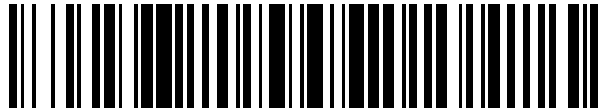


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 584 839**

51 Int. Cl.:

C10L 1/00 (2006.01)
C10L 1/14 (2006.01)
C08L 23/04 (2006.01)
C08L 23/06 (2006.01)
C08L 33/00 (2006.01)
C08L 33/04 (2006.01)
C08L 33/10 (2006.01)
C08L 1/00 (2006.01)
C08L 51/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2014 E 14702273 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2951274**

54 Título: **Mejorador del flujo en frío con amplia aplicabilidad en diésel mineral, biodiésel y combinaciones de los mismos**

30 Prioridad:

04.02.2013 US 201361760379 P
07.02.2013 EP 13154415
15.05.2013 US 201361823624 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.09.2016

73 Titular/es:

EVONIK OIL ADDITIVES GMBH (100.0%)
Kirschenallee
64293 Darmstadt, DE

72 Inventor/es:

MÄHLING, FRANK-OLAF;
SONDJAJA, RONNY;
HESS, BRIAN;
COUET, JULIEN y
THONG, DENNIS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 584 839 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

Mejorador del flujo en frío con amplia aplicabilidad en diésel mineral, biodiésel y combinaciones de los mismos.

5 La presente solicitud se refiere a composiciones que comprenden al menos un polímero de poli[(met)acrilato de alquilo], un copolímero de injerto que comprende un copolímero basado en etileno como base de injerto y uno o más polímeros de poli[(met)acrilato de alquilo] injertados en el mismo y al menos un copolímero a base de etileno no injertado, así como al uso de tales composiciones para mejorar el comportamiento, especialmente las propiedades de flujo en frío y la tendencia a la coquificación en toberas de inyectores de los destilados medios, especialmente combustibles diésel, biodiésel y combinaciones de los mismos.

10 Sumario de la invención

La mayoría de los combustibles se obtienen típicamente hoy día a partir de fuentes fósiles. Sin embargo, estos recursos son limitados, de modo que se están buscando sustitutos. Por lo tanto, está creciendo el interés en materias primas renovables que se puedan usar para producir combustibles. Un sustituto muy importante es en particular el combustible biodiésel.

15 A temperaturas reducidas, los aceites minerales y el biodiésel que comprenden ceras, tales como destilados medios, diésel y aceites de calefacción, exhiben un deterioro significativo en las propiedades de flujo. La causa de esto reside en la cristalización de n-parafinas de cadena relativamente grande o ésteres grasos saturados que se produce en y por debajo de la temperatura del punto de turbidez, que forma grandes cristales de cera, p. ej. con conformación de laminilla. Estos cristales de cera se parecen a estructuras de castillo de naipes o esponjosas y conducen a la incorporación de otros constituyentes del combustible en el material compuesto cristalino. La presencia de estos cristales conduce rápidamente a la obturación de filtros de combustible, tanto en depósitos como en vehículos a motor. A temperaturas por debajo del punto de vertido (PP, por sus siglas en inglés), finalmente ya no tiene lugar el flujo del combustible.

25 Para aliviar estos problemas, ya se han añadido durante algún tiempo a los combustibles aditivos para combustibles en pequeñas concentraciones, que consisten frecuentemente en combinaciones de nucleadores para la formación controlada de pequeños cristales de las parafinas con los mejoradores del flujo en frío actuales (también conocidos como CFI o MDFI). Estos, a su vez, exhiben propiedades de cristalización similares a las ceras del combustible, pero evitan su crecimiento, de modo que el paso a través del filtro sea posible a temperaturas significativamente inferiores en comparación con el combustible sin aditivos. Como una medida de esto, se determina el llamado punto de obstrucción del filtro en frío (CFPP, por sus siglas en inglés).

30 Los documentos US 2007/0094920 A1 (BASF AG) y US 2010/0048439 A1 (BASF AG) se refieren al uso de polímeros que contienen, en forma copolimerizada, una α -olefina, un éster vinílico y un éster de un ácido carboxílico α,β -insaturado como un aditivo para aceites combustibles y lubricantes y en particular como un mejorador del flujo en frío en combustibles.

35 El documento US 2006/0137242 se refiere a aditivos para destilados de aceite mineral con bajo contenido de azufre que tienen una fluidez en frío y una dispersancia de parafinas mejoradas, que comprenden un copolímero de injerto, a aceites combustibles a los que se han añadido y al uso de los aditivos.

40 Se han establecido ampliamente poli[(met)acrilatos de alquilo] con la presencia de (met)acrilato de metilo (p. ej. la Patente de EE. UU. N° 5.312.884, Rohm & Haas) o sin la presencia de (met)acrilato de metilo (p. ej. la Patente de EE. UU. N° 3.869.396, Shell Oil) como mejoradores del flujo para aceite mineral de viscosidad lubricante. El uso de poli[(met)acrilatos de alquilo] que contienen funcionalidad hidroxilo como un mejorador del flujo en frío (CFI, por sus siglas en inglés) de biodiésel también se puede encontrar en la bibliografía (p. ej., el documento EP 13260, RohMax Additives GmbH). Además, el documento US 2009/0064568 divulga una composición de combustible biodiésel, particularmente PME, que contiene poli[(met)acrilatos de alquilo] como un mejorador del flujo en frío.

45 El documento WO 2008/154558 (Arkema Inc.) divulga la invención de copolímeros de bloques u homopolímeros alquil(met)acrílicos, sintetizados por un procedimiento de radicales libres controlado y el uso como modificadores del flujo en frío en biocombustibles.

50 Otro ingrediente ampliamente usado como un mejorador del flujo en frío (CFI) es copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) como se divulga en US 5.743.923 (Exxon Chemicals) o US 7.276.264 (Clariant GmbH).

55 El documento US 6.565.616 (Clariant GmbH) divulga un aditivo para mejorar las propiedades del flujo en frío de copolímeros que contienen una combinación de EVA y copolímeros que contienen anhídrido maleico o acrilatos de alquilo. El documento EP 406684 (Röhm GmbH) divulga un aditivo mejorador del flujo que contiene una mezcla de

5 copolímero de EVA injertado y poli[(met)acrilatos de alquilo]. Los documentos US 4.932.980 y EP 406684 (ambos de Röhm GmbH) divulgan mejoradores del flujo basados en un polímero de injerto que consiste en 80-20% de copolímero de EVA como la cadena principal y 20-80% de (met)acrilato de alquilo como el monómero de injerto. El documento GB 2189251 divulga aditivos mejoradores del flujo de aceites dirigidos específicamente a crudos de petróleo, gasóleos y destilados medios y que se basan en emulsiones líquidas altamente concentradas de etileno con ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos C₁₋₂₄ alifáticos, y/o poli[(met)acrilato de alquilo] y un emulsionante que es un poli[(met)acrilato de alquilo] con injerto de EVA. Los inventores del documento GB 2189251 tratan de desarrollar mejoradores del flujo en frío en forma líquida que tengan el contenido de copolímeros de EVA más alto posible, pero que todavía muestren buenas propiedades de manejo para el tratamiento de crudos de petróleo, gasóleos y destilados medios, incluso a bajas temperaturas. Para alcanzar este objetivo, se usan alcoholes como medio portador en la emulsión para hinchar los polímeros mientras se aplican fuerzas de cizalladura en el intervalo de temperatura de 40 a 150°C a fin de generar una distribución del tamaño de partícula dispersable estable. Además, es esencial que los copolímeros de EVA dispersados en las emulsiones divulgadas en el documento GB 2189251 tengan un índice de flujo en estado fundido (MFI, por sus siglas en inglés) medible según DIN EN ISO 1133, que es un método para definir las propiedades de flujo de polímeros termoplásticos. Por lo tanto, los copolímeros de EVA dispersados están en la forma de granulados o polvos y por consiguiente tienen un peso molecular relativamente alto, lo que se prefiere debido a que se sabe que las propiedades de flujo en frío de los crudos de petróleo son sensibles a esta clase de copolímeros de EVA.

20 El documento US 2007/0161755 (Clariant Ltd.) se centra en el uso de (met)acrilato con injerto de EVA como mejoradores del flujo en frío para combustibles minerales y biocombustibles. La solicitud de patente también menciona la adición de coaditivos.

25 El documento EP 2 305 753 B1 se dirige a una composición que comprende al menos un polímero de poli[(met)acrilato de alquilo] que tiene un peso molecular medio en número M_n de 1.000 a 10.000 g/mol y una polidispersidad M_w/M_n de 1 a 8 y al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo que comprende unidades que se derivan de al menos un (met)acrilato de alquilo que tiene de 1 a 30 átomos de carbono en el residuo alquílico.

30 Algunos de los aditivos mencionados anteriormente mejoran las propiedades de flujo en frío a una dosis de tratamiento muy específica en el aceite combustible. Sin embargo, por debajo o por encima de esa dosis de tratamiento muy específica, las propiedades de flujo en frío son significativamente peores. Por otra parte, algunos de los aditivos pueden tener una eficacia aceptable en lo referente a un tipo muy especial de aceite combustible, tal como éster metílico de aceite de colza (RME, por sus siglas en inglés). Sin embargo, en otros aceites combustibles, tales como combustible diésel o éster metílico de aceite de palma (PME, por sus siglas en inglés), estos aditivos muestran un comportamiento pobre. Los aceites combustibles disponibles comercialmente son específicos en aspectos tales como las propiedades de flujo en frío, el intervalo de ebullición y la composición química del aceite combustible. Sin embargo, los aceites combustibles biodiésel pueden tener diversas composiciones de ésteres de ácido graso. Por otra parte, los motores recientes pueden usar aceites combustibles minerales y aceites combustibles biodiésel en diferentes fracciones. Basándose en los precios, los mandatos de combinación regionales y la disponibilidad de los aceites combustibles, los productores/mezcladores de combustibles usan habitualmente aceites combustibles de diferentes fuentes que comprenden diversos mejoradores del flujo en frío. Por lo tanto, aunque estos aditivos muestran una eficacia aceptable en fracciones muy específicas de la mezcla combustible, la eficacia global se debe mejorar y se desea un ámbito de comportamiento amplio y robusto con respecto a la composición de la mezcla combustible y la dosis de tratamiento del aditivo.

45 Se ha encontrado sorprendentemente que una composición, que comprende al menos un polímero de poli[(met)acrilato de alquilo], un polímero de injerto que comprende un copolímero basado en etileno como base de injerto y uno o más poli[(met)acrilatos de alquilo] injertados en el mismo y al menos un copolímero a base de etileno no injertado que tiene un peso molecular medio en número bajo, reducía significativamente el punto de vertido (PP) y el punto de obstrucción del filtro en frío (CFPP) de un diésel mineral, un biodiésel y mezclas de los mismos mejor que cualquiera de los componentes solos o mezclas de solo dos de los componentes.

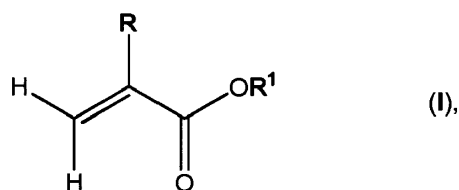
55 La presente invención permite además mejorar las propiedades de flujo en frío de un combustible mineral, un combustible biodiésel y mezclas de los mismos con el mismo aditivo. El valor de CFPP y/o PP alcanzable es inferior que con los productos del estado de la técnica.

