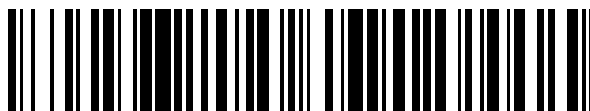


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 641**

51 Int. Cl.:

C08F 265/06	(2006.01)	C08L 51/00	(2006.01)
C10L 1/236	(2006.01)		
C08F 265/04	(2006.01)		
C10L 1/14	(2006.01)		
C10L 1/16	(2006.01)		
C10L 1/18	(2006.01)		
C10L 1/196	(2006.01)		
C10L 1/22	(2006.01)		
C10L 10/00	(2006.01)		
C10L 10/14	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.10.2013 PCT/EP2013/070913**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.05.2014 WO14067749**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2013 E 13774410 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2017 EP 2914639**

54 Título: **Procedimiento para preparar polímeros dispersantes con bajo contenido en azufre**

30 Prioridad:

02.11.2012 US 201261721689 P
13.11.2012 EP 12192331
10.05.2013 US 201361821930 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

LANGSTON, JUSTIN AUGUST;
VOLTZ, BARBARA;
MÄHLING, FRANK-OLAF;
DUCKWORTH, MICHAEL G;
HESS, BRIAN y
GOKHALE, RHISHIKESH

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 656 641 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

Procedimiento para preparar polímeros dispersantes con bajo contenido en azufre

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar poli[(met)acrilatos de alquilo] injertados (los PAMA) que contienen unidades repetitivas dispersantes en la cadena principal polimérica, así como en la capa injertada, polímeros que se caracterizan por un bajo contenido en azufre, los productos disponibles por este procedimiento y su uso como aditivo para combustibles, especialmente para destilados medios y mezclas de los mismos. La presente invención se refiere además a una composición que comprende poli[(met)acrilatos de alquilo] injertados preparados por el procedimiento según la presente invención y el uso de dicha composición como componente aditivo para combustibles, especialmente para destilados medios y mezclas de los mismos, y para mejorar las propiedades de flujo en frío de fuelóleo y composiciones de fuelóleo, especialmente para combustibles de destilados medios y mezclas de los mismos.

15 Es conocido para los expertos en la materia que los combustibles de destilados medios tipificados por gasóleo (por ejemplo, combustible para calefacción), combustible para aviones, fuelóleos, queroseno, etc., pueden almacenarse durante periodos de tiempo prolongados en condiciones desfavorables que son propicias para la formación de depósitos sólidos. Estos depósitos, que se producen durante el almacenamiento a temperatura ambiente en presencia de aire, se acumulan en coladores, filtros, tamices, etc., con los que entra en contacto el petróleo y por último taponan las aberturas con problemas resultantes en la operación. La formación de sedimentos insolubles da como resultado por ejemplo caudales del filtro disminuidos o taponamiento aumentado de las boquillas.

20 Para evitar la formación de productos envejecidos y sedimentos se añaden ciertos aditivos a los gasóleos y combustibles para calefacción en las refinerías de petróleo, en terminales de combustibles o mezcladores de combustibles. Típicamente los paquetes de aditivos usados comprenden antioxidantes, aditivos detergentes y opcionalmente mejoradores del índice de cetano como los principales constituyentes, así como mejoradores del flujo en frío y aditivos antihielo.

25 Se encontró sorprendentemente que puede usarse un copolímero de poli[(met)acrilato de alquilo] injertado que contenía monómeros N-dispersantes, tanto en la cadena principal polimérica como en la cadena lateral injertada, para estabilizar paquetes de aditivos para destilados medios. El polímero puede dispersar partículas, componentes envejecidos como lodo y goma y/o cristales de ceras de n-parafina.

30 Las especificaciones actuales de los combustibles limitan el contenido de azufre a unas pocas partes por millón (ppm). Eso significa que los aditivos que se añaden para estabilizar los combustibles o mejorar de otro modo el rendimiento de los combustibles no debería contener preferiblemente nada de azufre.

35 Se sabe comúnmente que los polímeros que contienen sustituyentes de nitrógeno básico pueden usarse como agentes tensioactivos solubles en aceite (C. B. Biswell et al., "New Polymeric Dispersants for Hydrocarbon Systems", Industrial and Engineering Chemistry 1955, 47, 8, 1598-1601). Dichos polímeros N-dispersantes pueden prepararse por copolimerización de monómeros que contienen N. Los productos dispersantes actuales contienen aproximadamente 750 ppm de azufre.

La patente de EE. UU. número 5,035,719 describe el uso de poli[(met)acrilatos de alquilo] dispersantes para la mejora de la estabilidad en el almacenamiento de destilados medios. La patente no reivindica el contenido de azufre de los polímeros preparados, ni sugiere un procedimiento para preparar dichos polímeros.

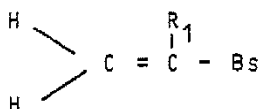
40 La patente europea EP 0 236 844 A2 describe poli(metacrilatos de alquilo) útiles como aditivos para disminuir el punto de fluidez de los aceites de petróleo y en particular fueles destilados. Dichos aditivos con acción reductora del punto de fluidez consisten en un polímero constituido por:

(a) del 10 al 30 y preferiblemente del 10 al 20 por ciento en moles de metacrilato de metilo;

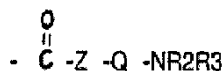
(b) del 10 al 70 y preferiblemente del 10 al 50 por ciento en moles de metacrilatos de alquilo que comprenden grupos alquilo lineales que tienen de 16 a 30 átomos de carbono;

45 (c) del 10 al 80 y más en particular del 50 al 80 y preferiblemente del 30 al 80 por ciento en moles de metacrilatos de alquilo que comprenden grupos alquilo lineales que tienen de 4 a 15 y preferiblemente de 6 a 15 átomos de carbono y/o grupos alquilo ramificados que tienen de 4 a 40 y preferiblemente de 8 a 30 átomos de carbono y opcionalmente

50 (d) de 0 a 30 y preferiblemente de 0,5 a 20 por ciento en moles de un monómero que contiene nitrógeno con acción dispersante, preferiblemente uno de la fórmula:



en donde R1 es hidrógeno o metilo y Bs es un anillo de cinco o seis miembros heterocíclico inerte o



5

en donde Z es oxígeno o NR4, Q es un puente hidrocarbonado alifático, lineal o ramificado, que tiene un total de desde 2 a 10 átomos de carbono y R2 y R3 son cada uno solo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o junto con el átomo de nitrógeno y nitrógeno adicional opcional u otros heteroátomos forman un anillo heterocíclico de cinco o seis miembros y en donde R4 es hidrógeno o alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono.

