(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 494 591**

(51) Int. Cl.:

C10L 10/16	(2006.01)
C10L 10/14	(2006.01)
C10L 1/196	(2006.01)
C10L 1/197	(2006.01)
C10L 1/198	(2006.01)
C10L 1/16	(2006.01)
C10L 1/14	(2006.01)
C10L 1/22	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2010** **E 10800881 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.07.2014** **EP 2516605**

(54) Título: **Aditivos refrigerantes multifuncionales para destilados medios con fluidez mejorada**

(30) Prioridad:

24.12.2009 DE 102009060389

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.09.2014

(73) Titular/es:

CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)
Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG

(72) Inventor/es:

KRULL, MATTHIAS;
REIMANN, WERNER;
DILSKY, STEFAN y
GOETZKE, SABINE

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 494 591 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

Aditivos refrigerantes multifuncionales para destilados medios con fluidez mejorada

La presente invención se refiere a aditivos refrigerantes para destilados medios que presentan una aptitud de manipulación mejorada a bajas temperaturas, a su uso para la mejora de las propiedades refrigerantes de destilados medios y a los correspondientes destilados medios.

Como consecuencia de las reservas de petróleo mundiales decrecientes, se extraen y elaboran cada vez mas aceites crudos más pesados y, con ello, más ricos en parafinas que, en consecuencia, conducen también a aceites combustibles más ricos en parafinas. Las parafinas contenidas particularmente en aceites crudos y destilados medios tales como gasóleo, diesel y fuelóleo pueden separarse por cristalización en el caso de reducir la temperatura del aceite y pueden aglomerarse bajo la inclusión de aceite. Mediante esta cristalización y aglomeración pueden producirse, ante todo en invierno, obstrucciones de los filtros en los motores y en los hogares, con lo que se impide una dosificación segura de los combustibles y, bajo determinadas circunstancias, puede aparecer una interrupción completa de la aportación de combustible o bien de agente calefactor. En este caso, habitualmente ya 0,1 a 0,3% en peso de parafinas separadas por cristalización en el aceite son suficientes para bloquear los filtros de combustible. La problemática de las parafinas se intensifica, además, por la desulfuración de aceites combustibles hidratantes a llevar a cabo por motivos medioambientales con el fin de reducir el contenido en azufre, que conduce a una proporción elevada de parafinas críticas en frío y a una proporción reducida de la solubilidad de parafinas que mejoran los componentes aromáticos monocíclicos y policíclicos en el aceite combustible.

Para mejorar las propiedades de fluidez en frío se añaden a los destilados medios a menudo aditivos químicos, los así denominados mejoradores de la fluidez en frío o bien mejoradores de la fluidez que modifican la estructura cristalina y la tendencia a la aglomeración de las parafinas que precipitan, de manera que los aceites aditivados de esta manera todavía pueden bombearse o bien utilizarse a temperaturas que a menudo se encuentran más de 20ºC por debajo que en el caso de aceites no aditivados. En calidad de mejoradores de la fluidez en frío se utilizan habitualmente copolímeros solubles en aceite a base de etileno y ésteres insaturados.

Así, por ejemplo, conforme al documento DE-A-11 47 799, a sustancias propulsoras o bien combustibles de destilados del petróleo con un intervalo de ebullición entre aproximadamente 120 y 400 ºC se añaden polimerizados mixtos a base de etileno y acetato de vinilo, solubles en aceite, con un peso molecular entre aproximadamente 1.000 y 3.000. Se prefieren polimerizados mixtos que contienen aproximadamente 60 a 99% en peso de etileno y aproximadamente 1 a 40% en peso de acetato de vinilo.

Para la aditivación de destilados medios con un elevado contenido en parafinas, particularmente de cadena larga, estos copolímeros a base de etileno y ésteres insaturados se emplean a menudo junto con polímeros peine. Por polímeros peine se entiende una forma especial de las macromoléculas ramificadas que en una cadena principal lineal, a distancias más o menos regulares, portan cadenas laterales de alquilo más largas, de una longitud más o menos igual entre sí. A menudo, en el caso del empleo común de copolímeros a base de etileno y ésteres insaturados con polímeros peine se informa de actividades sinérgicamente potenciadas como aditivos refrigerantes, las cuales se basan presumiblemente en una función de estos polímeros peine que nucleíza la cristalización de parafinas. Éstas aparecen, en particular, en el caso de emplear polímeros peine con cadenas laterales muy largas.

El documento US-3 447 916 da a conocer polímeros de condensación a base de anhídridos del ácido alquenilsuccínico, polioles y ácidos grasos para reducir el punto de fluencia de aceites hidrocarbonados. En virtud de la esterificación ampliamente completa de los grupos hidroxilo del poliol, estos polímeros poseen una elevada densidad de cadenas laterales. El documento no proporciona indicio alguno sobre el uso conjunto con otros aditivos.

El documento DE-A-19 20 849 da a conocer polímeros de condensación a base de anhídridos del ácido alquenilsuccínico, polioles con al menos 4 grupos OH y ácidos grasos para reducir el punto de fluencia de aceites hidrocarbonados. Preferiblemente, la estequiometria de los reaccionantes empleados para la condensación se elige de manera que el número de moles en grupos OH y grupos carboxilo es el mismo, por lo tanto se produce esencialmente una esterificación completa. Mediante el empleo de alcoholes polivalentes y el aumento adicional de la densidad de cadenas laterales, ligado con el anterior, estos polímeros muestran, conforme a los datos de la divulgación, una actividad superior a los aditivos del documento US-3 447 916. Tampoco este documento proporciona indicio alguno sobre el uso conjunto con otros aditivos.

El documento DE-A-24 51 047 da a conocer aceites combustibles de destilados ligeros y poco viscosos, que no contienen residuos y que están aditivados copolímeros de etileno así como polímeros peine con cadenas laterales C_{18}-C_{44}. Como polímeros peine se emplean, entre otros, polímeros de condensación con ésteres a base de anhídrido del ácido alqu(en)ilsuccínico con un radical alqu(en)ilo C_{18}-C_{44}, un poliol con 2-6 grupos OH y un ácido monocarboxílico C_{20}-C_{44}. Los tres componentes del poliéster se condensan preferiblemente en cantidades equimolares, de modo que se produce una esterificación esencialmente completa de grupos OH al igual que también de grupos COOH. Se documenta a modo de ejemplo (polímero G) un policondensado a base de cantidades equimolares de anhídrido del ácido alquenil C_{22-28}-succínico, trimetilolpropano y ácidos grasos C_{20-22}.

El documento DE-A-103 49 859 da a conocer mezclas de aditivos que contienen un éster oligómero céreo a base de monoestearato de glicerol y ácido dimérico, así como un copolímero de etileno-éster vinílico como concentrado en un destilado medio de aceite mineral. Las mezclas de aditivos mejoran, entre otros, el comportamiento de fluidez en frío de destilados medios tal como diesel o fuelóleo.

El documento WO-A-2007/015080 da a conocer ésteres de un ácido succínico sustituido con polioles, que se pueden preparar mediante reacción de olefinas internas con 3 a 80 átomos de carbono y anhídrido del ácido maleico, seguido de la reacción del anhídrido del ácido maleico sustituido con un poliol. Composiciones de aditivos que contienen estos ésteres tienen una baja viscosidad y se adecúan para mejorar la capacidad de lubricación de combustibles de destilados medios.

Sin embargo, el empleo de polioles con más de dos grupos OH conduce habitualmente, en el caso de la policondensación, a proporciones de estructuras ramificadas, de alto peso molecular y, en parte, también reticuladas, que perjudican la solubilidad de los aditivos y la capacidad de filtración de los aceites aditivados con ellos. Mediante una realización adecuada de la reacción en el caso de la preparación de los ésteres, este problema sólo se puede contrarrestar de manera incompleta.

Combinaciones de aditivos de copolímeros a base de etileno y ésteres insaturados y polímeros peine, empleadas para la mejora de las propiedades refrigerantes de destilados medios, se emplean con el fin de mejorar su aptitud de manipulación, habitualmente como concentrados en disolventes orgánicos. En este caso, en particular para el uso de concentrados de aditivos de este tipo en lugares apartados, en los que a menudo no existe posibilidad alguna para el calentamiento de los concentrados de aditivos, es importante que éstos se mantengan fluidos a una temperatura lo más baja posible y puedan ser asimismo incorporados por mezcladura en aceites combustibles fríos. Sin embargo, al mismo tiempo, también debe ser lo más elevada posible la concentración de principios activos en los concentrados, con el fin de mantener lo más bajo posible los concentrados de aditivos a transportar y a aprovisionar.

Los polímeros peine del estado conocido de la técnica, preparados mediante policondensación, muestran como concentrados en disolventes orgánicos, al igual que en mezcla con copolímeros a base de etileno y ésteres insaturados en disolventes orgánicos a menudo puntos de solidificación propios relativamente elevados, en parte superiores a 20 ºC. Sin embargo, en gasolineras, al igual que también en zonas apartadas tales como, por ejemplo, en la montaña o en regiones árticas, a menudo no es posible almacenar de forma caldeada los concentrados de aditivos. Por motivos logísticos no se desea una dilución de los aditivos, dado que entonces aumentan intensamente los volúmenes a transportar y a almacenar. A menudo, además, en particular los polímeros peine derivados de polioles con 3 y más grupos OH contienen porciones de elevado peso molecular que perjudican la capacidad de filtración de destilados medios aditivados.

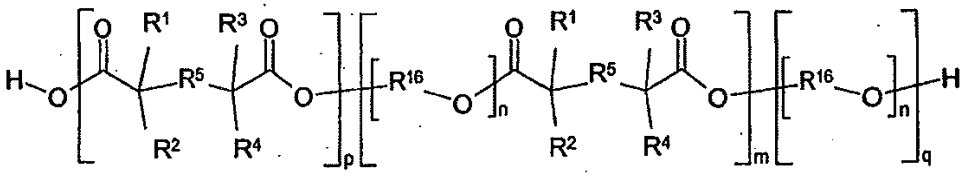
Por consiguiente, existe una necesidad de aditivos refrigerantes altamente eficaces y manipulables sin problemas también a temperaturas ambiente bajas para destilados medios que mejoren sus propiedades de fluidez en frío con tasas de dosificación lo más bajas posibles. Estos aditivos deben ser también fluidos a bajas temperaturas y deben ser fácilmente solubles en el destilado medio a aditivar. Además, no deben perjudicar, o al menos hacerlo en la menor medida de lo posible, la fluidez de los destilados medios aditivados.

Sorprendentemente se encontró que combinaciones de aditivos que contienen disoluciones o bien dispersiones de copolímeros a base de etileno y ésteres insaturados así como poliésteres preparados mediante policondensación de ácidos dicarboxílicos o anhídridos de ácidos dicarboxílicos y dioles portados de radicales alquilo C_{16}-C_{40} o bien radicales alquenilo C_{16}-C_{40} en disolventes orgánicos, también son capaces de fluir en forma concentrada a bajas temperaturas por debajo de 10 ºC, a menudo por debajo de 0 ºC, en parte por debajo de –10 ºC tal como, por ejemplo, a -20ºC y menos, y son bien solubles en destilados medios. Además, tienen extraordinarias propiedades como mejoradores de la fluidez en frío sin perjudicar la capacidad de filtración de los aceites aditivados con las

mismas. A menudo, se mejora la eficacia como mejoradores de la fluidez en frío con respecto a los polímeros peine del estado conocido de la técnica, lo cual se ha de atribuir evidentemente a la densidad reducida de cadenas laterales y a una interacción, mejorada con ello, con las parafinas separadas por cristalización del aceite.