Descripción detallada de la invención

Según un primer aspecto de la invención, se proporciona una composición que comprende:

(A) al menos una composición de polímero de poli[(met)acrilato de alquilo] que comprende

- (A1) al menos un polímero que comprende uno o más compuestos etilénicamente insaturados de fórmula general (I)



en la que

- 5 **R** es H o CH₃ y

R¹ es un grupo alquilo saturado o insaturado lineal o ramificado, con de 1 a 22 átomos de carbono,

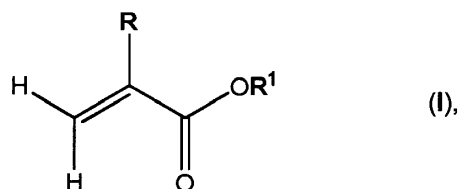
en donde el número de carbonos medio de dicho grupo alquilo **R**¹ en toda la molécula es 11-16 y en al menos 60% en peso, basado en la cantidad total de compuestos de fórmula general (I) usada, de los compuestos de fórmula general (I) el residuo **R**¹ indica un grupo alquilo con 12-18 átomos de carbono, y

- 10 (A2) al menos un diluyente;

(B) al menos una composición de copolímero de injerto que comprende

- (B1) un copolímero basado en etileno como base de injerto, comprendiendo dicha base de injerto de 60 a 85% en peso de etileno y de 15 a 40% en peso de un compuesto seleccionado de ésteres vinílicos, acrilatos, metacrilatos y α-olefinas, preferiblemente acetato de vinilo y propionato de vinilo;

- 15 (B2) un polímero de poli[(met)acrilato de alquilo] que comprende uno o más compuestos etilénicamente insaturados de fórmula general (I)



en la que

R es H o CH₃ y

- 20 **R**¹ es un grupo alquilo saturado o insaturado lineal o ramificado, con de 1 a 22 átomos de carbono,

en donde el número de carbonos medio de dicho grupo alquilo **R**¹ en toda la molécula es 11-16 y en al menos 60% en peso, basado en la cantidad total de compuestos de fórmula general (I) usada, de los compuestos de fórmula general (I) el residuo **R**¹ indica un grupo alquilo con 12-18 átomos de carbono, polímero de poli[(met)acrilato de alquilo] que está injertado en la base de injerto según se menciona bajo (B1); y

- 25 (B3) al menos un diluyente; y

(C) al menos una composición de copolímero basado en etileno que comprende

- (C1) de 80 a 88% en moles de etileno;

(C2) de 12 a 20% en moles de uno o más compuestos seleccionados de ésteres vinílicos, acrilatos, metacrilatos y α -olefinas, preferiblemente acetato de vinilo y acrilatos, y

(C3) al menos un diluyente,

5 en donde el copolímero basado en etileno de la composición (C) tiene un peso molecular medio en número M_n de 2.000 a 10.000 g/mol.

Los polímeros de poli[(met)acrilato de alquilo] son polímeros que comprenden unidades que se derivan de monómeros de (met)acrilato de alquilo. Dentro del contexto de la presente invención, el término "(met)acrilato de alquilo" se refiere a las especies tanto acrilato de alquilo como metacrilato de alquilo o una mezcla de las mismas. Se prefieren los metacrilatos de alquilo; es decir compuestos en los que R es metilo. Los monómeros se pueden usar individualmente o como mezclas de diferentes monómeros de (met)acrilato de alquilo para obtener los polímeros de poli[(met)acrilato de alquilo] útiles para la presente invención. Habitualmente, los polímeros de poli[(met)acrilato de alquilo] comprenden al menos 50% en peso, preferiblemente al menos 70% en peso y más preferiblemente al menos 90% en peso, de monómeros de (met)acrilato de alquilo.

15 Ejemplos no limitativos del componente (A1) y (B2) incluyen acrilatos y metacrilatos que derivan de alcoholes saturados tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de *terc*-butilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de heptilo, (met)acrilato de octilo y (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de 2-*terc*-butilheptilo, (met)acrilato de 3-isopropilheptilo, (met)acrilato de 2-n-propilheptilo, (met)acrilato de decilo, 20 (met)acrilato de undecilo, (met)acrilato de 5-metilundecilo, (met)acrilato de dodecilo, (met)acrilato de 2-metildodecilo, (met)acrilato de tridecilo, (met)acrilato de 5-metiltridecilo, (met)acrilato de tetradecilo, (met)acrilato de pentadecilo, (met)acrilato de hexadecilo, (met)acrilato de 2-metilhexadecilo, (met)acrilato de heptadecilo, (met)acrilato de 5-isopropilheptadecilo, (met)acrilato de 4-*terc*-butiloctadecilo, (met)acrilato de 5-etiloctadecilo, (met)acrilato de 3-isopropiloctadecilo, (met)acrilato de octadecilo, (met)acrilato de nonadecilo, (met)acrilato de eicosilo y (met)acrilato de docosilo; (met)acrilatos de cicloalquilo, como (met)acrilato de ciclopentilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 3-vinilciclohexilo, (met)acrilato de bornilo, (met)acrilato de 2,4,5-tri-*terc*-butil-3-vinilciclohexilo y (met)acrilato de 2,3,4,5-tetra-*terc*-butilciclohexilo; y (met)acrilatos que derivan de alcoholes insaturados como (met)acrilato de 2-propinilo, (met)acrilato de alilo y (met)acrilato de vinilo.

30 Según la invención, los grupos alquilo preferidos incluyen el grupo metilo, etilo, propilo, isopropilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metilpropilo, *terc*-butilo, pentilo, 2-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, hexilo, heptilo, octilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, nonilo, 1-decilo, 2-decilo, undecilo, dodecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, octadecilo y eicosilo.

35 Los grupos cicloalquilo preferidos incluyen el grupo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo, que opcionalmente están sustituidos por grupos alquilo ramificados o no ramificados.

Los compuestos de éster con un residuo alcohólico de cadena larga se pueden obtener, por ejemplo, al hacer reaccionar (met)acrilatos y/o los ácidos correspondientes con alcoholes grasos de cadena larga, donde, en general, resulta una mezcla de ésteres tales como (met)acrilatos con diferentes residuos alcohólicos de cadena larga. Estos alcoholes grasos incluyen, entre otros, Oxo Alcohol® 7911 y Oxo Alcohol® 7900, Oxo Alcohol® 1100 (Monsanto); Alphanol® 79 (ICI); Nafol® 1620, Alfol® 610 y Alfol® 810 (Sasol); Epal® 610 y Epal® 810 (Etil Corporation); Linevol® 79, Linevol® 911 y Dobanol® 25L (Shell AG); Lial 125 (Sasol); Dehydax® y Dehydax® y Lorol® (Cognis).

45 El monómero (A1) está presente en una cantidad de 10% a 100% en peso, preferiblemente de 20% a 90% en peso, basado en el peso total de los componentes (A1) y (A2).

Los poli[(met)acrilatos de alquilo] del componente (A1) según la presente invención tienen típicamente un peso molecular medio en número M_n de 1.000 a 10.000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 2.000 a 7.000 g/mol y más preferiblemente en el intervalo de 3.000 a 6.000 g/mol, según se mide mediante cromatografía de exclusión por tamaño, calibrado frente a un patrón de poli(metacrilato de metilo).

55 La polidispersidad M_w/M_n de los polímeros de poli[(met)acrilato de alquilo] (A1) está preferiblemente en el intervalo de 1 a 8, especialmente de 1,5 a 5,0. El peso molecular medio en peso M_w , el peso molecular medio en número M_n y la polidispersidad M_w/M_n se pueden determinar mediante GPC usando un poli(metacrilato de metilo) como patrón.

60 El peso molecular y la polidispersidad se pueden determinar mediante métodos conocidos. Por ejemplo, se puede usar cromatografía de penetración en gel (GPC, por sus siglas en inglés). Igualmente, es posible usar un procedimiento osmométrico, por ejemplo osmometría en fase de vapor, para determinar los pesos moleculares. Los procedimientos mencionados se describen, por ejemplo, en: P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry" Cornell University Press (1953), Capítulo VII, 266-316 y "Macromolecules, an Introduction to Polymer Science", F.A. Bovey y

F.H. Winslow, Editores, Academic Press (1979), 296-312 y W.W. Yau, J.J. Kirkland y D.D. Bly, "Modern Size Exclusion Liquid Chromatography", John Wiley and Sons, Nueva York, 1979. Para determinar los pesos moleculares de los polímeros presentados aquí, se da preferencia a usar cromatografía de penetración en gel. La medida se debe realizar preferiblemente frente a patrones de poli(metacrilato de metilo) o poliestireno.

La arquitectura de los polímeros de poli[(met)acrilato de alquilo] (A1) no es crítica para muchas aplicaciones y propiedades. Según esto, estos polímeros pueden ser copolímeros aleatorios, copolímeros de tipo gradiente, copolímeros de bloques, polímeros de estrella y/o polímeros hiperramificados. Los copolímeros de bloques y los copolímeros de tipo gradiente se pueden obtener, por ejemplo, al alternar la composición de monómeros discontinuamente durante el crecimiento de la cadena. Según la presente invención, se preparan bien homopolímeros o bien copolímeros aleatorios.

El diluyente (A2) está presente en una cantidad de 0% a 90% en peso, preferiblemente de 10% a 80% en peso, basado en el peso total de los componentes (A1) y (A2).

Diluyentes o disolventes adecuados son, por ejemplo, fracciones obtenidas en el procesamiento de aceites minerales, tales como queroseno, nafta o aceite pesado refinado. Adicionalmente, son adecuados hidrocarburos aromáticos y alifáticos, ésteres y alcoxicanoles. Diluyentes usados preferentemente en el caso de destilados medios, especialmente en el caso de combustibles diésel y aceites de calefacción, son nafta, queroseno, combustibles diésel, hidrocarburos aromáticos tales como nafta disolvente pesada, Solvesso® o Shellsol®, y mezclas de estos disolventes y diluyentes.

Los diluyentes usados como componente (A2), (B3) y (C3) pueden ser iguales o diferentes.

El polímero (B1) usado como base de injerto tiene típicamente un peso molecular medio en número M_n de 10.000 a 80.000, preferiblemente de 20.000 a 60.000 g/mol, según se mide por cromatografía de exclusión por tamaño, calibrado frente a un patrón de poli(metacrilato de metilo).

El diluyente (B3) está presente en una cantidad de 0% a 90% en peso, preferiblemente de 10% a 80% en peso, basado en el peso total de los componentes (B1), (B2) y (B3).

El copolímero a base de etileno de la composición (C) tiene un peso molecular medio en número M_n de 2.000 a 10.000 g/mol, preferiblemente de 2.000 a 8.000 g/mol, aún más preferiblemente de 2.000 a 6.000 g/mol, aún más preferiblemente de 2.000 a 5.000 g/mol, calibrado frente a un patrón de poli(metacrilato de metilo). En efecto, según la invención, es esencial que el copolímero a base de etileno de la composición (C) tenga un peso molecular medio en número que esté dentro del intervalo anterior.

La polidispersidad M_w/M_n del copolímero a base de etileno de la composición (C) está preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 5,0 y aún más preferiblemente de 2 a 4. El peso molecular medio en peso M_w , el peso molecular medio en número M_n y la polidispersidad M_w/M_n se pueden determinar mediante GPC usando un poli(metacrilato de metilo) como patrón.

El copolímero a base de etileno de la composición (C) comprende de 80 a 88% en moles de etileno y de 12 a 20% en moles de uno o más compuestos seleccionados de ésteres vinílicos, acrilatos, metacrilatos y α -olefinas, preferiblemente acetato de vinilo y acrilatos. Según una realización preferida de la invención, el copolímero a base de etileno de la composición (C) comprende de 83 a 88% en moles de etileno y de 12 a 17% en moles de uno o más compuestos seleccionados de ésteres vinílicos, acrilatos, metacrilatos y α -olefinas, preferiblemente acetato de vinilo y acrilatos.

Según otra realización preferida de la invención, el copolímero a base de etileno de la composición (C) comprende de 80 a 88% en moles de etileno copolimerizado con de 12 a 20% en moles de acetato de vinilo y uno o más acrilatos.

En el contexto de la presente invención, ejemplos no limitativos de compuestos de acrilato (C2) incluyen acrilatos que derivan de alcoholes saturados tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de *terc*-butilo, acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de heptilo, acrilato de octilo y acrilato de nonilo, acrilato de 2-*terc*-butilheptilo, acrilato de 3-isopropilheptilo, acrilato de 2-n-propilheptilo, acrilato de decilo, acrilato de undecilo, acrilato de 5-metilundecilo, acrilato de dodecilo, acrilato de 2-metildodecilo, acrilato de tridecilo, acrilato de 5-metiltridecilo, acrilato de tetradecilo, acrilato de pentadecilo y acrilato de estearilo.

El diluyente (C3) está presente en una cantidad de 0% a 90% en peso, preferiblemente de 10% a 80% en peso, basado en el peso total de los componentes (C1), (C2) y (C3).

La preparación de los polímeros de poli[(met)acrilato de alquilo] a partir de los monómeros de fórmula (I) descritos anteriormente se conoce de por sí. Así, estos polímeros se pueden obtener en particular mediante polimerización por radicales libres y procedimientos relacionados, por ejemplo ATRP (polimerización por radicales con transferencia de átomos, por sus siglas en inglés), RAFT (transferencia de cadena con fragmentación por adición reversible, por sus siglas en inglés) o procedimientos de NMP (polimerización mediada por nitróxido). Además, estos polímeros también están disponibles por polimerización aniónica.

