del anhídrido de ácido maleico a la olefina o respectivamente a las olefinas en el polímero está situada de manera preferida en el intervalo de 1:1,5 hasta 1,5:1, especialmente es equimolar. En unas proporciones secundarias de hasta 20 % en moles, de manera preferida de < 10 % en moles, especialmente de < 5 % en moles, pueden estar contenidos también otros comonomeros, que son copolimerizables con el anhídrido de ácido maleico y con las mencionadas olefinas, tales como p.ej. unas olefinas de cadenas más cortas y más largas, alil-poliglicol-éteres, (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₃₀, unos compuestos vinil-aromáticos o alquil-vinil-éteres de C₁-C₂₀. De igual manera, unos poli(isobutilenos) con unos pesos moleculares de hasta 5.000 g/mol se emplean en unas proporciones secundarias, prefiriéndose unas variantes altamente reactivas con una alta proporción de grupos vinilideno situados en los extremos. Estos otros comonomeros no se toman en cuenta en el caso del cálculo del factor **Q** decisivo para la actividad.

Los alquil-poli(glicol-éteres) corresponden a la fórmula general



en la que

R¹ significa hidrógeno o metilo,
R² significa hidrógeno o alquilo de C₁-C₄,

m significa un número de 1 a 100,
R³ significa alquilo de C₁-C₂₄, cicloalquilo de C₅-C₂₀, arilo de C₆-C₁₈ o -C(O)-R⁴.
R⁴ significa alquilo de C₁-C₄₀, cicloalquilo de C₅-C₁₀ o arilo de C₆-C₁₈.

5 La preparación de los copolímeros B) conformes al invento se efectúa de manera preferida a unas temperaturas situadas entre 50 y 220°C, en particular de 100 a 190°C, especialmente de 130 a 170°C. El procedimiento preferido de preparación es la polimerización en masa exenta de disolventes, sin embargo, también es posible llevar a cabo la polimerización en presencia de unos disolventes apróticos tales como benceno, tolueno, xileno o de unos disolventes aromáticos, alifáticos o isoalifáticos que hierven a más altas temperaturas, o respectivamente en presencia de unas mezclas de disolventes tales como queroseno o Solvent Naphtha. Se prefiere especialmente la polimerización en unos disolventes alifáticos o isoalifáticos, que son poco moderadores. La proporción del disolvente en la mezcla de polimerización se sitúa por regla general entre 10 y 90 % en peso, de manera preferida entre 35 y 60 % en peso. En el caso de la polimerización en solución, la temperatura de reacción puede ser ajustada de una manera especialmente sencilla mediante el punto de ebullición del disolvente o trabajando bajo una depresión o sobrepresión.

La reacción de los monómeros se inicia mediante unos agentes iniciadores que forman radicales (iniciadores de cadenas por radicales). A esta clase de sustancias pertenecen p.ej. oxígeno, unos hidroperóxidos y peróxidos, tales como p.ej. hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de dilaurilo, peróxido de dibenzilo, peróxido-carbonato de bis(2-etil-hexilo), perpivalato de t-butilo, permaleato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de t-butil-cumilo, peróxido de di-(t-butilo), peróxido de dicumilo, peróxido de t-butil-cumilo, peróxido de di-(t-butilo), así como unos compuestos azoicos tales como p.ej. 2,2'-azo-bis(2-metil-propanonitrilo) o 2,2'-azo-bis(2-metil-butironitrilo). Los agentes iniciadores se emplean individualmente o como una mezcla de dos o más sustancias en unas proporciones de 0,01 a 20 % en peso, de manera preferida de 0,05 a 10 % en peso, referidas a la mezcla de monómeros.

Los copolímeros se pueden preparar o bien mediante una esterificación de ácido maleico, ácido fumárico y/o ácido itacónico con los correspondientes alcoholes y mediante una subsiguiente copolimerización o mediante una copolimerización de una olefina o respectivamente de unas olefinas con el anhídrido de ácido itacónico y/o maleico, y mediante una subsiguiente esterificación. De manera preferida, se lleva a cabo una copolimerización con anhídridos y el copolímero resultante se esterifica después de su preparación.

Esta esterificación se efectúa en ambos casos, por ejemplo mediante una reacción con 0,8 a 2,5 moles de un alcohol por mol de un anhídrido, de manera preferida con 1,0 a 2,0 moles de un alcohol por mol de un anhídrido a 50 hasta 300°C. En el caso del empleo de aproximadamente 1 mol de un alcohol por mol de un anhídrido se forman unos semiésteres. En este caso se prefieren unas temperaturas de esterificación de aproximadamente 70 hasta 120°C. En el caso del empleo de unas cantidades más grandes de un alcohol, de manera preferida de 2 moles de un alcohol por cada mol de un anhídrido, resultan unos diésteres a 100 - 300°C, de manera preferida a 120 - 250°C. El agua de reacción se puede separar por destilación en este caso mediante una corriente de un gas inerte o se puede descargar en presencia de un disolvente orgánico mediante una destilación azeotrópica. De manera preferida, para esto se emplea de 20-80, en particular de 30-70, especialmente de 35-55 % en peso de por lo menos un disolvente orgánico. Como semiésteres se consideran aquí unos copolímeros con unos índices de acidez de 30 - 70 mg de KOH/g, de manera preferida de 40 - 60 mg de KOH/g. Los copolímeros con unos índices de acidez de menos que 40, especialmente de menos que 30 mg de KOH/g, son considerados como diésteres. Se prefieren especialmente los semiésteres.