Objeto de la invención son aditivos refrigerantes para destilados medios que contienen

A) 0,1 a 50% en peso de al menos un poliéster de la fórmula



A1

en donde

uno de los radicales R^1 a R^4 representa un radical alquilo o alquenilo C_{16}-C_{40} lineal y los restantes radicales R^1 a R^4, independientemente uno de otro, representan hidrógeno o un radical alquilo con 1 a 3 átomos de C,

R^5 representa un enlace C-C o un radical alquileno con 1 a 6 átomos de C,

R^{16} representa un grupo hidrocarbonado con 2 a 10 átomos de carbono,

n representa un número de 1 a 100,

m representa un número de 3 a 250,

p representa 0 ó 1,

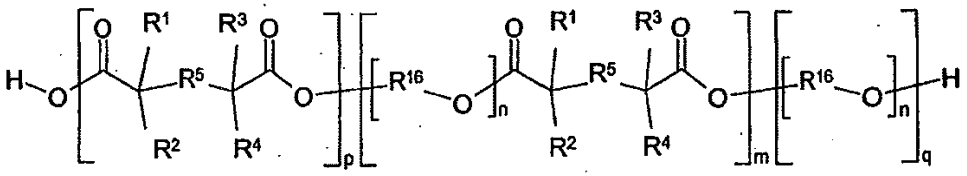
q representa 0 ó 1,

B) 1,5 a 73,5% en peso de al menos un copolímero a base de etileno y al menos un éster etilénicamente insaturado, poseyendo el copolímero una viscosidad de fusión, medida a 140 ºC, de a lo sumo 5.000 mPas y

C) 25 a 95% en peso de al menos un disolvente orgánico.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para mejorar las propiedades de fluidez en frío de aceites combustibles, en el cual a un destilado medio se añade un aditivo refrigerante que contiene

A) 0,1 a 50% en peso de al menos un poliéster de la fórmula



A1

en donde

uno de los radicales R^1 a R^4 representa un radical alquilo o alquenilo C_{16}-C_{40} lineal y los restantes radicales R^1 a R^4, independientemente uno de otro, representan hidrógeno o un radical alquilo con 1 a 3 átomos de C,

R^5 representa un enlace C-C o un radical alquileno con 1 a 6 átomos de C,

R^{16} representa un grupo hidrocarbonado con 2 a 10 átomos de carbono,

n representa un número de 1 a 100,

m representa un número de 3 a 250,

p representa 0 ó 1,

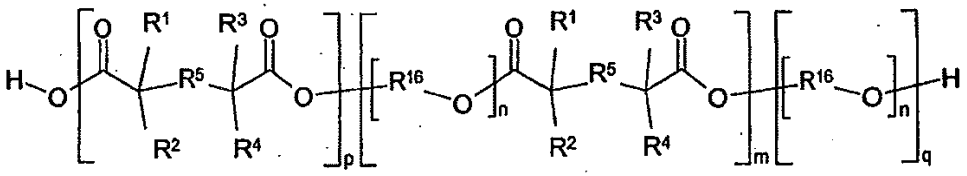
q representa 0 ó 1,

B) 1,5 a 73,5% en peso de al menos un copolímero a base de etileno y al menos un éster etilénicamente insaturado, poseyendo el copolímero una viscosidad de fusión, medida a 140 ºC, de a lo sumo 5.000 mPas y

C) 25 a 95% en peso de al menos un disolvente orgánico.

Otro objeto de la invención son aceites combustibles que contienen un destilado medio y un aditivo refrigerante que comprende

A) 0,1 a 50% en peso de al menos un poliéster de la fórmula



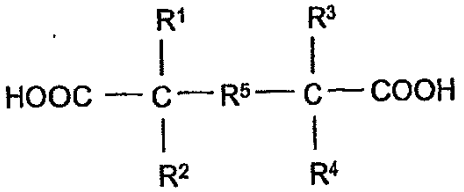
A1

en donde
uno de los radicales R^1 a R^4 representa un radical alquilo o alquenilo C_{16}-C_{40} lineal y
los restantes radicales R^1 a R^4, independientemente uno de otro, representan hidrógeno o un radical alquilo con 1 a 3 átomos de C,
R^5 representa un enlace C-C o un radical alquileno con 1 a 6 átomos de C,
R^{16} representa un grupo hidrocarbonado con 2 a 10 átomos de carbono,
n representa un número de 1 a 100,
m representa un número de 3 a 250,
p representa 0 ó 1,
q representa 0 ó 1,

B) 1,5 a 73,5% en peso de al menos un copolímero a base de etileno y al menos un éster etilénicamente insaturado, poseyendo el copolímero una viscosidad de fusión, medida a 140 ºC, de a lo sumo 5.000 mPas y

C) 25 a 95% en peso de al menos un disolvente orgánico.

Ácidos dicarboxílicos preferidos, adecuados para la preparación de los poliésteres A), corresponden a la fórmula general 1



(1)

en donde
uno de los radicales R^1 a R^4 representa un radical alquilo o alquenilo C_{16}-C_{40} lineal, y los restantes radicales R^1 a R^4, independientemente uno de otro, representan hidrógeno o un radical alquilo con 1 a 3 átomos de C, y
R^5 representa un enlace C-C o un radical alquileno con 1 a 6 átomos de C.

De manera particularmente preferida, uno de los radicales R^1 a R^4 representa un radical alquilo o alquenilo C_{16}-C_{40} lineal; además, conjuntamente también designado como radical alqu(en)ilo C_{16}-C_{40}, uno representa un grupo metilo y los restantes representan hidrógeno. En una forma de realización especial, uno de los radicales R^1 a R^4 representa un radical alquilo o alquenilo C_{16}-C_{40} lineal y los restantes representan hidrógeno. En una forma de realización particularmente preferida, R^5 representa un enlace sencillo C-C. En particular, uno de los radicales R^1 a R^4 representa un radical alquilo o alquenilo C_{16}-C_{40} lineal, los restantes radicales R^1 a R^4 representan hidrógeno y R^5 representa un enlace sencillo C-C.

La preparación de los ácidos dicarboxílicos o bien sus anhídridos, portadores de radicales alquilo y/o alquenilo, puede tener lugar según procedimientos conocidos. Así, por ejemplo, pueden prepararse mediante calentamiento de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados con olefinas ("reacción En") o con cloroalcanos. Se prefiere la adición térmica de olefinas a ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, la cual se lleva a cabo habitualmente a temperaturas entre 100 y 250ºC. Los ácidos dicarboxílicos y anhídridos de ácidos dicarboxílicos portadores de radicales alquenilo que resultan en este caso pueden hidrogenarse para dar ácidos dicarboxílicos y anhídridos de ácidos dicarboxílicos portadores de radicales alquilo. Para la reacción con olefinas, ácidos dicarboxílicos preferidos y sus anhídridos son ácido maleico y, de manera particularmente preferida, anhídrido del ácido maleico. Además, son adecuados ácido itacónico, ácido citracónico y sus anhídridos, así como los ésteres de los ácidos antes mencionados, en particular con alcoholes C_1-C_6 inferiores tales como, por ejemplo, metanol, etanol, propanol y butanol.

Para la preparación de ácidos dicarboxílicos o bien de sus anhídridos portadores de radicales alquilo se emplean preferiblemente olefinas lineales con 16 a 40 átomos de C y especialmente con 18 a 36 átomos de C tal como, por ejemplo, con 19 a 32 átomos de C. En una forma de realización particularmente preferida, se emplean mezclas de olefinas con diferentes longitudes de cadena. Preferiblemente, se emplean mezclas de olefinas y, en particular, de α-olefinas con 18 a 36 átomos de C tales como, por ejemplo, mezclas en los intervalos C_{20}-C_{22}, C_{20}-C_{24}, C_{24}-C_{28}, C_{26}-C_{28}, C_{30}-C_{36}. Estas olefinas pueden contener también proporciones secundarias de olefinas de cadena más corta y/o más larga, pero preferiblemente no más de 10% en peso, y en particular no más de 0,1 a 5% en peso. Olefinas preferidas tienen una cadena alquilo lineal o al menos ampliamente lineal. Por lineal o bien ampliamente lineal se entiende que al menos el 50% en peso, preferiblemente 70 a 99% en peso, en particular 75 a 95% en

peso tal como, por ejemplo, 80 a 90% en peso de las olefinas presentan una porción lineal con 16 a 40 átomos de C. En calidad de olefinas son preferiblemente adecuadas mezclas de alquenos técnicas. Éstas contienen preferiblemente al menos 50% en peso, de manera particularmente preferida 60 a 99% en peso, y en particular 70 a 95% en peso tal como, por ejemplo, 75% a 90% en peso de dobles enlaces en posición terminal (α-olefinas). Junto a ellas pueden contener hasta 50% en peso, preferiblemente 1 a 40% en peso y, en particular, 5 a 30% en peso tal como, por ejemplo, 10 a 25% en peso de olefinas con un doble enlace interno tales como, por ejemplo, con dobles enlaces vinilideno, con el elemento estructural R^{17}-CH=C$(CH_3)_2$, en donde R^{17} representa un radical alquilo con 12 a 36 átomos de C y especialmente con 14 a 32 átomos de C tal como, por ejemplo, con 15 a 28 átomos de C. Además, pueden estar presentes cantidades secundarias de componentes secundarios técnicamente condicionados tales como, por ejemplo, parafinas, pero preferiblemente no más de 5% en peso. Particularmente preferidas son mezclas de olefinas que contienen al menos 75% en peso de α-olefinas lineales con una longitud de cadena de C en el intervalo de C_{20} a C_{24}.

Poliésteres A) preferidos se pueden preparar mediante reacción de ácidos alquil- o bien alquenil-succínicos portadores de un radical alquilo o bien alquenilo C_{16}-C_{40} y/o sus anhídridos con dioles.

En una primera forma de realización preferida, n representa 1. Dioles de este tipo preferidos poseen 2 a 10 átomos de C, de manera particularmente preferida 2 a 6 átomos de C y, en particular, 2 a 4 átomos de C. Pueden derivarse de hidrocarburos alifáticos o aromáticos. Preferiblemente, los radicales hidrocarbonados no contienen otros heteroátomos adicionales. Los grupos hidroxilo se encuentran en diferentes átomos de C del radical hidrocarbonado. Preferiblemente, se encuentran en átomos de C vecinos o en los átomos de C en posición terminal de un radical hidrocarbonado alifático, o en posición orto y para de un radical hidrocarbonado aromático. Se prefieren radicales hidrocarbonados alifáticos. Los radicales hidrocarbonados alifáticos pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. Preferiblemente, son lineales. Además, preferiblemente están saturados. Ejemplos de dioles preferidos son etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol y sus mezclas. Particularmente preferido es etilenglicol.