La polimerización por radicales libres normal se describe, entre otros, en Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, Sexta Edición. En general, se usa con este propósito un iniciador de la polimerización. Los iniciadores utilizables incluyen los iniciadores azoicos ampliamente conocidos en el campo técnico, tales como 2,2'-azo-bis-isobutironitrilo (AIBN), 2,2'-azo-bis-(2-metilbutironitrilo) (AMBN) y 1,1-azobisciclohexanocarbonitrilo, y también peroxi-compuestos tales como peróxido de metil-etil-cetona, peróxido de acetilacetona, peróxido de dilaurilo, peroxipivalato de *terc*-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de *terc*-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de *terc*-amilo, peróxido de cetona, peroxoato de *terc*-butilo, peróxido de metil-isobutil-cetona, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dibenzoílo, peroxibenzoato de *terc*-butilo, peroxisopropilcarbonato de *terc*-butilo, 2,5-bis(2-etil-hexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano, peroxi-2-etilhexanoato de *terc*-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de *terc*-butilo, peróxido de dicumilo, 1,1-bis(*terc*-butil-peroxi)ciclohexano, 1,1-bis(*terc*-butil-peroxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de *terc*-butilo, peroxidicarbonato de bis(4-*terc*-butilciclohexilo), mezclas de dos o más de los susodichos compuestos entre sí, y mezclas de los susodichos compuestos con compuestos que no se han mencionado pero que se pueden formar asimismo a partir de radicales libres. Por otra parte, se pueden usar agentes de transferencia de cadena. Agentes de transferencia de cadena adecuados son en particular mercaptanos liposolubles, por ejemplo dodecilmercaptano o 2-mercaptoetanol, u otros agentes de transferencia de cadena de la clase de los terpenos, por ejemplo terpeneoles.

Preferiblemente, los polímeros se pueden conseguir al usar grandes cantidades de iniciador y bajas cantidades de agentes de transferencia de cadena. Especialmente, la mezcla para obtener el polímero de poli[(met)acrilato de alquilo] útil para la presente invención puede comprender de 0,5 a 15% en peso, preferiblemente de 1 a 10% en peso y más preferiblemente de 2 a 8% en peso de iniciador basado en la cantidad de monómeros. La cantidad de agentes de transferencia de cadena se puede usar en una cantidad de 0 a 2% en peso, preferiblemente de 0 a 1% en peso y más preferiblemente de 0 a 0,1% en peso basado en la cantidad de monómeros.

El procedimiento de ATRP se conoce de por sí. Se supone que es una polimerización por radicales libres "viva", sin ninguna intención de que esto deba restringir la descripción del mecanismo. En estos procedimientos, un compuesto de metal de transición se hace reaccionar con un compuesto que tiene un grupo de átomos transferible. Esto transfiere el grupo de átomos transferible al compuesto de metal de transición, que oxida el metal. Esta reacción forma un radical que se añade a grupos etilénicos. Sin embargo, la transferencia del grupo de átomos al compuesto de metal de transición es reversible, de modo que el grupo de átomos se transfiere de nuevo a la cadena de polímero creciente, lo que forma un sistema de polimerización controlado. La estructura del polímero, el peso molecular y la distribución del peso molecular se pueden controlar de forma correspondiente. Esta reacción es descrita, por ejemplo, por J. S. Wang y cols., J. Am. Chem. Soc., vol. 117, p. 5614-5615 (1995), por Matyjaszewski, Macromolecules, vol. 28, p. 7901-7910 (1995). Además, las solicitudes de patente WO 96/30421, WO 97/47661, WO 97/18247, WO 98/40415 y WO 99/10387 divulgan variantes de la ATRP explicada anteriormente.

Preferiblemente, se pueden usar procedimientos de transferencia de cadena catalíticos que usan un complejo de quelato de cobalto (II) para preparar los polímeros útiles para la presente invención según se divulga en los documentos US 4.694.054 (Du Pont Co) o US 4.526.945 (SCM Co). Los documentos US 4.694.054 (Du Pont Co) presentado en the United States Patent and Trademark Office el 27 de enero de 1986 bajo el número de Solicitud 821.321 y US 4.526.945 (SCM Co) presentado en the United States Patent and Trademark Office el 21 de marzo de 1984 bajo el número de Solicitud 591.804 se incluyen en la presente memoria mediante referencia.

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

Además, los polímeros también son obtenibles mediante procedimientos de NMP (polimerización mediada por nitróxido), que se describen, entre otras, en la Patente de EE. UU. N° 4.581.429.

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

La polimerización aniónica es muy conocida en la técnica y se describe, entre otros, en Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry, Sexta Edición. Según un aspecto preferido de la presente invención, el polímero de poli[(met)acrilato de alquilo] se puede obtener según un método descrito en el documento US 4.056.559 (Rohm &

Haas Co). El documento US 4.056.559 se incluye en la presente memoria mediante referencia. Particularmente, se puede usar metóxido potásico como iniciador.

5 La polimerización se puede llevar a cabo a presión estándar, presión reducida o presión elevada. La temperatura de polimerización no es crítica. Sin embargo, generalmente está en el intervalo de -200°C a 200°C, especialmente de 0°C a 190°C, preferiblemente de 60°C a 180°C y más preferiblemente de 120°C a 170°C. Se prefieren especialmente temperaturas superiores en las polimerizaciones por radicales libres junto con grandes cantidades de iniciadores.

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

15 La polimerización se lleva a cabo preferiblemente en un disolvente de baja polaridad. Estos incluyen disolventes hidrocarbonados, por ejemplo disolventes aromáticos tales como tolueno, benceno y xileno, hidrocarburos saturados, por ejemplo ciclohexano, heptano, octano, nonano, decano, dodecano, que también pueden estar presentes en forma ramificada. Estos disolventes se pueden usar individualmente y como una mezcla. Disolventes particularmente preferidos son aceites minerales, combustibles diésel de origen mineral, disolventes nafténicos, aceites vegetales y animales naturales, combustibles biodiésel y aceites sintéticos (p. ej. aceites estéricos tales como adipato de dinonilo), y también mezclas de los mismos. Entre estos, se da preferencia muy particular a aceites
20 minerales, combustibles diésel minerales y un disolvente nafténico (p. ej. Shellsol® A150, Solvesso® A150 disponibles comercialmente).

25 Además del polímero de poli[(met)acrilato de alquilo] que se describe anteriormente, la composición de la presente invención comprende al menos un copolímero de injerto que comprende etileno y al menos un compuesto seleccionado de ésteres vinílicos, acrilatos, metacrilatos y α -olefinas, preferiblemente acetato de vinilo y propionato de vinilo, como base de injerto y unidades que se derivan de al menos un (met)acrilato de alquilo injertado en el mismo. El copolímero de etileno-acetato de vinilo es diferente del copolímero de poli[(met)acrilato de alquilo].

30 Los copolímeros de etileno-acetato de vinilo están disponibles comercialmente de un número de proveedores. Los (met)acrilatos de alquilo se describen anteriormente y se hace referencia a los mismos.

Estos copolímeros de etileno-acetato de vinilo pueden contener de 60% en peso a 85% en peso de unidades que se derivan de etileno, basado en el total de las unidades repetitivas de los copolímeros de etileno-acetato de vinilo.

35 Preferiblemente, la cantidad de (met)acrilatos de alquilo está en el intervalo de 10% en peso a 90% en peso, especialmente en el intervalo de 30% en peso a 80% en peso y más preferiblemente en el intervalo de 60% en peso a 80% en peso basado en el total de las unidades repetitivas en el copolímero de injerto final.

40 Ésteres vinílicos adecuados derivan de ácidos grasos que tienen grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 2 a 30 átomos de carbono. Ejemplos incluyen propionato de vinilo, butirato de vinilo, hexanoato de vinilo, heptanoato de vinilo, octanoato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, y también ésteres de alcohol vinílico basados en ácidos grasos ramificados, tales como isobutirato de vinilo, pivalato de vinilo, 2-etilhexanoato de vinilo, isononanoato de vinilo, neononanoato de vinilo, neodecanoato de vinilo, neoundecanoato de vinilo y un éster vinílico de ácidos
45 versáticos.

α -Olefinas adecuadas incluyen propeno, buteno, hexeno, 4-metilpenteno, octeno, deceno y/o norborneno.

50 La arquitectura de los copolímeros de etileno-acetato de vinilo no es crítica para muchas aplicaciones y propiedades. Según esto, los polímeros que comprenden éster pueden ser copolímeros aleatorios, copolímeros de tipo gradiente, copolímeros de bloques y/o copolímeros de injerto.

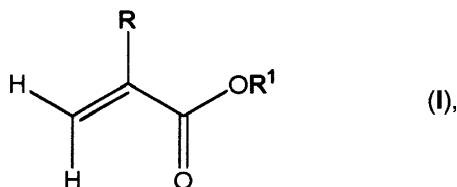
Preferiblemente, la relación en peso de base de injerto a capa de injerto está en el intervalo de 9:1 a 1:9, más preferiblemente de 1:1,5 a 1:4.

55 Los copolímeros de etileno-acetato de vinilo para ser usados según la invención se pueden preparar mediante el método de polimerización por radicales libres anterior y se hace referencia al mismo. Preferiblemente, los copolímeros de etileno-acetato de vinilo se pueden fabricar según el método descrito en el documento EP 406684 A, al que se hace referencia explícitamente para los propósitos de la divulgación.

60 Preferiblemente, la composición según la presente invención se puede preparar al mezclar los polímeros mencionados anteriormente. Se puede usar un aceite de dilución para efectuar la mezclado. Los aceites de dilución preferidos tienen un punto de vaporización por encima de 180°C, un punto de vertido por debajo de -15°C (según ASTM D97) y un contenido de azufre por debajo de 50 ppm. Tales aceites de dilución se pueden conseguir mediante el desparafinado de aceites minerales.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un concentrado que comprende

- (A) al menos un polímero de poli[(met)acrilato de alquilo] que comprende uno o más compuestos etilénicamente insaturados de fórmula general (I)



5 en la que

R es H o CH₃ y

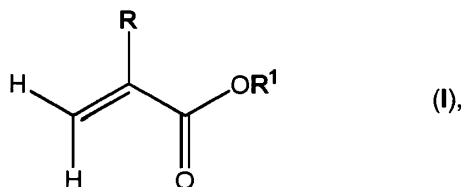
R¹ es un grupo alquilo saturado o insaturado lineal o ramificado, con de 1 a 22 átomos de carbono,

10 en donde el número de carbonos medio de dicho grupo alquilo R¹ en toda la molécula es 11-16 y en al menos 60% en peso, basado en la cantidad total de compuestos de fórmula general (I) usada, de los compuestos de fórmula general (I) el residuo R¹ indica un grupo alquilo con 12-18 átomos de carbono;

- (B) al menos un copolímero de injerto que comprende

(B1) un copolímero basado en etileno como base de injerto, comprendiendo dicha base de injerto de 60 a 85% en peso de etileno y de 15 a 40% en peso de un compuesto seleccionado de ésteres vinílicos, acrilatos, metacrilatos y α-olefinas, preferiblemente acetato de vinilo y propionato de vinilo, y

15 (B2) un polímero de poli[(met)acrilato de alquilo] que comprende uno o más compuestos etilénicamente insaturados de fórmula general (I)



en la que

R es H o CH₃ y

20 R¹ es un grupo alquilo saturado o insaturado lineal o ramificado, con de 1 a 22 átomos de carbono,

en donde el número de carbonos medio de dicho grupo alquilo R¹ en toda la molécula es 11-16 y en al menos 60% en peso, basado en la cantidad total de compuestos de fórmula general (I) usada, de los compuestos de fórmula general (I) el residuo R¹ indica un grupo alquilo con 12-18 átomos de carbono, polímero de poli[(met)acrilato de alquilo] que está injertado en la base de injerto que se menciona bajo (B1);

25 (C) al menos un copolímero a base de etileno que tiene un peso molecular medio en número M_n de 2.000 a 10.000 g/mol que comprende

(C1) de 80 a 88% en moles de etileno;

(C2) de 12 a 20% en moles de uno o más compuestos seleccionados de ésteres vinílicos, acrilatos, metacrilatos y α-olefinas, preferiblemente acetato de vinilo y uno o más acrilatos;

(D) opcionalmente uno o más aditivos para combustible adicionales y

(E) uno o más diluyentes.