El ácido, que resulta en el caso de una esterificación incompleta, se puede presentar en el aditivo de manera preferida como tal o como una sal. Unos cationes preferidos son los iones de amonio de aminas primarias, secundarias y terciarias. Los radicales alquilo de las aminas tienen de manera preferida de 1 a 20 átomos de C y pueden contener unos heteroátomos tales como nitrógeno, oxígeno o azufre. Unos cationes adecuados además de esto son unos iones de metales alcalinos, tales como p.ej. sodio y potasio, unos iones de metales alcalino-térreos tales como calcio y magnesio, así como unos iones de metales de transición tales como, por ejemplo, cromo, manganeso, cerio y hierro.

Unos alcoholes adecuados son en particular lineales, sin embargo, ellos pueden contener también unas proporciones secundarias, p.ej. hasta de 30 % en peso, de manera preferida hasta de 20 % en peso y especialmente hasta de 10 % en peso, de unos alcoholes ramificados (en la posición 1 ó 2). Se prefieren especialmente octanol, decanol, undecanol, dodecanol, tridecanol, tetradecanol, pentadecanol y hexadecanol. Mediante el empleo de unas mezclas de diferentes olefinas en el caso de la polimerización, y de unas mezclas de diferentes alcoholes en el caso de la esterificación, la actividad se puede adaptar adicionalmente a unas composiciones especiales de ésteres de ácidos grasos.

En una forma preferida de realización, los aditivos, junto a los componentes A y B, pueden contener todavía unos polímeros y copolímeros constituidos sobre la base de acrilatos o metacrilatos de alquilo de C₁₀-C₂₄ (componente C). Estos poli(acrilatos de alquilo) y poli(metacrilatos de alquilo) tienen unos pesos moleculares de 800 a 1.000.000 g/mol, y se derivan de manera preferida de los alcoholes caprílico, cáprico, undecílico, laurílico, miristílico, cetílico,

palmitoleico, estearílico o de sus mezclas, tales como, por ejemplo, un alcohol graso de coco, de palma, de sebo o el alcohol behenílico.

5 En una forma de realización preferida, se emplean unas mezclas de los copolímeros B conformes al invento, con la condición de que el valor medio de los valores de **Q** de los componentes de la mezcla ha de adoptar, por su parte, unos valores de 23 a 27 y de manera preferida unos valores de 24 a 26.

10 La relación de mezcla de los aditivos A y B conformes al invento es (en partes en peso) de 20:1 a 1:20, de manera preferida de 10:1 a 1:10, en particular de 5:1 a 1:2. La proporción del componente C en las formulaciones de A, B y C puede ser de hasta 40 % en peso; de manera preferida ella es de menos que 20 % en peso, en particular está situada entre 1 y 10 % en peso.

15 Los aditivos conformes al invento son añadidos a los aceites en unas proporciones de 0,001 a 5 % en peso, de manera preferida de 0,005 a 1 % en peso, y de manera especial de 0,01 a 0,5 % en peso. En este caso, ellos se pueden emplear como tales o también disueltos o respectivamente dispersados en unos disolventes, tales como p.ej. hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos o unas mezclas de hidrocarburos tales como p.ej. tolueno, xileno, etilbenceno, decano, pentadecano, fracciones de bencina, queroseno, nafta, un gasóleo, un aceite de calefacción, isoparafinas o unas mezclas de disolventes comerciales tales como Solvent Naphtha, [®]Shellsol AB, [®]Solvesso 150, [®]Solvesso 200, y los tipos [®]Exxsol, [®]Isopar y [®]Shellsol D. De manera preferida, ellos están contenidos en un aceite combustible de procedencia animal o vegetal, constituido sobre la base de ésteres alquílicos de ácidos grasos. De manera preferida, los aditivos conformes al invento contienen 1 - 80 %, especialmente 10 - 70 %, en particular 25 - 60 % en peso de un disolvente.

25 En el caso del aceite combustible, que frecuentemente se designa también como "biogasóleo" o "biocombustible", se trata de unos ésteres alquílicos de ácidos grasos a base de unos ácidos grasos con 14 a 24 átomos de C y de unos alcoholes con 1 a 4 átomos de C. Habitualmente, una gran parte de los ácidos grasos contiene uno, dos o tres enlaces dobles. De manera especialmente preferida, se trata p.ej. del éster metílico de ácidos de aceite de colza, y especialmente de unas mezclas de ésteres metílicos de los ácidos grasos de aceite de colza, aceite de girasol y/o aceite de soja. Los aditivos conformes al invento se pueden emplear con el mismo éxito en unas mezclas de ésteres metílicos de ácidos grasos y un gasóleo de aceite mineral. Tales mezclas contienen hasta 25 % en peso, en particular hasta 10 % en peso, especialmente hasta 5 % en peso de un aceite combustible de procedencia animal o vegetal.