En una segunda forma de realización preferida, n representa un número de 2 a 100, de manera particularmente preferida un número de 3 a 50 y, en particular, un número de 4 a 20 tal como, por ejemplo, representa un número de 5 a 15. En esta forma de realización, en el caso de los dioles se trata preferiblemente de oligómeros y polímeros de óxidos de alquileno C_2-C_4 y, en particular, de oligómeros y polímeros de óxido de etileno y/u óxido de propileno. Preferiblemente, el grado de condensación de estos oligómeros y polímeros oscila entre 2 y 100, de manera particularmente preferida entre 3 y 50 y, en particular, entre 4 y 20 tal como, por ejemplo, entre 5 y 15. Ejemplos de oligómeros preferidos y polímeros de óxidos de alquileno C_2-C_4 son dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, poli(etilenglicol), poli(propilenglicol), poli(etilenglicol-propilenglicol) y sus mezclas.

La reacción de los ácidos dicarboxílicos o sus anhídridos o bien sus ésteres portadores de radicales alquilo con el diol tiene lugar preferiblemente en una relación molar de 1 : 2 a 2 : 1, de manera particularmente preferida en una relación molar de 1 : 1,5 a 1,5 : 1, en particular en una relación molar de 1 : 1,2 a 1,2 : 1, y especialmente en una relación molar de 1 : 1,1 a 1,1 : 1 tal como, por ejemplo, equimolar. De manera particularmente preferida, la reacción tiene lugar con un ligero exceso de diol. En este caso, se han acreditado particularmente excesos molares de 1 a 10% en moles y especialmente 1,5 a 5% en moles referido a la cantidad de ácido dicarboxílico empleado. La condensación tiene lugar preferiblemente mediante calentamiento de ácido dicarboxílico sustituido con alquilo o alquenilo C_{16}-C_{40} o su anhídrido o bien éster con el diol a temperaturas por encima de 100ºC y preferiblemente a temperaturas entre 120 y 320ºC, tal como, por ejemplo, a temperaturas entre 150 y 290ºC.

Para el ajuste del peso molecular importante para la eficacia de los poliésteres A) se requiere habitualmente la separación de agua o bien alcohol de la reacción, lo cual puede tener lugar, por ejemplo, mediante separación por destilación. También es adecuada para ello la separación azeótropa por medio de disolventes orgánicos adecuados. Para la aceleración de la policondensación se ha acreditado a menudo añadir catalizadores a la mezcla de reacción. Como catalizadores son adecuados en este caso compuestos de carácter ácido, básico, al igual que también metalo-orgánicos conocidos.

Preferiblemente, el índice de acidez de los poliésteres A) es menor que 40 mg de KOH/g y de manera particularmente preferida menor que 30 mg de KOH/g tal como, por ejemplo, menor que 20 mg de KOH/g. El índice de acidez puede determinarse, por ejemplo, mediante titulación del polímero con disolución alcohólica de hidróxido de tetra-n-butilamonio en xileno/isopropanol. De manera adicionalmente preferida, el índice de hidroxilo de los poliésteres A) se encuentra por debajo de 40 mg de KOH/g, de manera particularmente preferida por debajo de 30 mg de KOH/g y, en particular, por debajo de 20 mg de KOH/g. El índice de hidroxilo puede determinarse después de la reacción de los grupos OH libres con isocianato mediante espectroscopía de ^{1}H-RMN mediante

determinación cuantitativa del uretano formado. En una forma de realización preferida, en la mezcla de reacción para el ajuste del peso molecular, cantidades secundarias de los ácidos dicarboxílicos, sus anhídridos o bien sus ésteres portadores de radicales alquilo son reemplazadas por ácidos monocarboxílicos C_1 a C_{30}, de manera particularmente preferida ácidos monocarboxílicos C_2 a C_{18}, en particular ácidos monocarboxílicos C_2 a C_{16} y, en especial, ácidos monocarboxílicos C_3 a C_{14} tales como, por ejemplo, ácidos monocarboxílicos C_4 a C_{12} o sus ésteres con alcoholes inferiores. En este caso, sin embargo, a lo sumo 20% en moles, preferiblemente 0,1 a 10% en moles tal como, por ejemplo, 0,5 a 5% en moles de los ácidos dicarboxílicos o sus anhídridos o bien sus ésteres portadores de radicales alqu(en)ilo son reemplazados por un ácido monocarboxílico o sus ésteres. También son adecuadas para ello mezclas de diferentes ácidos carboxílicos. Después de la policondensación, el índice de hidroxilo del polímero asciende preferiblemente a menos de 10 mg de KOH/g, y en particular a menos de 5 mg de KOH/g tal como, por ejemplo, a menos de 2 mg de KOH/g. De manera particularmente preferida, los poliésteres A) se preparan en ausencia de ácidos monocarboxílicos. Además, pueden reemplazarse cantidades secundarias tales como, por ejemplo, hasta 10% en moles y, en particular, 0,01 a 5% en moles de los ácidos dicarboxílicos, sus anhídridos o bien sus ésteres portadores de radicales alquilo, también por otros ácidos dicarboxílicos tales como, por ejemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido maleico y/o ácido fumárico.

En otra forma de realización preferida, en la mezcla de reacción para el ajuste del peso molecular, cantidades secundarias del diol son reemplazadas por monoalcoholes C_1 a C_{30}, de manera particularmente preferida monoalcoholes C_2 a C_{24} y, especialmente, monoalcoholes C_3 a C_{18} tales como, por ejemplo, monoalcoholes C_4 a C_{12}. También son adecuadas para ello mezclas de diferentes alcoholes. Después de la policondensación, el índice de acidez del polímero asciende a menos de 10 mg de KOH/g, y en particular a menos de 5 mg de KOH/g tal como, por ejemplo, a menos de 2 mg de KOH/g. Preferiblemente, en este caso se reemplaza a lo sumo 20% en moles y, de manera particularmente preferida, 0,1 a 10% en moles tal como, por ejemplo, 0,5 a 5% en moles del poliol por uno o varios monoalcoholes. De manera particularmente preferida, los poliésteres A) se preparan en ausencia de monoalcoholes.

El grado de condensación medio m de los polímeros A1 de acuerdo con la invención oscila preferiblemente entre 4 y 200, de manera particularmente preferida entre 5 y 150, y especialmente entre 7 y 100 tal como, por ejemplo, entre 10 y 50. El peso molecular medio ponderal Mw, determinado mediante GPC frente a patrones de poli(etilenglicol), de los poliésteres A) oscila preferiblemente entre 1.500 y 100.000 g/mol y, en particular, entre 2.500 y 50.000 g/mol tal como, por ejemplo, entre 4.000 y 20.000 g/mol.

Copolímeros preferidos a base de etileno y ésteres B) olefínicamente insaturados son, en particular, aquellos que, junto a etileno, contienen 8 a 21% en moles y, en particular 10 a 19% en moles de ésteres olefínicamente insaturados como comonómeros.

En el caso de los ésteres olefínicamente insaturados se trata preferiblemente de éster vinílico, éster acrílico y/o éster metacrílico. También pueden estar contenidos en el polímero uno o varios ésteres como comonómeros.

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

$$CH_2 = CH - COOR^{12} \qquad (2)$$

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

Ésteres vinílicos particularmente preferidos se derivan de ácidos carboxílicos secundarios y, en particular, terciarios, cuya ramificación se encuentra en posición alfa con respecto al grupo carbonilo. Preferiblemente, R^{12} representa en estos ésteres vinílicos alquilo C_4 a C_{16} y, especialmente, representa alquilo C_6 a C_{12}. En otra forma de realización preferida, R^{12} representa un radical alquilo ramificado o un radical neoalquilo con 7 a 11 átomos de carbono, en particular 8, 9 ó 10 átomos de carbono. Ésteres vinílicos adecuados comprenden acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, hexanoato de vinilo, heptanoato de vinilo, octanoato de vinilo, éster vinílico del ácido piválico, éster vinílico del ácido 2-etilhexanoico, laurato de vinilo, estearato de vinilo, así como ésteres del ácido versático tales como éster vinílico del ácido neononanoico, éster vinílico del ácido neodecanoico, éster vinílico del ácido neoundecanoico.

En otra forma de realización preferida, estos copolímeros de etileno contienen acetato de vinilo y al menos otro éster vinílico de la fórmula 2, en donde R^{12} representa alquilo C_4 a C_{30}, preferiblemente alquilo C_4 a C_{16}, en especial alquilo C_6 a C_{12}. De manera particularmente preferida, los otros ésteres vinílicos están ramificados en posición alfa.

En el caso de los ésteres acrílico y metacrílico, en lo que sigue agrupados como ésteres (met)acrílicos se trata preferiblemente de los de la fórmula 3

$$CH_2 = CR^{13} – COOR^{14} \qquad (3)$$

en donde R^{13} significa hidrógeno o metilo y R^{14} significa alquilo C_1 a C_{30}, preferiblemente alquilo C_4 a C_{16}, en especial alquilo C_6 a C_{12}. Ésteres acrílicos adecuados comprenden, p. ej., (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met) acrilato de n- e iso-butilo, (met)acrilato de hexilo, octilo, 2-etilhexilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, así como mezclas de estos comonómeros. En otra forma de realización, los grupos alquilo mencionados pueden estar sustituidos con uno o varios grupos hidroxilo. Un ejemplo de un éster acrílico de este tipo es metacrilato de hidroxietilo.

Los copolímeros B) pueden contener en calidad de comonómeros, junto a ésteres olefínicamente insaturados, también otros compuestos olefínicamente insaturados. Comonómeros preferidos de este tipo son alquil-vinil-éteres y alquenos.

En el caso de los alquil-vinil-éteres se trata preferiblemente de compuestos de la fórmula 4

$$CH_2 = CH – OR^{15} \qquad (4)$$

en donde R^{15} significa alquilo C_1 a C_{30}, preferiblemente alquilo C_4 a C_{16}, en especial alquilo C_6 a C_{12}. A modo de ejemplo, se pueden mencionar metil-vinil-éter, etil-vinil-éter, iso-butil-vinil-éter. En otra forma de realización, los grupos alquilo mencionados pueden estar sustituidos con uno o varios grupos hidroxilo.

En el caso de los alquenos se trata preferiblemente de hidrocarburos con 3 a 30 átomos de carbono, en particular 4 a 16 de carbono, y especialmente 5 a 12 átomos de carbono insaturados una vez. Alquenos adecuados comprenden propeno, buteno, isobutileno, penteno, hexeno, 4-metilpenteno, octeno, diisobutileno, así como norborneno y sus derivados tales como metilnorborneno y vinilnorborneno. En otra forma de realización, los grupos alquilo mencionados pueden estar sustituidos con uno o varios grupos hidroxilo.