5 En una realización particularmente preferida de la invención, el copolímero a base de etileno (C), según se define en el concentrado, comprende de 80 a 88% en moles de etileno copolimerizado con de 12 a 20% en moles de acetato de vinilo y uno o más acrilatos.

Aditivos para combustible adicionales (coaditivos) adecuados son los especificados anteriormente.

10 Diluyentes o disolventes adecuados son, por ejemplo, fracciones obtenidas en el procesamiento de aceites minerales, tales como queroseno, nafta o aceite pesado refinado. Adicionalmente, son adecuados hidrocarburos aromáticos y alifáticos, ésteres y alcoxicanolos. Diluyentes usados preferentemente en el caso de los destilados medios, especialmente en el caso de combustibles fósiles y aceites de calefacción, son nafta, queroseno, combustibles diésel, hidrocarburos aromáticos tales como nafta disolvente pesada, Solvesso® o Shellsol®, y
15 mezclas de estos disolventes y diluyentes.

Según un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de la composición que se define anteriormente para mejorar las propiedades de flujo en frío de destilados medios (aceites de calefacción o combustibles diésel), biodiésel y combinaciones de los mismos.

20 Un objetivo preferido de la presente invención se dirige al uso de la composición que se define anteriormente para disminuir el punto de vertido de destilados medios (aceites de calefacción o combustibles diésel), biodiésel y combinaciones de los mismos.

25 Un objetivo preferido de la presente invención se dirige al uso de la composición que se define anteriormente para disminuir el punto de obstrucción del filtro en frío de destilados medios (aceites de calefacción o combustibles diésel), biodiésel y combinaciones de los mismos.

30 Un objetivo adicional de la presente invención se dirige a un método para mejorar las propiedades de flujo en frío de composiciones de aceite combustible, que comprende las etapas de:

añadir la composición o el concentrado que se describe anteriormente a destilados medios (aceites de calefacción o combustibles diésel), biodiésel y combinaciones de los mismos, en una cantidad eficaz y

mezclar la composición resultante.

35 La adición se realiza preferiblemente a temperaturas muy por encima del punto de turbidez de los combustibles usados, preferiblemente al menos 10°C por encima del punto de turbidez.

40 La composición de la presente invención es útil para mejorar las propiedades de flujo en frío de composiciones de aceite combustible. Habitualmente, las composiciones de aceite combustible comprenden al menos 70% en peso, más preferiblemente al menos 90% en peso y lo más preferiblemente al menos 98% en peso de aceite combustible. Aceites combustibles útiles incluyen combustible diésel de origen mineral, es decir diésel, gasóleo o gasoil, y aceite combustible biodiésel. Estos aceites combustibles se pueden usar individualmente o como una mezcla.

45 El combustible diésel mineral es ampliamente conocidos de por sí y está disponible comercialmente. Se entiende que esto significa una mezcla de diferentes hidrocarburos que es adecuada como un combustible para un motor diésel.

50 El diésel se puede obtener como un destilado medio, en particular mediante destilación de crudo de petróleo. Los principales constituyentes del combustible diésel incluyen preferiblemente alcanos, cicloalcanos e hidrocarburos aromáticos con una media de aproximadamente 10 a 22 átomos de carbono por molécula.

55 Los combustibles diésel preferidos de origen mineral hierven en el intervalo de 120°C a 450°C, más preferiblemente de 170°C y 390°C. Se da preferencia a usar los destilados medios que contienen 0,2% en peso de azufre y menos, preferiblemente menos de 0,05% en peso de azufre, más preferiblemente menos de 350 ppm de azufre, en particular menos de 200 ppm de azufre y en casos especiales menos de 50 ppm de azufre, por ejemplo menos de 15 ppm o menos de 10 ppm de azufre. Preferiblemente, son los destilados medios que se han sometido a refinado bajo condiciones hidrogenantes, y que por lo tanto contienen solo pequeñas proporciones de compuestos poliaromáticos y polares. Preferiblemente, son los destilados medios que tienen 95% 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. También son adecuados como combustibles diésel combustibles sintéticos como los obtenibles, por ejemplo, mediante el procedimiento de Fischer-Tropsch o procedimientos de gas a líquido (GTL, por sus siglas en inglés).

5 La viscosidad cinemática de los combustibles diésel de origen mineral que se van a usar preferentemente está en el intervalo de 0,5 a 8 mm²/s, más preferiblemente de 1 a 5 mm²/s, y de forma especialmente preferible de 2 a 4,5 mm²/s o 1,5 to 3 mm²/s, medida a 40°C según ASTM D 445.

10 Por otra parte, la presente composición de combustible puede comprender al menos un componente de combustible biodiésel. El combustible biodiésel es una sustancia, especialmente un aceite, que se obtiene de material vegetal o animal o ambos, o un derivado de los mismos, que se puede usar en principio como un sustituto para combustible diésel mineral.

15 El biodiésel es un combustible renovable doméstico para motores diésel elaborado a partir de coproductos y subproductos agrícolas tales como aceite de soja, otros aceites naturales y grasas. El biodiésel también se puede usar en combinaciones con un combustible diésel de petróleo.

20 El biodiésel es un combustible comprendido por ésteres monoalquílicos de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales o grasas animales, denominado B100, y que cumple los requisitos de ASTM D 6751 o EN 14214.

25 Una combinación de biodiésel es una combinación de combustible biodiésel que cumple ASTM D 6751 o EN 14214 con combustible diésel basado en petróleo, denominado Bxx, donde xx representa el porcentaje en volumen de combustible biodiésel en la combinación.

30 El biodiésel se elabora a través de un procedimiento químico denominado transesterificación por el que la glicerina se separa de la grasa o el aceite vegetal. El procedimiento deja dos productos: ésteres metílicos de ácido graso (el nombre químico del biodiésel) y glicerina (un subproducto valioso vendido habitualmente para ser usado en jabones y otros productos).

35 Se entiende en muchos casos que el término biodiésel significa una mezcla de ésteres de ácido graso, habitualmente ésteres metílicos de ácido graso (FAME, por sus siglas en inglés), con longitudes de cadena de la fracción de ácido graso de 14 a 24 átomos de carbono con de 0 a 3 dobles enlaces. Cuanto mayor es el número de carbonos y menos dobles enlaces están presentes, mayor es el punto de fusión del FAME. Materias primas típicas son aceites vegetales (es decir glicéridos) tales como aceites de colza, aceites de girasol, aceites de soja, aceites de palma, aceites de coco y, en casos aislados, incluso aceites vegetales usados. Estos se convierten en los correspondientes FAME mediante transesterificación, habitualmente con metanol bajo catálisis básica.

40 Los métodos comunes para evaluar la calidad del flujo en frío son: la prueba del punto de vertido (PP) que se menciona en ASTM D97, el límite de capacidad de filtración a través de la prueba del punto de obstrucción del filtro en frío (CFPP) medida según DIN EN 116 o ASTM D6371, y la prueba del punto de turbidez (CP) según se describe en ASTM D2500.

45 Actualmente, el éster metílico de aceite de colza (RME) es el material preferido para la producción de biodiésel en Europa ya que la colza produce un alto porcentaje de aceite por unidad de superficie de terreno y ofrece propiedades de flujo en frío relativamente buenas. Sin embargo, con el alto nivel de precios del RME, también se han explotado mezclas de RME con otra materia prima, tal como éster metílico de soja (SME) o palma (PME). La soja es la materia prima preferida en América y la palma se prefiere en Asia. Además de la utilización de biodiésel al 100%, también son de interés mezclas de diésel fósil, es decir el destilado medio de la destilación de crudo de petróleo, y biodiésel, debido a las propiedades a baja temperatura mejoradas y las mejores características de combustión.

50 En vista de la calidad ecológica en declive y la disminución de reservas mundiales de crudo de petróleo, el uso de biodiésel puro (B100) ha sido un objetivo importante en muchos países. Sin embargo, se han presentado muchos problemas, que varían desde las diferentes características de combustión a la corrosión de los materiales de las juntas, como impedimentos para el uso de biodiésel como un sustituto para el diésel fósil. Por otra parte, la estabilidad a la oxidación de estos biodiésel puede provocar graves problemas. Debido a la degradación oxidativa de los ésteres de ácido graso que se puede acelerar por luz UV, calor, presencia de oligoelementos, y otros factores, el combustible se vuelve a menudo "rancio" o inestable, conduciendo finalmente a formación de lodo y goma, destruyendo así su utilización pretendida como una fuente de combustible. Esta degradación da como resultado un incremento notable en la cantidad de sólidos filtrables presente en el combustible, obturando de ese modo los filtros para combustible y conduciendo de otro modo a problemas de obstrucciones en los conductos para combustible y los inyectores asociados con el motor.

El comportamiento de flujo del biodiésel a baja temperatura es un punto crítico. Por ejemplo, el RME tiene un punto de obstrucción del filtro en frío (CFPP) en el intervalo de -13 a -16°C, que no se puede usar directamente para cumplir el requerimiento invernal de los diésel en Centroeuropa (es decir, un valor de CFPP de -20°C o inferior). El problema es más retador cuando se usan materias primas que contienen una cantidad superior de cadenas de carbonos saturadas, tales como SME, PME o éster metílico de sebo (TME, por sus siglas en inglés), bien como B100 puro o bien como una mezcla con RME. Por lo tanto, la técnica anterior muestra el uso de aditivos para mejorar las propiedades de flujo en frío.

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

Ejemplos de aceites que derivan de material animal o vegetal y que se pueden usar según la invención son aceite de palma, aceite de colza, aceite de cilantro, aceite de soja, aceite de algodón, aceite de girasol, aceite de ricino, aceite de oliva, aceite de cacahuete, aceite de maíz, aceite de almendra, aceite de palma, aceite de almendra de palma, aceite de coco, aceite de semilla de mostaza, aceites que se derivan de sebo animal, especialmente sebo de ternera, aceite de huesos, aceites de pescado y aceites de cocina usados. Ejemplos adicionales incluyen aceites que derivan de cereal, trigo, yute, sésamo, salvado de arroz, jatrofa, algas, aceite de maní, aceite de tabaco y aceite de linaza. Los ésteres alquílicos de ácido graso que se van a usar preferentemente se pueden obtener a partir de estos aceites mediante procedimientos conocidos en la técnica anterior.

Combustibles biodiésel adecuados son ésteres alquílicos inferiores de ácidos grasos. Ejemplos útiles en la presente son mezclas comerciales de los ésteres etílicos, propílicos, butílicos y especialmente metílicos de ácido grasos que tienen de 6 a 30, preferiblemente de 12 a 24, más preferiblemente de 14 a 22 átomos de carbono, por ejemplo de ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido aráquico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido elaidico, ácido petrosélico, ácido ricinoleico, ácido elaeosteárico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido eicosanoico, ácido gadoleico, ácido docosanoico o ácido erúxico.

Por razones de coste, estos ésteres de ácido graso se usan generalmente como una mezcla. Los combustibles biodiésel utilizables según la invención tienen preferiblemente un índice de yodo de como mucho 150, en particular como mucho 125. El índice de yodo es una medida conocida de por sí para el contenido de compuestos insaturados en una grasa o un aceite, que se puede determinar según DIN 53241-1.

Según un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de aceite combustible que comprende

- (a) de 0,001 a 1% en peso, preferiblemente de 0,005 a 0,5% en peso, de la composición o el concentrado que se menciona anteriormente, basado en la cantidad total de los componentes (a), (b) y (c);
- (b) de 0 a 100% en peso, preferiblemente de 0 a 98% en peso, de combustible diésel de origen mineral, basado en la cantidad total de los componentes (a), (b) y (c); y
- (c) de 0 a 100% en peso, preferiblemente de 2 a 100% en peso, de combustible biodiésel, basado en la cantidad total de los componentes (a), (b) and (c).

Según un quinto aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de una composición de aceite combustible que comprende

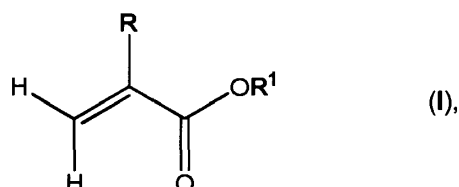
- (a) de 0,001 a 1% en peso, preferiblemente de 0,005 a 0,5% en peso, de la composición o el concentrado que se menciona anteriormente, basado en la cantidad total de los componentes (a), (b) y (c);
- (b) de 0 a 100% en peso, preferiblemente de 0 a 98% en peso, de combustible diésel de origen mineral, basado en la cantidad total de los componentes (a), (b) y (c); y
- (c) de 0 a 100% en peso, preferiblemente de 2 a 100% en peso, de combustible biodiésel, basado en la cantidad total de los componentes (a), (b) y (c),

para mejorar las propiedades de flujo en frío.