35 Ejemplos de unos aceites, que se derivan de un material animal o vegetal, y en los que se puede utilizar el aditivo conforme al invento, son aceite de colza, aceite de cilantro, aceite de soja, aceite de semilla de algodón, aceite de girasol, aceite de ricino, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de maíz, aceite de almendra, aceite de pepita de palma, aceite de nuez de coco, aceite de semilla de mostaza, sebo de bovino, aceite de huesos y aceites de pescado. Otros ejemplos incluyen unos aceites que se derivan de trigo, yute, sésamo, nuez de árbol shea, aceite de cacahuete y aceite de linaza. Los ésteres alquílicos de ácidos grasos, que son denominados también como biogasóleos, se pueden derivar también de estos aceites según unos procedimientos conocidos a partir del estado de la técnica. El aceite de colza, que constituye una mezcla de ácidos grasos esterificados con glicerol, es preferido, ya que es obtenible en grandes cantidades y de una manera sencilla mediante exprimadura de semillas de colza. Por lo demás, se prefieren los aceites de girasol y de soja que están asimismo ampliamente propagados, así como sus mezclas con el aceite de colza.

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

60 Unas mezclas usuales en el comercio del tipo mencionado se obtienen, por ejemplo, mediante un desdoblamiento y una esterificación de grasas y aceites animales y vegetales por medio de su transesterificación con unos alcoholes alifáticos inferiores. Para la preparación de unos ésteres alquílicos inferiores de ácidos grasos, es ventajoso partir de unas grasas y de unos aceites con un alto índice de yodo, tales como, por ejemplo, aceite de girasol, aceite de colza, aceite de cilantro, aceite de ricino, aceite de soja, aceite de semillas de algodón, aceite de cacahuete o sebo de bovino. Se prefieren unos ésteres alquílicos inferiores de ácidos grasos constituidos sobre la base de un nuevo tipo de aceite de colza, cuyo componente de ácido graso se deriva en más de un 80 % en peso de unos ácidos grasos insaturados con 18 átomos de carbono.

Se prefieren especialmente unos aceites conformes al invento, que se pueden utilizar como biocombustibles. Unos biocombustibles, es decir unos combustibles derivados de un material animal o vegetal, son considerados en el caso de la combustión como menos nocivos para el medio ambiente y se obtienen a partir de una fuente renovable. Se ha informado de que en el caso de la combustión se forma menos cantidad de dióxido de carbono que por medio de una cantidad equivalente de un combustible de un material destilado de petróleo, p.ej. un combustible diesel, y que se forma una cantidad muy pequeña de dióxido de azufre. Determinados derivados de un aceite vegetal, p.ej. los que se obtienen mediante una saponificación y una esterificación renovada con un alcohol alquílico monovalente, se pueden utilizar como un sustitutivo de un combustible diesel. Asimismo, como combustibles también se adecuan unos aceites de cocina usados. Recientemente se ha informado de que unas mezclas de ésteres de colza, por ejemplo el éster metílico de aceite de colza (RME), con unos combustibles de materiales destilados de petróleo en unas relaciones de, por ejemplo, 10:90 (referidas al volumen), serán obtenibles en el mercado en un futuro próximo. Los aditivos conformes al invento son adecuados también para tales mezclas.

Por consiguiente, un biocombustible es un aceite, que se obtiene a partir de un material vegetal o animal o de ambos tipos, o un derivado del mismo, que se puede utilizar como un combustible.

A pesar de que muchos de los aceites arriba mencionados se pueden utilizar como biocombustibles, se prefieren unos derivados de aceites vegetales, siendo unos biocombustibles especialmente preferidos unos derivados de ésteres alquílicos de aceite de colza, aceite de semilla de algodón, aceite de soja, aceite de girasol, aceite de oliva o aceite de palma, prefiriéndose muy especialmente el éster metílico de aceite de colza.

El aditivo se puede introducir en el aceite que debe de ser provisto de aditivos, según unos procedimientos conocidos dentro del estado de la técnica. Cuando se deba de utilizar más de un componente aditivo o un componente aditivo concomitante, tales componentes se pueden introducir en el aceite en común o por separado en una combinación arbitraria.

Con los aditivos conformes al invento se puede ajustar el valor de la CFPP de un biogasóleo a unos valores situados por debajo de -20°C y en parte a unos valores situados por debajo de -25°C , tal como se solicitan para la comercialización para un empleo particularmente en el invierno. Esto es válido también para unos aceites problemáticos, que contienen una alta proporción de aceites de girasol y de soja. Además de esto, los aceites provistos de aditivos de esta manera tienen una buena estabilidad frente a cambios de frío, es decir que el valor de la CFPP permanece también constante en el caso de un almacenamiento en unas condiciones invernales.

