

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 586**

51 Int. Cl.:

C07C 7/20 (2006.01)

C08F 222/06 (2006.01)

C10L 1/14 (2006.01)

C10M 145/16 (2006.01)

C10L 1/196 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2012 E 12711159 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 2691360**

54 Título: **Copolímero y su uso para la mejora de las propiedades de flujo en frío de combustibles de destilado medio**

30 Prioridad:

30.03.2011 EP 11160348

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

30.03.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GARCIA CASTRO, IVETTE;
REBHOLZ, UWE;
TRÖTSCH-SCHALLER, IRENE;
BRYM, MARKUS;
STRITTMATTER, JAN y
SCHROERS, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 532 586 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 y su uso para la mejora de las propiedades de flujo en frío de combustibles de destilado medio

La presente invención se refiere a un nuevo copolímero a base de (i) ácidos dicarboxílicos etilénicamente α,β -insaturados o derivados de los mismos y (ii) ésteres de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, en los que el doble enlace etilénico no se encuentra en conjugación con el átomo de carbono de carboxilo, estando esterificados los grupos carboxilo que proceden de los ácidos dicarboxílicos etilénicamente α,β -insaturados parcial o completamente con un alcohol de cadena larga.

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de este copolímero mediante copolimerización por radicales.

Además, la presente invención se refiere al uso de este copolímero para la mejora de las propiedades de flujo en frío de combustibles de destilado medio, en particular para la reducción de su valor de CP, así como a los propios combustibles de destilado medio con un contenido en este copolímero.

Los combustibles de destilado medio de origen fósil, en particular gasóleos o aceites combustibles ligeros que se obtienen del petróleo, tienen dependiendo de la procedencia del crudo distintos contenidos en parafinas. A temperaturas bajas se produce en el punto de enturbiamiento o *cloud point* ("CP") la precipitación de parafinas sólidas. Con enfriamiento adicional, los cristales de n-parafina en forma de plaquitas forman un tipo de "estructura de castillo de naipes" y para el combustible de destilado medio, aunque su parte predominante sea aún líquida. Mediante las n-parafinas precipitadas en el intervalo de temperatura entre el punto de enturbiamiento (*cloud point*) y punto de fluidez, *pour point* ("PP") se reduce considerablemente la capacidad de flujo de los combustibles de destilado medio; las parafinas obstruyen filtros y originan una alimentación de combustible irregular o completamente interrumpida a las unidades de combustión. Se producen alteraciones similares en el caso de aceites combustibles ligeros.

Se conoce desde hace tiempo que mediante adiciones adecuadas puede modificarse el crecimiento del cristal de las n-parafinas en combustibles de destilado medio. Ciertos aditivos muy eficaces impiden que los combustibles 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 finos, de buena cristalización, separados que también con reducción adicional de la temperatura pasan los filtros en vehículos e instalaciones de calefacción o al menos forman una torta de filtro permeable para la parte líquida de los destilados medios, de modo que se garantiza un funcionamiento sin perturbaciones. La actividad de los mejoradores de flujo se expresa habitualmente según la norma europea EN 116 indirectamente mediante medición del punto de obstrucción del filtro frío, *cold filter plugging point* ("CFPP"). Como mejoradores del flujo en frío de este tipo o *middle distillate flow improvers* ("MDFI") se usan por ejemplo ya desde hace tiempo copolímeros de etileno-carboxilato de vinilo tal como copolímeros de etileno-acetato de vinilo ("EVA").

Un inconveniente de estos aditivos se encuentra en que los cristales de parafina modificados de esta manera debido a su densidad más alta en comparación con la parte líquida tienden a depositarse en el fondo del recipiente cada vez más durante el almacenamiento del combustible de destilado medio. Debido a ello se forma en la parte superior del recipiente una fase homogénea con bajo contenido en parafina y en el fondo una capa de dos fases rica en parafina. Dado que tanto en los depósitos de vehículos como en tanques de almacenamiento o de suministro del vendedor de aceite mineral se realiza la salida del combustible en la mayoría de los casos un poco por encima del fondo del recipiente, existe el riesgo de que la alta concentración de parafinas sólidas conduzca a obstrucciones de filtros y dispositivos de dosificación. Este riesgo se vuelve más grande, cuanto más quede la temperatura de almacenamiento por debajo de la temperatura de precipitación de las parafinas, dado que la cantidad de parafina precipitada aumenta con la temperatura decreciente. En particular también proporciones de biodiésel refuerzan esta tendencia indeseada del combustible de destilado medio a la sedimentación de parafina. Mediante el uso adicional de dispersantes de parafina o aditivos de cera anti-sedimentación, *wax anti-settling additiven* ("WASA") pueden reducirse los problemas expuestos.

Con motivo de las reservas mundiales de petróleo decrecientes y la discusión sobre las consecuencias que perjudican el medioambiente del uso de combustibles fósiles y minerales aumenta el interés en fuentes de energía alternativas a base de materias primas renovables. A esto pertenecen en particular aceites y grasas nativos de origen vegetal o animal. Éstos son en particular triglicéridos de ácidos grasos con 10 a 24 átomos de carbono que se hacen reaccionar para dar ésteres alquílicos de bajo peso molecular tales como ésteres metílicos. Estos ésteres se designan generalmente también como "FAME" (*fatty acid methyl ester*, ésteres metílicos de ácidos grasos).

Como en los destilados medios de origen fósil precipitan cristales en el enfriamiento de tales FAME, que pueden afectar igualmente a filtros de vehículos y dispositivos de dosificación. Estos cristales no están compuestos sin embargo de n-parafinas sino de ésteres de ácidos grasos, aún así pueden caracterizarse los combustibles a base de FAME con los mismos parámetros que en caso de los destilados medios de origen fósil (CP, PP, CFPP).

