

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 776 985**

51 Int. Cl.:

**C08G 8/12** (2006.01)

**C08G 8/28** (2006.01)

**C10L 1/00** (2006.01)

**C10L 10/14** (2006.01)

**C10L 1/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2011 PCT/IB2011/055863**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012 WO12085865**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2011 E 11810689 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020 EP 2655456**

54 Título: **Utilización de resinas de alquilfenol-aldehído modificadas, como aditivos para mejorar las propiedades en frío de carburantes y combustibles de hidrocarburos líquidos**

30 Prioridad:

**23.12.2010 FR 1061193**

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

**03.08.2020**

73 Titular/es:

**TOTAL MARKETING SERVICES (100.0%)  
24, Cours Michelet  
92800 Puteaux , FR**

72 Inventor/es:

**DOLMAZON, NELLY;  
PAPIN, GÉRALDINE y  
TORT, FRÉDÉRIC**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 776 985 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

Utilización de resinas de alquilfenol-aldehído modificadas, como aditivos para mejorar las propiedades en frío de carburantes y combustibles de hidrocarburos líquidos

5 La presente invención se refiere a nuevas resinas de alquilfenol-aldehído utilizables en particular como aditivos anti-sedimentación de parafinas para aceites y destilados de aceites y, particularmente para carburantes y combustibles hidrocarbonados líquidos.

10 Las resinas de alquilfenol-aldehídos procedentes de la condensación de un alquil-fenol y un aldehído se conocen desde hace tiempo como agentes para mejorar la fluidez para aceites minerales: véase, por ejemplo, el documento EP 311.452 que describe productos de condensación de al menos 80% en moles de dialquilfenoles y aldehídos que tienen de 1 a 30 átomos de carbono; documento EP 857.776 que describe la utilización de resinas de alquilfenol-aldehído en las que los grupos alquilo del alquilfenol tienen de 4 a 12 átomos de carbono y el aldehído de 1 a 4 átomos de carbono y que no contienen más de 10% en moles de alquilfenoles que tengan más de un grupo alquilo, en asociación con co- o ter-polímeros de etileno/éster vinílico, para mejorar la fluidez de aceites minerales; documento EP 1.584.673 que describe resinas de alquilfenol-aldehído con un Mn (peso molecular numérico) entre 1.000 y 3.000 procedentes de la condensación de un aldehído de C1-C4 y una mezcla de alquilfenoles mayoritaria en monoalquilfenol, teniendo el grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, destinadas a mejorar las propiedades de fluidez en frío de composiciones de carburantes; el documento WO 99/61562 describe una composición aditiva obtenida mediante la mezcla de al menos un producto procedente de la condensación de aldehídos y/o cetonas con al menos un compuesto aromático, de al menos un polímero de etileno y al menos un compuesto nitrogenado polar diferente del producto procedente de la condensación de aldehídos y/o cetonas con al menos un compuesto aromático; el documento US 2.743.252 describe resinas de fenol-aldehído modificadas por grupos aminos hidroxilados.

25 Las resinas de alquilfenol-aldehído modificadas han sido propuestas también como aditivos para mejorar la fluidez en frío de aceites minerales: el documento EP 1.767.610 describe resinas de alquilfenol cuya reacción de condensación con aldehídos se realiza en presencia de ácidos grasos que tienen de 2 a 50 átomos de carbono, o sus derivados, como ésteres.

30 La presente invención propone nuevas resinas de alquilfenol-aldehído modificadas que pueden ser modificadas que pueden ser utilizadas para mejorar la estabilidad en frío de carburantes y combustibles hidrocarbonados líquidos y, más particularmente, la fluidez a baja temperatura, limitando la sedimentación de parafinas contenidas en los carburantes y combustibles líquidos.