Para la preparación de unos paquetes de aditivos destinados a solucionar unos problemas especiales, los aditivos conformes al invento se pueden emplear también en común con uno o varios aditivos concomitantes solubles en aceites, que ya por sí solos mejoran las propiedades de fluidez en frío de unos aceites en bruto, aceites lubricantes o aceites combustibles. Ejemplos de tales aditivos concomitantes son unos compuestos polares, que dan lugar a un dispersamiento de las parafinas (agentes dispersivos de las parafinas) así como unos anfífilos solubles en aceites.

Los aditivos conformes al invento se pueden emplear en mezcla con unos agentes dispersivos de las parafinas. Los agentes dispersivos de las parafinas reducen el tamaño de los cristales de las parafinas, y dan lugar a que las partículas de parafinas no se sedimenten, sino que permanezcan dispersadas coloidalmente con una tendencia a la sedimentación manifiestamente reducida. Como agentes dispersivos de las parafinas se han acreditado unos componentes polares solubles en aceites con unos grupos iónicos o polares, p.ej. unas sales de aminas y/o unas amidas, que se obtienen mediante reacción de unas aminas alifáticas o aromáticas, de manera preferida de unas aminas alifáticas de cadena larga, con unos ácidos mono-, di-, tri- o tetracarboxílicos alifáticos o aromáticos o con sus anhídridos (compárese el documento US 4 211 534). Otros agentes dispersivos de las parafinas son unos copolímeros del anhídrido de ácido maleico y de unos compuestos insaturados en α,β , que se pueden hacer reaccionar eventualmente con unas monoalquilaminas primarias y/o con unos alcoholes alifáticos (compárese el documento EP 0 154 177), los productos de reacción de alquenil-espirobis lactonas con unas aminas (compárese el documento EP 0 413 279 B1) y de acuerdo con el documento EP 0 606 055 A2 los productos de reacción de unos terpolímeros constituidos sobre la base de anhídridos de ácidos dicarboxílicos insaturados en α,β , de unos compuestos insaturados en α,β y de unos poli(oxi-alquilen-éteres) de alcoholes insaturados inferiores.

La relación de mezcla (en partes en peso) de los aditivos conformes al invento con los agentes dispersivos de las parafinas es de 1:10 a 20:1, de manera preferida de 1:1 a 10:1.

Por el concepto de "material destilado medio" se designan en particular los aceites minerales, que se obtienen por destilación de un petróleo crudo, y que hierven a una temperatura situada en el intervalo de 120 a 450°C , por ejemplo un queroseno, un combustible para motores de chorros, un gasóleo y un aceite de calefacción. De manera preferida se utilizan los materiales destilados medios, que contienen 0,05 % y menos en peso de azufre, de manera especialmente preferida menos que 350 ppm de azufre, en particular menos que 200 ppm de azufre y en casos especiales menos que 50 ppm de azufre. En estos casos se trata por lo general de los materiales destilados medios, que habían sido sometidos a una refinación hidrogenante, y que por lo tanto sólo contienen unas pequeñas proporciones de compuestos poliaromáticos y polares. De manera preferida se trata de los materiales destilados medios, que tienen unos puntos de destilación del 95 % situados por debajo de 370°C , en particular por debajo de

350°C y en casos especiales por debajo de 330°C. Como materiales destilados medios se adecuan también unos combustibles sintéticos, tales como los que son accesibles, por ejemplo, según el procedimiento de Fischer-Tropsch.

- 5 Los aditivos se pueden utilizar a solas o también en común con otros aditivos, p.ej. con otros agentes reductores del punto de congelación o agentes coadyuvantes de la desparafinación, con agentes inhibidores de la corrosión, agentes antioxidantes, agentes inhibidores de lodos, agentes eliminadores de turbiedad (en inglés de hazer) y aditivos para reducir el punto de enturbiamiento.

Ejemplos

- 10 Caracterización de los aceites de ensayo:
La determinación del valor de la CFPP se efectúa de acuerdo con la norma EN 116 y la determinación del punto de enturbiamiento se efectúa de acuerdo con la norma ISO 3015.

15 **Tabla 1: Caracterización de los aceites de ensayo empleados:**

Aceite nº		CP	CFPP
E1	éster metílico de ácidos de aceite de colza	-2,3	-14°C
E2	80 % de éster metílico de ácidos de aceite de colza + 20 % de éster metílico de ácidos de aceite de girasol	-1,6	-10°C
E3	90 % de éster metílico de ácidos de aceite de colza + 10 % de éster metílico de ácidos de aceite de soja	-2,0	-8°C

Se emplearon los siguientes aditivos:

- 20 Copolímeros de etileno A
En el caso de los copolímeros de etileno empleados se trata de unos productos comerciales con las características indicadas en la Tabla 2. Los productos se emplearon como unos ajustes al 65 % o respectivamente al 50 % (A3) en queroseno.