10 La patente de EE. UU. 4,161,392 describe un copolímero que comprende el producto de polimerización de olefinas de:

A. metacrilato de butilo;

15 B. un éster C8-C20 saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, alifático o aromático, de un ácido carboxílico mono-, di- o polialifático, insaturado, de longitud de cadena C1 a C6 en la cantidad de 5 a 81 por ciento en peso y

C. un compuesto etilénicamente insaturado que contiene un átomo de nitrógeno básico en la cadena lateral seleccionado del grupo que consiste en ácido dimetilaminoetilmetacrílico y 4-vinilpiridina.

Era por lo tanto un objeto de la presente invención encontrar un procedimiento para preparar un poli[(met)acrilato de alquilo] N-dispersante casi exento de azufre.

20 El procedimiento inventivo debería incluir como etapas clave:

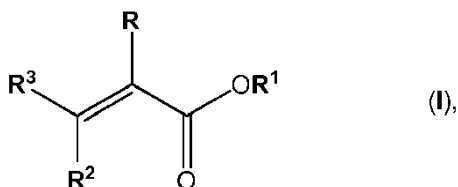
- el uso de aceites de polimerización y dilución con un contenido en azufre bajo;
- eliminación de los agentes de transferencia de cadena de tior de la fórmula y
- modificar las condiciones del procedimiento para controlar el peso molecular después de la eliminación del agente de transferencia de cadena de tior.

25 Sumario de la invención

Según un primer aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para preparar copolímeros de poli[(met)acrilato de alquilo] injertados (A), que contienen como monómero de la cadena principal polimérica, unidades que comprenden:

(A1) 0 % a 40 % en peso de uno o más compuestos, ésteres etilénicamente insaturados, de fórmula (I):

30



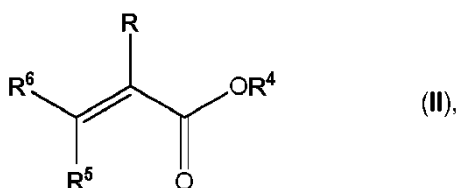
en donde

R es H o CH₃,

35 R¹ representa un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 1 a 5 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo con 3 a 5 átomos de carbono,

R² y R³ representan independientemente H o un grupo de la fórmula -COOR', en donde R' es H o un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 1 a 5 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo con 3 a 5 átomos de carbono,

(A2) 20 % a 93,5 % en peso de uno o más compuestos, ésteres etilénicamente insaturados, de fórmula (II):



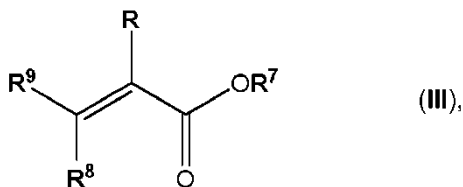
5 en donde

R es H o CH₃,

R⁴ representa un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 6 a 15 átomos de carbono,

R⁵ y **R⁶** representan independientemente H o un grupo de la fórmula -COOR'', en donde **R''** es H o un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 6 a 15 átomos de carbono,

10 (A3) 5 % a 60 % en peso de uno o más compuestos, ésteres etilénicamente insaturados, de fórmula (III):



en donde

15 **R** es H o CH₃,

R⁷ representa un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 16 a 30 átomos de carbono,

R⁸ y **R⁹** representan independientemente H o un grupo de la fórmula -COOR''' en donde **R'''** es H o un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 16 a 30 átomos de carbono y

20 (A4) 1 % a 40 % en peso de al menos un monómero N-dispersante seleccionado del grupo que consiste en: vinilpiridina, N-vinilimidazol, N-vinilpirrolidona (NVP), metacrilato de morfolinoetilo, N-vinilcaprolactama, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo (DMAEMA), metacrilato de terc-butilaminoetilo, N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida (DMAPMAm) y dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminoetilacrilamida, en donde los componentes (A1) a (A4) suman hasta el 100 % en peso y

25 (A5) 0,5 % a 10 % en peso de al menos un monómero N-dispersante seleccionado del grupo que consiste en: vinilpiridina, N-vinilimidazol, N-vinilpirrolidona (NVP), metacrilato de morfolinoetilo, N-vinilcaprolactama, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo (DMAEMA), metacrilato de terc-butilaminoetilo, N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida (DMAPMAm), dimetilaminopropilacrilamida y dimetilaminoetilacrilamida que se injerta en la cadena principal polimérica,

en donde los componentes (A1) a (A5) suman hasta el 100 % en peso,

30 comprendiendo el procedimiento las etapas de:

(a) cargar un aceite mineral en un recipiente de reacción;

(b) preparar una mezcla de monómeros de unidades monoméricas (A1) a (A4) como se describió anteriormente y un primer iniciador de la reacción;

35 (c) añadir la mezcla como se prepara en la etapa (b) al aceite mineral de la etapa (a), preferiblemente durante el transcurso de 1 a 5 horas, más preferiblemente durante el transcurso de 2 a 3 horas;

(d) polimerizar la mezcla como se obtiene en la etapa (c), preferiblemente en ausencia de agente de transferencia de cadena;

(e) opcionalmente aislar el polímero como se obtiene en la etapa (c);

- (f) añadir unidades monoméricas (A5) como se describió anteriormente;
- (g) añadir un segundo iniciador de reacción;
- (h) polimerizar la mezcla como se obtiene en la etapa (g);
- (i) opcionalmente aislar el polímero como se obtiene en la etapa (h) y/o
- 5 (j) diluir la mezcla polimérica como se obtiene en la etapa (h) o el polímero aislado obtenido en la etapa (i) con un aceite mineral para conseguir la concentración deseada de polímero en el aceite.