Las resinas de alquilfenil-aldehído modificadas que pueden ser utilizadas según la invención pueden ser obtenidas mediante reacción de Mannich de una resina de condensación de alquilfenol-aldehído

- con al menos un aldehído y/o una cetona que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono;

35 • al menos un compuesto hidrocarbonado que tiene al menos un grupo alquilmonoamino o alquilpoliamino (es decir, que tiene varios grupos amino) que tiene entre 4 y 30 átomos de carbono, denominado en lo que sigue alquilamino,

Siendo en sí misma dicha resina de condensación de alquilfenol-aldehído susceptible de ser obtenida mediante condensación

40 • de al menos un alquilfenol sustituido con al menos un grupo alquilo, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente un monoalquilfenol,

- con al menos un aldehído y/o una cetona que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono.

Las resinas de alquilfenol-aldehído son conocidas por sí mismas.

45 Según un modo de realización preferido, las resinas de alquilfenol-aldehído modificadas que pueden ser utilizadas según la invención pueden ser obtenidas a partir de al menos un alquilfenol sustituido en para; preferentemente al menos nonilfenol.

50 El número medio de anillos fenólicos por molécula de resina de nonilfenol-aldehído preferida es preferentemente superior a 6 e inferior o igual a 25 y, preferentemente, comprendido entre 8 y 17 y, más particularmente, entre 9 y 16 anillos fenólicos por molécula. El número de anillos fenólicos puede ser determinado mediante RMN o mediante GPC.

Según un modo de realización preferido, las resinas de alquilfenol-aldehído modificadas que pueden ser utilizadas según la invención pueden ser obtenidas a partir de al menos un aldehído y/o una cetona escogidos entre formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, 2-etil-hexanal, benzaldehído, acetona, preferentemente

al menos formaldehído.

Según un modo de realización preferido, las resinas de alquilfenol-aldehído modificadas que pueden ser utilizadas según la invención pueden ser obtenidas a partir de al menos una alquilamina que tiene al menos un grupo amino primario.

- 5 Según un modo de realización preferido, las resinas de alquilfenol-aldehído modificadas que pueden ser utilizadas según la invención pueden ser obtenidas a partir de al menos una alquilamina de cadena grasa que tiene entre 12 y 24 átomos de carbono, preferentemente entre 12 y 22 átomos de carbono.

- 10 Según un modo de realización particularmente preferido, las resinas de alquilfenol-aldehídos modificadas que pueden ser utilizadas según la invención pueden ser obtenidas a partir de al menos una alquilamina que tiene al menos un grupo amino primario y que comprende una cadena grasa que tiene entre 12 y 24 átomos de carbono, preferentemente entre 12 y 20 átomos de carbono.

- 15 Las alquilaminas comerciales en general no son compuestos puros sino mezclas. Entre las alquilaminas comercializadas adecuadas se pueden citar, en particular, las alquilaminas de cadena grasa comercializadas bajo las denominaciones: Noram®, Duomeen®, Dinoram®, Trinoram®, Triameen®, Armeen®, Polyram®, Lilamin® y Cemulcat®.

La viscosidad de las resinas de condensación de alquilfenol-aldehído modificadas que pueden ser utilizadas según la invención diluidas con un 30% en peso de disolvente aromático, medidas a 50°C por medio de un reómetro dinámico con una velocidad de cizallamiento de 100 s<sup>-1</sup> está comprendida en general entre 1.000 y 10.000 mPa.s, preferentemente entre 1500 y 6000 mPa.s y, ventajosamente, entre 2500 y 5000 mPa.s.

- 20 Las resinas de alquilfenol-aldehído modificadas según la invención pueden ser utilizadas como aditivos para mejorar las propiedades en frío de aceites combustibles y destilados de aceites de origen petrolífero y/o de origen renovable y, más particularmente de destilados medios cuyo intervalo de temperatura de ebullición está comprendido mayoritariamente entre 100 y 500° C.