25 **Tabla 2: Caracterización de los copolímeros de etileno empleados**

Ejemplo	Comonomero(s)	V140	CH ₃ /100 CH ₂
A1	13,6 % en moles de acetato de vinilo	130 mPas	3,7
A2	13,7 % en moles de acetato de vinilo y 1,4 % en moles de éster vinílico de ácido neodecanoico	105 mPas	5,3
A3 (V)	11,2 % en moles de acetato de vinilo	220 mPas	6,2
A4 (V)	una mezcla a base de un copolímero de EVA con 16 % en moles de acetato de vinilo y de un EVA con 5 % en moles de acetato de vinilo en la relación de 13:1	95 mPas / 350 mPas	3,2 / 5,7

Polímeros en forma de peine B:

- 30 La polimerización del anhídrido de ácido maleico con unas α-olefinas se efectuó (de manera análoga a la del documento EP 0 606 055) en una mezcla de hidrocarburos aromáticos que hierven a más altas temperaturas, a 160°C en presencia de una mezcla de partes iguales de peroxibenzoato de terc.-butilo y de peroxi-2-etil-hexanoato de terc.-butilo como agentes iniciadores de cadenas por radicales. En la Tabla 3 se exponen las relaciones molares de los monómeros, la longitud de cadena del alcohol graso empleado para la esterificación y el factor Q calculado a partir de esto.

- 35 Las esterificaciones se efectúan en presencia de un Solvent Naphta (40 - 50 % en peso) a 90 - 100°C para dar el semiéster y a 160 - 180°C mediando una extracción azeotrópica del agua de reacción desde el circuito para dar el diéster. El grado de esterificación es inversamente proporcional al índice de acidez.

Tabla 3: Caracterización de los polímeros en forma de peine empleados

Ejemplo	Comonómeros	Alcohol	Q	Índice de acidez [mg de KOH/g]
B1	MSA-co- α -olefina de C14/16 (1 : 0,5 : 0,5)	C10	23,0	47,0
B2	MSA-co- α -olefina de C14/16 (1 : 0,5 : 0,5)	C10	23,0	8,5
B3	MSA-co- α -olefina de C14/16 (1 : 0,5 : 0,5)	C12	25,0	48,2
B4	MSA-co- α -olefina de C14/16 (1 : 0,5 : 0,5)	C12	25,0	28,8
B5	MSA-co- α -olefina de C14/16 (1 : 0,5 : 0,5)	C14	27,0	51,0
B6	MSA-co- α -olefina de C14/16 (1 : 0,5 : 0,5)	C14	25,0	44,8
B7	MSA-co- α -olefina de C14/16 (1 : 0,5 : 0,5)	C12	23,0	51,1
B8	MSA-co- α -olefina de C14/16 (1 : 0,5 : 0,5)	85 % de C12 15 % de C16	25,6	49,9
B9	MSA-co- α -olefina de C16 (1 : 1)	C12	26,0	12,3
B10	MSA-co- α -olefina de C14 (1 : 1)	C14	26,0	46,3
B11	MSA-co- α -olefina de C14 (1 : 1)	C12	24,0	49,3
B12	MSA-co- α -olefina de C16 (1 : 1)	C10	24,0	47,9
B13	MSA-co- α -olefina de C16/18 (1 : 0,5 : 0,5)	C10	25,0	53,0
B14	MSA-co- α -olefina de C10 (1 : 0,5 : 0,5)	50 % de C16 50 % de C18	25,0	48,0
B15	MSA-co- α -olefina de C14/16-co-alil-metil-poliglicol (1 : 0,45 : 0,45 : 0,1)	C12	25,0	45,8
B17	MSA-co- α -olefina de C16 (1 : 1)	C12	26,0	49,1
B16 (V)	MSA-co- α -olefina de C10 (1 : 1)	C12	20,0	48,8
B18 (V)	MSA-co- α -olefina de C14/16 (1 : 0,5 : 0,5)	C16	29,0	0,4
B19 (V)	fumarato-acetato de vinilo	C14	n. a.	0,4
B20 (V)	fumarato-acetato de vinilo	50 % de C14 50 % de C16	n. a.	0,7

n.a. = no utilizable

(V) = (de comparación)

5

Poli((met)acrilatos de alquilo) C

Como un poli((met)acrilato de alquilo) se emplearon los compuestos indicados en la Tabla en forma de unos ajustes al 50 % en un disolvente que hierve a más alta temperatura. La determinación de los valores de K se efectúa según Ubbelohde a 25°C en una solución toluénica al 5 %.

10

Tabla 4: Caracterización de los poli(acrilatos) empleados

C1	Poli(acrilato de octadecilo), valor de K 32
C2	Poli(acrilato de dodecilo), valor de K 35,6
C3	Poli(acrilato de behenilo), valor de K 22,4

Actividad de los terpolímeros

15 Se determinó el valor de la CFPP (de acuerdo con la norma EN 116, en °C) de diferentes biocombustibles según la tabla anterior después de haber añadido 1.200 ppm, 1.500 ppm así como 2.000 ppm de una mezcla de aditivos. Los datos porcentuales se refieren a las proporciones en peso en las respectivas mezclas. Los resultados reproducidos en las Tablas 5 hasta 7 muestran que unos polímeros en forma de peine con el factor Q conforme al invento consiguen ya unas sobresalientes disminuciones de la CFPP ya a unas bajas tasas de dosificación, y a más altas tasas de dosificación ofrecen un potencial adicional.