Particularmente preferidos son terpolímeros que, aparte de etileno, contienen 3,5 a 20% en moles, en particular 8 a 15% en moles de acetato de vinilo y 0,1 a 12% en moles, en particular 0,2 a 5% en moles de al menos un éster vinílico de cadena larga y preferiblemente ramificado tal como, por ejemplo, éster vinílico del ácido 2-etilhexanoico, éster vinílico del ácido neononanoico o éster vinílico del ácido neodecanoico, encontrándose el contenido total en comonómeros de los terpolímeros preferiblemente entre 8,1 y 21% en moles, en particular entre 8,2 y 19% en moles tal como, por ejemplo, entre 12 y 18% en moles. Otros copolímeros particularmente preferidos contienen, junto a etileno y 8 a 18% en moles de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos C_2 a C_{12}, además 0,5 a 10% en moles de olefinas tales como propeno, buteno, isobutileno, hexeno, 4-metilpenteno, octeno, diisobutileno y/o norborneno, encontrándose el contenido total en comonómeros preferiblemente entre 8,5 y 21% en moles y, en particular, entre 8,2 y 19% en moles.

Preferiblemente, estos co- y ter-polímeros de etileno tienen viscosidades de fusión a 140ºC de 20 a 2.500 mPas, en particular de 30 a 1.000 mPas, especialmente de 50 a 500 mPas. Los grados de ramificación determinados mediante espectroscopiá ^{1}H-RMN oscilan preferiblemente entre 1 y 9 grupos CH_3/100 grupos CH_2, en particular entre 2 y 6 grupos CH_3/100 grupos CH_2, que no proceden de los comonómeros.

Preferiblemente, se emplean mezclas a base de dos o más de los copolímeros de etileno arriba mencionados. De manera particularmente preferida, los polímeros en los que se fundamentan las mezclas se diferencian en este caso en al menos una característica. Por ejemplo, pueden contener diferentes comonómeros, pueden presentar diferentes contenidos en comonómeros, pesos moleculares y/o grados de ramificación. Así, se han acreditado particularmente, por ejemplo, mezclas de copolímeros de etileno con diferentes contenidos en comonómero, cuyos contenidos en comonómero se diferencian en al menos 2% en moles y, en particular, en más de 3% en moles.

Los aditivos refrigerantes de acuerdo con la invención contienen 25 a 95% en peso, y preferiblemente 28 a 80% en peso tal como, por ejemplo, 35 a 70% en peso de al menos un disolvente orgánico C). Disolventes preferidos son disolventes orgánicos de elevado punto de ebullición y de baja viscosidad. Preferiblemente, estos disolventes contienen sólo cantidades secundarias de heteroátomos, y especialmente se componen sólo de hidrocarburos. De manera adicionalmente preferida, su viscosidad cinemática, medida a 20 ºC, se encuentra por debajo de 10 mm^2/s y, en particular, por debajo de 6 mm^2/s.

Disolventes particularmente preferidos son hidrocarburos alifáticos y aromáticos, así como sus mezclas. Hidrocarburos alifáticos preferidos como disolventes tienen 9 a 20 átomos de C y, en particular, 10 a 16 átomos de C. Pueden ser lineales, ramificados y/o cíclicos. Además, pueden ser saturados o insaturados, preferiblemente son saturados o son al menos ampliamente saturados. Hidrocarburos aromáticos preferidos como disolventes tienen 7 a 20 átomos de C y, en particular, 8 a 16 tal como, por ejemplo, 9 a 13 átomos de C. Hidrocarburos aromáticos preferidos son compuestos aromáticos mono-, di-, tri- y poli-cíclicos. Éstos portan en una forma de realización preferida uno o varios tal como, por ejemplo, dos, tres, cuatro, cinco o más sustituyentes. En el caso de varios sustituyentes, estos pueden ser iguales o diferentes. Sustituyentes preferidos son radicales alquilo con 1 a 20 y, en particular, con 1 a 5 átomos de C tal como, por ejemplo, radical metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, terc.-pentilo y neopentilo. Ejemplos de compuestos aromáticos adecuados son alquilbencenos y alquilnaftalenos. Así, son particularmente adecuados, por ejemplo, hidrocarburos o mezclas de hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos, p. ej., fracciones de bencina, queroseno, decano, pentadecano, tolueno, xileno, etilbenceno o mezclas de disolventes comerciales tales como Solvent Naphtha, Shellsoll® AB, Solvesso® 150, Solvesso® 200, Exxsol®, tipos ISOPAR® y Shellsoll® D. Las mezclas de disolventes indicadas contienen diferentes cantidades de hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos. Eventualmente, el disolvente C) puede contener también solubilizantes polares tales como, p. ej., alcoholes, ácidos orgánicos, éteres y/o ésteres de ácidos orgánicos. Solubilizantes preferidos tienen 4 a 24 átomos de C, de manera particularmente preferida 6 a 18 y, en particular, 8 a 16 átomos de C. Ejemplos de solubilizantes adecuados son butanol, 2-etilhexanol, decanol, iso-decanol, iso-tridecanol, nonilfenol, ácido benzoico, ácido oleico, dihexiléter, dioctiléter, butirato de ácido 2-etilhexílico, éster etílico del ácido octanoico, éster etílico del ácido hexanoico, éster butílico del ácido 2-etilhexanoico y butirato de 2-etilhexilo, así como éteres superiores y/o ésteres superiores tales como, por ejemplo, di-(2-etilhexil)éter, éster 2-etilhexílico del ácido 2-etilhexílico y estearato de 2-etilhexilo. La proporción de solubilizantes polares en el disolvente C) asciende preferiblemente a 5 hasta 80% en peso, y en particular a 10 hasta 65% en peso. Junto a los disolventes basados en aceites minerales son también adecuados como disolvente C) disolventes basados en materias primas renovables tales como, p. ej., biodiesel a base de aceites vegetales y los ésteres metílicos derivados de los mismos, en particular éster metílico del ácido de colza, así como hidrocarburos sintéticos que se pueden obtener, por ejemplo, del procedimiento Fischer-Tropsch. También son adecuadas mezclas de los disolventes mencionados.

Los aditivos refrigerantes de acuerdo con la invención contienen 1,5 a 73,5, en particular 15 a 70 y en especial 25 a 60% en peso del componente B).

Los aditivos refrigerantes de acuerdo con la invención contienen 0,1 a 50, en particular 0,5 a 30 y en especial 1 a 20% en peso del componente A).

Los aditivos refrigerantes de acuerdo con la invención se añaden a destilados medios preferiblemente en cantidades de 0,001 a 1,0% en peso, de manera particularmente preferida 0,002 a 0,5% en peso tal como, por ejemplo, 0,005 a 0,2% en peso.

Los aditivos refrigerantes de acuerdo con la invención pueden emplearse junto con uno o varios de otros mejoradores de la fluidez en frío. Preferiblemente, se emplean junto con uno o varios de los mejoradores de la fluidez en frío III) a VII).

Como otro mejorador de la fluidez en frío son adecuados compuestos nitrogenados polares solubles en aceite (componente III). En este caso se trata preferiblemente de productos de reacción de aminas grasas con compuestos que contienen un grupo acilo. En el caso de las aminas preferidas se trata de compuestos de la fórmula $NR^6R^7R^8$, en donde R^6, R^7 y R^8 pueden ser iguales o diferentes, y al menos uno de estos grupos representa alquilo C_8-C_{36}, cicloalquilo C_6-C_{36}, alquenilo C_8-C_{36}, en particular alquilo C_{12}-C_{24}, alquenilo C_{12}-C_{24} o ciclohexilo, y los restantes grupos significan hidrógeno, alquilo C_1-C_{36}, alquenilo C_2-C_{36}, ciclohexilo, o un grupo de las fórmulas $–(A\text{-}O)_x–E$ o $–(CH_2)_k–NYZ$, en donde A representa un grupo etilo o propilo, x significa un número de 1 a 50, E = H, alquilo C_1-C_{30}, cicloalquilo C_5-C_{12} o arilo C_6-C_{30}, y k = 2, 3 ó 4, e Y y Z, independientemente uno de otro, significan H, alquilo C_1-C_{30} o $–(A–O)_x$. Los radicales alquilo y alquenilo pueden ser lineales o ramificados y pueden contener hasta dos dobles enlaces. Preferiblemente son lineales y están ampliamente saturados, es decir, tienen índices de yodo menores que 75 g de I_2/g, preferiblemente menores que 60 g de I_2/g y, en particular, entre 1 y 10 g de I_2/g. Particularmente preferidas son aminas grasas secundarias, en las que dos de los grupos R^6, R^7 y R^8 representan alquilo C_8-C_{36}, cicloalquilo C_6-C_{36}, alquenilo C_8-C_{36}, en particular representan alquilo C_{12}-C_{24}, alquenilo C_{12}-C_{24} o ciclohexilo, y el tercero representa hidrógeno. Aminas grasas adecuadas son, por ejemplo, octilamina, decilamina, dodecilamina, tetradecilamina, hexadecilamina, octadecilamina, eicosilamina, behenilamina, didecilamina, didodecilamina, ditetradecilamina, dihexadecilamina, dioctadecilamina, dieicosilamina,

dibehenilamina, así como sus mezclas. Especialmente, las aminas contienen cortes de cadenas a base de materias primas naturales tales como, p. ej., amina grasa de coco, amina grasa de sebo, amina grasa de sebo hidrogenada, amina grasa de dicoco, amina grasa de disebo y di(amina grasa de sebo hidrogenada). Derivados de amina particularmente preferidos son sales de amina, imidas y/o amidas tales como, por ejemplo, sales de amida-amonio de aminas grasas secundarias, en particular de amina grasa de dicoco, amina grasa de disebo y diestearilamina.

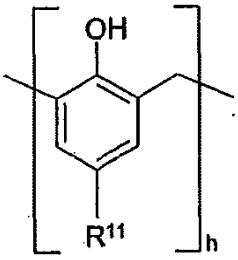
Por grupo acilo se entiende en este caso un grupo funcional de la siguiente fórmula:

$$> C = O$$

Compuestos de carbonilo adecuados para la reacción con aminas son tanto compuestos monómeros como polímeros con uno o varios grupos carboxilo. En el caso de los compuestos de carbonilo monómeros se prefieren aquellos con 2, 3 ó 4 grupos carbonilo. También pueden contener heteroátomos tales como oxígeno, azufre y nitrógeno. Ácidos carboxílicos adecuados son, por ejemplo, ácido maleico, fumárico, crotónico, itacónico, succínico, ácido alqu(en)il C_1-C_{40}-succínico, ácido adípico, glutárico, sebácico y malónico, así como ácido benzoico, ftálico, trimelítico y piromelítico, ácido nitrilotriacético, ácido etilendiaminatetraacético y sus derivados reactivos tales como, por ejemplo, ésteres, anhídridos y haluros de ácido. Como compuestos de carbonilo polímeros se han manifestado, en particular, copolímeros de ácidos etilénicamente insaturados tales como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico, particularmente preferidos son copolímeros del anhídrido del ácido maleico. En calidad de comonómeros son adecuados aquellos que confieren al copolímero una solubilidad en aceite. Por soluble en aceite se entiende en este caso que el copolímero, después de la reacción con la amina grasa, se disuelve en tasas de dosificación relevantes para la práctica, sin dejar residuos en destilado medio a aditivar. Comonómeros adecuados son, por ejemplo, olefinas, ésteres alquílicos del ácido acrílico y del ácido metacrílico, ésteres alquilvinílicos y alquil-vinil-éteres, en cada caso con 2 a 75, preferiblemente 4 a 40 y, en particular, 8 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo. En el caso de las olefinas, el índice de carbono se refiere al radical alquilo ligado al doble enlace. Los pesos moleculares de los compuestos de carbonilo polímeros oscilan preferiblemente entre 400 y 20.000, de manera particularmente preferida entre 500 y 10.000 tal como, por ejemplo, entre 1.000 y 5.000.