- 25 Los aceites en bruto y los destilados medios, obtenidos a partir de aceites en bruto de origen petrolero mediante destilación, como el gasóleo, el carburante Diesel o el fuelóleo doméstico contienen, según la procedencia de los aceites en bruto, diferentes cantidades de n-alcanos o n-parafinas que mediante una bajada de la temperatura, normalmente por debajo de 0° C, cristalizan en forma de cristales o en forma de laminillas que tienen tendencia a aglomerarse: se produce así un deterioro de las características de fluidez de los aceites y destilados; se observan entonces dificultades durante el transporte, almacenamiento y/o el uso del aceite o combustible: los cristales de cera tienen tendencia a bloquear los conductos, canalizaciones, bombas y filtros, por ejemplo, en los circuitos de carburante de los vehículos automóviles.

En invierno o en condiciones de utilización del aceite o del destilado a una temperatura inferior a 0° C, el fenómeno de la cristalización puede conducir a depósitos sobre las paredes de las canalizaciones, incluso hasta un bloqueo completo.

- 35 Estos problemas son bien conocidos en el campo de los carburantes y combustibles hidrocarbonados líquidos en los que se han propuesto numerosos aditivos o mezclas de aditivos y son comercializados para reducir el tamaño de los cristales de cera y/o para cambiar su forma y/o impedir que se formen. Es preferido un tamaño de los cristales lo más pequeño posible ya que esto minimiza los riesgos de bloqueo o taponamiento del filtro.

- 40 Los agentes de mejora de la fluidez habituales para los aceites en bruto y los destilados medios son co- y ter-polímeros de etileno y éster(es) vinílico(s) y/o acrílico(s), solos o mezclados con compuestos solubles en un aceite de bajo peso molecular o polímeros que contienen uno o varios grupos éster, amido, imido, amonio sustituido con al menos una cadena de alquilo.

- 45 Además de la mejora de la fluidez del aceite y el destilado, otro objetivo de los aditivos de mejora de la fluidez es asegurar la dispersión de los cristales de parafinas, de forma que se retrase o se impida la sedimentación de cristales de parafinas y, por tanto, la formación de una capa con elevado contenido de parafinas en el fondo de los recipientes, cubas o depósitos de almacenamiento; estos aditivos dispersantes de parafinas se denominan WASA (siglas en inglés de *wax anti-settling additive*).

- 50 Los inventores han comprobado que las resinas de alquilfenol-aldehído modificadas según la invención poseen una actividad dispersante de parafinas: permiten limitar la sedimentación de las parafinas cristalizadas sin adición de un agente dispersante complementario. Por tanto, una mezcla de co- y ter-polímero(s) de etileno y éster(es) vinílico(s) y/o éster(es) acrílico(s) con al menos una resina de alquilfenol-aldehído modificada objeto de la invención permite evitar la sedimentación de los cristales de parafinas a baja temperatura.

- 55 Las resinas de alquilfenol-aldehído modificadas según la invención pueden ser utilizadas para mejorar el comportamiento en frío y, en particular, la dispersión de las parafinas en los carburantes y combustibles líquidos basados en aceites hidrocarbonados y destilados medios cuyo intervalo de temperaturas de ebullición está

comprendido mayoritariamente entre 100 y 500° C.

En particular, los carburantes y combustibles líquidos a los que se añaden las resinas de alquilfenol-aldehído modificadas según la invención son, por ejemplo, combustible para turbinas, gasóleo o carburante diesel, fuelóleo doméstico, fuelóleo pesado que tiene un intervalo de ebullición de 120 a 500° C, preferentemente de 140 a 400° C.

- 5 En general, el contenido de azufre de las composiciones de carburantes y combustibles líquidos es inferior a 5.000 ppm, preferentemente inferior a 500 ppm y, más preferentemente, inferior a 50 ppm, incluso inferior a 10 ppm y ventajosamente sin azufre, particularmente para los carburantes de tipo gasóleo y para turbinas.

10 Los carburantes y combustibles líquidos comprenden destilados medios con una temperatura de ebullición comprendida entre 100 y 500° C; la temperatura de comienzo de la cristalización T<sub>cc</sub> es frecuentemente superior o igual -20° C, en general comprendida entre -15° C y + 10° C. Estos destilados pueden ser escogidos, por ejemplo entre los destilados obtenidos mediante destilación directa de hidrocarburos en bruto, destilados bajo vacío, destilados con hidrotratamiento, destilados procedentes del craqueo catalítico y/o del hidrocrqueo de destilados bajo vacío, destilados resultantes de procedimientos de conversión de tipo ARDS (por desulfuración del residuo atmosférico) y/o viscorreducción, destilados procedentes de mejora de cortes de Fischer Tropsch, destilados resultantes de la conversión BTL (biomasa en líquido), biomasa vegetal y/o animal y/o sus mezclas.