20

Tabla 5: Ensayo de la CFPP en el aceite de ensayo E1

Ejemplo	Polímero en forma de peine	Copolímero de etileno	Poliacrilato	CFPP en el aceite de ensayo E1		
				1.200 ppm	1.500 ppm.	2.000 ppm
1	20 % de B1	80 % de A2	-	-18	-19	-20
2	20 % de B2	80 % de A2	-	-20	-21	-21
3	20 % de B3	80 % de A2	-	-20	-23	-24
4	20 % de B4	80 % de A2	-	-21	-23	-21
5	20 % de B5	80 % de A2	-	-19	-21	-25
8	20 % de B8	80 % de A2	-	-20	-22	-24
9	20 % de B9	80 % de A2	-	-20	-22	-22
10	20 % de B10	80 % de A2	-	-21	-23	-24
11	20 % de B11	80 % de A2	-	-21	-23	-23*
12	20 % de B12	80 % de A2	-	-20	-22	-29

ES 2 399 626 T3

Ejemplo	Polímero en forma de peine	Copolímero de etileno	Poliacrilato	CFPP en el aceite de ensayo E1		
				1.200 ppm	1.500 ppm.	2.000 ppm
13	20 % de B13	80 % de A2	-	-20	-23	-26
14	20 % de B14	80 % de A2	-	-21	-22	-25
15	19 % de B8	76 % de A2	5 % de C1	-20	-22	-25
16	19 % de B8	76 % de A2	5 % de C2	-21	-23	-21
17	19 % de B8	76 % de A2	5 % de C3	-20	-24	-26
18	34 % de B8	66 % de A2	-	-20	-22	-23
19	50 % de B8	50 % de A2	-	10	-22	-23
20	20 % de B8	80 % de A1	-	-20	-23	-24
21	20 % de B8	80 % de A3	-	-19	-20	-21
22	B15	80 % de A2	-	-20	-22	-24
23	B16	80 % de A2	-	-20	-21	-24
24	10 % de B11 10 % de B16	80 % de A2	-	-21	-24	-25
25	20 % de B9	80 % de A4	-	-20	-23	-25
26	20 % de B13	80 % de A4	-	-20	-22	-24
27 (V)	-	A2	-	-14	-16	-10
28 (V)	-	A4	-	-13	-15	-18
29 (V)	B17	80 % de A2	-	-18	-18	-19
30 (V)	20 % de B18	80 % de A2	-	-17	-18	-18
31 (V)	20 % de B19	80 % de A2	-	-18	-17	-17
32 (V)	20 % de B20	80 % de A2	-	-18	-20	-13
33 (V)	-	-	C1	-9	-11	-12
34 (V)	-	-	C3	-18		-17

Tabla 6: Ensayo de la CFPP en el aceite de ensayo E2

Ejemplo	Polímero en forma de peine	Copolímero de etileno	Poliacrilato	CFPP en el aceite de ensayo E2		
				1.200 ppm	1.500 ppm.	2.000 ppm
35	20 % de B3	80 % de A2	-	-20	-21	-24
36	20 % de B4	80 % de A2	-	-19	-21	-23
37	20 % de B6	80 % de A2	-	-20	-22	-23
38	20 % de B7	80 % de A2	-	-19	-22	-21
39	20 % de B8	80 % de A2	-	-19	-21	-23
40	20 % de B9	80 % de A2	-	-18	-19	-20
41	20 % de B12	80 % de A2	-	-19	-22	-24
42	20 % de B13	80 % de A2	-	-18	-22	-28
43	20 % de B14	80 % de A2	-	-19	-23	-26
44	20 % de B15	80 % de A2	-	-19	-22	-25
45	20 % de B16	80 % de A2	-	-18	-23	-26
46	10 % de B11 10 % de B16	80 % de A2	-	-20	-22	-25
47	19 % de B8	76 % de A2	5 % de C1	-19	-23	-25
48	19 % de B8	76 % de A2	5 % de C3	-20	-22	-24
49 (V)	20 % de B17	80 % de A2	-	-15	-17	-18
50 (V)	20 % B18	80 % de A2	-	-11	-13	-14
51 (V)	20 % B19	80 % de A2	-	-16	-17	-19
52 (V)	20 % B20	80 % de A2	-	-15	-15	-16

