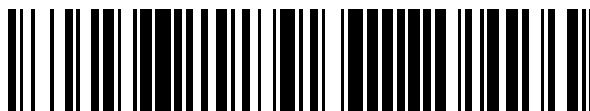


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 494 717**

51 Int. Cl.:

C08F 220/26 (2006.01)

C08F 8/14 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

C10M 145/14 (2006.01)

C10L 10/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.07.2011** **E 11728892 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014** **EP 2591024**

54 Título: **Copolímero con elevada homogeneidad química y su uso para la mejora de las propiedades de fluidez en frío de aceites combustibles**

30 Prioridad:

06.07.2010 EP 10168557

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

16.09.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**MÄHLING, FRANK-OLAF;
STRITTMATTER, JAN;
TRÖTSCH-SCHALLER, IRENE;
GARCIA CASTRO, IVETTE;
SCHROERS, MICHAEL y
REBHOLZ, UWE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 494 717 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

Copolímero con elevada homogeneidad química y su uso para la mejora de las propiedades de fluidez en frío de aceites combustibles

La presente invención se refiere a un copolímero con elevada homogeneidad química constituido por

- 5 (A) 50 a 30% en peso de etileno,
- (B) 50 a 70% en peso de un éster de hidrocarbilo C_4 a C_{24} del ácido acrílico o ácido metacrílico o de una mezcla de tales ésteres de hidrocarbilo,
- (C) 0 a 5% en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y
- (D) 0 a 10% en peso de uno o varios monómeros copolimerizables,

10 dando todos los componentes monoméricos en el copolímero conjuntamente el 100% en peso,

que puede obtenerse por polimerización de una mezcla de 80 a 60% en peso de etileno, 20 a 40% en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y 0 a 10% en peso de uno o varios monómeros copolimerizables, dando todos los componentes monoméricos en la mezcla conjuntamente el 100% en peso, en un equipo de polimerización con retromezcla operado en continuo y subsiguiente polirreacción de esterificación del copolímero obtenido de etileno y

15 ácido (met)acrílico o de esencialmente etileno y ácido (met)acrílico con un hidrocarbinol C_4 a C_{24} o una mezcla de hidrocarbinoles C_4 a C_{24} .

Además la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de este copolímero con elevada homogeneidad química.

Además la presente invención se refiere al uso de este terpolímero para la mejora de las propiedades de fluidez en frío de aceites combustibles, para la reducción de la temperatura inferior de mezclado de aditivos mejoradores de la fluidez en frío y para la mejora de la filtrabilidad de aceites combustibles que contienen aditivos mejoradores de la fluidez en frío.

20

Los carburantes de destilado medio de origen fósil, en particular los gasóleos, aceites diésel o fuelóleos ligeros que se obtienen del petróleo tienen, según el origen del crudo de petróleo, distintos contenidos de parafinas. A bajas temperaturas en el punto de opacidad o "cloud point" ("CP") se llega a la precipitación de parafinas sólidas. Con enfriamiento adicional los cristales de n-parafina en forma de plaquitas forman una especie de "estructura de castillo de naipes" y el carburante de destilado medio solidifica, aunque su parte predominante sea todavía líquida. Debido a las n-parafinas precipitadas en el intervalo de temperatura entre el punto de opacidad (cloud point) y el punto de fluidez (pour point "PP") se afecta considerablemente la fluidez de los carburantes de destilado medio; las parafinas obstruyen los filtros y dan lugar a una alimentación de carburante irregular o totalmente interrumpida a los equipos de combustión. Similares trastornos se presentan con los fuelóleos ligeros.

25

30

Se sabe desde hace mucho tiempo que mediante adiciones adecuadas puede modificarse el crecimiento cristalino de las n-parafinas en carburantes de destilado medio. Los aditivos bien eficaces impiden que los carburantes de destilado medio se vuelvan ya sólidos a temperaturas de pocos grados Celsius por debajo de la temperatura a la que cristalizan los primeros cristales de parafina. En lugar de esto se forman cristales de parafina separados, finos, que cristalizan bien, que también con descenso adicional de la temperatura pasan los filtros en automóviles e instalaciones de calefacción o al menos forman tortas de filtro permeables para la parte líquida de los destilados medios, de modo que se asegura un servicio sin perturbaciones. La eficacia de los mejoradores de la fluidez se expresa habitualmente según la norma europea EN 116 indirectamente por medición del Cold Filter Plugging Point ("CFPP"). Como tales mejoradores de la fluidez en frío o Middle Distillate Flow Improvers ("MDFI") se utilizan por ejemplo ya desde hace mucho tiempo copolímeros de etileno-carboxilato de vinilo, como copolímeros de etileno-acetato de vinilo ("EVA").