Descripción detallada de la invención

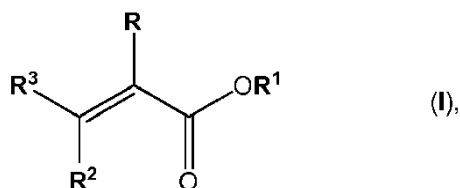
Dentro del contexto de la presente invención, el término “(met)acrilato de alquilo” se refiere tanto al acrilato de alquilo como a la especie metacrilato de alquilo o una mezcla de los mismos. Se prefieren metacrilatos de alquilo.

- 10 Ejemplos no limitantes de componente (A1) incluyen: acrilatos, metacrilatos, fumaratos y maleatos 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 *tert*-butilo y (met)acrilato de pentilo; (met)acrilatos de cicloalquilo, como (met)acrilato de ciclopentilo, (met)acrilato de ciclohexilo y (met)acrilato de 3-vinilciclohexilo;
- 15 (met)acrilatos que derivan de alcoholes insaturados como (met)acrilato de 2-propinilo, (met)acrilato de alilo y (met)acrilato de vinilo y los correspondientes fumaratos y maleatos.

El monómero (A1) está presente en una cantidad de 0 % a 40 % en peso, preferiblemente 1 % a 20 % en peso, basado en el peso total de los componentes (A1), (A2), (A3) y (A4).

En una realización más de la presente invención el componente (A1) comprende unidades de monómero de uno o más compuestos, ésteres etilénicamente insaturados, de fórmula (I):

20



en donde:

R es H o CH₃, preferiblemente CH₃,

- 25 **R¹** representa un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 1 a 5 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo con 3 a 5 átomos de carbono y

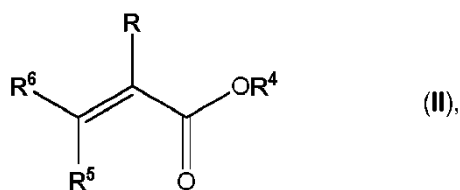
R² y **R³** representan independientemente H.

- 30 Ejemplos no limitantes del componente (A2) incluyen: (met)acrilatos, fumaratos y maleatos que derivan de alcoholes saturados, tales como (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-*tert*-butilheptilo, (met)acrilato de 3-isopropilheptilo, (met)acrilato de 2-*n*-propilheptilo, (met)acrilato de decilo, (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 y (met)acrilato de pentadecilo; (met)acrilatos de cicloalquilo tales como (met)acrilato de bornilo, (met)acrilato de 2,4,5-tri-*tert*-butil-3-vinilciclohexilo, (met)acrilato de 2,3,4,5-tetra-*tert*-butilciclohexilo; metacrilatos de oxiranilo tales como metacrilato de 10,11-epoxihexadecilo y los correspondientes fumaratos y maleatos.
- 35

El monómero (A2) está presente en una cantidad de 20 % a 93,5 % en peso, preferiblemente 30 % a 60 % en peso, basado en el peso total de los componentes (A1), (A2), (A3) y (A4).

- 40 En una realización más el monómero (A2) es un (met)acrilato de alquilo C₈₋₁₅, preferiblemente (met)acrilato de laurilo comercial o una fracción de (met)acrilato de alquilo C₁₀₋₁₅. Más preferiblemente el monómero de la cadena principal es un metacrilato de alquilo C₈₋₁₅, preferiblemente metacrilato de laurilo comercial o una fracción de metacrilato de alquilo C₁₀₋₁₅.

En una realización más de la presente invención el componente (A2) comprende unidades de monómero de uno o más compuestos, ésteres etilénicamente insaturados, de fórmula (II):



en donde:

R es H o CH₃, preferiblemente CH₃,

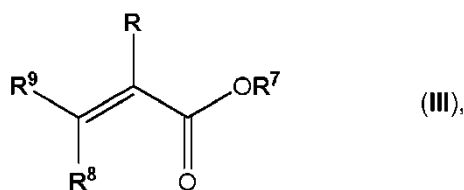
5 **R⁴** representa un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 6 a 15 átomos de carbono y

R⁵ y **R⁶** representan independientemente H.

10 Ejemplos no limitantes del componente (A3) incluyen (met)acrilatos que derivan de alcoholes saturados, tales como (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, (met)acrilato de docosilo, (met)acrilato de cetileicosilo, (met)acrilato de estearileicosilo y (met)acrilato de eicosiltetracontilo; así como los correspondientes fumaratos y maleatos y (met)acrilatos que derivan de alcoholes insaturados, tales como (met)acrilato de oleilo.

15 El monómero (A3) está presente en una cantidad de 5 % a 60 % en peso, preferiblemente 20 % a 50 % en peso, basado en el peso total de los componentes (A1), (A2), (A3) y (A4).

En una realización más de la presente invención el componente (A3) comprende unidades de monómero de uno o más compuestos, ésteres etilénicamente insaturados, de fórmula (III):



20

en donde:

R es H o CH₃, preferiblemente CH₃,

R⁷ representa un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 16 a 30 átomos de carbono,

R⁸ y **R⁹** representan independientemente H.