15 Los carburantes y combustibles líquidos pueden contener destilados procedentes de operaciones de refinado más complejas que las procedentes de la destilación directa de hidrocarburos que pueden proceder, por ejemplo, de procedimientos de craqueo, hidrocrqueo y/o craqueo catalítico y de procedimientos de viscorreducción.

20 Los carburantes y combustibles líquidos pueden contener también nuevas fuentes de destilados, entre las que se pueden citar en particular:

- los cortes más pesados procedentes de los procedimientos de craqueo y viscorreducción concentrados en parafinas pesadas, que comprenden más de 18 átomos de carbono,
- los destilados sintéticos procedentes de la transformación de gas como los procedentes del procedimiento Fischer Tropsch,
- 25 - los destilados sintéticos resultantes del tratamiento de biomasa de origen vegetal y/o animal, como particularmente el NexBTL,
- y los aceites vegetales y/o animales y/o sus ésteres, como los ésteres metílicos o etílicos de aceites vegetales (EMHV, EEHV),
- los aceites vegetales y/o animales hidrotratados y/o hidrocrqueados y/o hidrodeseoxigenados (HDO),
- 30 - o incluso los biodiesel de origen animal y/o vegetal.

Estas nuevas bases de carburantes y combustibles pueden ser utilizadas solas o mezcladas con destilados medios petrolíferos clásicos como base de carburante y/o base de fuelóleo doméstico; comprenden en general cadenas largas parafínicas superiores o iguales a 10 átomos de carbón y, preferentemente, de C14 a C30.

35 Según un modo de realización de la invención, las resinas de alquilfenol-aldehído modificadas según la invención se utilizan en carburantes y combustibles líquidos en asociación con al menos un aditivo mejorador de la fluidez en frío, como copolímeros y terpolímeros de etileno y éster(es) vinílico(s) y/o acrílico(s). Como ejemplo de aditivos mejoradores de la fluidez en frío de tipo copolímeros se pueden citar los EVA (copolímeros de etileno y acetato de vinilo); como ejemplos de terpolímeros se pueden citar los descritos en los documentos EP 1-962-196, WO 09/106743 y WO 09/106744.

40 Según un modo de realización de la invención, las resinas de alquilfenol-aldehído modificadas según la invención pueden ser utilizadas en asociación con al menos un aditivo dispersante de parafinas diferente de las resinas de alquilfenol-aldehído modificadas según la invención. Entre los aditivos dispersantes y las parafinas se pueden citar los compuestos nitrogenados polares.

45 Según un modo de realización preferido, las resinas de alquilfenol-aldehído modificadas según la invención se utilizan en carburantes y combustibles líquidos sin adición de dispersante, escogido, por ejemplo, entre compuestos nitrogenados polares.

50 Según un modo de realización preferido, las resinas de alquilfenol-aldehído modificadas según la invención se utilizan en asociación con al menos un aditivo dispersante de parafinas diferentes de las resinas de alquilfenol-aldehído modificadas según la invención como, por ejemplo, una resina de alquilfenol-aldehído no modificada y ocasionalmente con al menos un aditivo mejorador de la fluidez en frío.

Según un modo de realización preferido, se disuelve o dispersa cada aditivo por separado o las mezclas de aditivos con uno o varios agentes disolventes o dispersantes antes de la adición a los aceites o a los destilados. Los agentes

disolventes o dispersantes son, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos o mezclas de hidrocarburos, por ejemplo, fracciones gasolina, de queroseno, decano, pentadecano, tolueno, xileno y/o etilbenceno y/o mezclas de disolventes comerciales como Solvarex 10, Solvarex LN, Solvent Naphta, Shellsol AS, Shellsol O, Solvesso 150, Solvesso 150 ND, Solvesso 200, Exxsol, ISOPAR.