35

40

La problemática en el comportamiento de la fluidez en frío se describe de manera similar en bioaceites combustibles ("biodiésel") y mezclas de carburantes de destilado medio y bioaceites combustibles. Aquí para la mejora del comportamiento de la fluidez pueden utilizarse en principio los mismos aditivos que en los carburantes de destilado medio puros.

45

Un inconveniente de estos aditivos en la utilización en carburantes de destilado medio radica en que los cristales

de parafina modificados de este modo, debido a su mayor densidad respecto a la parte líquida, tienden en el almacenamiento del carburante de destilado medio a depositarse más y más en el fondo del recipiente. De este modo se forma en la parte superior del recipiente una fase pobre en parafina homogénea y en el fondo una capa bifásica rica en parafina. Como tanto en el depósito del vehículo como también en el depósito de almacenamiento o suministro del vendedor del aceite mineral la extracción del carburante se realiza la mayoría de las veces poco por encima del fondo del recipiente, existe el peligro de que la alta concentración de parafinas sólidas conduzca a obstrucciones de filtros y dispositivos de dosificación. Este peligro se hace tanto mayor cuanto más baje la temperatura de almacenamiento por debajo de la temperatura de precipitación de las parafinas, pues la cantidad de parafina precipitada aumenta al bajar la temperatura. En particular también las fracciones de biodiésel refuerzan esta tendencia no deseada del carburante de destilado medio a la sedimentación de parafina. Mediante la utilización adicional de dispersantes de parafinas o de aditivos anti-sedimentación de ceras (Wax Anti-Settling Aditives, "WASA") pueden reducirse los problemas expuestos.

Por el documento WO 2008/059055 son conocidos terpolímeros de etileno, acetato de vinilo y ésteres (met)acrílicos de cadena larga, por ejemplo acrilato de 2-propilheptilo, como mejoradores de la fluidez en frío para aceites combustibles.

Además de los copolímeros de etileno-carboxilato de vinilo anteriormente indicados, en el estado de la técnica también se recomiendan copolímeros de etileno-ésteres (met)acrílicos como mejoradores de la fluidez en frío para carburantes de destilado medio y bioaceites combustibles. Por ejemplo, en el documento DE 10 2006 022 720 A1 se describen copolímeros de 18 a 35% en moles de uno o varios ésteres vinílicos y/o (met)acrílicos y 65 a 82% en peso de etileno como aditivo para la mejora de las propiedades de fluidez en frío de aceites combustibles de origen animal o vegetal. Como componente éster acrílico o metacrílico se destacan los ésteres de alquilo C₁ a C₂₀ del ácido acrílico y metacrílico, como (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 y octadecilo.

El objetivo consistió en proporcionar productos con elevada homogeneidad química que produjeran por su elevada homogeneidad química un comportamiento en frío muy bueno en aceites combustibles. En particular, el valor del PP para estos aceites combustibles debería reducirse efectivamente. Al mismo tiempo mediante estos productos debería, debido a su elevada homogeneidad química, reducirse también la temperatura inferior de mezclado de aditivos mejoradores de la fluidez en frío en aceites combustibles y mejorarse la filtrabilidad de los aceites combustibles que contuvieran aditivos mejoradores de la fluidez en frío.

El objetivo se alcanza conforme a la invención mediante el copolímero con elevada homogeneidad química de los componentes (A), (B), (C) y (D) mencionado al principio.