Se han acreditado particularmente compuestos nitrogenados polares solubles en aceite, los cuales se obtienen mediante reacción de aminas alifáticas o aromáticas, preferiblemente aminas alifáticas de cadena larga, con ácidos mono-, di-, tri- o tetra-carboxílicos alifáticos o aromáticos o sus anhídridos (véase el documento US-4 211 534). Igualmente, son adecuadas aminas y sales de amonio de ácidos aminoalquilenpolicarboxílicos tales como ácido nitrilotriacético o ácido etilendiaminotetraacético con aminas secundarias en calidad de compuestos nitrogenados polares solubles en aceite (véase el documento EP-A-0 398 101). Otros compuestos nitrogenados polares solubles en aceite son copolímeros del anhídrido del ácido maleico con compuestos α,β-insaturados que eventualmente pueden hacerse reaccionar con monoalquilaminas primarias y/o alcoholes alifáticos (véanse los documentos EP-A-0 154 177, EP-A-0 777 712), los productos de reacción de alquenilespirobislactonas con aminas (véase el documento EP-A-0 413 279 B1) y, según el documento EP-A-0 606 055 A2, productos de reacción de terpolímeros a base de anhídridos del ácido dicarboxílico α,β-insaturados, compuestos α,β-insaturados y polioxialquilenéteres de alcoholes insaturados inferiores. La relación de mezcladura entre los aditivos refrigerantes de acuerdo con la invención y los compuestos nitrogenados polares solubles en aceite como componente III puede variar en función del caso de aplicación. Preferiblemente, mezclas de aditivos de este tipo contienen, referido a los principios activos 0,1 a 10 partes en peso, preferiblemente 0,2 a 5 partes en peso de al menos un compuesto nitrogenado polar soluble en aceite (componente III) por cada parte en peso de la combinación de aditivos de acuerdo con la invención a base de A) y B).

Otros mejoradores de la fluidez en frío preferidos son resinas a base de derivados de fenol portadores de radicales alquilo y aldehídos como componente IV. En una forma de realización preferida de la invención, se trata en este caso de resinas de fenol-formaldehído que contienen oligómeros o polímeros con una unidad estructural repetitiva de la fórmula



en donde R^{11} representa alquilo o alquenilo C_1-C_{200}, O-R^{10} u O–C(O)-R^{10}, R^{10} representa alquilo o alquenilo C_1-C_{200} y h representa un número de 2 a 100. R^{10} representa preferiblemente alquilo o alquenilo C_1-C_{20} y, en particular, representa alquilo o alquenilo C_4-C_{16} tal como, por ejemplo, representa alquilo o alquenilo C_6-C_{12}. De manera particularmente preferida, R^{11} representa alquilo o alquenilo C_1-C_{20} y, en particular, alquilo o alquenilo C_4-C_{16} tal como, por ejemplo, representa alquilo o alquenilo C_6-C_{12}. Preferiblemente, h representa un número de 2 a 50, y especialmente un número de 3 a 25 tal como, por ejemplo, un número de 5 a 15.

En una forma de realización particularmente preferida, en el caso del componente IV se trata de resinas que se derivan de alquilfenoles con uno o dos radicales alquilo en posición orto y/o para con respecto al grupo OH. Particularmente preferidos como materiales de partida son en este caso alquilfenoles que en el componente aromático portan al menos dos átomos de hidrógeno capacitados para la condensación con aldehídos y, en particular, fenoles monoalquilados. De manera particularmente preferida, el radical alquilo se encuentra en posición para con respecto al grupo OH fenólico. Los radicales alquilo (por ellos se entienden para el componente IV generalmente radicales hidrocarbonados conforme a la siguiente definición) pueden ser iguales o diferentes en las resinas de alquilfenol-aldehído empleables en el procedimiento de acuerdo con la invención, pueden ser saturados o insaturados y poseer 1 – 200 preferiblemente 1 – 20, en particular 4 – 16 tal como, por ejemplo 6 – 12 átomos de carbono; preferiblemente se trata de radicales n-, iso- y terc.-butilo, n- e iso-pentilo, n- e iso-hexilo, n- e iso-octilo, n- e iso-nonilo, n- e iso-decilo, n- e iso-dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, tripropenilo, tetrapropenilo, poli(propenilo) y poli(isobutenilo). En una forma de realización preferida, para la preparación de las resinas de alquilfenol se emplean mezclas de alquilfenoles con diferentes radicales alquilo. Así, se han acreditado particularmente, por ejemplo, resinas a base de butilfenol, por una parte, y de octil-, nonil- y/o dodecil-fenol en la relación molar de 1 : 10 a 10 : 1, por otra parte.

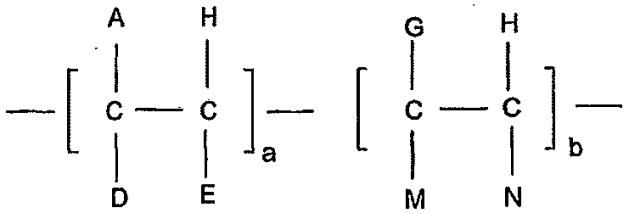
Resinas adecuadas como componente IV pueden contener también unidades estructurales de otros análogos de fenol tales como ácido salicílico, ácido hidroxibenzoico, aminofenol, así como sus derivados tales como ésteres, amidas y sales, o componerse de los mismos.

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

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

A estas resinas se puede acceder según procedimientos conocidos, p. ej. mediante condensación de los correspondientes derivados de fenol portadores de radicales alquilo con formaldehido.

Como otro mejorador de la fluidez en frío son adecuados también polímeros peine. Tales polímeros peine (componente V) pueden describirse, por ejemplo, por la fórmula



En ella significan,

A	R', COOR', OCOR', R"-COOR', OR';
D	H, CH_3, A o R";
E	H, A;
G	H, R", R"-COOR', un radical arilo o un radical heterociclico;
M	H, COOR", OCOR", OR", COOH;
N	H, R", COOR", OCOR, un radical arilo;
R'	una cadena hidrocarbonada con 8 a 50 átomos de carbono;
R"	una cadena hidrocarbonada con 1 a 10 átomos de carbono;
a	un número entre 0,4 y 1,0; y
b	un número entre 0 y 0,6.

En este caso se trata, en particular, de polímeros de adición que son accesibles mediante polimerización en los radicales bajo enlaces C-C entre los monómeros. Polímeros peine adecuados son, por ejemplo, copolímeros de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados tales como ácido maleico o fumárico con otros monómeros etilénicamente insaturados tales como olefinas o ésteres vinílicos tales como, por ejemplo, acetato de vinilo. Olefinas particularmente adecuadas son en este caso α-olefinas con 10 a 36 átomos de C, y en especial con 12 a 24 átomos de C tal como, por ejemplo, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y sus mezclas. También son adecuadas como comonómeros olefinas de cadena larga a base de olefinas C_2-C_6 oligomerizadas tales como, por ejemplo, poli(isobutileno) con una elevada proporción de dobles enlaces en posición terminal. Habitualmente, estos copolímeros se esterifican en al menos un 50% con alcoholes con 10 a 22 átomos de C. Alcoholes adecuados comprenden n-decan-1-ol, n-dodecan-1-ol, n-tetradecan-1-ol, n-hexadecan-1-ol, n-octadecan-1-ol, n-eicosan-1-ol y sus mezclas. Particularmente preferidas son mezclas a base de n-tetradecan-1-ol y n-hexadecan-1-ol. Como polímeros peine asimismo adecuados son poli(acrilatos de alquilo), poli(metacrilatos de alquilo) y poli(alquil-vinil-éteres) que se derivan de alcoholes con 12 a 20 átomos de C, así como poli(ésteres vinílicos) que se derivan de ácidos grasos con 12 a 20 átomos de C.

Asimismo adecuados como otros mejoradores de la fluidez en frío son homopolímeros y copolímeros de olefinas con 2 a 30 átomos de C (componente VI). Éstos pueden derivarse directamente de monómeros etilénicamente insaturados o pueden prepararse indirectamente mediante hidrogenación de polímeros que se derivan de monómeros varias veces insaturados tales como isopreno o butadieno. Copolímeros preferidos contienen, junto a etileno, unidades estructurales que se derivan de α-olefinas con 3 a 24 átomos de C y que presentan pesos moleculares de hasta 120.000 g/mol. α-olefinas preferidas son propileno, buteno, isobuteno, n-hexeno, isohexeno, n-octeno, isoocteno, n-deceno, isodeceno. El contenido en comonómeros en las olefinas oscila preferiblemente entre 15 y 50% en moles, de manera particularmente preferida entre 20 y 35% en moles y especialmente entre 30 y 45% en moles. Estos copolímeros pueden contener también pequeñas cantidades, p. ej. hasta 10% en moles de otros comonómeros tales como, p. ej., olefinas no en posición terminal u olefinas no conjugadas. Particularmente preferidos son copolímeros de etileno-propileno. Además, se prefieren copolímeros de diferentes olefinas con 5 a 30 átomos de C tales como, por ejemplo, poli(hexen-co-deceno). Los homopolímeros y copolímeros de olefinas pueden prepararse según métodos conocidos, p. ej. mediante catalizadores de Ziegler o de metaloceno.

Otros copolímeros de olefina adecuados son copolímeros de bloques que contienen bloques a base de monómeros A aromáticos, olefínicamente insaturados, y bloques a base de poliolefinas B hidrogenadas. Particularmente adecuados son copolímeros de bloques de la estructura $(AB)_cA$ y $(AB)_d$, en donde c es un número entre 1 y 10 y d es un número entre 2 y 10.

Asimismo adecuados como otros mejoradores de la fluidez en frío son compuestos de polioxialquileno solubles en aceite (componente VII) tales como, por ejemplo, ésteres, éteres y éteres/ésteres de polioles que portan al menos un radical alquilo con 12 a 30 átomos de C. En una forma de realización preferida, los compuestos de polioxialquileno solubles en aceite poseen al menos 2, tal como por ejemplo 3, 4 ó 5 radicales hidrocarbonados

alifáticos. Preferiblemente, estos radicales poseen, independientemente uno de otro, 16 a 26 átomos de C tales como, por ejemplo, 17 a 24 átomos de C. Preferiblemente, estos radicales de los compuestos de polioxialquileno solubles en aceite son lineales. Además, preferiblemente, están ampliamente saturados, en particular se trata en este caso de radicales alquilo. Son particularmente preferidos ésteres.