Tabla 7: Ensayo de la CFPP en el aceite de ensayo E3

Ejemplo	Polímero en forma de peine	Copolímero de etileno	Poliacrilato	CFPP en el aceite de ensayo E3	
				1.200 ppm	2.000 ppm
53	20 % de B3	80 % de A2	-	-19	-24
54	20 % de B5	80 % de A2	-	-15	-14
55	20 % de B8	80 % de A2	-	-19	-24
56	20 % de B10	80 % de A2	-	-21	-24
57	20 % de B11	80 % de A2	-	-18	-24
58	20 % de B14	80 % de A2	-	-18	-24
59	10 % de B11 10 % de B16	80 % de A2	-	-19	-24
60	19 % de B8	76 % de A2	5 % de C1	-20	-23
61	19 % de B8	76 % de A2	5 % de C3	-18	-26
62 (V)	20 % de B17	80 % de A2	-	-15	-17
63 (V)	20 % de B18	80 % de A2	-	-15	-14
64 (V)	20 % de B19	80 % de A2	-	-14	-17
65 (V)	20 % de B20	80 % de A2	-	-14	-17
66 (V)	-	-	C1	-14	-14

Estabilidad frente a cambios de frío de los ésteres metílicos de ácidos grasos

5 Para la determinación de la estabilidad frente a cambios de frío de un aceite se comparan el valor de la CFPP según la norma DIN EN 116 antes y después de un tratamiento normalizado por cambios de frío.

10 500 ml de un biogaseleo (el aceite de ensayo E1) son tratados con el correspondiente aditivo en frío, se añaden a un cilindro estacionario y se almacenan en una cámara frigorífica programable durante una semana. En este período de tiempo se recorre un programa, que enfría repetidamente hasta -13°C para calentar luego otra vez hasta -3°C. Se pasan consecutivamente 6 de estos ciclos (Tabla 8).

Tabla 8: Programa de enfriamiento para la determinación de la estabilidad frente a los cambios de frío:

Segmento	Comienzo	Final	Duración	Descripción
A → B	+5°C	-3°C	8 h	Enfriamiento previo a la temperatura de comienzo del ciclo
B → C	-3°C	-3°C	2 h	Temperatura estacionaria, comienzo del ciclo
C → D	-3°C	-13°C	14 h	Disminución de la temperatura, formación incipiente de cristales
D → E	-13°C	-13°C	2 h	Temperatura estacionaria, crecimiento de cristales
E → F	-13°C	-3°C	6 h	Aumento de la temperatura, fusión de los cristales
F → B				Se llevan a cabo otros 6 ciclos B → F

A continuación, la muestra de aceite provista de aditivos se calienta a la temperatura ambiente sin sacudir. Desde los segmentos superior, medio e inferior del cilindro estacionario se saca en cada caso una muestra de 50 ml para las mediciones de la CFPP.

20 Una desviación entre los valores medios de la CFPP después del almacenamiento para dar el valor de la CFPP antes del almacenamiento así como entre las fases individuales, de menos que 3 K muestra una buena estabilidad frente a los cambios de frío.

Tabla 9: Estabilidad frente a los cambios de frío del aceite provisto de aditivos

Ejemplo	Polímero en forma de peine	Aditivo		Tasa de dosificación	CFPP antes del almacenamiento	Abajo	Δ CFPP (abajo)	CFPP después del almacenamiento			
		Copolímero de etileno						en el centro	Δ CFPP (en el centro)	arriba	Δ CFPP (arriba)
67	20 % de B13	80 % de A2		1.500 ppm	-23°C	-22°C	-1 K	-22,5°C	-0,5 K	-22°C	-1 K
68	20 % de B13	80 % de A4		1.500 ppm	-22,5°C	-22°C	0,5 K	-22,5°C	0 K	-22°C	0,5 K
69 (V)	-	A4		2.500 ppm	-20°C	-12°C	8 K	-12,5°C	7,5 K	-14°C	6 K

En el caso de los valores indicados de la CFPP se trata de los valores medios de una determinación doble.

REIVINDICACIONES

1. Composición de aceite combustible, que contiene

- 5 a) un aceite combustible de procedencia animal o vegetal, que es un éster alquílico de un ácido graso a base de unos ácidos grasos con 14 a 24 átomos de C y de unos alcoholes con 1 a 4 átomos de C, o que es una mezcla de ésteres metílicos de ácidos grasos y de un gasóleo de aceite mineral con hasta 25 % en peso de un aceite combustible de procedencia animal o vegetal, y
- b) de 0,001 a 5% en peso de un aditivo, que contiene en la relación ponderal de A:B = 20:1 hasta 1:20
- 10 A) un copolímero de etileno y 8 - 21 % en moles de por lo menos un éster acrílico o vinílico con un radical alquilo de C₁-C₁₈ y
- B) un polímero en forma de peine a base de por lo menos un éster alquílico de C₈-C₁₆ de un ácido dicarboxílico insaturado etilénicamente y de por lo menos una olefina de C₁₀-C₂₀, siendo de 23 a 27 la suma
- Q**

$$Q = \sum_i w_{1i} \cdot n_{1i} + \sum_j w_{2j} \cdot n_{2j}$$

15 de los valores medios molares de las distribuciones de cadenas de C en las cadenas laterales de alquilo de las olefinas, por una parte, y en los alcoholes grasos en los grupos de éster, por otra parte, siendo w_1 y w_2 las proporciones molares de las longitudes de cadenas individuales en las cadenas laterales de alquilo de las olefinas, por una parte, y en los alcoholes grasos en los grupos de éster, por otra parte, y representando n_1 y n_2 las longitudes de cadenas laterales, en el caso de unas olefinas sin los átomos de C unidos originalmente por enlaces olefínicos, de las cadenas laterales de alquilo de las olefinas, por una parte, y de los alcoholes grasos en los grupos de éster, por otra parte, y representando las variables de control i y j las longitudes individuales de las cadenas laterales en las cadenas laterales de alquilo de las olefinas, por una parte, y de los alcoholes grasos en los grupos de éster, por otra parte.