25 El monómero N-dispersante (A4) puede ser específicamente al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en: vinilpiridina, N-vinilimidazol, N-vinilpirrolidona (NVP), metacrilato de morfolinoetilo, N-vinilcaprolactama, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo (DMAEMA), metacrilato de *terc*-butilaminoetilo, N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida (DMPMAm), dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminoetilacrilamida y *terc*-butilacrilamida o una mezcla de los mismos.

30 En una realización más, el monómero N-dispersante (A4) es seleccionado del grupo que consiste en: N-vinilpirrolidona (NVP), metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo (DMAEMA) y N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida (DMPMAm); se prefiere especialmente N-vinilpirrolidona.

La cantidad de monómero N-dispersante (A4) es típicamente de 1 % a 40 % en peso, preferiblemente de 2 % a 30 % en peso, basado en el peso total de los componentes (A1), (A2), (A3) y (A4).

35 El monómero N-dispersante (A5), que se injerta en la cadena principal polimérica, puede ser específicamente al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en: vinilpiridina, N-vinilimidazol, N-vinilpirrolidona (NVP), metacrilato de morfolinoetilo, N-vinilcaprolactama, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo (DMAEMA), metacrilato de *terc*-butilaminoetilo, N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida (DMPMAm), dimetilaminopropilacrilamida y dimetilaminoetilacrilamida.

40 En una realización más el monómero N-dispersante (A5) es seleccionado del grupo que consiste en: N-

vinilpirrolidona (NVP), metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo (DMAEMA) y N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida (DMPMAm); se prefiere especialmente N-vinilpirrolidona.

5 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, pentadecilo y el grupo eicosilo.

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

Los grupos alqueno preferidos incluyen el grupo vinilo, alilo, 2-metil-2-propeno, 2-butenilo, 2-pentenilo, 2-decenilo y el grupo 2-eicosenilo.

10 Los poli[(met)acrilatos de alquilo] según la presente invención presentan típicamente un peso molecular medio numérico M_n de desde 3000 a 150 000, preferiblemente 10 000 a 100 000, cuando se mide por cromatografía de exclusión por tamaño, calibrado frente a un patrón de poliestireno.

15 La polidispersidad M_p/M_n de los polímeros de poli[(met)acrilato de alquilo] está preferiblemente en el intervalo de desde 1 a 8, especialmente de 1,5 a 5,0. El peso molecular medio ponderal M_p , el peso molecular medio numérico M_n y la polidispersidad M_p/M_n pueden determinarse mediante GPC usando un poliestireno como patrón.

20 El peso molecular y la polidispersidad pueden determinarse mediante métodos conocidos. Por ejemplo, pueden usarse cromatografía de permeación en gel (GPC). Es igualmente 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 en la presente memoria, se da preferencia a usar cromatografía de permeación en gel. La medición debería realizarse preferiblemente frente a patrones de polimetacrilato o poliestireno.

25 La arquitectura de la cadena principal polimérica de los polímeros de poli[(met)acrilato de alquilo] no es crítica para muchas aplicaciones y propiedades. De acuerdo con esto, estos polímeros pueden ser copolímeros aleatorios, copolímeros de gradiente, copolímeros de bloque, copolímeros estrella, polímeros hiperramificados y/o copolímeros de injerto. Pueden obtenerse copolímeros de bloque y copolímeros de gradiente, por ejemplo, modificando la composición del monómero de manera discontinua durante el crecimiento de la cadena. Según la presente
30 invención, se preparan copolímeros aleatorios como cadena principal polimérica.

La cadena principal polimérica puede prepararse en una o más etapas y es posible usar diferentes composiciones monoméricas (A1) a (A4) que pueden diferir. Esto permite que se generen mezclas de cadenas principales poliméricas, que pueden usarse ventajosamente según la invención.

35 Para preparar polímeros de injerto a partir de la composición obtenida en la etapa 1, que en general comprende al menos un polímero de cadena principal, se injerta al menos una composición de monómero (A5) en una cadena principal polimérica preparada por polimerización de una mezcla de los componentes (A1) a (A4).

Se asume que el injerto forma cadenas laterales en la cadena principal polimérica, de manera que al menos una porción del injerto se une mediante enlaces covalentes a la cadena principal polimérica.

40 El injerto puede realizarse en una o más etapas. En este contexto, es posible, entre otros, cambiar la composición de la composición de monómero (A5). Por ejemplo, pueden usarse diferentes monómeros que tengan grupos que contengan nitrógeno.

La realización de copolimerizaciones por injerto es ordinariamente conocida y se detalla, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, sexta edición, y Römpf Chemie-Lexikon en versión 2.0 de CD, donde se hace referencia a más bibliografía.

45 La polimerización habitual por radicales libres, que es especialmente adecuada para preparar copolímeros de injerto, se detalla en K. Matyjaszewski, T. P. Davis, Handbook of Radical Polymerization, Wiley Interscience, Hoboken 2002. En general, se usan un iniciador de la polimerización y un agente de transferencia de cadena para ese fin.

50 La polimerización se lleva a cabo en un aceite mineral como disolvente. El aceite mineral cargado a un recipiente de reacción como se mencionó en la etapa (a) del procedimiento como se mencionó anteriormente puede seleccionarse del grupo que consiste en aceites del Grupo II del API (*American Petroleum Institute*, por sus siglas en inglés), aceites del Grupo III del API y aceites del Grupo IV del API y se caracterizan por un contenido de azufre menor que 50 ppm, preferiblemente menor que 10 ppm.

Tabla 1: Categorías de aceites de base API (Publicación API 1509)

Grupo	Azufre, % en peso		Saturados	I. V.
I	>0,03	y/o	<90	80-119
II	≤0,03	y	≥90	80-119
III	≤0,03	y	≥90	≥120
IV	Todas polialfaolefinas (PAO)			
V	Todos los aceites no incluidos en los Grupos I-IV (aceites claros y sintéticos no PAO)			

En una realización preferida, el aceite mineral es seleccionado del grupo que consiste en Pureza 1017 (Petro Canada; contenido de azufre menor que 10 ppm), Nebase 3043 (Neste Oil), Yubase 3 (contenido de azufre menor que 10 ppm) y Yubase 4 (contenido de azufre menor que 10 ppm).