Polioles particularmente adecuados de acuerdo con la invención son polietilenglicoles, polipropilenglicoles, polibutilenglicoles y sus polímeros mixtos con un peso molecular de aprox. 100 hasta aprox. 5.000 g/mol, preferiblemente de 200 a 2.000 g/mol. En una forma de realización particularmente preferida, los compuestos de polioxialquileno solubles en aceite se derivan de polioles con 3 o más grupos OH, preferiblemente de polioles con 3 a aproximadamente 50 grupos OH tales como, por ejemplo, 4 a 10 grupos OH, en particular de neopentilglicol, glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, sorbitán, pentaeritrita, así como de los oligómeros con 2 a 10 unidades de monómeros accesibles a partir de los anteriores mediante condensación tal como, p. ej., poliglicerol. También son adecuados como polioles, polioles superiores tales como, por ejemplo, sorbitol, sacarosa, glucosa, fructosa, así como sus oligómeros tales como, por ejemplo, ciclodextrina, en la medida en que sus alcoxilatos esterificados o bien eterificados sean solubles en aceite al menos en cantidades relevantes para la aplicación. Compuestos de polioxialquileno preferidos tienen, por consiguiente, un núcleo de polioxialquileno ramificado al que están unidos varios radicales alquilo que confieren una solubilidad en aceite.

Los polioles se hacen reaccionar, por lo general, con 3 a 70 moles de óxido de alquileno, preferiblemente 4 a 50, en particular 5 a 20 moles de óxido de alquileno por cada grupo hidroxilo del poliol. Óxidos de alquileno preferidos son óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno. La alcoxilación tiene lugar según procedimientos conocidos.

Los ácidos grasos adecuados para la esterificación de los pioles alcoxilados tienen preferiblemente 12 a 30 y, en particular, 16 a 26 átomos de C. Ácidos grasos adecuados son, por ejemplo, ácido láurico, tridecanoico, mirístico, pentadecanoico, palmítico, margarínico, esteárico, isoesteárico, araquínico y behénico, ácido oleico y ácido erúcico, ácido palmitoleico, miristoleico, ricinoleico, así como mezclas de ácidos grasos obtenidas a partir de grasas y aceites naturales. Mezclas de ácidos grasos preferidas contienen más de 50% en moles de ácidos grasos con al menos 20 átomos de C. Preferiblemente, contienen menos de 50% en moles de los dobles enlaces de ácidos grasos utilizados para la esterificación, en particular menos de 10% en moles; especialmente, están ampliamente saturados. La esterificación puede tener lugar también partiendo de derivados reactivos de los ácidos grasos tales como ésteres con alcoholes inferiores (p. ej. éster metílico o etílico) o anhídridos.

Por ampliamente saturado en el sentido de la presente invención se entiende un índice de yodo del ácido graso utilizado o bien del alcohol graso utilizado de hasta 5 g de I por cada 100 g de ácido graso o bien alcohol graso.

Poliol y ácido graso se emplean para la esterificación, referido al contenido en grupos hidroxilo por una parte y en grupos carboxilo por otra parte, en la relación de 1,5 : 1 a 1 : 1,5, preferiblemente en la relación de 1,1 : 1 a 1 : 1,1 y, en particular equimolar. El índice de acidez de los ésteres formados se encuentra, por lo general, por debajo de 15 mg de KOH/g, preferiblemente por debajo de 10 mg de KOH/g, especialmente por debajo de 5 mg de KOH/g. El índice de OH de los ésteres se encuentra preferiblemente por debajo de 20 mg de KOH/g, y especialmente por debajo de 10 mg de KOH/g.

En una forma de realización preferida, después de la alcoxilación del poliol, los grupos hidroxilo en posición terminal se transforman, por ejemplo mediante oxidación o mediante reacción con ácidos dicarboxílicos, en grupos carboxilo en posición terminal. Mediante reacción con alcoholes grasos con 8 a 50, en particular 12 a 30, en especial 16 a 26 átomos de C se obtienen asimismo ésteres de polioxialquileno de acuerdo con la invención. Alcoholes grasos o bien mezclas de alcoholes grasos preferidos contienen más de 50% en moles de alcoholes grasos con al menos 20 átomos de C. Preferiblemente, contienen menos de 50% en moles de los dobles enlaces de alcoholes grasos utilizados para la esterificación, en particular menos de 10% en moles; especialmente, están ampliamente saturados. También son adecuados de acuerdo con la invención ésteres de alcoholes grasos alcoxilados con ácidos grasos que contienen las proporciones arriba mencionadas de poli(óxidos de alquileno) y cuyo alcohol graso y ácido graso poseen las longitudes de las cadenas de alquilo y los grados de saturación arriba mencionados.

Además, los polioles alcoxilados arriba descritos pueden ser transformados mediante eterificación con alcoholes grasos con 8 a 50, en particular 12 a 30, especialmente 16 a 26 átomos de C, en compuestos de polioxialquileno adecuados de acuerdo con la invención. Los alcoholes grasos preferidos para ello son lineales y están ampliamente saturados. Preferiblemente, la eterificación tiene lugar de manera completa o al menos ampliamente completa. La eterificación se lleva a cabo según procedimientos conocidos.

Compuestos de polioxialquileno particularmente preferidos se derivan de polioles con 3, 4 y 5 grupos OH, los cuales, por cada grupo hidroxilo del poliol, portan aproximadamente 5 a 10 moles de unidades estructurales derivadas de óxido de etileno y están esterificados ampliamente por completo con ácidos grasos C_{17}-C_{24} ampliamente saturados. Otros compuestos de polioxialquileno particularmente preferidos son polietilenglicoles con pesos moleculares de aproximadamente 350 a 1.000 g/mol, esterificados con ácidos grasos C_{17}-C_{24} ampliamente saturados. Ejemplos de compuestos de polioxialquileno particularmente adecuados son polietilenglicoles con pesos moleculares entre 350 y 800 g/mol, esterificados con ácido esteárico y, en particular, con ácido behénico; neopentilglicol-14-óxido de etileno-diestearato (neopentilglicol alcoxilado con 14 moles de óxido de etileno y esterificado a continuación con 2 moles de ácido esteárico) y, en particular, neopentilglicol-14-óxido de etileno-dibehenato; glicerol-20-óxido de etileno-triestearato, glicerol-20-óxido de etileno-dibehenato y, en particular, glicerol-20-óxido de etileno-tribehenato; trimetilolpropano-22-óxido de etileno-tribehenato; sorbitán-25-óxido de etileno-triestearato, sorbitán-25-óxido de etileno-tetraestearato, sorbitán-25-óxido de etileno-tribehenato y, en particular, sorbitán-25-óxido de etileno-tetrabehenato; pentaeritritol-30-óxido de etileno-tribehenato, pentaeritritol-30-óxido de etileno-tetraestearato y, en particular, pentaeritritol-30-óxido de etileno-tetrabehenato y pentaeritritol-20-óxido de etileno-10 óxido de propileno-tetrabehenato.

La relación de mezcla entre los aditivos refrigerantes de acuerdo con la invención y los otros mejoradores de la fluidez en frío IV, V, VI y VII oscila generalmente entre 50 : 1 y 1 : 1, preferiblemente entre 10 : 1 y 2 : 1 según el peso, referido a los pesos (A + B) : (IV, V, VI y VII).

Los aditivos refrigerantes de acuerdo con la invención mejoran en particular las propiedades refrigerantes de aquellos destilados medios que se obtienen mediante destilación de aceite crudo y que hierven en el intervalo de aproximadamente 150 a 410ºC y, en particular, en el intervalo de aproximadamente 170 a 380ºC o que se componen predominantemente de éstos tales como, por ejemplo, queroseno, combustible para aviones, diesel y fuelóleo. Habitualmente, los destilados medios contienen aproximadamente 5 a 50% en peso tal como, por ejemplo, aproximadamente 10 a 35% en peso de n-parafinas, de las que las de cadena larga se separan por cristalización durante el enfriamiento y pueden perjudicar la fluidez del destilado medio. Particularmente ventajosos son los aditivos refrigerantes de acuerdo con la invención en destilados medios con un elevado contenido en componentes críticos refrigerantes con una cadena de n-alquilo con una longitud de cadena de C de 16 y más átomos de C. A ellos pertenecen, por ejemplo, n-parafinas de origen fósil, pero también n-parafinas que se obtuvieron mediante hidrogenación o bien co-hidrogenación a partir de grasas animales y/o vegetales, así como ésteres de ácidos grasos saturados con alcoholes inferiores tales como metanol o etanol. En particular, en destilados medios con un contenido de más de 4% en peso, y especialmente con 6 a 20% en peso tal como, por ejemplo, con 7 a 15% en peso de estos componentes críticos refrigerantes se han acreditado particularmente los aditivos refrigerantes de acuerdo con la invención. Particularmente ventajosos son los aditivos refrigerantes de acuerdo con la invención en aquellos aceites que sólo contienen una proporción muy pequeña de n-parafinas de cadena muy larga con 28 y más átomos de C, que pueden actuar como nucleantes naturales para la cristalización de las parafinas. En este caso, se han acreditado los aditivos refrigerantes de acuerdo con la invención en particular en aceites que contienen menos de 1% en peso, especialmente menos de 0,5% en peso tal como, por ejemplo, menos de 0,3% en peso de n-parafinas de cadena larga con 28 y más átomos de C. Ventajas especiales las muestran los aditivos refrigerantes de acuerdo con la invención, en particular en aquellos aceites que contienen un elevado contenido en componentes críticos refrigerantes con una cadena de n-alquilo con 16 y más átomos de C, así como al mismo tiempo una proporción muy escasa de n-parafinas de cadena muy larga con 28 y más átomos de C. El contenido en n-parafinas y eventualmente otros componentes críticos refrigerantes tales como, por ejemplo, ésteres metílicos de ácidos grasos, se determina habitualmente mediante cromatografía de gases. Particularmente ventajosas son las composiciones de acuerdo con la invención, además, en destilados medios con un extremo de ebullición bajo, es decir en aquellos destilados medios que presentan un 90% de los puntos de destilación por debajo de 360 ºC, en particular 350 ºC, y en casos especiales por debajo de 340 ºC y, además, en aquellos destilados medios que presentan intervalos de ebullición entre 20 y 90% del volumen de destilación menores que 120 ºC y en particular menores que 110 ºC. Los destilados medios pueden contener también cantidades secundarias tales como, por ejemplo, hasta 40% en vol., preferiblemente 1 a 20% en vol. especialmente 2 a 15% tal como, por ejemplo, 3 a 10% en vol. de los aceites de origen animal y/o vegetal descritos adicionalmente con mayor detalle más adelante tales como, por ejemplo, ésteres metílicos de ácidos grasos. Preferiblemente, los destilados medios no contienen residuos de la destilación de aceites minerales tales como, por ejemplo, residuos de la destilación atmosférica y/o de la destilación en vacío.

Los aditivos refrigerantes de acuerdo con la invención son asimismo adecuados para la mejora de las propiedades en frío de combustibles a base de materias primas renovables (biocombustibles). Por biocombustibles se entienden aceites que se obtienen a partir de material animal y, preferiblemente, de material vegetal o de ambos,

así como derivados de los mismos que pueden utilizarse como combustible y, en particular, como diesel o fuelóleo. En este caso se trata, en particular, de triglicéridos de ácidos grasos con 10 a 24 átomos de C, así como los ésteres de ácidos grasos de alcoholes inferiores tales como metanol o etanol, accesibles a partir de ellos mediante transesterificación.