Los FAME mencionados así como mezclas de estos FAME con destilados medios tienen por regla general un comportamiento en frío peor que los destilados medios de origen fósil solos. La adición de los FAME eleva en

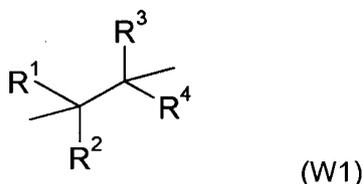
mezclas con destilados medios de origen fósil la tendencia a la formación de sedimentos de parafina. En particular, sin embargo, los FAME mencionados, cuando éstos como aceites de biocombustible deben sustituir los destilados medios de origen fósil parcial o completamente, presentan valores de CFPP demasiado altos y sobre todo valores de PP demasiado altos, de modo que no pueden usarse sin problemas como combustible o aceite combustible de manera correspondiente a los requerimientos en vigor específicos del país o región. También, el aumento de la viscosidad durante el enfriamiento influye en la propiedad en frío en FAME más fuertemente que en destilados medios de origen fósil.

Se han propuesto ya aditivos que deben mejorar las propiedades en frío, por ejemplo el valor de CP, de combustibles de destilado medio. Así se describen en el documento EP 1 746 147 A1 copolímeros de maleatos de monoalquilo C₈ a C₃₀, anhídrido maleico y alquenos C₈ a C₃₀ para este uso en aceites combustibles y combustibles diésel que pueden contener también aceites de biocombustible en cantidades de hasta el 30 % en peso.

El objetivo consistía en proporcionar productos que produjeran un comportamiento en frío mejorado en combustibles de destilado medio, en particular en aquéllos a base de aceites de biocombustible ("biodiésel"), que se basan en ésteres de ácidos grasos (FAME). En particular debía reducirse el *pour point* (valor de PP) para tales combustibles de manera eficaz.

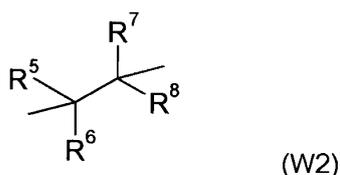
El objetivo se consigue de acuerdo con la invención mediante un copolímero que está constituido por

(i) del 10 % al 90 % en moles de unidades de repetición de la estructura W1

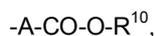


en la que las variables R¹ y R² significan hidrógeno, alquilo C₁ a C₄ o agrupaciones de éster carboxílico de fórmula -COOR⁹, en la que R⁹ representa un resto hidrocarbilo C₆ a C₃₀ y en la que una de las variables R¹ o R² significa hidrógeno o alquilo C₁ a C₄ y la otra una agrupación de éster carboxílico de fórmula -COOR⁹ y en la que las variables R³ y R⁴ significan hidrógeno, alquilo C₁ a C₄, agrupaciones de éster carboxílico de fórmula -COOR⁹, en la que R⁹ representa un resto hidrocarbilo C₆ a C₃₀, o grupos carboxilo que pueden encontrarse también en forma de sus sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o de amonio, en la que una de las variables R³ o R⁴ significa hidrógeno o alquilo C₁ a C₄ y la otra una agrupación de éster carboxílico de fórmula -COOR⁹ y/o un grupo carboxilo que puede encontrarse también en forma de su sal de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o de amonio y

(ii) del 90 % al 10 % en moles de unidades de repetición de la estructura W2



en la que la variable R⁵ significa el resto de un éster de ácido carboxílico de fórmula



en la que la variable A representa un grupo alquileo C₁ a C₂₀ y la variable R¹⁰ designa un resto hidrocarbilo C₁ a C₃₀ y

en la que las variables R⁶, R⁷ y R⁸ independientemente entre sí representan hidrógeno o alquilo C₁ a C₈,

dando como resultado la suma de las unidades de repetición W1 y W2 el 100 % en moles.

En el contexto de la presente invención se aplican para los restos definidos de manera genérica las siguientes definiciones:

los restos hidrocarbilo son restos de cadenas de hidrocarburo lineales o ramificadas, que pueden contener también en bajo alcance heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno o átomos de halógeno, por ejemplo cloro, y/o grupos funcionales no próticos tales como por ejemplo grupos éster carboxílico, grupos ciano o grupos nitro, sin que influyan esencialmente estos restos en el carácter de hidrocarburo predominantemente hidrófobo, y por regla general no presentan enlaces dobles o triples carbono-carbono y tampoco otras insaturaciones que pudieran alterar la formación de copolímeros de (i) y (ii). Se prefieren como restos hidrocarbilo C₁ a C₃₀ sin embargo restos cicloalquilo puros, que pueden portar también cadenas laterales de alquilo y/o en particular

restos alquilo puros lineales o ramificados con respectivamente el número total de átomos de carbono correspondientemente igual.

5 Ejemplos de restos alquilo o cicloalquilo C_1 a C_4 o C_1 a C_8 o C_1 a C_{30} o C_6 a C_{30} o C_8 a C_{16} o C_{10} a C_{14} de este tipo son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, iso-nonilo, n-decilo, 2-propilheptilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, iso-tridecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo y n-eicosilo y como restos cicloalquilo correspondientes que pueden portar también cadenas laterales de alquilo, ciclopentilo, 2- o 3-metilciclopentilo, 2,3-, 2,4- o 2,5-dimetilciclopentilo, ciclohexilo, 2-, 3- o 4-metilciclohexilo, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4-, 3,5- o 3,6-dimetilciclohexilo, cicloheptilo, 2-, 3- o 4-metilcicloheptilo, ciclooctilo, 2-, 3-, 4- o 5-metilciclooctilo. Los restos cicloalquilo estables que se tienen en consideración en el presente documento portan habitualmente al menos 4 átomos de carbono en el anillo.