25 2. Composición de aceite combustible de acuerdo con la reivindicación 1, en la que **Q** es de 24 a 26.

30 3. Composición de aceite combustible de acuerdo con la reivindicación 1 y/o 2, en la que en el componente A, aparte de etileno hasta 100 % en moles, está contenido de un 3,5 a un 20 % en moles de acetato de vinilo y de un 0,1 a un 12 % en moles del éster vinílico de ácido neononanoico o del éster vinílico del ácido neodecanoico, estando situado entre 8 y 21 % en moles el contenido total de comonómeros.

35 4. Composición de aceite combustible de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 3, en la que en el componente A, junto a etileno hasta 100 % en moles y a 8 a 18 % en moles de unos ésteres vinílicos, está contenido todavía de un 0,5 a un 10 % en moles de unas olefinas escogidas entre el conjunto formado por propeno, buteno, isobutileno, hexeno, 4-metil-penteno, octeno, diisobutileno o norborneno.

40 5. Composición de aceite combustible de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4, en la que los copolímeros, que constituyen el componente A, tienen unos pesos moleculares comprendidos entre 3.000 y 15.000 g/mol (determinado por GPC frente a un poli(estireno)).

45 6. Composición de aceite combustible de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 5, en la que los copolímeros, que constituyen el componente A, tienen unos grados de ramificación comprendidos entre 2 y 9 grupos CH₃/100 grupos CH₂, que no proceden de los comonómeros.

7. Composición de aceite combustible de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6, en la que los copolímeros, que constituyen el componente B, contienen unos comonómeros, que se derivan de ésteres y anhídridos del ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico.

50 8. Composición de aceite combustible de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 7, en la que los copolímeros, que constituyen el componente B, contienen unos comonómeros, que se derivan de α -olefinas.

55 9. Composición de aceite combustible de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 8, en la que junto a los componentes A y B, está contenido como componente C un polímero o un copolímero, que comprende unas unidades de acrilato o metacrilato de alquilo de C₁₀-C₂₄, con un peso molecular de 800 a 1.000.000 g/mol en una proporción de hasta 40 % en peso, referida al peso total de A, B y C.

60 10. Composición de aceite combustible de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 9, que contiene unos agentes nitrogenados polares dispersivos de las parafinas.

11. Utilización de un aditivo, que contiene en la relación ponderal de A:B = 20:1 hasta 1:20

- A) un copolímero de etileno y 8 - 21 % en moles de por lo menos un éster acrílico o vinílico con un radical alquilo de C₁-C₁₈ y

- B) un polímero en forma de peine a base de por lo menos un éster alquílico de C₈-C₁₆ de un ácido dicarboxílico insaturado etilénicamente y por lo menos una olefina de C₁₀-C₂₀, siendo de 23 a 27 la suma **Q**

$$Q = \sum_i w_{1i} \cdot n_{1i} + \sum_j w_{2j} \cdot n_{2j}$$

- 5 de los valores medios molares de las distribuciones de cadenas de C en las cadenas laterales de alquilo de las olefinas, por una parte, y en los alcoholes grasos en los grupos de éster, por otra parte, siendo **w₁** y **w₂** las proporciones molares de las longitudes de cadenas individuales en las cadenas laterales de alquilo de las olefinas, por una parte, y en los alcoholes grasos en los grupos de éster, por otra parte, y representando **n₁** y **n₂** las longitudes de cadenas laterales, en el caso de unas olefinas sin los átomos de C unidos originalmente por enlaces olefínicos, de las cadenas laterales de alquilo de las olefinas, por una parte, y de los alcoholes grasos en los grupos de éster, por otra parte, y representando las variables de control **i** y **j** las longitudes individuales de las cadenas laterales en las cadenas laterales de alquilo de las olefinas, por una parte, y de los alcoholes grasos en los grupos de éster, por otra parte.
- 10 para el mejoramiento de las propiedades de fluidez en frío de unos aceites combustibles de procedencia animal o vegetal, que constituyen unos ésteres alquílicos de ácidos grasos a base de unos ácidos grasos con 14 hasta 24 átomos de C y de unos alcoholes con 1 hasta 4 átomos de C, o que constituyen unas mezclas de ésteres metílicos de ácidos grasos y de un gasóleo de aceite mineral con hasta 25 % en peso de un aceite combustible de procedencia animal o vegetal.
- 15