Ejemplos de biocombustibles adecuados son aceite de colza, aceite de coriandro, 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 almendras, aceite de palma, aceite de coco, aceite de semillas de mostaza, sebo de reses, aceite de hueso, aceites de pescados y aceites comestibles consumidos. Otros ejemplos incluyen aceites que se derivan de trigo, yute, sésamo, nuez del karité, aceite de maní y aceite de lino. Los ésteres alquílicos de ácidos grasos, designados también como biodiesel, pueden derivarse a partir de estos aceites según procedimientos conocidos en el estado de la técnica. Se prefiere el aceite de colza, que es una mezcla de ácidos grasos esterificados con glicerol, ya que se puede obtener en grandes cantidades y se puede obtener de una manera sencilla mediante prensado de semillas de colza. Además, se prefieren asimismo aceites ampliamente difundidos de girasoles, palma y soja, así como todas sus mezclas con aceite de colza.

Particularmente adecuados como biocombustibles son ésteres alquílicos inferiores de ácidos grasos. En este caso, entran en consideración, por ejemplo, mezclas usuales en el comercio de los ésteres etílico, propílico, butílico y, en particular, metílico de ácidos grasos con 14 a 22 átomos de carbono, por ejemplo de ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido elaídico, ácido petroselínico, ácido ricinoleico, ácido eleosteárico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido eicosanoico, ácido gadoleico, ácido docosanoico o ácido erúcico. Ésteres preferidos tienen un índice de yodo de 50 a 150 y, en particular, de 90 a 125. Mezclas con propiedades particularmente ventajosas son aquellas que contienen principalmente, es decir, en al menos 50% en peso, ésteres metílicos de ácidos grasos con 16 a 22 átomos de carbono y 1, 2 ó 3 dobles enlaces. Los ésteres alquílicos inferiores preferidos de ácidos grasos son los ésteres metílicos de ácido oleico, ácido linoleico, linolénico y ácido erúcico.

Los aditivos refrigerantes de acuerdo con la invención pueden utilizarse solos o también junto con otros co-aditivos, p. ej. con otros reductores del punto de solidificación o coadyuvantes de desarrollo, con detergentes, antioxidantes, mejoradores del índice de cetano, inhibidores de la turbiedad, desemulsionantes, dispersantes, antiespumantes, colorantes, inhibidores de la corrosión, aditivos de lubricidad, inhibidores de lodos, odorantes y/o aditivos para reducir el punto de fluencia.

Las ventajas de los aditivos refrigerantes de acuerdo con la invención así como del procedimiento que los utiliza se encuentran en una capacidad de fluencia propia en frío claramente mejorada con respecto a combinaciones de aditivos correspondientes del estado conocido de la técnica con una actividad simultáneamente mejorada. Así, estos aditivos refrigerantes pueden emplearse, con un mismo contenido en sustancia activa, también a temperaturas más bajas que los aditivos del estado conocido de la técnica sin tener que ser calentados. Alternativamente, en el caso de una misma temperatura, pueden emplearse aditivos de mayor concentración, de modo que se reduce el coste del transporte y del almacenamiento. Además de ello, los aditivos refrigerantes de acuerdo con la invención muestran, sorprendentemente, una actividad mejorada en la mejora de las propiedades refrigerantes en frío de destilados medios. Esto es tanto más inesperado en tanto en cuanto la densidad en cadenas laterales de los polímeros peine B) de acuerdo con la invención es claramente menor que en el caso de los polímeros peine esterificados adicionalmente con ácidos grasos del estado conocido de la técnica (documentos DE-A-1 920 849, DE-A-2 451 047). También, la capacidad de filtración de los aceites combustibles tratados con los aditivos refrigerantes de acuerdo con la invención se ve sorprendentemente perjudicada en menor medida que en el caso de la aditivación con aditivos del estado conocido de la técnica bajo las mismas condiciones.

Ejemplos

Poliéster A)

En calidad de α-olefinas se emplearon mezclas comercialmente disponibles de 1-alquenos con las composiciones indicadas. Los índices de acidez se determinaron mediante titulación de una parte alícuota de la tanda de reacción con disolución alcohólica de hidróxido de tetra-n-butilamonio en xileno/isopropanol. Los índices de hidroxilo se determinaron tras la reacción de los grupos OH libres de los polímeros con isocianato mediante espectroscopía de ^{1}H-RMN mediante determinación cuantitativa del uretano formado. Los valores indicados se refieren a los polímeros exentos de disolventes. Los pesos moleculares se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel lipófila en THF frente a patrones de poli(etilenglicol) y detección mediante detector RI.

A1) Copolímero a base de porciones equimolares de anhídrido del ácido alquenil $C_{20/24}$-succínico (preparado mediante condensación térmica de anhídrido del ácido maleico con olefina $C_{20/24}$ técnica que contiene como componentes principales 43% de olefina C_{20}, 35% de olefina C_{22} y 17% de olefina C_{24}, en donde el 90% eran α-olefinas y el 7,5% eran olefinas internas lineales) y etilenglicol. Los reaccionantes se calentaron a 150ºC con agitación en forma de una disolución al 50% en Shellsol® AB (mezcla de disolventes aromática de elevado punto de ebullición) hasta que el índice de acidez se mantuvo constante. El agua que se formaba en este caso se separó por destilación. El índice de acidez del polímero, así preparado, ascendía a 10,0 mg de KOH/g, el índice de hidroxilo a 6 mg de KOH/g y el peso molecular medio ponderal a 8.300 g/mol.

A2) Copolímero preparado en analogía al Ejemplo A1) a base de porciones equimolares de anhídrido del ácido alquenil $C_{26/28}$-succínico (preparado mediante condensación térmica de anhídrido del ácido maleico con olefina $C_{26/28}$ técnica que contiene como componentes principales 57% de olefina C_{26}, 39% de olefina C_{28} y 2,5% de olefina C_{30}, en donde el 85% eran α-olefinas, el 4% eran olefinas internas lineales y el 9% eran olefinas ramificadas) y etilenglicol. El índice de acidez del polímero ascendía a 12,7 mg de KOH/g, el índice de hidroxilo a 5 mg de KOH/g y el peso molecular medio ponderal a 5.800 g/mol.

A3) Copolímero preparado en analogía al Ejemplo A1) a base de porciones equimolares de anhídrido del ácido alquenil C_{30+}-succínico (preparado mediante condensación térmica de anhídrido del ácido maleico con olefina C_{30+} técnica que contiene como componentes principales 9% de olefina en el intervalo de C_{24}-C_{28} y 90% con longitudes de cadena de C de al menos C_{30}, en donde el 82% eran α-olefinas, el 3% eran olefinas internas lineales y el 14% eran olefinas ramificadas) y etilenglicol. El índice de acidez del polímero ascendía a 11,6 mg de KOH/g, el índice de hidroxilo a 11 mg de KOH/g y el peso molecular medio ponderal a 7.400 g/mol.

A4) Copolímero preparado en analogía al Ejemplo A1) a base de porciones equimolares de anhídrido del ácido alquenil $C_{20/24}$-succínico (preparado mediante condensación térmica de anhídrido del ácido maleico con olefina $C_{20/24}$ técnica que contiene como componentes principales 43% de olefina C_{20}, 35% de olefina C_{22} y 17% de olefina C_{24}, en donde el 90% eran α-olefinas y el 7,5% eran olefinas internas lineales) y dietilenglicol. El índice de acidez del polímero ascendía a 9,4 mg de KOH/g, el índice de hidroxilo a 10 mg de KOH/g y el peso molecular medio ponderal a 9.400 g/mol.

A5) Copolímero preparado en analogía al Ejemplo A1) a base de 1 mol de anhídrido del ácido alquenil $C_{20/24}$-succínico (preparado mediante condensación térmica de anhídrido del ácido maleico con olefina $C_{20/24}$ técnica que contiene como componentes principales 43% de olefina C_{20}, 35% de olefina C_{22} y 17% de olefina C_{24}, en donde el 90% eran α-olefinas y el 7,5% eran olefinas internas lineales), 0,95 moles de etilenglicol y 0,05 moles de alcohol bencílico. El índice de acidez del polímero ascendía a 5,3 mg de KOH/g, el índice de hidroxilo a 3 mg de KOH/g y el peso molecular medio ponderal a 6.900 g/mol.

A6) Copolímero a base de porciones molares iguales de anhídrido del ácido alquenil $C_{20/24}$-succínico conforme al Ejemplo A1, glicerol y ácido behénico en analogía a polímero G del documento DE-A-24 51 047. El índice de acidez del polímero ascendía a 15 mg de KOH/g, el índice de hidroxilo a 6 mg de KOH/g y el peso molecular medio ponderal a 8.300 g/mol (Ejemplo Comparativo).

A7) Copolímero de adición a base de porciones equimolares de anhídrido del ácido maleico y olefina $C_{20/24}$, esterificado con 2 equivalentes molares de alcohol behenílico. El índice de acidez del polímero ascendía a 9 mg de KOH/g, el índice de hidroxilo a 11 mg de KOH/g y el peso molecular medio ponderal a 7.900 g/mol (Ejemplo Comparativo).

Copolímeros de etileno B)

B1) Terpolímero a base de etileno, 13,5% en moles de acetato de vinilo y 1,5% en moles de éster vinílico del ácido neononanoico con una viscosidad de fusión, medida a 140ºC, de 95 mPas.

B2) Terpolímero a base de etileno, 12% en moles de acetato de vinilo y 5% en moles de propeno con una viscosidad de fusión, medida a 140ºC, de 200 mPas.

B3) Copolímero a base de etileno y 13% en moles de acetato de vinilo con una viscosidad de fusión, medida a 140ºC, de 125 mPas.

B4) Terpolímero a base de etileno, 12,5% en moles de acetato de vinilo y 4% en moles de 4-metilpenteno-1 con una viscosidad de fusión, medida a 140ºC, de 170 mPas.

La determinación de la viscosidad de fusión de los copolímeros de etileno B) tiene lugar mediante el viscosímetro

de rotación a una temperatura de 140ºC. A partir del copolímero de etileno B) se separan, antes de la medición, todas las porciones volátiles a 150ºC/100 mbar.

Disolvente C)

C1) Solvesso® 150: mezcla de componentes aromáticos de elevado punto de ebullición (aprox. 98% de componentes aromáticos, 0,7% de naftaleno, intervalo de ebullición 175 – 250 ºC, punto de inflamación 65 ºC)

C2) Bencina de ensayo: mezcla a base de hidrocarburos principalmente parafínicos y nafténicos en el intervalo de C_{10} a C_{16} (contenido en componentes aromáticos 16%, intervalo de ebullición 182 – 212 ºC, punto de inflamación 63 ºC)

Para la determinación de las propiedades refrigerantes de los aditivos refrigerantes se determinaron sus puntos de fluencia conforme a la norma DIN ISO 3016. Un bajo punto de fluencia indica en este caso una buena fluidez y, con ello, una buena aptitud de manipulación en frío. Los valores en porcentaje indicados para los aditivos se refieren a las porciones en peso empleadas de los componentes de aditivos. Las porciones en peso indicadas para los polímeros se refieren en este caso a principios activos exentos de disolventes. Las porciones de disolventes contenidas en los polímeros, eventualmente condicionadas por la síntesis, se exponen como disolvente C).