15 Como grupos alquileo C_1 a C_{20} o C_4 a C_{12} lineales para la variable A son adecuados en principio todos los cuerpos de hidrocarburo alifáticos saturados lineales o ramificados divalentes, prefiriéndose sin embargo grupos polialquileo de fórmula $-(CH_2)_m-$, en la que m representa un número de 1 a 20, en particular de 2 a 16, sobre todo de 4 a 12, de manera muy especialmente preferente de 6 a 10, por ejemplo 7, 8 o 9. En caso de grupos alquileo ramificados son adecuados además de los cuerpos de hidrocarburos de enlace α,ω también elementos de puente no lineales tales como 1,1-etileno, 1,1-propileno, 2,2-propileno, 1,2-propileno, 2-metil-1,4-butileno, 3-metil-1,5-pentileno o 2-etil-1,6-hexileno.

25 El copolímero de acuerdo con la invención puede estar estructurado en principio de manera estadística, a modo de bloque o de manera alterna. Se prefiere una estructura alterna. De acuerdo con esto, el copolímero de acuerdo con la invención está constituido preferentemente por del 25 % al 75 % en moles, en particular del 45 % al 55 % en mol, sobre todo del 49 % al 51 % en moles de unidades de repetición de la estructura W1 y del 75 % al 25 % en mol, en particular del 55 % al 45 % en moles, sobre todo del 51 % al 49 % en moles de unidades de repetición de la estructura W2.

En una forma de realización preferente, las variables en la unidad de repetición W1 tienen los siguientes significados:

- 30 R^1 hidrógeno,
 R^2 una agrupación de éster carboxílico de fórmula $-\text{COOR}^9$, en la que R^9 representa un resto hidrocarbilo C_8 a C_{16} , en particular un resto hidrocarbilo C_{10} a C_{14} ,
 R^3 hidrógeno,
 35 R^4 una agrupación de éster carboxílico de fórmula $-\text{COOR}^9$, en la que R^9 representa un resto hidrocarbilo C_8 a C_{16} , en particular un resto hidrocarbilo C_{10} a C_{14} , y/o un grupo carboxilo que puede encontrarse también en forma de su sal de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o de amonio.

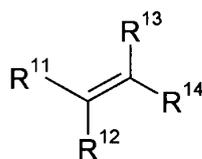
En otra forma de realización preferente, las variables en la unidad de repetición W2 tienen los siguientes significados:

- 40 R^5 el resto de un éster de ácido carboxílico de fórmula $-\text{A-CO-O-R}^{10}$, en la que A designa un grupo alquileo C_4 a C_{12} lineal y R^{10} designa un resto alquilo C_1 a C_4 ,
 R^6, R^7 y R^8 hidrógeno

45 Si los grupos carboxilo en la unidad de repetición W1 deben encontrarse en forma de sus sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o de amonio, entonces se consideran en este caso por ejemplo las sales de litio, sodio, potasio, magnesio o calcio. En el caso de sales de amonio, el catión amonio puede llevar en el nitrógeno por ejemplo hasta 4 sustituyentes alquilo iguales o distintos tales como metilo, etilo, n-propilo o n-butilo.

El copolímero de acuerdo con la invención puede prepararse ventajosamente según técnicas de polimerización por radicales conocidas y habituales. Por tanto es también objeto de la presente invención un copolímero que puede obtenerse mediante copolimerización por radicales de

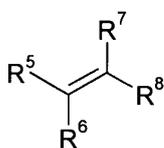
- 50 (i) del 10 % al 90 % en moles, preferentemente del 25 % al 75 % en moles, en particular del 45 % al 55 % en mol, sobre todo del 49 % al 51 % en moles de unidades monoméricas de la estructura M1



(M1)

en la que las variables R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} independientemente entre sí designan hidrógeno, alquilo C_1 a C_4 , grupos carboxilo, agrupaciones de éster carboxílico de fórmula $-\text{COOR}^{15}$, en la que R^{15} representa un resto alquilo C_1 a C_4 , o agrupaciones de haluros de carboxilo de fórmula $-\text{COX}$, en la que X representa flúor, cloro, bromo o yodo, con la condición de que M1 contenga dos grupos carboxilo de este tipo que se encuentran adyacentes y/o agrupaciones de éster carboxílico en posición cis o trans una con respecto a otra, pudiéndose encontrar en caso de grupos carboxilo que se encuentran adyacentes en posición cis éstos también en forma de su anhídrido cíclico y

(ii) del 90 % al 10 % en moles, preferentemente del 75 % al 25 % en moles, en particular del 55 % al 45 % en mol, sobre todo del 51 % al 49 % en moles de unidades monoméricas de la estructura M2



(M2)

en la que la variable R^5 significa el resto de un éster de ácido carboxílico de fórmula



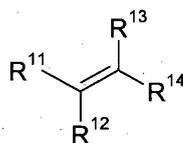
en la que la variable A representa un grupo alquileo C_1 a C_{20} , en particular un grupo alquileo C_4 a C_{12} lineal, y la variable R^{10} designa un resto hidrocarbilo C_1 a C_{30} , en particular un resto hidrocarbilo C_1 a C_8 , sobre todo un resto alquilo C_1 a C_4 y

en la que las variables R^6 , R^7 y R^8 independientemente entre sí representan hidrógeno o alquilo C_1 a C_8 ,

dando como resultado la suma de las unidades monoméricas M1 y M2 el 100 % en moles, y reacción análoga a polímero posterior del producto formado con al menos de 1 a 2 mol de un alcohol hidrocarbílico C_6 a C_{30} por mol de monómero M1 usado.