Para la caracterización de la "elevada homogeneidad química" del copolímero conforme a la invención debe recurrirse aquí a la constancia de los valores de las determinaciones del índice de ácido para distintas fracciones de copolímero con distintas longitudes de cadena del polímero, obtenidas por precipitación fraccionada al enfriar una disolución del copolímero conforme a la invención. Bajo la definición de un copolímero conforme a la invención con "elevada homogeneidad química" deben caer en el sentido de la presente invención habitualmente todos aquellos copolímeros que al enfriar una disolución al 20% en peso del copolímero de los componentes (A), (B) y (C) en la composición indicada en una mezcla de los disolventes decano y etilbenceno en una relación en peso 1:1 preparada por calentamiento a 60 °C resultan en precipitaciones respectivamente a +10 °C, 0 °C y -10 °C, que, junto con el residuo de las aguas madre de la última precipitación liberado de los disolventes, después de filtración y eliminación de los disolventes den lugar a en total 4 fracciones, cuyos respectivos índices de ácido individuales se muevan todos en el intervalo de valores de $\pm 15\%$, en particular $\pm 10\%$, ante todo $\pm 5\%$, de la media aritmética de la totalidad de los 4 índices de ácido determinados. Los índices de ácido se determinan a este respecto como es usual por valoración en mg de KOH/g de copolímero.

Como hidrocarbinoles C₄ a C₂₄ preferidos son adecuados en particular alcanos C₄ a C₂₄, en particular alcanos C₈ a C₁₈, ante todo alcanos C₁₀ a C₁₅, así como también arilalcanos C₇ a C₂₄ y cicloalcanos C₅ a C₂₈.

Preferentemente el copolímero conforme a la invención está constituido por

(A) 45 a 35% en peso, en particular 42 a 38% en peso, de etileno,

(B) 55 a 65% en peso, en particular 58 a 62% en peso, de un éster de hidrocarbilo C₄ a C₂₄ del ácido acrílico o ácido metacrílico o de una mezcla de tales ésteres de hidrocarbilo,

(C) 0 a 3,5% en peso, en particular 0 a 2% en peso, de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y

(D) 0 a 5% en peso, en particular 0 a 2,5% en peso, de uno o varios monómeros copolimerizables.

Como ésteres de hidrocarbilo C_4 a C_{24} del ácido acrílico o ácido metacrílico para el componente (B) son adecuados preferentemente los ésteres de alquilo del ácido acrílico o ácido metacrílico, en particular los ésteres del ácido acrílico y metacrílico con alcoholes C_8 a C_{18} , en particular alcoholes C_{10} a C_{15} , por ejemplo con n-butanol, sec-butanol, isobutanol, terc-butanol, n-pentanol, terc-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, 2-etilhexanol, n-nonanol, isononanol, n-decanol, 2-propilheptanol, n-undecanol, n-dodecanol, n-tridecanol, isononanol, n-decanol, 2-propilheptanol, n-undecanol, n-dodecanol, n-tridecanol, isotridecanol, n-tetradecanol, n-pentadecanol, n-hexadecanol, n-heptadecanol, n-octadecanol y n-icosanol, así como además también los ésteres del ácido acrílico y metacrílico con arilalcoholes C_7 a C_{24} y con cicloalcoholes C_5 a C_{28} , por ejemplo con 1- ó 2-fenoxietanol, ciclopentanol y ciclohexanol. Para el comportamiento de solubilidad del copolímero conforme a la invención en los aceites combustibles en el caso de los alcoholes es necesario una longitud de cadena mínima de 4, en particular de 8, ante todo de 10, átomos de carbono.

El copolímero conforme a la invención puede contener también polimerizadas dos o más especies de los ésteres de hidrocarbilo C_4 a C_{24} del ácido acrílico o ácido metacrílico mencionados como componente (B).

En una forma de realización preferida el copolímero conforme a la invención contiene como componente (B) un éster de alquilo C_8 a C_{18} del ácido acrílico o ácido metacrílico o una mezcla de tales ésteres de alquilo.