5 Se pueden añadir también adyuvantes de disolución polares como 2-etilhexanol, decanol, isodecanol y/o isotridecanol.

10 Aparte de los aditivos mencionados en los modos de realización que anteceden, a saber, resinas de alquilfenol-aldehído modificadas según la invención, los aditivos mejoradores de la fluidez en frío, los aditivos dispersantes de parafinas, pueden ser añadidos también otros aditivos como agentes inhibidores de la corrosión, aditivos de detergencia, aditivos anti-turbidez, aditivos mejoradores de la conductividad, colorantes, reodorantes, aditivos lubricantes o de untuosidad, etc.

Entre estos otros aditivos se pueden citar particularmente:

15 a) aditivos de procetano, particularmente (pero no limitativamente) escogidos entre nitratos de alquilo, preferentemente nitrato de 2-etilhexilo, peróxidos de aroilo, preferentemente peróxido de bencilo y peróxidos de alquilo, preferentemente peróxido de di-terc-butilo;

b) aditivos antiespumantes, particularmente (pero no limitativamente) escogidos entre polisiloxanos, polisiloxanos oxialquilados y amidas de ácidos grasos procedentes de aceites vegetales o animales; ejemplos de estos aditivos se proporcionan en los documentos EP 861.182, EP 663.000 y EP 736.590;

20 c) aditivos detergentes y/o anticorrosivos, particularmente (pero no limitativamente) escogidos entre el grupo constituido por aminas, succinimidas, alquenilsuccinimidas, polialquilaminas, polialquilo-poliaminas y polieteraminas; ejemplos de estos aditivos se proporcionan en el documento EP 938.535;

25 d) aditivos lubricantes o agentes antidesgaste, particularmente (pero no limitativamente) escogidos entre el grupo constituido por ácidos grasos y sus derivados de éster o amida, particularmente monooleato de glicerol, derivados de ácidos carboxílicos mono- y poli-cíclicos; ejemplos de estos aditivos se proporcionan en los documentos siguientes: EP 680.506, EP 860.494, WO 98/04656, EP 915.944, FR 2.772.783, FR 2.772.784;

e) aditivos para el punto de turbidez, particularmente (pero no limitativamente) escogidos entre el grupo constituido por terpolímeros de olefinas de cadena larga/éster (met)acrílico/maleiimida y polímeros de ésteres de ácido fumárico/maleico. Ejemplos de estos aditivos se proporcionan en los documentos EP 71.513, EP 100.248, FR 2.528.051, FR 2.528.051, FR 2.528.423, EP 1 12.195, EP 1.727.58, EP 271.385, EP 291367;

30 f) aditivos anti-sedimentación y/ dispersantes de parafinas, particularmente (pero no limitativamente) escogidos entre el grupo constituido por copolímeros de ácido (met) acrílico (met) acrilato de alquilo amidificado mediante una poliamina, alquenilsuccinimidas de poliamina, derivados de ácido ftalámico y de amina grasa de cadena doble; resinas de alquilfenol/aldehído diferentes de las resinas de alquilfenol/aldehído según la invención; ejemplos de estos aditivos se proporcionan en los documentos EP 261.959, EP 593.331, EP 674.689, EP 327.423, EP 512.889, EP 832.172, US 2005/0223631, US 5.998.530, WO 93/14178;

g) aditivos polifuncionales de funcionalidad en frío escogidos particularmente entre el grupo constituido por polímeros basados en una olefina y nitrato de alquenoilo como los descritos en el documento EP 573.490;

h) otros aditivos mejoradores del contenido en frío y de la capacidad de filtración (CFI) como copolímeros de EVA y/o EVP;

40 i) antioxidantes de tipo fenólico con impedimento estérico o aminas de tipo parafenileno-diamina alquilados;

j) pasivadores de metales como triazoles, benzotriazoles alquilados;

k) secuestrantes de metales como disalicilideno-propano-diamina (DMD);

l) neutralizadores de acidez como alquilaminas cíclicas.