Un objetivo preferido de la presente invención se dirige al uso de una composición que comprende

5 (A) al menos una composición de polímero de poli[(met)acrilato de alquilo] que comprende

(A1) al menos un polímero que comprende uno o más compuestos etilénicamente insaturados de fórmula general (I)



en la que

10 **R** es H o CH₃ y

R¹ es un grupo alquilo saturado o insaturado lineal o ramificado, con de 1 a 22 átomos de carbono,

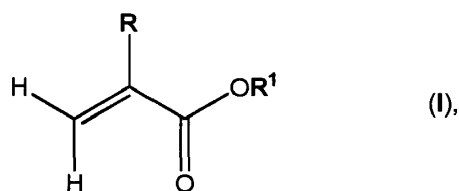
en donde el número de carbonos medio de dicho grupo alquilo **R**¹ en toda la molécula es 11-16 y en al menos 60% en peso, basado en la cantidad total de compuestos de fórmula general (I) usada, de los compuestos de fórmula general (I) el residuo **R**¹ indica un grupo alquilo con 12-18 átomos de carbono, y

15 (A2) al menos un diluyente;

(B) al menos una composición de copolímero de injerto que comprende

(B1) un copolímero basado en etileno como base de injerto, comprendiendo dicha base de injerto de 60 a 85% en peso de etileno y de 15 a 40% en peso de un acetato de vinilo;

20 (B2) un polímero de poli[(met)acrilato de alquilo] que comprende uno o más compuestos etilénicamente insaturados de fórmula general (I)



en la que

R es H o CH₃ y

R¹ es un grupo alquilo saturado o insaturado lineal o ramificado, con de 1 a 22 átomos de carbono,

25 en donde el número de carbonos medio de dicho grupo alquilo **R**¹ en toda la molécula es 11-16 y en al menos 60% en peso, basado en la cantidad total de compuestos de fórmula general (I) usada, de los compuestos de fórmula general (I) el residuo **R**¹ indica un grupo alquilo con 12-18 átomos de carbono, polímero de poli[(met)acrilato de alquilo] que está injertado en la base de injerto que se menciona bajo (B1); y

(B3) al menos un diluyente; y

(C) al menos una composición de copolímero a base de etileno que comprende

(C1) de 80 a 88% en moles de etileno;

(C2) de 12 a 20% en moles de uno o más compuestos seleccionados de acetato de vinilo y opcionalmente otros ésteres vinílicos y acrilatos de alquilo, y

5 (C3) al menos un diluyente,

en donde el copolímero a base de etileno de la composición (C) tiene un peso molecular medio en número M_n de 2.000 a 10.000 g/mol

para disminuir el punto de vertido de destilados medios que comprenden

(i) de 0 a 100% en peso de combustible diésel de origen mineral

10 (ii) de 0 a 100% en peso de combustible biodiésel.

Un objetivo preferido de la presente invención se dirige al uso de la composición que se define anteriormente para disminuir el punto de obstrucción del filtro en frío de destilados medios que comprenden

(i) de 0 a 100% en peso de combustible diésel de origen mineral y

(ii) de 0 a 100% en peso de combustible biodiésel.

15 La composición de combustible de la invención puede comprender aditivos adicionales a fin de alcanzar soluciones específicas a los problemas. Estos aditivos incluyen dispersantes, por ejemplo dispersantes de ceras y dispersantes para sustancias polares, antiemulsionantes, antiespumantes, aditivos que afectan a la lubricidad, antioxidantes, mejoradores del índice de cetano, detergentes, colorantes, inhibidores de la corrosión, desactivadores de metales, pasivadores de metales y/u odorizantes. P. ej., la composición puede comprender etileno-acetato de vinilo (EVA) que no tiene unidades que se deriven de (met)acrilatos de alquilo.

20 Como resultado del uso de los polímeros que se van a usar según la invención, se mejoran significativamente las propiedades de flujo en frío de aceites combustibles a los que se han añadido, en particular de destilados medios, biodiésel y combinaciones de los mismos. En particular, el PP (punto de vertido) y/o el CFPP (punto de obstrucción del filtro en frío) se disminuyen significativamente. Por otra parte, los polímeros que se van a usar según la invención presentan propiedades de manejo particularmente buenas.

25 Según un sexto aspecto de la presente invención, se proporciona un uso de la combinación o un concentrado como los mencionados anteriormente para reducir la tendencia a la formación de incrustaciones en toberas inyectoras de diésel en motores de combustión que funcionan con destilados medios, especialmente combustibles diésel, biodiésel y combinaciones de los mismos.

30 Los sistemas combustibles emplean típicamente múltiples inyectores de combustible de tobera cerrada para inyectar combustible a alta presión en las cámaras de combustión de un motor. Cada uno de estos inyectores de combustible incluye un montaje de tobera que tiene un cuerpo cilíndrico con un pasaje para el suministro de la tobera y una salida de la tobera. La eficacia de la salida u orificio de la tobera es una medida de cuán eficazmente la energía almacenada en el combustible como presión se convierte en energía cinética. Cuanto mayor sea la energía cinética, más combustible se rompe (atomiza), mejorando la terminación de la combustión y disminuyendo el hollín.

35 Desgraciadamente, las toberas tienen una gran propensión a exhibir coquificación, o formación de incrustaciones en el orificio de pulverización del inyector, que es la deposición de capas de combustible coquificado sobre la pared del orificio (interna) y sobre la superficie exterior de la punta de la tobera (externa). El caudal de una tobera coquificada se reduce debido a la restricción añadida al flujo y el patrón de pulverización se ve negativamente afectado. La coquificación es cuando los subproductos de combustión se acumulan sobre o cerca de las aberturas de la tobera del inyector. A medida que los depósitos se acumulan, pueden bloquear los orificios de la tobera del inyector y afectar adversamente al comportamiento de los inyectores de combustible. Esto puede conducir a una economía de combustible reducida y puede incrementar la cantidad de contaminantes liberados a la atmósfera a través de escape.

Se encontró sorprendentemente que la composición de la presente invención puede reducir la tendencia a la formación de incrustaciones en una tobera de un inyector de diésel.

- 5 La invención se ilustrará con detalle posteriormente en la presente memoria con referencia a ejemplos y ejemplos comparativos, sin ninguna intención de que esto deba plantear una restricción. A menos que se especifique otra cosa, los porcentajes son por ciento en peso.

Parte experimental

Ejemplos

Componente (A): Polímeros de poli[(met)acrilato de alquilo]

10 Ejemplo 1: Polímero A-1

Se cargaron 14,9 g de nafta disolvente pesada (p. ej. Shellsol® o Solvesso® A150) a un reactor de 4 bocas de 500 ml bajo nitrógeno seco y se agitaron a 140°C. Se ha preparado una mezcla de monómeros que contiene 75,7 g metacrilato de dodecilo (DPMA), 0,8 g de metacrilato de metilo (MMA), 0,02 g de n-dodecilmercaptano y 8,4 g de 2,2-bis(*terc*-butilperoxi)butano. La mezcla de monómeros se alimentó a 140°C durante 5 horas al reactor que contenía disolvente. La reacción se mantuvo durante otros 120 minutos a 140°C. La mezcla se enfrió hasta 100°C. Posteriormente, se añadieron 0,15 g de peroxi-2-etil-hexanoato de *terc*-butilo. La mezcla de reacción se agitó durante otros 90 minutos a 100°C.

El peso molecular se analizó a través de cromatografía de penetración en gel (GPC).

20 $M_n = 3740 \text{ g/mol}$

$M_w = 5760 \text{ g/mol}$

$PDI (M_w/M_n) = 1,54.$

Distribución de homólogos alquílicos C₁₂-C₁₅ de DPMA (pentadecilmecrilato de dodecilo); número de C medio con linealidad 75-85% = 13,2-13,8

Número de C	% en peso
C ₁₁	1
C ₁₂	16-26
C ₁₃	24-34
C ₁₄	24-34
C ₁₅	16-26
C ₁₆	1

25

Ejemplo 2: Polímero A-2

Se llevó a cabo el mismo método de síntesis que en el Ejemplo 1, pero, como monómeros, se usaron metacrilato de estearilo (SMA) y metacrilato de laurilo (LMA) en una relación en peso 1:1. Ambos monómeros se derivaron de alcohol estearílico y laurílico naturales, respectivamente, con una distribución del número de C como sigue:

30

SMA = Éster de metacrilato basado en alquilo C₁₆-C₁₈, Número de C medio con linealidad 100% = 16,8-17,7

Número de C	% en peso
C ₁₂	0-2

Número de C	% en peso
C ₁₄	4-7
C ₁₆	25-35
C ₁₈	60-67
C ₂₀	0-2

LMA = Éster de metacrilato basado en alquilo C₁₂-C₁₄, linealidad 100%

Número de C	% en peso
C ₁₂	73
C ₁₄	27

M_w = 8500 g/mol

5 M_n = 4.940 g/mol

Ejemplo 3: Polímero A-3

10 (a) Se cargaron 30,0 g de gasóleo nafténico (p. ej. Shell Risella® 907) a un reactor de 4 bocas de 1 l bajo nitrógeno seco y se agitaron a 100°C. Se añadieron al reactor 0,233 g de per-2-etil-hexanoato de *terc*-amilo. Se ha preparado una mezcla de monómeros que contiene 27,58 g de metacrilato de alquilo C₁₀-C₁₆, 42,28 g de metacrilato de alquilo C₁₆-C₁₈ (SMA), 0,14 g de DPMA, 0,14 g de per-2-etil-hexanoato de *terc*-amilo y 1,26 gramos de peroxi-2-etilhexanoato de *terc*-butilo. La mezcla de monómeros se alimentó a 100°C durante 3,5 horas al reactor que contenía disolvente. La reacción se mantuvo durante otros 120 minutos a 100°C. Posteriormente, se añadieron 0,08 g de peroxi-2-etil-hexanoato de *terc*-butilo. La mezcla de reacción se agitó durante otros 60 minutos a 100°C.

15 Metacrilato de alquilo C₁₀-C₁₆ - número de C medio de la distribución de homólogos = 12,6

Número de C	% en peso
C ₁₀	1,5
C ₁₂	69,5
C ₁₄	23,5
C ₁₆	5,5

Metacrilato de alquilo (SMA) C₁₆-C₁₈ - número de C medio de la distribución de homólogos = 16,8-17,7

Número de C	% en peso
C ₁₂	0-2
C ₁₄	4-7
C ₁₆	25-35
C ₁₈	60-67
C ₂₀	0-2

20 (b) Se cargaron 0,778 g de gasóleo nafténico (p. ej. Shell Risella® 907) a un reactor de 4 bocas de 1 l bajo nitrógeno seco y se agitaron a 100°C. Se añadieron al reactor 0,381 g de per-2-etil-hexanoato de *terc*-amilo. Se ha preparado una mezcla de monómeros que contiene 61,92 g de DPMA, 0,385 g de metacrilato de alquilo C₁₂-C₁₅, 0,7 g de metacrilato de alquilo (SMA) C₁₆-C₁₈, 6,3 g de metacrilato de 2-hidroxi-etilo, 0,7 g de metacrilato de metilo, 0,98 g de per-2-etil-hexanoato de *terc*-amilo y 1,26 g de peroxi-2-etilhexanoato de *terc*-butilo. La mezcla de monómeros se alimentó a 100°C durante 3,5 horas al reactor que contenía disolvente. La reacción se mantuvo durante otros 120 minutos a 100°C. Posteriormente, se añadieron 0,124 g de peroxi-2-etil-hexanoato de *terc*-butilo. Después, la mezcla

25

se diluyó al añadir 29,222 g de disolvente de gasóleo nafténico. La mezcla de reacción se agitó durante otros 60 minutos a 100°C.