También es objetivo de la presente invención un procedimiento para la preparación del copolímero de acuerdo con la invención que se caracteriza porque se copolimeriza por radicales entre sí

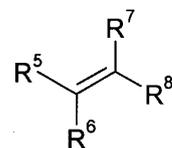
(i) del 10 % al 90 % en moles, preferentemente del 25 % al 75 % en moles, en particular del 45 % al 55 % en moles, sobre todo del 49 % al 51 % en moles de unidades monoméricas de la estructura M1



(M1)

en la que las variables R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} independientemente entre sí designan hidrógeno, alquilo C_1 a C_4 , grupos carboxilo, agrupaciones de éster carboxílico de fórmula $-\text{COOR}^{15}$, en la que R^{15} representa un resto alquilo C_1 a C_4 , o agrupaciones de haluros de carboxilo de fórmula $-\text{COX}$, en la que X representa flúor, cloro, bromo o yodo, con la condición de que M1 contenga dos grupos carboxilo de este tipo que se encuentran adyacentes y/o agrupaciones de éster carboxílico en posición cis o trans una con respecto a otra, pudiéndose encontrar en caso de grupos carboxilo que se encuentran adyacentes en posición cis éstos también en forma de su anhídrido cíclico y

(ii) del 90 % al 10 % en moles, preferentemente del 75 % al 25 % en moles, en particular del 55 % al 45 % en mol, sobre todo del 51 % al 49 % en moles de unidades monoméricas de la estructura M2



(M2)

en la que la variable R^5 representa el resto de un éster de ácido carboxílico de fórmula



un grupo alquileo C_4 a C_{12} lineal, y la variable R^{10} designa un resto hidrocarbilo C_1 a C_{30} , en particular un resto hidrocarbilo C_1 a C_8 , sobre todo un resto alquilo C_1 a C_4 y

5 en la que las variables R^6 , R^7 y R^8 independientemente entre sí representan hidrógeno o alquilo C_1 a C_8 ,

dando como resultado la suma de las unidades monoméricas M1 y M2 el 100 % en moles, y a continuación el producto formado se hace reaccionar de manera análoga a polímero con al menos de 1 a 2 mol de un alcohol hidrocarbílico C_6 a C_{30} por mol de monómero M1 usado.

10 Los componentes monoméricos (i) representan ácidos dicarboxílicos etilénicamente α,β -insaturados o derivados de los mismos tales como ésteres, anhídridos cíclicos o haluros de ácido carboxílico tales como cloruros de ácido carboxílico. En una forma de realización preferente se usan en la copolimerización de M1 y M2, que se realiza convenientemente usando iniciadores que se descomponen por radicales, ácido maleico, anhídrido maleico, maleato de monometilo o dimetilo, maleato de monoetilo o dietilo, ácido fumárico, fumarato de monometilo o dimetilo o fumarato de monoetilo o dietilo como unidades monoméricas M1. Además son muy adecuados sin embargo como

15 unidades monoméricas M1 por ejemplo también ácido 2-metilmaleico, anhídrido 2-metilmaleico, ácido 2,3-dimetilmaleico, anhídrido 2,3-dimetilmaleico, ácido 2-metilfumárico, ácido 2,3-dimetilfumárico así como los ésteres mono- y dimetilicos y mono- y dietilicos de estos ácidos dicarboxílicos.

20 Los componentes monoméricos (ii) representan ésteres de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, en los que el doble enlace etilénico no se encuentra en conjugación con el átomo de carbono de carboxilo. Preferentemente se usan en este caso aquellas unidades monoméricas M2 en las que las variables R^6 , R^7 y R^8 representan hidrógeno, la variable R^{10} designa un resto alquilo C_1 a C_4 , en particular metilo, etilo, n-propilo o n-butilo, y la variable A representa un grupo alquileo C_4 a C_{12} lineal, en particular un grupo alquileo C_6 a C_{10} lineal, sobre todo un grupo alquileo C_7 , C_8 o C_9 lineal. Ejemplos de unidades monoméricas M2 son:

but-3-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,

25 pent-3-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
pent-4-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,

hex-3-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
hex-4-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
hex-5-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,

30 hept-3-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
hept-4-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
hept-5-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
hept-6-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,

35 oct-3-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
oct-4-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
oct-5-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
oct-6-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
oct-7-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,

40 non-3-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
non-4-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
non-5-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
non-6-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
non-7-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
non-8-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,

45 dec-3-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
dec-4-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
dec-5-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
dec-6-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
dec-7-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
50 dec-8-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
dec-9-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,

55 undec-3-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
undec-4-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
undec-5-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
undec-6-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,

undec-7-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
undec-8-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
undec-9-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
undec-10-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,

5 dodec-3-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
dodec-4-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
dodec-5-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
dodec-6-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
10 dodec-7-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
dodec-8-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
dodec-9-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
dodec-10-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
dodec-11-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,

15 tridec-3-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
tridec-4-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
tridec-5-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
tridec-6-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
tridec-7-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
tridec-8-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
20 tridec-9-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
tridec-10-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
tridec-11-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
tridec-12-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,

25 tetradec-3-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
tetradec-4-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
tetradec-5-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
tetradec-6-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
tetradec-7-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
tetradec-8-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
30 tetradec-9-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
tetradec-10-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
tetradec-11-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
tetradec-12-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
tetradec-13-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,

35 pentadec-3-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
pentadec-4-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
pentadec-5-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
pentadec-6-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
pentadec-7-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
40 pentadec-8-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
pentadec-9-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
pentadec-10-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
pentadec-11-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
pentadec-12-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
45 pentadec-13-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo,
pentadec-14-enoato de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo

El doble enlace etilénico en todos los componentes monoméricos mencionados M2 puede tener configuración cis o trans.

50 Pueden polimerizarse los dos componentes monoméricos (i) y (ii) en la primera etapa de preparación en sustancia, en suspensión o preferentemente en disolución. Pueden usarse según esto para los dos componentes monoméricos (i) y (ii) respectivamente una especie monomérica individual o mezcla de varias especies monoméricas de este tipo. Se realiza la reacción de polimerización por regla general a presión normal y con un gas protector tal como nitrógeno, sin embargo puede trabajarse también a presiones elevadas, por ejemplo en un autoclave. Las
55 temperaturas de polimerización se encuentran por regla general a de 50 °C a 250 °C, en particular a de 90 °C a 210 °C, sobre todo a de 120 °C a 180 °C, habitualmente a de 140 °C a 160 °C. Como reactor de polimerización son adecuados en principio todos los aparatos habituales que funcionan de manera continua o discontinua tales como por ejemplo recipiente agitador, cascada de recipientes agitadores, reactor tubular o columna de burbujas con circulación en bucles.