El copolímero conforme a la invención puede obtenerse por polimerización de una mezcla de 80 a 60% de etileno, 20 a 40% en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y 0 a 10% en peso de uno o más monómeros copolimerizables, dando todos los componentes monoméricos en la mezcla conjuntamente el 100% en peso, en un equipo de polimerización con retromezcla operado en continuo y subsiguiente polirreacción de esterificación del copolímero obtenido de etileno y ácido (met)acrílico o de esencialmente etileno y ácido (met)acrílico con un hidrocarbino C_4 a C_{24} o una mezcla de hidrocarbinoles C_4 a C_{24} . El paso de la polimerización se lleva a cabo normalmente conforme a las técnicas de polimerización a alta presión habituales a una presión de 5 a 500 MPa, en particular de 100 a 250 MPa, ante todo de 50 a 200 MPa, típicamente de 160 a 180 MPa. Se trabaja a este respecto por regla general a temperaturas de 50 a 450 °C, en particular de 100 a 350 °C, ante todo de 150 a 250 °C, típicamente de 200 a 240 °C. Como equipo de polimerización se usa preferentemente un autoclave con retromezcla operado en continuo. Por regla general la polimerización se inicia mediante iniciadores que se descomponen dando radicales libres, siendo adecuado para ello aire u oxígeno, dado el caso en presencia de peróxidos y/o hidroperóxidos dosificados adicionalmente. Como peróxidos o hidroperóxidos orgánicos se consideran por ejemplo hidroperóxido de diisopropilbenzoilo, hidroperóxido de cumoilo, peróxido de metilisobutilcetona, peróxido de di-terc-butilo y perisononato de terc-butilo. Además pueden utilizarse en la polimerización reguladores adecuados, como aldehídos alifáticos.

La baja proporción en peso relativa deseada de etileno en el copolímero conforme a la invención resulta partiendo de una mezcla de monómeros fácilmente polimerizable en la que predomine la proporción de etileno en relación a la proporción de ácido (met)acrílico, y aumentando la proporción en peso de la unidad derivada de ácido (met)acrílico en el polímero fuertemente por subsiguiente polirreacción de esterificación de los grupos carboxilo en el polímero con uno o varios hidrocarbinoles C_4 a C_{24} . Esta ruta es también por lo tanto adecuada porque una polimerización directa de etileno con ésteres de hidrocarbilo C_4 a C_{24} del ácido acrílico o ácido metacrílico es solo difícilmente controlable. Solo mediante esta ruta se obtienen copolímeros de etileno y ácido metacrílico o de esencialmente etileno y ácido metacrílico con la elevada homogeneidad química deseada. Como la esterificación de los dos pasos de reacción puede desarrollarse de forma incompleta, el copolímero conforme a la invención puede contener hasta 5% en peso de unidades de ácido metacrílico no esterificadas.

Como monómeros (D) a utilizar en caso de que se desee son adecuados en particular moléculas orgánicas con uno o varios grupos vinilo polimerizables, por ejemplo acetato de vinilo, propionato de vinilo, butanoato de vinilo, pentanoato de vinilo, hexanoato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, octanoato de vinilo, ésteres vinílicos del ácido neodecanoico ("Veova"), decanoato de vinilo, dodecanoato de vinilo, tridecanoato de vinilo, isotridecanoato de vinilo, tetradecanoato de vinilo, pentadecanoato de vinilo, hexadecanoato de vinilo y octadecanoato de vinilo, así como además también ésteres vinílicos del ácido fosfórico como éster vinílico y dimetílico del ácido fosfórico o éster vinílico y dietílico del ácido fosfórico o vinilsilano ($H_2C=CH-SiH_3$). También son adecuados aquí viniléteres como ciclohexilviniléter, isopropilviniléter, isobutilviniléter, terc-butilviniléter, n-butilviniléter, octilviniléter, decilviniléter, dodecilviniléter, tetradecilviniléter, hexadecilviniléter, y octadecilviniléter,

El paso de polirreacción de esterificación de la segunda etapa de reacción se lleva a cabo por técnicas de esterificación habituales. Preferentemente se trabaja a este respecto con catalizadores de esterificación ácidos como ácido metanosulfónico, ácido para-toluensulfónico, ácido trifluoroacético, ácido sulfúrico o ácido clorhídrico. La expulsión del agua de reacción que se forma se realiza habitualmente haciendo pasar un gas inerte como nitrógeno a temperaturas elevadas, en particular a 120 a 200 °C.

El copolímero conforme a la invención presenta preferentemente un peso molecular promedio en número (M_n) en el intervalo de 1000 a 10.000, en particular de 1500 a 3500, o como alternativa un peso molecular promedio en peso de 2000 a 20.000, en particular de 3000 a 7000, (respectivamente determinados por cromatografía de permeación de gel).