- 5 El contenido de azufre puede determinarse en general según ASTM D2622 (método de ensayo clásico para azufre en productos del petróleo por espectrometría de fluorescencia de rayos X de dispersión por longitud de onda).

En la etapa (b) las unidades de monómero (A1) a (A4) - si hay - se mezclan con un primer iniciador de reacción. Los iniciadores de reacción utilizables incluyen azoiniciadores extensamente conocidos en el campo técnico, tales como AIBN y 1,1-azobisciclohexanocarbonitrilo y también peroxicompuestos tales como peróxido de metil etil cetona, peróxido de acetilacetona, peróxido de dilaurilo, per-2-etilhexanoato de *terc*-butilo, peróxido de cetona, peroxoato de *terc*-butilo, peróxido de metil isobutil cetona, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dibenzoilo, peroxibenzoato de *terc*-butilo, peroxiisopropilcarbonato de *terc*-butilo, 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano, peroxi-2-etilhexanoato de *terc*-butilo, peracetato de *terc*-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de *terc*-butilo, peróxido de dicumilo, 1,1-bis(*terc*-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-bis(*terc*-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de *terc*-butilo, peroxidicarbonato de bis(4-*terc*-butilciclohexilo), mezclas de dos o más de los compuestos ya mencionados entre sí y mezclas de los compuestos ya mencionados con compuestos que no se han mencionado pero pueden formar asimismo radicales libres.

Otros tipos válidos de iniciadores se seleccionan del grupo que consiste en 2,2-di(*terc*-amilperoxi)propano, peroxiacetato de *terc*-butilo, peróxido de dicumilo, peroxiisobutirato de *terc*-butilo, peroxi-2-etilhexanoato de *terc*-amilo, peróxido de dibenzoilo y 1,1-di(*terc*-amilperoxi)ciclohexano.

Según la presente invención el primer iniciador de reacción usado en la etapa (b) del procedimiento ya mencionado y el segundo iniciador de reacción usado en la etapa (g) del procedimiento ya mencionado pueden ser iguales o diferentes. Preferiblemente, se seleccionan del grupo que consiste en peroxi-2-etilhexanoato de *terc*-butilo y peracetato de *terc*-butilo.

- 25 El primer iniciador de reacción usado en la etapa (b) se añade en una cantidad de desde 0,5 % a 1,5 % en peso, preferiblemente de 0,8 % a 1,2 % en peso, basado en la cantidad total de los componentes (A1) a (A4).

El segundo iniciador de reacción usado en la etapa (g) se añade en una cantidad de desde 5 % a 15 % en peso, preferiblemente de 8 % a 12 % en peso, basado en la cantidad total del componente (A5).

- 30 La adición de la mezcla como se mencionó en la etapa (c) se hace preferiblemente durante el transcurso de 1 a 5 horas, más preferiblemente durante el transcurso de 2 a 3 horas.

La polimerización de la mezcla como se obtiene en la etapa (c) y se menciona en la etapa (d) puede llevarse a cabo en presencia o ausencia de un agente de transferencia de cadena.

- 35 Son agentes de transferencia de cadena adecuados en particular compuestos sin azufre que son conocidos de por sí. Estos incluyen, por ejemplo, sin ninguna intención de que esto imponga ninguna restricción, alfa-metilestireno(2,4-difenil-4 metil-1-penteno) dimérico, éteres de enol de aldehídos alifáticos y/o cicloalifáticos, terpenos, alfa-terpineno, terpinoles, 1,4-ciclohexadieno, 1,4-dihidronaftaleno, 1,4,5,8-tetrahidronaftaleno, 2,5-dihidrofurano, 2,5-dimetilfurano y/o 3,6-dihidro-2H-pirano; se da preferencia a un alfa-metilestireno dimérico.

- 40 Estos agentes de transferencia de cadena están comercialmente disponibles. También se pueden preparar de la manera conocida para los expertos en la materia. Por ejemplo, la preparación de alfa-metilestireno dimérico se describe en la patente alemana DE 966 375. Los éteres de enol de aldehídos alifáticos y/o cicloalifáticos se describen en la patente alemana DE 3 030 373. La preparación de terpenos se explica en la patente europea EP 80 405. Las memorias descriptivas publicadas de las patentes japonesas JP 78/121 891 y JP 78/121 890 explican la

preparación de alfa-terpineno, terpinoles, 1,4-ciclohexadieno, 1,4-dihidronaftaleno, 1,4,5,8-tetrahidronaftaleno. La preparación de 2,5-dihidrofurano, 2,5-dimetilfurano y 3,6-dihidro-2H-pirano se explica en la memoria descriptiva publicada de la patente alemana DE 2 502 283.

5 En un aspecto preferido de la presente invención la polimerización de la etapa (d) se realiza en ausencia de agente de transferencia de cadena.

La polimerización de la cadena principal polimérica puede realizarse a presión estándar, presión reducida o presión elevada. La temperatura de polimerización no debería exceder la de 200 °C. En general, sin embargo, está en el intervalo de -20 °C a 200 °C, preferiblemente 50 °C a 150 °C y más preferiblemente 80 °C a 130 °C.

10 El polímero obtenido en la etapa (d) puede aislarse o injertarse directamente sin ninguna etapa de aislamiento y/o purificación adicional.

También el polímero obtenido en la etapa (h) puede aislarse o injertarse directamente sin ninguna etapa de aislamiento y/o purificación adicional.

En una realización preferida de la presente invención los procedimientos de dos etapas se llevan a cabo como una reacción en recipiente único.