60 Habitualmente se inicia la polimerización mediante iniciadores que se descomponen en radicales, siendo adecuados para ello aire u oxígeno o peróxidos orgánicos y/o hidroperóxidos así como compuestos azoicos orgánicos. Como

peróxidos o hidroperóxidos orgánicos se tienen en cuenta por ejemplo hidroperóxido de diisopropilbenceno, peróxido de cumeno, peróxido de metilisobutilcetona, peróxido de di-terc-butilo y perisononato de terc-butilo. Como compuestos azoico orgánico es adecuado por ejemplo azobisisobutironitrilo ("AIBN"). Además pueden usarse conjuntamente en la polimerización reguladores adecuados tales como aldehídos o cetonas alifáticos o también hidrógeno.

En caso de que se usen conjuntamente en la polimerización disolventes o agentes de suspensión, se tienen en consideración para ello los líquidos interés de alto punto de ebullición habituales tales como hidrocarburos aromáticos, por ejemplo tolueno, xileno o correspondientes mezclas técnicas de hidrocarburos tales como Solvesso® o disolvente nafta.

Como alcoholes hidrocarbólicos C_6 a C_{30} se tienen en consideración para la reacción análoga a polímero del producto de polimerización preparado tal como se ha descrito anteriormente en la segunda etapa de preparación aquellos alcoholes que portan los restos hidrocarbilo mencionados anteriormente, en particular restos alquilo o cicloalquilo. Se prefieren a este respecto sin embargo alcoholes hidrocarbólicos C_8 a C_{16} primarios ramificados o en particular lineales, sobre todo alcoholes hidrocarbólicos C_{10} a C_{14} primarios ramificados o en particular lineales. Ejemplos típicos de tales alcoholes hidrocarbólicos son 2-etilhexanol, n-octanol, n-nonanol, n-decanol, 2-propilheptanol, n-undecanol, n-dodecanol, n-tridecanol e iso-tridecanol. Pueden usarse también mezclas técnicas de tales alcoholes alifáticos de cadena central.

La reacción del producto de polimerización con el alcohol hidrocarbólico C_6 a C_{30} o con una mezcla de tales alcoholes se realiza por regla general mediante calentamiento a presión normal y normalmente con un gas protector tal como nitrógeno a temperaturas en el intervalo de 50 °C a 200 °C, en particular de 90 °C a 180 °C, sobre todo de 120 °C a 170 °C, normalmente de 140 °C a 160 °C. Pueden usarse conjuntamente a este respecto ácidos o bases como catalizadores de esterificación. Cuando la esterificación se haya completado o se haya conseguido el grado de conversión deseado, se trabaja tal como habitualmente. Si el grupo carboxilo que va a esterificarse se encuentra como éster de alcoholes de bajo peso molecular, es decir como éster alquílico C_1 a C_4 , se realiza una transesterificación en la que el alcohol de bajo peso molecular se suplanta por el alcohol hidrocarbólico C_6 a C_{30} poco volátil en la molécula. A este respecto pueden realizarse además de las reacciones de transesterificación en las funciones carboxilo en M1 también reacciones de transesterificación en la función carboxilo en M2. Si las funciones carboxilo en M1 se encuentran como ácidos carboxílicos libres, como anhídridos o como haluros de carboxilo, se evita en gran parte una transesterificación en la función carboxilo en M2.

Para la esterificación o transesterificación del producto de polimerización se usa en la mayoría de los casos tanto alcohol hidrocarbólico C_6 a C_{30} que una o que las dos de las funciones carboxilo que proceden de M1 se convierten en ésteres de cadena larga. Sin embargo puede controlarse la cantidad de alcohol hidrocarbólico C_6 a C_{30} también de modo que este grado de esterificación o transesterificación en las funciones carboxilo se encuentran en la unidad de repetición W1 entre 1 y 2. Si se transesterifica o debe transesterificarse la función éster carboxílico en la unidad de repetición W2 igualmente para dar un éster de cadena larga, son necesarios más de 2 mol de alcohol hidrocarbólico C_6 a C_{30} por mol de M1, por ejemplo hasta 3 mol por mol de M1, cuando M1 y M2 se copolimerizan en proporción equimolar.

El precursor del copolímero de acuerdo con la invención, que no ha reaccionado aún con el alcohol hidrocarbólico C_6 a C_{30} , que resulta de la copolimerización por radicales de las unidades monoméricas M1 y M2 presenta preferentemente un peso molecular promediado en número (M_n) en el intervalo de 500 a 10.000, en particular de 1000 a 5000, o como alternativa un peso molecular promediado en peso (M_w) de 750 a 50.000, en particular de 1500 a 25.000 (todos los datos en g/mol, respectivamente determinados mediante cromatografía de permeación en gel).

Con respecto al número de las unidades de repetición de la estructura W1 y W2, el copolímero de acuerdo con la invención contiene preferentemente en total de 4 a 80, en particular de 8 a 40, de estas unidades de repetición, siendo respectivamente igual o aproximadamente igual el número de W1 y W2 en la forma de realización preferente de la estructura alterna del copolímero.

El copolímero de acuerdo con la invención sirve como nuevo mejorador del flujo en frío eficaz en combustibles de destilado medio. Por combustibles de destilado medio debe entenderse en el contexto de la presente invención combustibles de destilado medio que ebullen en el intervalo de 120 °C a 450 °C. Los combustibles de destilado medio de este tipo se usan en particular como combustible diesel, aceite combustible o queroseno, prefiriéndose especialmente combustible diesel y aceite combustible.