- 5 Distribución de homólogos alquílicos C₁₂-C₁₅ de DPMA (metacrilato de dodecilentadecilo); número de C medio con linealidad 75-85% = 13,2-13,8

Número de C	% en peso
C ₁₁	1
C ₁₂	16-26
C ₁₃	24-34
C ₁₄	24-34
C ₁₅	16-26
C ₁₆	1

Distribución de homólogos de metacrilato de alquilo C₁₂-C₁₅, número de C medio con linealidad 40% = 13,4

Número de C	% en peso
C ₁₂	20
C ₁₃	34
C ₁₄	29
C ₁₅	17

- 10 Metacrilato de alquilo C₁₆-C₁₈ (SMA) - número de C medio de la distribución de homólogos = 16,8-17,7

Número de C	% en peso
C ₁₂	0-2
C ₁₄	4-7
C ₁₆	25-35
C ₁₈	60-67
C ₂₀	0-2

- 15 (c) Se mezclaron en un reactor de 1 l 42,86 g del polímero sintetizado bajo la etapa (a) y 42,86 g del polímero sintetizado bajo la etapa (b), seguido por la adición de 14,28 g de gasóleo nafténico (p. ej. Shell Risella® 907). La mezcla se agitó a 100°C durante al menos 2 horas para obtener una mezcla homogénea.

Ejemplo 4: Polímero A-4

- 20 Se cargaron 0,778 g de aceite 100N a un reactor de 4 bocas de 1 l bajo atmósfera de nitrógeno y se agitaron a 95°C. Se ha preparado una mezcla de monómeros que contiene 61,92 g de DPMA, 0,385 g de metacrilato de alquilo C₁₂-C₁₅, 0,7 g de SMA, 6,3 g de metacrilato de 2-hidroxietilo, 0,7 g de metacrilato de metilo, 1,19 g de n-dodecilmercaptano y 0,84 g de peroxi-2-etilhexanoato de *terc*-butilo. La mezcla de monómero se alimentó a 95°C durante 3,5 horas al reactor que contenía disolvente. La reacción se mantuvo durante otros 120 minutos a 95°C. Posteriormente, se añadieron 0,14 g de peroxi-2-etil-hexanoato de *terc*-butilo. Después, la mezcla se diluyó al añadir 29,222 g de aceite 100N. La mezcla de reacción se agitó durante otros 60 minutos a 95°C.

- 25 M_w = 20630 g/mol

M_n = 11780 g/mol

PDI = 1,75

Distribución de homólogos alquílicos C₁₂-C₁₅ de DPMA (metacrilato de dodecilentadecilo); número de C medio con una linealidad de 75-85% = 13,2-13,8

Número de C	% en peso
C ₁₁	1
C ₁₂	16-26
C ₁₃	24-34
C ₁₄	24-34
C ₁₅	16-26
C ₁₆	1

5 Distribución de homólogos de metacrilato de alquilo C₁₂-C₁₅ - número de C medio con una linealidad de 40% = 13,4

Número de C	% en peso
C ₁₂	20
C ₁₃	34
C ₁₄	29
C ₁₅	17

Número de C medio de la distribución de homólogos de metacrilato de alquilo C₁₆-C₁₈ (SMA) = 16,8-17,7

Número de C	% en peso
C ₁₂	0-2
C ₁₄	4-7
C ₁₆	25-35
C ₁₈	60-67
C ₂₀	0-2

10

Componente (B): Copolímeros de poli[(met)acrilato de alquilo] con injerto de EVA

Ejemplo 5: Polímero B-1

Preparación de poli[(met)acrilato de alquilo] con injerto de EVA según el documento US 4.906.682 (Röhm GmbH)

15 Se han disuelto 20 g de copolímero de EVA (etileno-acetato de vinilo) que comprende aproximadamente 33% en peso de acetato de vinilo y un peso molecular medio en número de $M_n = 36.400$ g/mol (disponible comercialmente bajo el nombre comercial Evatane 33-25 de Arkema Inc.) en 150 g de aceite de dilución al agitar la mezcla a 100°C durante la noche. La temperatura se ajustó hasta 90°C. Posteriormente, se han añadido 80 g de metacrilato de dodecilentadecilo (DPMA) que contiene 0,5% de peroxi-2-etil-hexanoato de *terc*-butilo a la solución de copolímero de EVA a lo largo de 3,5 horas. La reacción se mantuvo al agitar la mezcla a 90°C durante otras 2 horas. A
20 continuación, se añadió 0,2% de peroxi-2-etil-hexanoato de *terc*-butilo y la mezcla se mantuvo durante otros 45 minutos.

$M_n = 51.170$ g/mol

$M_w = 109.340$ g/mol

PDI (M_w/M_n) = 2,14

Distribución de homólogos alquílicos C₁₂-C₁₅ de DPMA (metacrilato de dodecilentadecilo); número de C medio con una linealidad de 75-85% = 13,2-13,8

Número de C	% en peso
C ₁₁	1
C ₁₂	16-26
C ₁₃	24-34
C ₁₄	24-34
C ₁₅	16-26
C ₁₆	1

Ejemplo 6: Polímero B-2

- 5 El procedimiento es idéntico al del polímero B-1, solo que el DPMA se sustituye por metacrilato de alquilo C₁₂-C₁₄; 100% de linealidad

Distribución de homólogos con número de C medio = 12,5

Número de C	% en peso
C ₁₂	73
C ₁₄	27

M_n = 45.288 g/mol

- 10 M_w = 117.750 g/mol

PDI (M_w/M_n) = 2,6

Componente (C): copolímeros a base de etileno

Ejemplo 7: Polímero C-1

- 15 Solución de copolímero de etileno-acetato de vinilo-acrilato comercial, Keroflux de BASF SE (Copolímero a base de etileno en nafta disolvente pesada, contenido de disolvente: 40% en peso/contenido de polímero: 60% en peso) con la composición y el peso molecular siguientes:

Etileno [% en moles]	Acetato de vinilo [% en moles]	Acrilato [% en moles]	M _n [g/mol]
86	16	3	4140

La composición puede contener trazas de fragmentos de iniciador y/o modificador.

- 20 Ejemplo 8: Polímero C-2

Solución de copolímero a base de etileno comercial con la composición y el peso molecular siguientes:

Etileno [% en moles]	Comonomero (mezcla de ésteres vinílicos) [% en moles]	M _n [g/mol]
88	12	3.000

La composición puede contener trazas de fragmentos de iniciador y/o modificador.

Ejemplo 9: Polímero C-3

Copolímero de etileno-acetato de vinilo comercial con la composición y el peso molecular siguientes (sin dilución en ningún disolvente):

Etileno [% en moles]	Acetato de vinilo [% en moles]	M _n [g/mol]
86	14	4.800

5

La composición puede contener trazas de fragmentos de iniciador y/o modificador.

Ejemplo 10: Polímero C-4

Copolímero de etileno-acetato de vinilo comercial con la composición y el peso molecular siguientes (sin dilución en ningún disolvente):

10

Etileno [% en moles]	Acetato de vinilo [% en moles]	M _n [g/mol]
85	15	3.800

La composición puede contener trazas de fragmentos de iniciador y/o modificador.

Ejemplo 11: Polímero C-5

Copolímero de etileno-acetato de vinilo comercial con la composición y el peso molecular siguientes (sin dilución en ningún disolvente):

15

Etileno [% en moles]	Acetato de vinilo [% en moles]	M _n [g/mol]
86	14	6.000

La composición puede contener trazas de fragmentos de iniciador y/o modificador.

Ejemplo 12: Polímero C-6

Copolímero de etileno-acetato de vinilo comercial con la composición y el peso molecular siguientes (sin dilución en ningún disolvente):

20

Etileno [% en moles]	Acetato de vinilo [% en moles]	M _n [g/mol]
86	14	25.000

La composición puede contener trazas de fragmentos de iniciador y/o modificador.

25 Mezclas de Componentes (A), (B) y/o (C)

Ejemplo 13: Polímero M-1

Se han combinado 85 gramos de Polímero A-1 y 15 gramos de Polímero B-1 o B-2 al agitar a de 60 a 80°C durante un mínimo de 1 hora. Se ha alcanzado una mezcla estable incolora.

Ejemplo 14: Polímero M-2

En un matraz de reacción de 50 ml se han disuelto bajo nitrógeno inerte durante un mínimo de una hora 15 g de *tert*-butilhidroquinona (TBHQ) en 15 g de éter monobutílico de dietilenglicol a 60°C. La solución se denomina Solución I.

- 5 En un matraz de 150 ml se han combinado bajo nitrógeno inerte a 60°C durante un mínimo de una hora 50 g de Polímero M-1 y 20 g de 2,4-di-*tert*-butilhidroxitolueno (BHT). La mezcla se denomina Solución II.

Después, la Solución I y la Solución II se han mezclado a 60°C bajo nitrógeno inerte durante una hora. La mezcla final obtenida contiene 50% en peso de Polímero M-1, 15% en peso de TBHQ, 15% en peso de éter monobutílico de dietilenglicol y 20% en peso de BHT, y se denomina Polímero M-2.

Ejemplo 15: Polímero M-3 (composición según la presente invención)

Se diluyen 25 g de Polímero C-1 con 5 g de nafta disolvente pesada (p. ej. Shellsol® o Solvesso® A150) a 90°C durante al menos 60 min. Después, se añaden 70 g de Polímero M-1 a la dilución de cera de polímero y se mezclan a 90°C durante al menos otra hora.

- 15 Ejemplo 16: Polímero M-4 (composición según la presente invención)

Se diluyen 15 g de polímero C-5 con 15 g of nafta disolvente pesada (p. ej. Shellsol® o Solvesso® A150) a 90°C durante al menos 60 min. Después, se añaden 70 g de Polímero M-1 a la dilución de cera de polímero y se mezclan a 90°C durante al menos otra hora.

Ejemplo 17: Polímero M-5

- 20 Se diluyen 15 g de Polímero C-6 con 15 g de nafta disolvente pesada (p. ej. Shellsol® o Solvesso® A150) a 90°C durante al menos 60 min. Después, se añaden 70 g de Polímero M-1 a la dilución de cera de polímero y se mezclan a 90°C durante al menos otra hora.

1. Determinación de las propiedades de flujo en frío

- 25 El método común para evaluar las propiedades de flujo en frío son la prueba del punto de vertido (PP) medida según ASTM D97 y el límite de capacidad de filtración a través de la prueba del punto de obstrucción del filtro en frío (CFPP) medida según DIN EN 116 o ASTM D6371.

Los polímeros que se describen anteriormente se probaron en diferentes combustibles con diferentes dosis de tratamiento.

- 30 1.1 Aplicación en una combinación de biodiésel de RME y SME con un valor del blanco de CFPP de -5°C y un CP de 0,7°C

Tabla 1.1(a): Datos físicos de la combinación de biodiésel usada de RME y SME

CFPP [°C]	PP [°C]	CP [°C]
-5	-3	0,7

35

Tabla 1.1 (b): Resultados de la combinación de biodiésel usada con diferentes aditivos y dosis de tratamiento añadidos

Aditivo	dosis de tratamiento [ppm]	CFPP [°C]	PP [°C]
	0	-5	-3
Polímero A-2	1.000	-5	-9
	3.000	-9	-12
	5.000	-11	-9
	0	-5	-3
Polímero M-1	1.000	-7	-6
	3.000	-9	-12
	5.000	-12	-15
	0	-5	-3
Polímero A-1	1.000	-5	-6
	3.000	-6	-6
	5.000	-6	-6
	0	-5	-3
Polímero M-3	1.000	-6	-12
	3.000	-10	-18
	5.000	-13	-
	0	-5	-3
Polímero C-1	1.000	-6	-9
	3.000	-7	-12

5 La Tabla 1.1 (b) anterior muestra que la mezcla de polímeros de la invención Polímero M-3 disminuye significativamente el punto de obstrucción del filtro en frío (CFPP) y el punto de vertido (PP).

1.2 Aplicación en un biodiésel a base de RME al 100% con un valor del blanco del CFPP de -15°C y un CP de -3,3°C

Tabla 1.2(a): Distribución de ácidos grasos del biodiésel a base de RME al 100% usado

10

Distribución de ácidos grasos	Contenido [%]
C14:0	0,049
C15:0	0,021
C16:0	4,294
C16:1	0,264
C17:0	0,147
C18:0	1,728
C18:1	59,026
C18:2	19,679
C18:3	9,685
C20:0	2,308
C22:0	1,317
C24:0	0,427

Tabla 1.2(b): Propiedades de flujo en frío del biodiésel a base de RME al 100% no tratado

CFPP [°C]	PP [°C]	CP [°C]
-15	-12	-3,3

5

Tabla 1.2(c): Resultados del biodiésel usado con diferentes aditivos y dosis de tratamiento añadidos

Aditivo	dosis de tratamiento [ppm]	CFPP [°C]	PP [°C]
	0	-15	-12
Polímero M-3	1.000	-24	-42
	3.000	-26	-
	0	-15	-12
Polímero M-1	1.000	-19	-39
	3.000	-25	-
	0	-15	-12
Polímero A-1	1.000	-19	-42
	3.000	-21	-
	0	-15	-12
Polímero A-3	1.000	-9	-18
	3.000	-11	-
	0	-15	-12
Polímero A-2	1.000	-12	-21
	3.000	-16	-
	0	-15	-12
Polímero M-2	1.000	-16	-39
	2.000	-19	-42
	3.000	-22	-

La Tabla 1.2(c) anterior muestra que la mezcla de polímeros de la invención Polímero M-3 disminuye significativamente el punto de obstrucción del filtro en frío (CFPP) y el punto de vertido (PP).