Es también objeto de la invención un procedimiento para la preparación de un copolímero con elevada homogeneidad química constituido por

(A) 50 a 30% en peso de etileno,

(B) 50 a 70% en peso de un éster de hidrocarbilo C_4 a C_{24} del ácido acrílico o ácido metacrílico o de una mezcla de tales ésteres de hidrocarbilo,

(C) 0 a 5% en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y

(D) 0 a 10% en peso de uno o varios monómeros copolimerizables,

dando todos los componentes monoméricos en el copolímero conjuntamente el 100% en peso,

que está caracterizado porque una mezcla de 80 a 60% en peso de etileno, 20 a 40% en peso de ácido acrílico o ácido metacrílico y 0 a 10% en peso de uno o varios monómeros copolimerizables, dando todos los componentes monoméricos en la mezcla conjuntamente el 100% en peso, se polimeriza en un equipo de polimerización con retromezcla operado en continuo, en particular en un autoclave con retromezcla operado en continuo, en el que se trabaja preferentemente a una presión de 5 a 500 MPa, y a continuación se lleva a cabo una polirreacción de esterificación del copolímero obtenido de etileno y ácido (met)acrílico o de esencialmente etileno y ácido (met)acrílico con un hidrocarbinol C_4 a C_{24} o una mezcla de hidrocarbinoles C_4 a C_{24} .

El copolímero conforme a la invención sirve como nuevo mejorador de la fluidez en frío eficiente en aceites combustibles. Por aceites combustibles debe entenderse en el marco de la presente invención carburantes de destilado medio de origen fósil, vegetal o animal, bioaceites combustibles ("biodiésel") y mezclas como aquellas de carburantes de destilado medio y bioaceites combustibles.

Con carburantes de destilado medio (en lo que sigue también brevemente "destilados medios") se designa en particular carburantes y combustibles que se obtienen por destilación de crudo de petróleo como primer paso de procedimiento y que hierven en el intervalo de 120 a 450 °C. Tales carburantes de destilado medio se usan en particular como carburante diésel, fuelóleo o queroseno, siendo especialmente preferidos el gasóleo y el fuelóleo. Preferentemente se usan destilados medios pobres en azufre, es decir aquellos que contienen menos de 350 ppm de azufre, en particular menos de 200 ppm, ante todo menos de 50 ppm. En casos especiales contienen menos de 10 ppm de azufre, estos destilados medios se denominan también "dulces". Se trata a este respecto en general de destilados de crudo de petróleo que se sometieron a una refinación hidrogenante y que por consiguiente contienen solo pequeñas proporciones de compuestos poliaromáticos y polares. Preferentemente se trata de aquellos destilados medios que presentan el 90% de los puntos de destilación por debajo de 370 °C, en particular por debajo de 360 °C y en casos especiales por debajo de 330 °C.

Los destilados medios pobres en azufre y dulces pueden obtenerse también a partir de fracciones de petróleo pesadas que ya no pueden destilarse a presión atmosférica. Como procedimiento de conversión típico para la producción de destilados medios a partir de fracciones de petróleo pesadas son de mencionar: hidrocrqueo, craqueo térmico, craqueo catalítico, procesos de coquización y/o de reducción de la viscosidad. Según la realización del procedimiento se forman estos destilados pobres en azufre o dulces o se someten a una refinación hidrogenante.

Preferentemente los destilados medios tienen contenidos de aromáticos inferiores al 28% en peso, en particular inferiores al 20% en peso. El contenido de parafinas normales asciende a entre el 5% y el 50% en peso, preferentemente se encuentra entre el 10 y el 35% en peso.

En el sentido de la presente invención debe entenderse aquí por carburantes de destilado medio también aquellos carburantes o combustibles que o bien proceden indirectamente de fuentes fósiles como petróleo o gas natural o bien de biomasa mediante gasificación y subsiguiente hidrogenación. Un ejemplo típico de un carburante de destilado medio que procede indirectamente de fuentes fósiles es el carburante diésel GTL ("gas-to-liquid") producido mediante síntesis de Fischer-Trop. A partir de biomasa se produce por ejemplo por el proceso BTL ("biomass-to-liquid") un destilado medio que puede usarse como carburante o combustible bien solo o en mezcla con otros destilados medios. A los destilados medios pertenecen también hidrocarburos que se obtienen por hidrogenación de grasas y aceites grasos. Estos contienen predominantemente n-parafinas.