Con combustibles de destilado medio (a continuación denominado también de manera abreviada "destilados medios") se designan combustibles y carburantes que se obtienen mediante destilación de crudo como primera etapa de procedimiento y ebullen en el intervalo de 120 °C a 450 °C. Preferentemente se usan destilados medios con bajo contenido en azufre, es decir aquéllos que contienen menos de 350 ppm de azufre, en particular menos de 200 ppm de azufre, sobre todo menos de 50 ppm de azufre. En casos especiales, éstos contienen menos de 10 ppm de azufre, estos destilados medios se designan también como "dulces". A este respecto se trata generalmente de destilados de crudo que se sometieron a una refinación hidrogenante y por tanto contienen proporciones solo bajas de compuestos poliaromáticos y polares. Preferentemente se trata de aquellos destilados medios que presentan el e

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.

5 Los destilados medios con bajo contenido en azufre y dulces pueden obtenerse también a partir de fracciones de petróleo más pesadas, que ya no pueden destilarse con presión atmosférica. Como procedimientos de conversión típicos para la preparación de destilados medios a partir de fracciones de petróleo pesadas se mencionan: hidrocrqueo, craqueo térmico, craqueo catalítico, procesos de coquización y/o de reducción de la viscosidad. Dependiendo de la realización del procedimiento se forman estos destilados con bajo contenido en azufre o dulces o se someten a una refinación hidrogenante.

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

15 En el sentido de la presente invención debe entenderse en este caso por combustibles de destilado medio también aquellos combustibles o carburantes que o bien pueden derivarse indirectamente de fuentes fósiles como petróleo o gas natural o se preparan sin embargo a partir de biomasa por medio de gasificación e hidrogenación posterior. Un ejemplo típico de un combustible de destilado medio que se deriva indirectamente de fuentes fósiles es el combustible diésel GTL ("*gas-to-liquid*") generado por medio de la síntesis de Fischer-Tropsch. A partir de biomasa se prepara por ejemplo por medio del procedimiento BTL ("*biomass-to-liquid*") un destilado medio que puede usarse como combustible o carburante o bien solo o en mezcla con otros destilados medios. A los destilados medios pertenecen también hidrocarburos que se obtienen mediante hidrogenación de grasas y aceites grasos. Éstos
20 contienen predominantemente n-parafinas.

Las calidades de los aceites combustibles y combustibles diésel están establecidas más detalladamente por ejemplo en la norma DIN 51603 y la norma EN 590 (véase también Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, volumen A12, pág. 617 y siguientes).

25 El copolímero de acuerdo con la invención puede usarse además de para su uso en los combustibles de destilado medio de origen fósil, vegetal o animal mencionados, que representan esencialmente mezclas de hidrocarburos, también en mezclas de tales destilados medios con aceites de biocarburante (biodiésel) o en aceites de biocarburante puros para la mejora del comportamiento de flujo en frío. Las mezclas de este tipo y también los aceites de biocarburante puros, que son todos habituales en el comercio, se comprenden en el sentido de la presente invención también por el término "combustible de destilado medio". Las mezclas mencionadas pueden
30 contener los aceites de biocarburante en cantidades subordinadas, entonces normalmente en cantidades del 1 % al 30 % en peso, en particular del 3 % al 10 % en peso, con respecto a la cantidad total de destilado medio de origen fósil, vegetal o animal y aceite de biocarburante, o en cantidades superiores de hasta el 100 % en peso.

35 En una forma de realización preferente se usa el copolímero de acuerdo con la invención como adición a combustibles que están compuestos de aceites de biocarburante (A) que se basan en ésteres de ácidos grasos o de mezclas de

(A) del 30 % a menos del 100 % en peso al menos de un aceite de biocarburante que se basa en ésteres de ácidos grasos y

(B) más del 0 % al 70 % en peso de destilados medios de origen fósil y/o de origen vegetal y/o animal, que representan esencialmente mezclas de hidrocarburos y están libres de ésteres de ácidos grasos.

40 Los aceites de biocarburante se basan por regla general en ésteres alquílicos de ácidos grasos que se derivan de aceites y/o grasas vegetales y/o animales. Por ésteres alquílicos se entiende habitualmente ésteres alquílicos de bajo peso molecular, en particular ésteres alquílicos C₁ a C₄, que pueden obtenerse mediante transesterificación de los glicéridos presentes en aceites y/o grasas vegetales y/o animales, en particular triglicéridos, por medio de
45 alcoholes de bajo peso molecular, por ejemplo etanol o sobre todo metanol ("FAME"). Los ésteres alquílicos de bajo peso molecular típicos a base de aceites y/o grasas vegetales y/o animales que se usan como aceite de biocarburante o componentes de esto, son por ejemplo éster metílico de girasol, éster metílico de aceite de palma ("PME"), éster metílico de aceite de soja ("SME") y en particular éster metílico de aceite de colza ("RME").

50 El copolímero de acuerdo con la invención produce una clara mejora del comportamiento de flujo en frío del combustible de destilado medio o de la mezcla de aceite de biocarburante y destilado medio, es decir una reducción en particular del valor de PP, sin embargo también de los valores de CFPP y/o de CP, en gran parte independientemente del origen o de la composición del combustible o carburante. En particular en caso de aceites de biocarburante puros (biodiésel) se hace notar claramente este efecto. Los cristales de parafina precipitados se mantienen por regla general en suspensión de manera más eficaz, de modo que no se producen obstrucciones de
55 filtros y conductos mediante tales sedimentos. El terpolímero de acuerdo con la invención presenta en la mayoría de los casos un buen efecto y produce así que los cristales de parafina precipitados se dispersen muy bien en los más distintos combustibles o carburantes.

Igualmente pueden mejorarse mediante el uso del copolímero de acuerdo con la invención además de la mejora de las propiedades de flujo en frío de combustibles de destilado medio y del manejo con aditivos mejoradores del flujo en frío o con destilados medios que contienen aditivos mejoradores del flujo en frío, por ejemplo de la mejora de la capacidad de filtración de los combustibles, una serie de otras propiedades de combustibles o carburantes. A modo de ejemplo deben mencionarse en este caso únicamente la acción adicional como protección frente a la corrosión o la mejora de la estabilidad frente a la oxidación.