1.3 Aplicación en diésel invernal de volumen de azufre ultrabajo de los EE. UU. de A. B5 (5% de SME)

10 Tabla 1.3(a): Distribución de n-parafinas de diésel invernal B5

Número de C	Contenido [% en peso]
1	0
2	0
3	0
4	0
5	0
6	0
7	0,000
8	0,000

Número de C	Contenido [% en peso]
9	0,000
10	0,295
11	0,474
12	1,617
13	1,155
14	0,952
15	1,169
16	0,963
17	1,173
18	1,273
19	0,823
20	0,904
21	0,558
22	0,376
23	0,246
24	0,098
25	0,037

Tabla 1.3(b): Datos físicos y de flujo en frío del diésel invernal B5

densidad a 15°C [g/cm ³]	densidad a 20°C [g/cm ³]	CFPP [°C]	PP [°C]	CP [°C]	ebullición 95% [°C]	ebullición T(90%)-T(20%) [°C]
0,8577	0,8542	-17	-30	-12,9	335	109

Tabla 1.3(c): Resultados del biodiésel usado con diferentes aditivos y dosis de tratamiento añadidos

Aditivo	dosis de tratamiento [ppm]	CFPP [°C]	PP [°C]
	0	-17	-30
	50	-21	-30
	100	-29	-30
Polímero C-2	150	-33	-33
	250	-34	-36
	500	-35	-39
	750	-36	-42
	0	-17	-30
Polímero A-4	250	-30	-42
	500	-31	-54
	750	-33	-57
	0	-17	-30
	125	-34	-39
	185	-35	-42
Polímero C-1	310	-34	-45
	430	-21	-57
	620	-21	-57
	930	-20	-57
	0	-17	-30
	50	-29	-27
Polímero M-3	100	-32	-33
	250	-37	-54
	500	-40	-66
	750	-40	-69
	0	-17	-30
	100	-18	-33
Polímero M-1	250	-30	-69
	500	-34	-72
	750	-35	-72

1.4 Aplicación en RME B100 que contiene antioxidante y mejorador del flujo con un valor del blanco del CFPP de -12°C y un CP de -4,6°C

Tabla 1.4(a): Distribución de ácidos grasos del RME de biodiésel B100

Distribución de ácidos grasos	Contenido [%]
C14:0	0,049
C15:0	0,021
C16:0	4,294
C16:1	0,264
C17:0	0,147
C18:0	1,728
C18:1	59,026
C18:2	19,679
C18:3	9,685
C20:0	2,308
C22:0	1,317
C24:0	0,427

5

Tabla 1.4(b): Propiedades de flujo en frío del RME biodiésel B100 no tratado

CFPP [°C]	PP [°C]	CP [°C]
-12	-12	-4,6

10

El RME biodiésel B100 descrito anteriormente se pretrató con Polímero M-2 como paquete de aditivos que contiene un Polímero A-1 de poli[(met)acrilato de alquilo] y un Polímero B-1 o Polímero B-2 de copolímero de poli[(met)acrilato de alquilo] con injerto de EVA como mejorador del flujo en frío y una mezcla de antioxidantes.

Tabla 1.4(c): Resultados de RME B100 con diferentes aditivos y dosis de tratamiento añadidos

Aditivo 1	Dosis de tratamiento [ppm]	Aditivo 2	Dosis de tratamiento [ppm]	CFPP [°C]
---	0	---	0	-12
		---	0	-12
		Polímero M-3	1.000	-22
			2.000	-25
			3.000	-25
		Polímero M-1	1.000	-19
			2.000	-20
Polímero M-2	500		3.000	-19
		Polímero A-3	1.000	-9
			2.000	-10
			3.000	-11
		Polímero C-1	1.250	-14
			2.500	-22
			3.750	-20

La Tabla 1.4(c) muestra que la adición de 500 ppm de Polímero M-2 no cambia el punto de obstrucción del filtro en frío (CFPP), mientras que el tratamiento adicional con sólo 1.000 ppm de la composición de polímero de la invención Polímero M-3 conduce a una reducción del CFPP hasta -22°C y disminuye hasta -25°C con una dosis de tratamiento de 2.500 ppm.

El tratamiento adicional con otro poli[(met)acrilato de alquilo], Polímero A-3, no disminuía el CFPP.

Tampoco el tratamiento adicional con otro copolímero a base de etileno, Polímero C-1, disminuía el CFPP del mismo modo que se conseguía con el Polímero M-3.

1.5 Aplicación en RME B100 con una valor del blanco del CFPP de -12°C y un CP de -4,4°C

Tabla 1.5(a): Distribución de ácidos grasos del RME biodiésel B100

Distribución de ácidos grasos	Contenido [%]
C14:0	0,046
C15:0	0,011
C16:0	4,476
C16:1	0,260
C17:0	0,123
C18:0	1,565
C18:1	60,457
C18:2	19,349
C18:3	10,051
C20:0	1,936
C22:0	0,658
C24:0	0,238

Tabla 1.5(b): Propiedades de flujo en frío del RME biodiésel B100 no tratado

CFPP [°C]	PP [°C]	CP [°C]
-12	-12	-4,4

Se preparan combinaciones adicionales que comprenden un poli[(met)acrilato de alquilo], un copolímero de poli[(met)acrilato de alquilo] con injerto de EVA y cantidades variables de copolímeros de etileno. Las composiciones se esbozan en la Tabla 1.5(c) siguiente.

Tabla 1.5(c): Composiciones de las diferentes combinaciones usadas

Combinación N°	Polímero M-1 [% en peso]	Polímero C-1 [% en peso]	Nafta disolvente pesada [% en peso]
Polímero M-3	70	25	5
I-2	80	17	3
I-3	60	33	7

Se prepararon combinaciones adicionales que comprendían la composición de la invención al usar diferentes copolímeros de etileno como componente (C). Los contenidos se listan en la Tabla 1.5(d) siguiente.

Tabla 1.5(d): Composiciones de las diferentes combinaciones usadas

Combinación N°	Polímero M-1 [% en peso]	Polímero A-1 [% en peso]	Polímero C-1 [% en peso]	Polímero C-3 [% en peso]	Polímero C-4 [% en peso]	Nafta disolvente pesada [% en peso]
I-4	70	-	-	15	-	15
I-5	70	-	-	-	15	15
I-6	-	70	25	-	-	5

Tabla 1.5(e): Resultados de RME B100 con diferentes aditivos y dosis de tratamiento añadidos

Aditivos	dosis de tratamiento [ppm]	CFPP [°C]
Polímero M-3	0	-12
	500	-21
	1.000	-22
	2.000	-25
	3.000	-27
I-2	0	-12
	2.000	-25
	3.000	-26
I-3	0	-12
	2.000	-24
	3.000	-25
Polímero M-1	0	-12
	2.000	-21
	3.000	-24
Polímero C-1	0	-12
	500	-16
	1.000	-12
	2500	-13
I-5	0	-12
	1.000	-20
	2.000	-24
	3.000	-25
I-6	0	-12
	2.000	-23
	3.000	-25

1.6 Aplicación en RME B100 con un valor del blanco del CFPP de -14°C y un CP de -5,3°C

5 Tabla 1.6(a): Propiedades de flujo en frío del RME B100 no tratado

CFPP [°C]	PP [°C]	CP [°C]
-14	-15	-5,3

Tabla 1.6(b): Resultados del RME B100 con diferentes aditivos y dosis de tratamiento añadidos

Aditivos	dosis de tratamiento [ppm]	CFPP [°C]
Polímero M-3	0	-14
	1.000	-22
	2.000	-25
	3.000	-27
I-2	0	-14
	2.000	-24
	3.000	-25
I-3	0	-14
	3.000	-25
Polímero M-1	0	-14
	2.000	-22
	3.000	-24
I-4	0	-14
	3.000	-29
I-5	0	-14
	2.000	-24
	3.000	-25

1.7 Aplicación en RME B100 con un valor del blanco del CFPP de -15°C y un CP de -5,1°C

Tabla 1.7(a): Propiedades de flujo en frío del RME B100 no tratado

CFPP [°C]	PP [°C]	CP [°C]
-15	-12	-5,1

5 Tabla 1.7(b): Resultados del RME B100 con diferentes aditivos y dosis de tratamiento añadidos

Aditivos	dosis de tratamiento [ppm]	CFPP [°C]
Polímero M-3	0	-15
	2.000	-26
	3.000	-26
I-2	0	-15
	2.000	-24
	3.000	-26
I-3	0	-15
	2.000	-23
	3.000	-25
Polímero M-1	0	-15
	2.000	-22
	3.000	-24
I-5	0	-15
	2.000	-24

Aditivos	dosis de tratamiento [ppm]	CFPP [°C]
	3.000	-25

5 En los ejemplos 1.5, 1.6 y 1.7, resulta obvio que se puede obtener un estímulo del CFPP de hasta 5°C en biodiésel mediante el uso de la mezcla de polímeros de la invención basada en los componentes (A), (B) y (C) frente a una mezcla solo de (A) y (B). Sin embargo, el componente (C) solo no se comportará satisfactoriamente para mejorar el CFPP.

1.8 Aplicación en diésel B10 (con RME como biocomponente) con un valor del blanco del CFPP de - 14°C y un CP de -10°C

Tabla 1.8(a): Propiedades de flujo en frío del diésel B10 no tratado

CFPP [°C]	PP [°C]	CP [°C]
-14	-33	-10

10

Tabla 1.8(b): Resultados del RME B10 con diferentes aditivos y dosis de tratamiento añadidos

Aditivos	dosis de tratamiento [ppm]	CFPP [°C]
Polímero M-3	0	-14
	500	-20
	1.000	-31
Polímero M-4	0	-14
	500	-15
	1.000	-22
Polímero M-5	0	-14
	500	-14
	1.000	-15

15 En este ejemplo 1.8, resulta obvio que a fin de disminuir los valores de CFPP en diésel B10, la mezcla de polímeros de la invención basada en las composiciones (A), (B) y (C) debe comprender un copolímero a base de etileno de la composición (C) que tenga un peso molecular medio en número M_n de 2.000 a 10.000 g/mol.

20 En efecto, cuando al diésel B10 (con RME como biocomponente) se le añade el Polímero M-5, que se basa en las composiciones (A), (B) y (C), pero con el copolímero a base de etileno de la composición (C) que tiene un peso molecular medio en número M_n de aproximadamente 25.000 g/mol, entonces la mejora en los valores de CFPP del diésel tratado con B10 es muy inferior que cuando al diésel B10 se le añade bien el Polímero M-3 o bien el Polímero M-4.

2. Prueba de coquificación en toberas diésel CEC F-23-01

25 Este método está diseñado para evaluar la tendencia de un combustible diésel a formar depósitos sobre las toberas inyectoras de un motor diésel de inyección indirecta. Los resultados de series de pruebas según este método se expresan con relación al porcentaje de pérdida de flujo de aire en diversos puntos elevados de la aguja del inyector. Las medidas del flujo de aire se efectúan con un instrumento de flujo de aire que cumple con ISO 4010.

Motor de prueba

30 El motor usado para esta prueba es una unidad Peugeot XUD9AL suministrada por PSA específicamente para la prueba de coquificación de las toberas.

Referencia del motor: 70100

ES 2 584 839 T3

Cilindrada:	1,9 litros
Bomba de inyección:	Roto Diesel DCP R 84 43 B910A
Cuerpo del inyector:	Lucas LCR 67307
Tobera del inyector:	Lucas RDNO SDC 6850 (sin aplanar)
Orden de encendido:	1,3,4,2 (Nº 1 en el extremo del volante-motor)

Acumulación en el motor y preparación de elementos

Las toberas de los inyectores se limpian y se comprueba el flujo de aire a 0,05, 0,1, 0,2, 0,3 y 0,4 mm de elevación. Las toberas se descartan si el flujo de aire está fuera del intervalo de 250 ml/min. a 320 ml/min. a 0,1 mm de elevación. Las toberas se montan en los cuerpos de los inyectores y las presiones de apertura se gradúan hasta 115 ± 5 bar.