Tabla 1: Determinación del punto de fluencia

Aditivo	Poliéster A	Poliéster B	Disolvente C	Punto de fluencia
1	6,5% de A1	58,5% de B1	35% de C1	+3
2	6,5% de A2	58,5% de B1	35% de C1	+9
3	6,5% de A4	58,5% de B1	35% de C1	0
4	6,5% de A5	58,5% de B1	35% de C1	-3
5 (Comp.)	6,5% de A6	58,5% de B1	35% de C1	+30
6 (Comp.)	6,5% de A7	58,5% de B1	35% de C1	+30
7	3,5% de A1	31,5% de B2	65% de C1	-21
8	3,5% de A2	31,5% de B2	65% de C1	-18
9	3,5% de A3	31,5% de B2	65% de C1	-15
10	3,5% de A4	31,5% de B2	65% de C1	-24
11	3,5% de A5	31,5% de B2	65% de C1	-30
12 (Comp.)	3,5% de A6	31,5% de B2	65% de C1	-12
13 (Comp.)	3,5% de A7	31,5% de B2	65% de C1	-9
14	2,0% de A1	38,0% de B3	60% de C2	-3
15	2,0% de A2	38,0% de B3	60% de C2	+3
16	2,0% de A3	38,0% de B3	60% de C2	+9
17	2,0% de A4	38,0% de B3	60% de C2	-3
18	2,0% de A5	38,0% de B3	60% de C2	-6
19 (Comp.)	2,0% de A6	38,0% de B3	60% de C2	+12
20 (Comp.)	2,0% de A7	38,0% de B3	60% de C2	+12
21	3,5% de A1	46,5% de B4	50% de C1	-21
22	3,5% de A2	46,5% de B4	50% de C1	-15
23	3,5% de A4	46,5% de B4	50% de C1	-18
24	3,5% de A5	46,5% de B4	50% de C1	-21
25 (Comp.)	3,5% de A6	46,5% de B4	50% de C1	3
26 (Comp.)	3,5% de A7	46,5% de B4	50% de C1	0

La actividad de los aditivos se examinó mediante la disminución de los valores CFPP conforme a la norma DIN EN 116 en un destilado medio pobre en azufre con los datos característicos reproducidos en la Tabla 2. La determinación del de los componentes con radical n-alquilo ≥ C_{16}, así como de las n-parafinas ≥ C_{28} tuvo lugar mediante cromatografía de gases.

Tabla 2: Caracterización de los aceites de ensayo

	Aceite de ensayo 1	Aceite de ensayo 2	Aceite de ensayo 3
Comienzo de la ebullición [ºC]	179	171	173
Final de la ebullición [ºC]	348	355	331
Intervalo de ebullición (20-90)% [ºC]	94	93	89
Densidad [g/cm^3]	0,8437	0,8555	0,8409
Punto de fluencia [ºC]	-15,6	-11,7	-22,0
Valor CFPP [ºC]	-15	-12	-22
Contenido en azufre [ppm]	< 10	< 10	< 10
Componentes con radical n-alquilo ≥ C_{16} [% en peso]	9,8	11,1	8,3
n-parafinas ≥ C_{28} [% en peso]	0,11	0,04	0,01

Tabla 3: Actividad CFPP en el aceite de ensayo 1

Ejemplo	Aditivo (conforme a la Tabla 1)	CFPP [ºC]	
		200 ppm	300 ppm
1 (Comp.)	sin	-15	-15
2 (Comp.)	B1 (al 65% en C1)	-17	-20
3	1	-28	-33
4	2	-26	-32

5	3	-29	-33
6	4	-29	-31
7 (Comp.)	5	-25	-29
8 (Comp.)	6	-21	-27

Tabla 4: Actividad CFPP en el aceite de ensayo 1

Ejemplo	Aditivo (conforme a la Tabla 1)	CFPP [ºC]	
		350 ppm	500 ppm
9 (Comp.)	sin	-15	-15
10 (Comp.)	B2 (al 35% en C1)	-16	-18
11	7	-29	-35
12	8	-31	-33
13	9	-30	-33
14	10	-30	-32
15	11	-32	-34
16 (Comp.)	12	-28	-30
17 (Comp.)	13	-25	-28

Tabla 5: Actividad CFPP en el aceite de ensayo 2

Ejemplo	Aditivo (conforme a la Tabla 1)	CFPP [ºC]	
		100 ppm	150 ppm
18 (Comp.)	sin	-12	-12
19 (Comp.)	B3 (al 60% en C2)	-16	-22
20	14	-28	-30
21	15	-28	-32
22	16	-29	-32
23	17	-27	-30
24	18	-29	-32
25 (Comp.)	19	-20	-24
26 (Comp.)	20	-18	-23

Para comparar la solubilidad de los aditivos refrigerantes se mezclaron 200 ml de aceite de ensayo 3 (Tabla 2) en una probeta de 250 ml a la temperatura indicada en la Tabla 6 con 1.000 ppm de un aditivo conforme a la Tabla 1. La adición de los aditivos tuvo lugar mediante pipeta de desplazamiento directo, con el fin de poder manipular la elevada viscosidad, en particular de los aditivos comparativos. Después de hacer bascular en 180º diez veces la probeta, se examinó visualmente en cuanto a componentes de aditivo no disueltos.

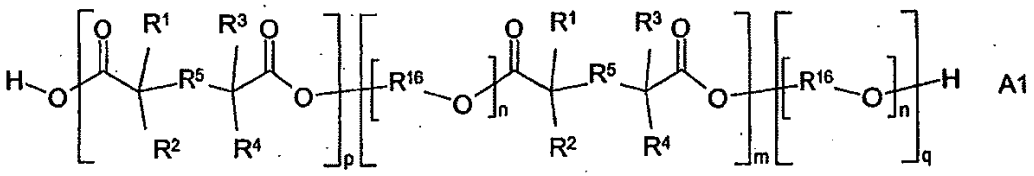
Tabla 6: Solubilidad de los aditivos en el aceite de ensayo 3

Ejemplo	Aditivo	$T_{aditivo}$ [ºC]	T_{aceite} [ºC]	Aspecto
27	1	6	-3	homogéneo, transparente
28	3	6	-3	homogéneo, transparente
29 (Comp.)	5 (Comp.)	6	-3	Aditivo ampliamente no disuelto
30 (Comp.)	6 (Comp.)	6	-3	Aditivo ampliamente no disuelto
31	7	-12	-20	homogéneo, transparente
32	8	-12	-20	homogéneo, transparente
33	9	-12	-20	homogéneo, transparente
34 (Comp.)	12 (Comp.)	-12	-20	contiene muchos copos
35 (Comp.)	13 (Comp.)	-12	-20	contiene muchos copos

REIVINDICACIONES

1. Aditivos refrigerantes para destilados medios que contienen

A) 0,1 a 50% en peso de al menos un poliéster de la fórmula



A1

en donde

uno de los radicales R^1 a R^4 representa un radical alquilo o alquenilo C_{16}-C_{40} lineal y

los restantes radicales R^1 a R^4, independientemente uno de otro, representan hidrógeno o un radical alquilo con 1 a 3 átomos de C,

R^5 representa un enlace C-C o un radical alquileno con 1 a 6 átomos de C,

R^{16} representa un grupo hidrocarbonado con 2 a 10 átomos de carbono,

n representa un número de 1 a 100,

m representa un número de 3 a 250,

p representa 0 ó 1,

q representa 0 ó 1,

B) 1,5 a 73,5% en peso de al menos un copolímero a base de etileno y al menos un éster etilénicamente insaturado, poseyendo el copolímero una viscosidad de fusión, medida a 140 ºC, de a lo sumo 5.000 mPas y

C) 25 a 95% en peso de al menos un disolvente orgánico.

2. Aditivos refrigerantes según la reivindicación 1, en donde R^1 representa un radical alquilo o alquenilo C_{16} a C_{40}, R^2, R^3 y R^4 representan hidrógeno y R^5 representa un enlace sencillo.

3. Aditivos refrigerantes según la reivindicación 1 y/o 2, en donde R^{16} representa un grupo etileno.

4. Aditivos refrigerantes según la reivindicación 1 y/o 2, en donde R^{16} representa un grupo alquileno C_2 a C_4 y n representa un número de 2 a 100.

5. Aditivos refrigerantes según una o varias de las reivindicaciones 1 - 4, en donde el polímero B) es un copolímero a base de etileno y 8 a 21% en moles de al menos un compuesto olefínicamente insaturado, elegido de ésteres vinílicos, ésteres acrílicos y/o ésteres metacrílicos.

6. Aditivos refrigerantes según una o varias de las reivindicaciones 1 - 5, en donde el disolvente C) se elige de hidrocarburos alifáticos con 9 a 20 átomos de carbono e hidrocarburos aromáticos con 7 a 20 átomos de carbono.

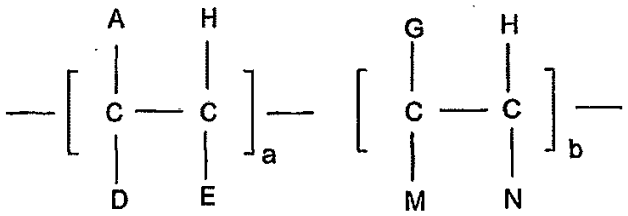
7. Aditivos refrigerantes según una o varias de las reivindicaciones 1 - 6, en donde el disolvente C) contiene adicionalmente un solubilizante que contiene 4 a 24 átomos de C y se elige de alcoholes, ácidos orgánicos, éteres y ésteres de ácidos orgánicos, o sus mezclas.

8. Aditivos refrigerantes según una o varias de las reivindicaciones 1 - 7, en donde adicionalmente está contenido al menos otro mejorador de la fluidez en frío, el cual se elige del grupo consistente en

III) compuestos nitrogenados polares, solubles en aceite,

IV) resinas a base de derivados fenólicos portadores de radicales alquilo con aldehídos,

V) polímeros peine de la fórmula



en donde significan,

A R', COOR', OCOR', R"-COOR', OR';
D H, CH_3, A o R";
E H, A;
G H, R", R"-COOR', un radical arilo o un radical heterociclico;
M H, COOR", OCOR", OR", COOH;
N H, R", COOR", OCOR, un radical arilo;
R' una cadena hidrocarbonada con 8 a 50 átomos de carbono;
R" una cadena hidrocarbonada con 1 a 10 átomos de carbono;
a un número entre 0,4 y 1,0; y
b un número entre 0 y 0,6,

VI) homopolímeros y copolímeros de olefinas con 2 a 30 átomos de carbono,

VII) ésteres, éteres y ésteres/éteres de polioles alcoxilados, los cuales portan al menos un radical alquilo con 12 a 30 átomos de carbono.

9. Procedimiento para la mejora de las propiedades de fluidez en frío de aceites combustibles, en el que a un destilado medio se añade un aditivo refrigerante según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Aceite combustible que contiene un destilado medio y al menos un aditivo refrigerante según una o varias de las reivindicaciones 1 - 8.

11. Aceite combustible según la reivindicación 10, en donde el destilado medio presenta un contenido en componentes con una cadena de n-alquilo con 16 y más átomos de C de más de 4% en peso.

12. Aceite combustible según la reivindicación 10 y/u 11, en donde el destilado medio presenta una proporción de n-parafinas de cadena larga con 28 y más átomos de C de menos de 1% en peso.