Las calidades de los fuelóleos y carburantes diésel están establecidas más detalladamente en las normas DIN 31603 y EN 950 (cf. También Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, volumen A12, pág. 617 y sigs.).

El copolímero conforme a la invención puede utilizarse además de para su uso en los carburantes de destilado medio de origen fósil, vegetal o animal, que representan esencialmente mezclas de hidrocarburos, también en bioaceites combustibles y en mezclas de los destilados medios indicados con bioaceites combustibles para la mejora del comportamiento de la fluidez en frío. Tales mezclas son comerciales y contienen mayoritariamente los bioaceites combustibles en cantidades de orden inferior, típicamente en cantidades del 1 al 30% en peso, en particular del 3 al 10% en peso, referidas a la cantidad total de destilado medio de origen fósil, vegetal o animal y bioaceite combustible.

Los bioaceites combustibles se basan por regla general en ésteres de ácidos grasos, preferentemente esencialmente en ésteres alquílicos de ácidos grasos derivados de aceites y/o grasas vegetales y/o animales. Por ésteres alquílicos se entiende habitualmente ésteres de alquilo inferior, en particular ésteres de alquilo C₁ a C₄, que pueden obtenerse por transesterificación de los glicéridos presentes en aceites y/o grasas vegetales y/o animales, en particular triglicéridos, mediante alcoholes inferiores, por ejemplo etanol y ante todo metanol ("FAME"). Son ésteres de alquilo inferior típicos basados en aceites y/o grasas vegetales y/o animales que se usan como bioaceite combustible o componentes para el mismo, por ejemplo, éster metílico de girasol, éster metílico de aceite de palma ("PME"), éster metílico de soja ("SME") y en particular éster metílico de aceite de colza ("RME").

El copolímero conforme a la invención produce una clara mejora del comportamiento de fluidez en frío del aceite combustible, es decir una reducción en particular de los valores del PP, pero también de los valores del CP y/o de los valores del CFPP, ampliamente independiente del origen o de la composición del aceite combustible. Los cristales de parafina y los cristales de los ésteres de ácidos grasos precipitados se mantienen por regla general eficazmente en la suspensión, de modo que no se producen obstrucciones de filtros y conducciones por tales sedimentos. El polímero conforme a la invención presenta en la mayoría de los casos un buen efecto dispersante, y actúa de modo que los cristales precipitados se dispersan muy bien en los más distintos aceites combustibles.

El copolímero conforme a la invención ejerce además una reducción de la temperatura inferior de mezclado de aditivos mejoradores de la fluidez en frío en aceites combustibles. Debido a su estructura química los aditivos mejoradores de la fluidez en frío deben añadirse a las corrientes de refinería frecuentemente a una temperatura mínima elevada determinada para hacer posible el bombeo y la disolución completa en el aceite combustible y su homogeneización. Esta magnitud, definida también como temperatura inferior de mezclado, debe ser lo más baja posible para evitar en las refinerías un calentamiento del depósito de almacenamiento del mejorador de la fluidez en frío muy costoso.

El copolímero conforme a la invención produce además una mejora de la filtrabilidad de los aceites combustibles que contienen aditivos mejoradores de la fluidez en frío. La presencia de aditivos del estado de la técnica conduce concretamente en muchos casos a un empeoramiento de la filtrabilidad de los aceites combustibles, por lo que se limita la aplicabilidad y la velocidad de adición máxima de los aditivos.

Igualmente mediante el uso del copolímero conforme a la invención además de la mejora de las propiedades de fluidez en frío de aceites combustibles y de la manipulación con aditivos mejoradores de la fluidez en frío o con aceites combustibles que contienen aditivos mejoradores de la fluidez en frío se mejora una serie de otras propiedades de los aceites combustibles. A modo de ejemplo se citarán aquí solamente el efecto adicional como protector de la corrosión o la mejora de la estabilidad a la oxidación.

Son también objeto de la presente invención aceites combustibles que contienen de 10 a 5000 ppm en peso, en particular de 25 a 1500 ppm en peso, ante todo de 50 a 750 ppm en peso, del copolímero conforme a la invención.