Son objeto de la presente invención también combustibles de destilado medio que contienen de 10 ppm en peso a 5000 ppm en peso, en particular de 25 ppm en peso a 2000 ppm en peso, sobre todo de 50 ppm en peso a 1000 ppm en peso, del copolímero de acuerdo con la invención.

Los combustibles de destilado medio mencionados pueden contener como otros aditivos en cantidades habituales para ello aún otros mejoradores de flujo en frío, dispersantes de parafina, mejoradores de la conductividad, aditivos protectores frente a la corrosión, aditivos lubricantes, antioxidantes, desactivadores de metal, antiespumantes, desemulsionantes, detergentes, mejoradores del índice de cetano, disolventes o diluyentes, colorantes o sustancias aromáticas o mezclas de los mismos. Otros mejoradores del flujo en frío se describen por ejemplo en el documento WO 2008/113757 A1. Los demás aditivos adicionales mencionados anteriormente son por lo demás familiares para el experto y por tanto no necesitan que se expliquen adicionalmente en el presente documento.

Los siguientes ejemplos explicarán la presente invención, sin limitar a ésta.

Ejemplos

Ejemplo 1: preparación de un copolímero de acuerdo con la invención

Se disolvieron 200 g (1,008 mol) de undec-10-enoato de metilo en 270 g de Solvesso® 150 y bajo atmósfera de nitrógeno se calentó hasta 150 °C. A esto se añadieron en el intervalo de 3 horas 98,9 g (1,008 mol) de anhídrido maleico así como 3,45 g de peróxido de di-terc-butilo, disueltos en 30 g de Solvesso® 150, a 150 °C. A continuación se polimerizó aún durante 1 hora a 150 °C. El producto de polimerización así obtenido que presentaba una estructura estrictamente alterna y tenía un peso molecular $M_n = 1820$ g/mol y $M_w = 3520$ g/mol, se calentó con 2,0 veces la cantidad molar de 1-n-dodecanol bajo atmósfera de nitrógeno durante la duración de 6 horas hasta 150 °C. Se obtuvo un líquido de viscosidad fluida, transparente, amarillo a temperatura ambiente con un índice de acidez de 38,1.

Ejemplos de aplicación 2 a 6

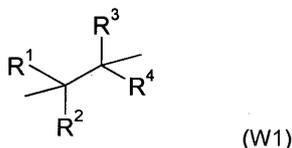
El copolímero preparado en el ejemplo 1 se sometió a prueba en varios aceites de biocarburante habituales en el comercio para determinar su capacidad para reducir el *pour point* (valor de PP). La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos según los procedimientos habituales de las determinaciones de *pour point*:

N.º de ejemplo	Aceite de biocarburante (origen)	Dosificación [ppm en peso]	Valor de PP [°C]
2	Perstorp (09/6249) RME	0	-12
	Perstorp (09/6249) RME	500	<-37
3	Preem (09/6234) RME	0	-12
	Preem (09/6234) RME	250	<-37
	Preem (09/6234) RME	500	<-37
4	RME/SME 75/25 (08/6234)	0	-9
	RME/SME 75/25 (08/6234)	200	<-37
5	Perstorp (10/6134) RME	0	-12
	Perstorp (10/6134) RME	500	-36
6	Polen (10/6133) RME	0	-12
	Polen (10/6133) RME	500	-39

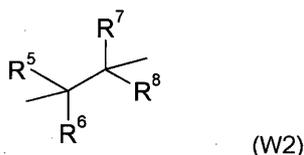
REIVINDICACIONES

1. Copolímero constituido por

(i) del 10 % al 90 % en moles de unidades de repetición de la estructura W1



5 en la que las variables R^1 y R^2 significan hidrógeno, alquilo C_1 a C_4 o agrupaciones de éster carboxílico de fórmula $-\text{COOR}^9$, en la que R^9 representa un resto hidrocarbilo C_6 a C_{30} y en la que una de las variables R^1 o R^2 significa hidrógeno o alquilo C_1 a C_4 y la otra una agrupación de éster carboxílico de fórmula $-\text{COOR}^9$, y
 10 en la que las variables R^3 y R^4 significan hidrógeno, alquilo C_1 a C_4 , agrupaciones de éster carboxílico de fórmula $-\text{COOR}^9$, en la que R^9 representa un resto hidrocarbilo C_6 a C_{30} , o grupos carboxilo que pueden encontrarse también en forma de sus sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o de amonio, en la que una de las variables R^3 o R^4 significa hidrógeno o alquilo C_1 a C_4 y la otra una agrupación de éster carboxílico de fórmula $-\text{COOR}^9$ y/o un grupo carboxilo que puede encontrarse también en forma de su sal de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o de amonio, y
 (ii) del 90 % al 10 % en moles de unidades de repetición de la estructura W2



15 en la que la variable R^5 significa el resto de un éster de ácido carboxílico de fórmula $-\text{A-CO-O-R}^{10}$,
 en la que la variable A representa un grupo alquileo C_1 a C_{20} y la variable R^{10} designa un resto hidrocarbilo C_1 a C_{30} , y
 20 en la que las variables R^6 , R^7 y R^8 independientemente entre sí representan hidrógeno o alquilo C_1 a C_8 ,
 dando como resultado la suma de las unidades de repetición W1 y W2 el 100 % en moles.

2. Copolímero según la reivindicación 1 constituido por del 45 % al 55 % en moles de unidades de repetición de la estructura W1 y del 55 % al 45 % en moles de unidades de repetición de la estructura W2.

25 3. Copolímero según las reivindicaciones 1 o 2, en el que las variables en la unidad de repetición W1 tienen los siguientes significados:

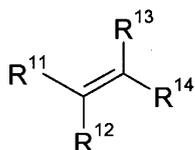
R^1 hidrógeno,
 R^2 una agrupación de éster carboxílico de fórmula $-\text{COOR}^9$, en la que R^9 representa un resto hidrocarbilo C_8 a C_{16} ,
 30 R^3 hidrógeno,
 R^4 una agrupación de éster carboxílico de fórmula $-\text{COOR}^9$, en la que R^9 representa un resto hidrocarbilo C_8 a C_{16} , y/o un grupo carboxilo que puede encontrarse también en forma de su sal de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o de amonio.