15 Un segundo aspecto de la presente invención se refiere al copolímero de poli[(met)acrilato de alquilo] injertado preparado por el procedimiento como se mencionó anteriormente, caracterizado por un contenido de azufre de a lo sumo 100 ppm (0 ppm a 100 ppm), preferiblemente a lo sumo 50 ppm (0 ppm a 50 ppm) y más preferiblemente a lo sumo 40 ppm (0 ppm a 40 ppm).

20 Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso de los copolímeros de poli[(met)acrilato de alquilo] injertados como se definió anteriormente como compatibilizador para paquetes de aditivos, especialmente para paquetes de aditivos para destilados medios.

Un cuarto aspecto de la presente invención se refiere al uso de los copolímeros de poli[(met)acrilato de alquilo] injertados como se definió anteriormente como un componente en paquetes de aditivos para estabilizar destilados medios.

25 Un quinto aspecto de la presente invención se refiere al uso de copolímeros de poli[(met)acrilato de alquilo] injertados como se definió anteriormente para mejorar las propiedades de flujo en frío de destilados medios.

Un objeto más de la presente invención se refiere a un método para mejorar las propiedades de flujo en frío de composiciones de fuelóleo, comprendiendo las etapas de:

30 añadir al menos un copolímero de poli[(met)acrilato de alquilo] injertado como se describió anteriormente a combustibles, especialmente a combustibles de destilados medios y mezclas de los mismos y mezclar la composición resultante.

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.

35 Un sexto aspecto de la presente invención se refiere al uso de los copolímeros de poli[(met)acrilato de alquilo] injertados como se definió anteriormente para reducir la sedimentación de cera de n-parafina en destilados medios, preferiblemente en combustibles diésel y mezclas de los mismos.

Habiéndose descrito en general la presente invención, puede obtenerse un mejor entendimiento por la referencia a ciertos ejemplos específicos que se proporcionan en la presente memoria para fines de ilustración sólo y no se destinan a ser limitantes a menos que se especifique de otro modo.

40 **Parte experimental**

Las siguientes sustancias se usaron en el procedimiento de síntesis de los polímeros:

Nombre de Ejemplo	Descripción
Aceite mineral #1	Aceite mineral obtenido en Sunoco con una viscosidad de $3,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (3,6 cSt) a 100 °C y un contenido de azufre de 600 ppm
Aceite mineral #2	Aceite mineral obtenido en Flint Hill Resources con una viscosidad de $3,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (3,2 cSt) a 100°C y un contenido de azufre de 1 ppm
Éster #1	éster de ácido metacrílico preparado con ALFOL® 1214 de Sasol North America Inc.
Éster #2	éster de ácido metacrílico preparado con ALFOL® 1620 de Sasol North America Inc.
Éster #3	Metacrilato de <i>iso</i> -butilo
LUPEROX® 26	peroxi-2-etilhexanoato de <i>terc</i> -butilo
LUPEROX® 7M50	Peracetato de <i>terc</i> -butilo

ALFOL® 1214 - Distribución de homólogo

Indice C	% en peso
C ₈ y menor	0,5
C ₁₀	1,5
C ₁₂	51-57
C ₁₄	41-47
C ₁₆ y mayor	<2

ALFOL® 1620 - Distribución de homólogo

Indice C	% en peso
n-C ₁₆	46,6-52,6
n-C ₁₈	29,4-35,4
n-C ₂₀	12,5-16,5
n-C ₂₂	< 1,7
n-C ₂₄	< 3

5 Los pesos moleculares de los polímeros descritos se determinaron por uno de los siguientes métodos:

(a) sistema GPC que consiste en un sistema Waters Alliance 2695 provisto de un detector de IR modelo 2414. Se usaron dos columnas Waters Styragel 5E con THF a un caudal de 1,0 mL/min y una temperatura de 40 °C. Se realizó la calibración con un poli(metacrilato de alquilo) amplio.

5 (b) sistema GPC que consiste en una bomba Agilent 1100 Series provista de desgasificador en línea PSS SECcurity, detectores de IR Agilent 1100 series (detección de la temperatura 40 °C) y UV (longitud de onda 239 nm). Se usaron cinco columnas SDV y una columna de separación de disolvente con THF como eluyente a un caudal de 1,0 mL/min. Se realizó la calibración con patrones de PMMA obtenidos de PSS (Mainz).

Polímero 1: Copolímero dispersante de poli[(met)acrilato de alquilo] con alto contenido de azufre (ejemplo comparativo)

10 Se cargaron 57,5 g de aceite mineral #1 en un matraz de fondo redondo de vidrio de cuatro bocas provisto de agitador de vidrio, condensador y termopar. Se preparó una mezcla de 251,5 g de éster #1, 190,5 g de éster #2, 77,7 g de éster #3, 32,8 g de N-vinilpirrolidona (NVP), 0,86 g de dodecilmercaptano (DDM) y 2,01 g de LUPEROX 26. Se añadieron 336 g de la mezcla al matraz de fondo redondo que contenía aceite mineral #1. Se calentó la reacción a 115 °C. Se añadió el resto de la mezcla al matraz de fondo redondo mediante un embudo de adición durante el transcurso de 90 minutos. Se mantuvo la temperatura de la mezcla de reacción a 115 °C durante el transcurso de la adición.

15 Después de la adición completa de la mezcla, se mantuvo la reacción a 115 °C durante unos 30 minutos adicionales. Después se elevó la temperatura de la reacción a 125 °C y se añadieron 23,0 g de N-vinilpirrolidona seguido por 2,3 g de LUPEROX 7M50. Se mantuvo la mezcla de reacción a 125 °C durante unos 120 minutos adicionales. Finalmente, se añadió el aceite mineral #1 para conseguir la concentración deseada de polímero en el aceite.