Procedimiento de prueba

Se adapta al motor un grupo de inyectores esclavo. El combustible de prueba previo se drena del sistema. El motor se pone en marcha durante 25 minutos a fin de barrer el sistema de combustible. Durante este tiempo, todo el combustible derramado se descarta y no se devuelve. A continuación, el motor se gradúa hasta velocidad y carga de prueba y todos los parámetros especificados se comprueban y se ajustan a la especificación de la prueba. A continuación, los inyectores esclavos se reemplazan por las unidades de prueba.

El combustible de prueba era un diésel de referencia CEC, DF79, y se le añadió un paquete de mejora del rendimiento comercial de Innospec Inc., Octimise D3026, para llevar la tendencia a la formación de incrustaciones al intervalo de 50% sensible.

Formulaciones de aditivos

Tabla 2(a)

Combinación Nº	Polímero A-1 [% en peso]	Polímero B-1 [% en peso]	Polímero C-1 [% en peso]	Polímero A-4 [% en peso]	Nafta disolvente pesada [% en peso]	[% en peso]
<u>1</u>	30	0	0	0	70	100
<u>2</u>	60	0	0	0	40	100
<u>3</u>	60	10,5	0	0	29	100
<u>4</u>	60	0	25	0	15	100
<u>5</u>	60	10,5	25	0	4,5	100
<u>6</u>	0	0	0	60	40	100

La Combinación Nº 5 es equivalente al Polímero M-3.

Resultados

Tabla 2(b)

Prueba Nº	Aditivo 1	Dosis de tratamiento [mg/kg]	Formación de incrustaciones				
			Promedio [%]	Cilindro 1 [%]	Cilindro 2 [%]	Cilindro 3 [%]	Cilindro 4 [%]
1	ninguno	500	48	54	51	42	43
2	Combinación <u>1</u>	500	50	64	33	54	50
3	Combinación <u>2</u>	500	45	37	47	51	54
4	Combinación <u>3</u>	500	50	54	58	42	44
5	Combinación <u>4</u>	500	44	46	49	35	45

Prueba	Aditivo 1	Dosis de tratamiento [mg/kg]	Formación de incrustaciones				
			Promedio [%]	Cilindro 1 [%]	Cilindro 2 [%]	Cilindro 3 [%]	Cilindro 4 [%]
6	Combinación <u>5</u>	500	30	29	26	26	38
7	Combinación <u>6</u>	500	46	42	51	36	55

La Tabla 2(b) muestra que la combinación 5 era capaz de mejorar claramente la tendencia a la coquificación de las toberas más allá de los límites de repetitividad. El efecto sinérgico de una mezcla de Polímero A-1, Polímero B-1 y Polímero C-1 resultaba obvio.

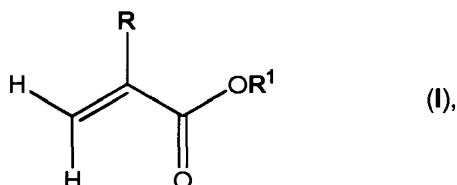
5

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende

(A) al menos una composición de polímero de poli[(met)acrilato de alquilo] que comprende

5 (A1) al menos un polímero que comprende uno o más compuestos etilénicamente insaturados de fórmula general (I)



en la que

R es H o CH₃ y

10 **R**¹ es un grupo alquilo saturado o insaturado lineal o ramificado, con de 1 a 22 átomos de carbono,

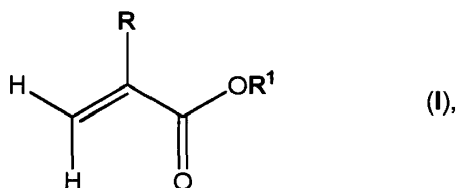
en donde el número de carbonos medio de dicho grupo alquilo **R**¹ en toda la molécula es 11-16 y en al menos 60% en peso, basado en la cantidad total de compuestos de fórmula general (I) usada, de los compuestos de fórmula general (I) el residuo **R**¹ indica un grupo alquilo con 12-18 átomos de carbono, y

(A2) al menos un diluyente;

15 (B) al menos una composición de copolímero de injerto que comprende

(B1) un copolímero basado en etileno como base de injerto, comprendiendo dicha base de injerto de 60 a 85% en peso de etileno y de 15 a 40% en peso de un compuesto seleccionado de ésteres vinílicos, acrilatos, metacrilatos y α-olefinas, preferiblemente acetato de vinilo y propionato de vinilo, y;

20 (B2) un polímero de poli[(met)acrilato de alquilo] que comprende uno o más compuestos etilénicamente insaturados de fórmula general (I)



en la que

R es H o CH₃ y

R¹ es un grupo alquilo saturado o insaturado lineal o ramificado, con de 1 a 22 átomos de carbono,

25 en donde el número de carbonos medio de dicho grupo alquilo **R**¹ en toda la molécula es 11-16 y en al menos 60% en peso, basado en la cantidad total de compuestos de fórmula general (I) usada, de los compuestos de fórmula general (I) el residuo **R**¹ indica un grupo alquilo con 12-18 átomos de carbono, polímero de poli[(met)acrilato de alquilo] que está injertado en la base de injerto que se menciona bajo (B1); y

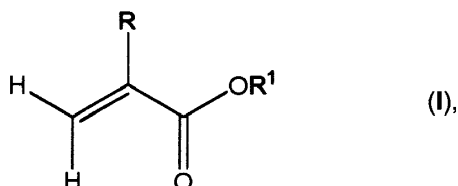
(B3) al menos un diluyente; y

- (C) al menos una composición de copolímero a base de etileno que comprende
- (C1) de 80 a 88% en moles de etileno;
- (C2) de 12 a 20% en moles de uno o más compuestos seleccionados de compuesto seleccionado de ésteres vinílicos, acrilatos, metacrilatos y α -olefinas, preferiblemente acetato de vinilo y acrilatos, y
- 5 (C3) al menos un diluyente,
- en donde el copolímero a base de etileno de la composición (C) tiene un peso molecular medio en número M_n de 2.000 a 10.000 g/mol.
2. Una composición según la reivindicación 1, en la que el peso molecular medio en número M_n del componente (B1) es de 10.000 a 80.000 g/mol.
- 10 3. Una composición según la reivindicación 1 o 2, en la que el peso molecular medio en número M_n del componente (B1) es de 20.000 a 60.000 g/mol.
4. Una composición según la reivindicación 1, 2 o 3, en la que el componente (B1) es un copolímero que comprende de 60 a 85% en peso de etileno y de 15 a 40% en peso de acetato de vinilo.
- 15 5. Una composición según la reivindicación 1, 2, 3 o 4, en la que el copolímero a base de etileno de la composición (C) comprende de 80 a 88% en moles de etileno copolimerizado con de 12 a 20% en moles de ésteres vinílicos y opcionalmente acrilatos y/o metacrilatos.
- 20 6. Una composición según la reivindicación 5, en la que el copolímero a base de etileno de la composición (C) comprende de 80 a 88% en moles de etileno copolimerizado con de 12 a 20% en moles de acetato de vinilo y uno o más acrilatos.
- 25 7. Una composición según la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5 o 6, en la que el peso molecular medio en número M_n del copolímero a base de etileno de la composición (C) es de 2.000 a 8.000 g/mol.
8. Una composición según la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5 o 6, en la que el peso molecular medio en número M_n del copolímero a base de etileno de la composición (C) es de 2.000 a 6.000 g/mol.
- 30 9. Una composición según la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5 o 6, en la que the peso molecular medio en número M_n del copolímero a base de etileno de la composición (C) es de 2.000 a 5.000 g/mol.
10. Una composición según la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 o 9, en la que la polidispersidad M_w/M_n del copolímero a base de etileno de la composición (C) es de 1,5 a 5.
- 35 11. Uso de una composición según la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10, para mejorar las propiedades de flujo en frío de destilados medios, biodiésel y combinaciones de los mismos.
- 40 12. Uso de la composición según la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10, para disminuir el punto de vertido de destilados medios, biodiésel y combinaciones de los mismos.
13. Uso de la composición según la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10, para disminuir el punto de obstrucción del filtro en frío de destilados medios, biodiésel y combinaciones de los mismos.
- 45 14. Uso de la composición según la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10, para reducir la tendencia a la formación de incrustaciones en una tobera de un inyector de diésel en motores de combustión que funcionan con destilados medios, especialmente combustibles diésel, biodiésel y combinaciones de los mismos.
15. Una composición de aceite combustible que comprende
- 50 (a) de 0,001 a 1% en peso, preferiblemente de 0,005 a 0,5% en peso, de la composición según la reivindicación 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10, basado en la cantidad total de los componentes (a), (b) y (c);
- (b) de 0 a 100% en peso, preferiblemente de 0 a 98% en peso, de combustible diésel de origen mineral, basado en la cantidad total de los componentes (a), (b) y (c); y

- (c) de 0 a 100% en peso, preferiblemente de 2 a 100% en peso, de combustible biodiésel, basado en la cantidad total de los componentes (a), (b) y (c).

5 16. Concentrado que comprende

- (A) al menos un polímero de poli[(met)acrilato de alquilo] que comprende uno o más compuestos etilénicamente insaturados de fórmula general (I)



en la que

10 R es H o CH₃ y

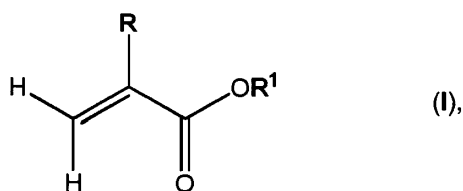
R¹ es un grupo alquilo saturado o insaturado lineal o ramificado, con de 1 a 22 átomos de carbono,

en donde el número de carbonos medio de dicho grupo alquilo R¹ en toda la molécula es 11-16 y en al menos 60% en peso, basado en la cantidad total de compuestos de fórmula general (I) usada, de los compuestos de fórmula general (I) el residuo R¹ indica un grupo alquilo con 12-18 átomos de carbono;

15 (B) al menos un copolímero de injerto que comprende

- (B1) un copolímero basado en etileno como base de injerto, comprendiendo dicha base de injerto de 60 a 85% en peso de etileno y de 15 a 40% en peso de un compuesto seleccionado de ésteres vinílicos, acrilatos, metacrilatos y α-olefinas, preferiblemente acetato de vinilo y propionato de vinilo, y

20 (B2) un polímero de poli[(met)acrilato de alquilo] que comprende uno o más compuestos etilénicamente insaturados de fórmula general (I)



en la que

R es H o CH₃ y

R¹ es un grupo alquilo saturado o insaturado lineal o ramificado, con de 1 a 22 átomos de carbono,

25 en donde el número de carbonos medio de dicho grupo alquilo R¹ en toda la molécula es 11-16 y en al menos 60% en peso, basado en la cantidad total de compuestos de fórmula general (I) usada, de los compuestos de fórmula general (I) el residuo R¹ indica un grupo alquilo con 12-18 átomos de carbono, polímero de poli[(met)acrilato de alquilo] que está injertado en la base de injerto que se menciona bajo (B1);

30 (C) al menos un copolímero a base de etileno que tiene un peso molecular medio en número M_n de 2.000 a 10.000 g/mol que comprende

(C1) de 80 a 88% en moles de etileno;

(C2) de 12 a 20% en moles de uno o más compuestos seleccionados de ésteres vinílicos, acrilatos, metacrilatos y α -olefinas, preferiblemente acetato de vinilo y acrilatos;

(D) opcionalmente uno o más aditivos para combustible adicionales y

5 (E) uno o más diluyentes.

17. Un concentrado según la reivindicación 16, en el que el copolímero a base de etileno de la composición (C) comprende de 80 a 88% en moles de etileno copolimerizado con de 12 a 20% en moles de acetato de vinilo y acrilatos.

10 18. Un concentrado según la reivindicación 16 o 17, en el que el uno o más aditivos para combustible adicionales del componente (D) se selecciona del grupo que consiste en dispersantes de ceras, dispersantes para sustancias polares, antiemulsionantes, antiespumantes, aditivos que afectan a la lubricidad, antioxidantes, mejoradores del índice de cetano, detergentes, colorantes, inhibidores de la corrosión, desactivadores de metales, pasivadores de metales y/u odorizantes.