4. Copolímero según las reivindicaciones 1 a 3, en el que las variables en la unidad de repetición W2 tienen los siguientes significados:

35 R^5 el resto de un éster de ácido carboxílico de fórmula $-\text{A-CO-O-R}^{10}$, en la que A designa un grupo alquileo C_4 a C_{12} lineal y R^{10} un resto alquilo C_1 a C_4 ,
 R^6 , R^7 y R^8 hidrógeno.

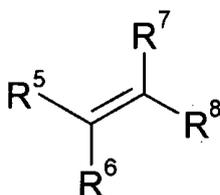
5. Copolímero de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, que puede obtenerse mediante copolimerización por radicales de

40 (i) del 10 % al 90 % en moles de unidades monoméricas de la estructura M1



(M1)

- 5 en la que las variables R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} independientemente entre sí designan hidrógeno, alquilo C_1 a C_4 , grupos carboxilo, agrupaciones de éster carboxílico de fórmula $-\text{COOR}^{15}$, en la que R^{15} representa un resto alquilo C_1 a C_4 , o agrupaciones de haluros de carboxilo de fórmula $-\text{COX}$, en la que X representa flúor, cloro, bromo o yodo, con la condición de que M1 contenga dos grupos carboxilo de este tipo que se encuentran adyacentes y/o agrupaciones de éster carboxílico en posiciones cis o trans una con respecto a otra, pudiéndose encontrar en el caso de grupos carboxilo que se encuentran adyacentes en posición cis éstos también en forma de su anhídrido cíclico y
- (ii) del 90 % al 10 % en moles de unidades monoméricas de la estructura M2



(M2)

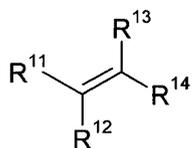
- 10 en la que la variable R^5 significa el resto de un éster de ácido carboxílico de fórmula
- $$-\text{A-CO-O-R}^{10},$$
- en la que la variable A representa un grupo alquileo C_1 a C_{20} y la variable R^{10} designa un resto hidrocarbilo C_1 a C_{30} , y
- 15 en la que las variables R^6 , R^7 y R^8 independientemente entre sí representan hidrógeno o alquilo C_1 a C_8 ,

dando como resultado la suma de las unidades monoméricas M1 y M2 el 100 % en moles, y reacción análoga a polímero posterior del producto formado con al menos de 1 a 2 moles de un alcohol hidrocarbílico C_6 a C_{30} por mol de monómero M1 usado.

- 20 6. Copolímero según la reivindicación 5, que puede obtenerse mediante copolimerización por radicales de ácido maleico, anhídrido maleico, maleato de monometilo o dimetilo, maleato de monoetilo o dietilo, ácido fumárico, fumarato de monometilo o dimetilo o fumarato de monoetilo o dietilo como unidades monoméricas M1.

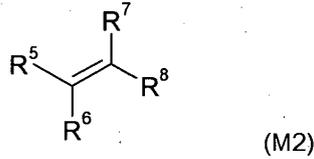
7. Procedimiento para la preparación de un copolímero de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** se copolimerizan entre sí por radicales

- (i) del 10 % al 90 % en moles de unidades monoméricas de la estructura M1

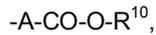


(M1)

- 25 en la que las variables R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} independientemente entre sí designan hidrógeno, alquilo C_1 a C_4 , grupos carboxilo, agrupaciones de éster carboxílico de fórmula $-\text{COOR}^{15}$, en la que R^{15} representa un resto alquilo C_1 a C_4 , o agrupaciones de haluros de carboxilo de fórmula $-\text{COX}$, en la que X representa flúor, cloro, bromo o yodo, con la condición de que M1 contenga dos grupos carboxilo de este tipo que se encuentran adyacentes y/o agrupaciones de éster carboxílico en posiciones cis o trans una con respecto a otra, pudiéndose encontrar en el caso de grupos carboxilo que se encuentran adyacentes en posición cis éstos también en forma de su anhídrido cíclico y
- 30 (ii) del 90 % al 10 % en moles de unidades monoméricas de la estructura M2



en la que la variable R⁵ significa el resto de un éster de ácido carboxílico de fórmula



- 5 en la que la variable A representa un grupo alquileo C₁ a C₂₀ y la variable R¹⁰ designa un resto hidrocarbilo C₁ a C₃₀ y
 en la que las variables R⁶, R⁷ y R⁸ independientemente entre sí representan hidrógeno o alquilo C₁ a C₈,

dando como resultado la suma de las unidades monoméricas M1 y M2 el 100 % en moles, y a continuación el producto formado se hace reaccionar de manera análoga a polímero con al menos de 1 a 2 moles de un alcohol hidrocarbílico C₆ a C₃₀ por moles de monómero M1 usado.

- 10 8. Combustibles de destilado medio que contienen de 10 ppm en peso a 5000 ppm en peso de un copolímero de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6.
9. Uso de un copolímero de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6 para la mejora de las propiedades de flujo en frío de combustibles de destilado medio.
- 15 10. Uso según la reivindicación 9 como adición a combustibles que están compuestos de aceites de biocombustible (A) que se basan en ésteres de ácidos grasos o de mezclas de
 (A) del 30 % a menos del 100 % en peso al menos de un aceite de biocombustible que se basa en ésteres de ácidos grasos y
 (B) de más del 0 % al 70 % en peso de destilados medios de origen fósil y/o de origen vegetal y/o animal, que representan esencialmente mezclas de hidrocarburos y están libres de ésteres de ácidos grasos.
- 20 11. Uso según las reivindicaciones 9 o 10 para la reducción del calor de PP de combustibles de destilado medio.