M _p :	220 000 g/mol
M _n :	81 000 g/mol
IPD:	2,72
contenido de nitrógeno:	1,2 %
contenido de azufre:	750 ppm (determinado por XRF según ASTM D2622)

20 Polímero 2: Copolímero de poli[(met)acrilato de alquilo] injertado con monómeros N-dispersantes en la cadena principal y la capa de injerto

25 Se cargaron 374,1 g de aceite mineral #2 en un matraz de fondo redondo de vidrio de cuatro bocas provisto de agitador de vidrio, condensador y termopar. Se calentó el aceite a 115 °C. Se preparó una mezcla de 251,5 g de éster #1, 190,5 g de éster #2, 77,7 g de éster #3, 32,8 g de N-vinilpirrolidona y 5,76 g de LUPEROX 26. Se añadió la mezcla completa al matraz de fondo redondo por un embudo de adición durante el transcurso de 120 minutos. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo a 115 °C durante todo el transcurso de la adición. Después de la adición completa de la mezcla, se mantuvo la reacción a 115 °C durante unos 30 minutos adicionales. Después se elevó la temperatura de la reacción a 125 °C y se añadieron 23,0 g de N-vinilpirrolidona seguido por 2,3 g de LUPEROX 7M50. Se mantuvo la mezcla de reacción a 125 °C durante unos 120 minutos adicionales. Finalmente, se añadió el aceite mineral #2 para conseguir la concentración deseada de polímero en aceite.

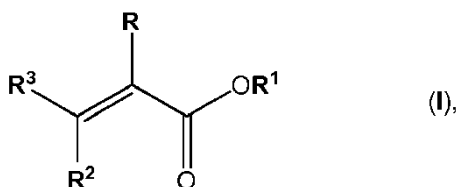
30

M _p :	119 000 g/mol
M _n :	47 500 g/mol
IPD:	2,51
contenido de nitrógeno:	1,2 %
contenido de azufre:	40 ppm (determinado por XRF según ASTM D2622)

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar copolímeros (A) de poli[(met)acrilato de alquilo] injertados que contienen una cadena principal polimérica que comprende las siguientes unidades monoméricas (A1) a (A4):

5 (A1) 0 % a 40 % en peso, basado en el peso total de los componentes (A1), (A2), (A3) y (A4), de uno o más compuestos, ésteres etilénicamente insaturados, de fórmula (I):



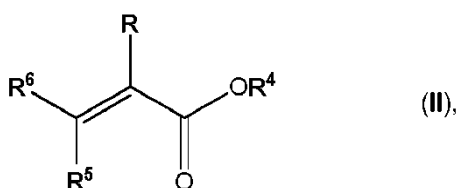
en donde:

10 **R** es H o CH₃,

R¹ representa un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 1 a 5 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo con 3 a 5 átomos de carbono,

15 **R**² y **R**³ representan independientemente H o un grupo de la fórmula -COOR', en donde **R**' es H o un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 1 a 5 átomos de carbono o un grupo cicloalquilo con 3 a 5 átomos de carbono,

(A2) 20 % a 93,5 % en peso, basado en el peso total de los componentes (A1), (A2), (A3) y (A4), de uno o más compuestos, ésteres etilénicamente insaturados, de fórmula (II):



20

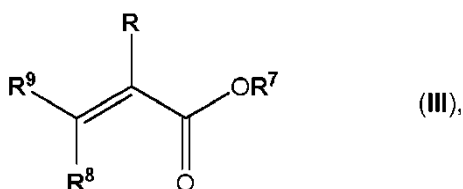
en donde:

R es H o CH₃,

R⁴ representa un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 6 a 15 átomos de carbono,

25 **R**⁵ y **R**⁶ representan independientemente H o un grupo de la fórmula -COOR'', en donde **R**'' es H o un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 6 a 15 átomos de carbono,

(A3) 5 % a 60 % en peso, basado en el peso total de los componentes (A1), (A2), (A3) y (A4), de uno o más compuestos, ésteres etilénicamente insaturados, de fórmula (III):



30

en donde:

R es H o CH₃,

R⁷ representa un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 16 a 30 átomos de carbono,

R^8 y R^9 representan independientemente H o un grupo de la fórmula $-COOR'''$ en donde R''' es H o un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado, con 16 a 30 átomos de carbono y

5 (A4) 1 % a 40 % en peso, basado en el peso total de los componentes (A1), (A2), (A3) y (A4), de al menos un monómero N-dispersante seleccionado del grupo que consiste en: vinilpiridina, N-vinilimidazol, N-vinilpirrolidona (NVP), metacrilato de morfolinoetilo, N-vinilcaprolactama, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo (DMAEMA), metacrilato de terc-butilaminoetilo, N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida (DMAPMam), dimetilaminopropilacrilamida y dimetilaminoetilacrilamida,

en donde los componentes (A1) a (A4) suman hasta el 100 % en peso, basado en el peso total de los componentes (A1), (A2), (A3) y (A4);

10 y

(A5) 0,5 % a 10 % en peso, basado en el peso total de los componentes (A1) a (A5), de una unidad de monómero, que se injerta en la cadena principal polimérica, que consiste en al menos un monómero N-dispersante seleccionado del grupo que consiste en: vinilpiridina, N-vinilimidazol, N-vinilpirrolidona (NVP), metacrilato de morfolinoetilo, N-vinilcaprolactama, metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo (DMAEMA), metacrilato de terc-butilaminoetilo, N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida (DMAPMam), dimetilaminopropilacrilamida y dimetilaminoetilacrilamida,

15 comprendiendo el procedimiento las etapas de:

(a) cargar un aceite mineral en un recipiente de reacción;

(b) preparar una mezcla de monómeros de unidades monoméricas (A1) a (A4) como se describió anteriormente y un primer iniciador de la reacción;