Los aceites combustibles indicados pueden contener como otros aditivos en cantidades habituales para ello todavía otros mejoradores de la fluidez en frío, dispersantes de parafinas, mejoradores de la conductividad, aditivos protectores de la corrosión, aditivos lubricantes, antioxidantes, desactivadores de metales, antiespumantes, desemulsionantes, detergentes, mejoradores del índice de cetano, disolventes o diluyentes, colorantes o aromas o mezclas de los mismos. Otros mejoradores de la fluidez en frío están descritos por ejemplo en el documento WO 2008/113757 A1. Los demás aditivos adicionales anteriormente indicados son por lo demás familiares para el técnico en la materia y no necesitan por lo tanto explicarse aquí más.

Los ejemplos siguientes ilustrarán la presente invención sin limitarla.

Ejemplos

10 Carburantes usados:

Para la demostración de la efectividad del copolímero conforme a la invención como aditivo en bioaceites combustibles se usaron dos calidades de biodiésel típicas comerciales (aceites de ensayo B1, B2 y B3) con las siguientes propiedades:

15	B1:	Tipo	RME
		Origen:	Perstorp Suecia
		CP (DIN EN 23015):	-4,0 °C
		CFPP (DIN EN 116)	-11 °C
		PP (ASTM D 97)	-12 °C
		Densidad a 15 °C (EN ISO 1285):	882,8 kg/m ³
20	B2:	Tipo	FAME
		Origen:	Rossi Biofuel
		CP (DIN EN 23015):	-3,8 °C
		CFPP (DIN EN 116)	-9 °C
		PP (ASTM D 97)	-6 °C
25		Densidad a 15 °C (EN ISO 1285):	883,0 kg/m ³
	B3:	Tipo	RME
		Origen:	Biodiésel sueco comercial
		CP (DIN EN 23015):	-5,0 °C
		CFPP (DIN EN 116)	-11 °C
30		PP (ASTM D 97)	-12 °C
		Densidad a 15 °C (EN ISO 1285):	883,1 kg/m ³

Aditivos usados:

Los ter- o copolímeros usados pueden caracterizarse como sigue, habiéndose utilizado T-1 (producto comercial conforme al documento WO 2008/059055) para comparación y T-2 conforme a la invención:

35	T-1:	Composición:	60% en peso de etileno 22,5% en peso de acetato de vinilo 17,5% en peso de acrilato de 2-propilheptilo
		Pesos moleculares: $M_n = 3000$ g/mol, $M_w = 7300$ g/mol	
		Viscosidad: 170 mPas a 120 °C	
40	T-2:	Composición:	40,1% en peso de etileno 58,7% en peso de metacrilato de tridecilo 1,2% en peso de ácido metacrílico
		Pesos moleculares: $M_n = 3000$ g/mol, $M_w = 7000$ g/mol	
		Viscosidad: < 30 mPas a 120 °C	
45		preparado por polimerización a alta presión de una mezcla de monómeros de 70,0% en peso de etileno y 30,0% en peso de ácido metacrílico a 220 °C y 170,7 MPa y subsiguiente esterificación con tridecanol en exceso (relación en moles de unidades de ácido metacrílico a tridecanol: 1 : 1,2) en presencia de ácido metanosulfónico.	

Ejemplo 1: Determinación del comportamiento en frío

La siguiente Tabla 1 muestra con los Pour Points ("PP") determinados mediante un procedimiento de medición normalizado que el efecto del terpolímero conforme a la invención (T-2) es significativamente mejor que el polímero comparable del estado de la técnica (T-1).

5

Tabla 1: Determinación de los valores de PP [°C]

Aceite de ensayo	B1	B2	B3
Cantidad de dosificación *	900 ppm	900 ppm	500 ppm
Aditivo T-1	-15	-18	-12
Aditivo T-2	-38	-36	-39

* Los polímeros T-1 y T-2 se dosificaron respectivamente como solución concentrada en un disolvente habitual. La cantidad de dosificación respectivamente indicada se refiere al contenido de polímero de la solución