20 (c) añadir la mezcla como se prepara en la etapa (b) al aceite mineral de la etapa (a), preferiblemente durante el transcurso de 1 a 5 horas, más preferiblemente durante el transcurso de 2 a 3 horas;

(d) polimerizar la mezcla como se obtiene en la etapa (c), preferiblemente en ausencia de agente de transferencia de cadena;

(e) opcionalmente aislar el polímero como se obtiene en la etapa (c);

25 (f) añadir unidades monoméricas (A5) como se describió anteriormente;

(g) añadir un segundo iniciador de reacción;

(h) polimerizar la mezcla como se obtiene en la etapa (g);

(i) opcionalmente aislar el polímero como se obtiene en la etapa (h) y/o

30 (j) diluir la mezcla polimérica como se obtiene en la etapa (h) o el polímero aislado obtenido en la etapa (i) con un aceite mineral para conseguir la concentración deseada de polímero en el aceite.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde en la fórmula (I) del componente (A1) R^2 y R^3 son cada uno hidrógeno.

3. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde en la fórmula (II) del componente (A2) R^5 y R^6 son cada uno hidrógeno.

35 4. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde en la fórmula (III) del componente (A3) R^8 y R^9 son cada uno hidrógeno.

5. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el monómero N-dispersante del componente (A4) es N-vinilpirrolidona (NVP).

40 6. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el monómero N-dispersante del componente (A5) que se injerta en la cadena principal polimérica de los componentes (A1) a (A4) es N-vinilpirrolidona (NVP).

7. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el poli[(met)acrilato de alquilo] tiene un peso molecular medio numérico M_n de desde 3000 a 150 000 g/mol.

8. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por una de las siguientes características:

45 • el primer iniciador de reacción usado en la etapa (b) y el segundo iniciador de reacción usado en la etapa (g) pueden ser iguales o diferentes.

• el primer iniciador de reacción usado en la etapa (b) se añade en una cantidad de desde 0,5 % a 1,5 % en peso,

preferiblemente en una cantidad de desde 0,8 % a 1,2 % en peso, basado en la cantidad total de los componentes (A1) a (A4) y

- el segundo iniciador de reacción usado en la etapa (g) se añade en una cantidad de desde 5 % a 15 % en peso, preferiblemente en una cantidad de desde 8 % a 12 % en peso, basado en la cantidad total del componente (A5).

5 9. Un copolímero de poli[(met)acrilato de alquilo] injertado preparado por el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por un contenido de azufre de a lo sumo 50 ppm.

10. Uso de un copolímero de poli[(met)acrilato de alquilo] injertado según la reivindicación 9 durante al menos uno de los siguientes fines:

10 • como un compatibilizador para paquetes de aditivos, especialmente para paquetes de aditivos para destilados medios, en donde el paquete de aditivos comprende preferiblemente uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en: mejoradores del flujo en frío, dispersantes, mejoradores de la conductividad, desemulsionantes, antiespumantes, aditivos de lubricidad, antioxidantes, mejoradores del índice de cetano, detergentes, tintes, marcadores, inhibidores de la corrosión, desactivadores de metales, pasivantes de metales, aditivos antihielo, eliminadores de H₂S, biocidas, odorizantes y/u otros compatibilizantes;

15 • como componente en paquetes de aditivos para estabilizar destilados medios;

- para mejorar las propiedades de flujo en frío de destilados medios y

- para reducir la sedimentación de cera de n-parafina en destilados medios, preferiblemente en gasóleos.

11. El uso según la reivindicación 10, caracterizado por que el destilado medio es un combustible, que comprende:

20 (a) de 0 % a 99 % en peso, preferiblemente 1 % a 20 % en peso, de al menos un biofuelóleo que se basa en ésteres de ácidos grasos y

(b) de 1 % a 100 % en peso, preferiblemente 80 % a 99 % en peso, de destilados medios de origen fósil y/o de origen vegetal y/o animal, que son esencialmente mezclas hidrocarbonadas y están exentas de ésteres de ácidos grasos,

en donde los componentes (a) y (b) suman hasta 100 % en peso.

25 12. Composición, que comprende:

(A) 10 % a 90 % en peso de un copolímero de poli[(met)acrilato de alquilo] injertado según la reivindicación 9 y

(B) 10 % a 90 % en peso de un disolvente hidrocarbonado o un aceite o una mezcla de un disolvente hidrocarbonado y un aceite,

30 en donde los componentes (A) y (B) suman hasta 100 % en peso.

13. Uso de una composición según la reivindicación 12 para al menos uno de los siguientes fines:

35 • como un compatibilizador para paquetes de aditivos, para destilados medios, en donde el paquete de aditivos comprende preferiblemente uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en: mejoradores del flujo en frío, dispersantes, mejoradores de la conductividad, desemulsionantes, antiespumantes, aditivos de lubricidad, antioxidantes, mejoradores del índice de cetano, detergentes, tintes, marcadores, inhibidores de la corrosión, desactivadores de metales, pasivantes de metales, aditivos antihielo, eliminadores de H₂S, biocidas, odorizantes y/u otros compatibilizantes;

- como componente en paquetes de aditivos para estabilizar destilados medios;

- para mejorar las propiedades de flujo en frío de destilados medios y

- para reducir la sedimentación de cera de n-parafina en destilados medios, preferiblemente en gasóleos.

14. El uso según la reivindicación 13, caracterizado por que el destilado medio es un combustible, que comprende:

(a) de 0 % a 99 % en peso, preferiblemente 1 % a 20 % en peso, de al menos un biofuelóleo que se basa en ésteres de ácidos grasos y

45 (b) de 1 % a 100 % en peso, preferiblemente 80 % a 99 % en peso, de destilados medios de origen fósil y/o de origen vegetal y/o animal, que son esencialmente mezclas hidrocarbonadas y están exentas de ésteres de ácidos grasos,

en donde los componentes (a) y (b) suman hasta 100 % en peso.