REIVINDICACIONES

1. Copolímero con elevada homogeneidad química constituido por
 - (A) 50 a 30% en peso de etileno,
 - (B) 50 a 70% en peso de un éster de hidrocarbilo C₄ a C₂₄ del ácido acrílico o ácido metacrílico o de una mezcla de tales ésteres de hidrocarbilo,
 - (C) 0 a 5% en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y
 - (D) 0 a 10% en peso de uno o varios monómeros copolimerizables,dando todos los componentes monoméricos en el copolímero conjuntamente el 100% en peso,
que puede obtenerse por polimerización de una mezcla de 80 a 60% en peso de etileno, 20 a 40% en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y 0 a 10% en peso de uno o varios monómeros copolimerizables, dando todos los componentes monoméricos en la mezcla conjuntamente el 100% en peso, en un equipo de polimerización con retromezcla operado en continuo y subsiguiente polirreacción de esterificación del copolímero obtenido de etileno y ácido (met)acrílico o de esencialmente etileno y ácido (met)acrílico con un hidrocarbinol C₄ a C₂₄ o una mezcla de hidrocarbinoles C₄ a C₂₄.
2. Copolímero con elevada homogeneidad química conforme a la reivindicación 1 que puede obtenerse por polimerización a una presión de 5 a 500 MPa.
3. Copolímero con elevada homogeneidad química conforme a la reivindicación 1 ó 2 constituido por
 - (A) 45 a 35% en peso, en particular 42 a 38% en peso, de etileno,
 - (B) 55 a 65% en peso, en particular 58 a 62% en peso, de un éster de hidrocarbilo C₄ a C₂₄ del ácido acrílico o ácido metacrílico o de una mezcla de tales ésteres de hidrocarbilo,
 - (C) 0 a 3,5% en peso, en particular 0 a 2% en peso, de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y
 - (D) 0 a 5% en peso, en particular 0 a 2,5% en peso, de uno o varios monómeros copolimerizables.
4. Copolímero con elevada homogeneidad química conforme a las reivindicaciones 1 a 3 que como componente (B) contiene un éster de alquilo C₈ a C₁₈ del ácido acrílico o ácido metacrílico o una mezcla de tales ésteres de alquilo.
5. Copolímero conforme a las reivindicaciones 1 a 4 con un peso molecular promedio en número en el intervalo de 1000 a 10.000, en particular de 1500 a 3500, o con un peso molecular promedio en peso de 2000 a 20.000, en particular de 3000 a 7000.
6. Procedimiento para la preparación de un copolímero con elevada homogeneidad química constituido por
 - (A) 50 a 30% en peso de etileno,
 - (B) 50 a 70% en peso de un éster de hidrocarbilo C₄ a C₂₄ del ácido acrílico o ácido metacrílico o de una mezcla de tales ésteres de hidrocarbilo,
 - (C) 0 a 5% en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y
 - (D) 0 a 10% en peso de uno o varios monómeros copolimerizables,dando todos los componentes monoméricos en el copolímero conjuntamente el 100% en peso,
caracterizado porque una mezcla de 80 a 60% en peso de etileno, 20 a 40% en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y 0 a 10% en peso de uno o varios monómeros copolimerizables, dando todos los componentes monoméricos en la mezcla conjuntamente el 100% en peso, se polimeriza en un equipo de polimerización con retromezcla operado en continuo, y a continuación se lleva a cabo una polirreacción de esterificación del copolímero obtenido de etileno y ácido (met)acrílico o de esencialmente etileno y ácido (met)acrílico con un hidrocarbinol C₄ a C₂₄ o una mezcla de hidrocarbinoles C₄ a C₂₄.
7. Procedimiento conforme a la reivindicación 6, **caracterizado porque** se polimeriza a una presión de 5 a 500

MPa.

8. Procedimiento conforme a la reivindicación 6 ó 7, **caracterizado porque** la mezcla de 80 a 60% en peso de etileno, 20 a 40% en peso de ácido acrílico y/o ácido metacrílico y 0 a 10% en peso de uno o varios monómeros copolimerizables se polimeriza en un autoclave con retromezcla operado en continuo.

5 9. Aceites combustibles que contienen de 10 a 5000 ppm en peso de un copolímero conforme a las reivindicaciones 1 a 8.

10. Uso de un copolímero conforme a las reivindicaciones 1 a 8 para la mejora de las propiedades de fluidez en frío.

10 11. Uso de un copolímero conforme a las reivindicaciones 1 a 8 para la reducción de la temperatura inferior de mezclado de aditivos mejoradores de la fluidez en frío en aceites combustibles.

12. Uso de un copolímero conforme a las reivindicaciones 1 a 8 para la mejora de la filtrabilidad de aceites combustibles que contienen aditivos mejoradores de la fluidez en frío.