45 Estos otros aditivos, así como las resinas de alquilfenol-aldehído modificadas según la invención, son añadidos en general en una cantidad de 5 a 1000 ppm (cada uno).

Ejemplo 1. Síntesis de resinas de alquilfenol-aldehído modificadas mediante reacción de Mannich

50 En una primera etapa, se preparan una o varias resinas de alquilfenol-aldehído mediante condensación de para-nonilfenol y formaldehído (por ejemplo, según el modo operatorio descrito en el documento EP 857.776) con viscosidades a 50° C (medidas a 50° C por medio de un reómetro dinámico con una velocidad de cizallamiento de 10 s<sup>-1</sup> sobre la resina diluida con un 30% en peso de disolvente aromático (Solvesso 150)) comprendidas entre 1800 y 4800 mPa.s.

## ES 2 776 985 T3

En una segunda etapa, las resinas de alquifenol-aldehído procedentes de la primera etapa son modificadas mediante reacción de Mannich mediante la adición de formol y alquil-(poli)amina primaria (por ejemplo, una alquilpoliamina que tiene una cadena alquílica de C12 (comercializada bajo la denominación Noram® C) para la resina (1A).

- 5 Las características de las resinas obtenidas se recogen en la Tabla 1 siguiente: alquilamina utilizada, proporción de materias secas, viscosidad a 50° C (medida en la resina diluida con 30% en peso de Solvesso 150, velocidad de cizallamiento 10 s<sup>-1</sup>)

Nº resina	Alquilamina utilizada	Materias secas	Viscosidad a 50° C (mPa.s)	Número medio de anillos fenólicos por molécula de resina
		(1 g-30 min - 200° C)		
1A	Noram C	72,2%	3700	8,0
2A	Trinoram S	70,30%	3675	4,1
2B	Trinoram S	70,20%	1950	1,4
2C	Trinoram S	70,10%	4855	14,1
2D	Trinoram S	69,80%	4590	16,5
2E	Trinoram S	69,00%	3180	10,1
2F	Trinoram S	70,10%	4990	15,5
3A	Noram SH	72,80%	2485	3,7

Ejemplo 2 - ensayos de sedimentación ARAL

- 10 Se evalúa cada una de las resinas de alquifenol modificadas del ejemplo 1 como aditivo anti-sedimentación o WASA solo (es decir, no asociada con otro componente dispersante WASA) en un gasóleo de motor (GOM 1) con adición de 300 ppm en peso de un aditivo como TLF, que es un polímero EVA en solución al 70% en peso en un disolvente aromático (tipo Solvesso 150) comercializado con la denominación CP7936C.

- 15 Cada resina de alquifenol modificada es incorporada en el gasóleo a una concentración de 70 ppm en peso (siendo disuelta la resina con un 30% en peso de disolvente, se utilizan 100 ppm en peso de solución al 70% de materia activa).

Con fines comparativos, se evalúa también el gasóleo GOM 1 con adición de 300 ppm del aditivo TLF anteriormente descrito y la resina de alquifenol-aldehído no modificada (resina 1 comparativa con viscosidad medida a 50°C por medio de un reómetro dinámico diluida con 30% en peso de Solvesso 150 igual a 2000 mPa.s).

- 20 Las propiedades anti-sedimentación de los aditivos se evalúan mediante el ensayo de sedimentación ARAL siguiente: se enfrían 500 ml de destilados medios con aditivos en probetas de 500 ml en un recipiente climático a -13°C según el ciclo de temperaturas siguiente: paso de + 10°C a -13°C en 4 h seguidamente condiciones isotérmicas a -13° C durante 16 h. Al final del ensayo, se efectúa una inspección visual del aspecto de la muestra y del volumen de la fase sedimentada, seguidamente se extrae el 20% del volumen inferior para una caracterización del punto de turbidez PTR (NF EN 23015) y TLF (NF EN 116). Se compara seguidamente la diferencia de PTR y TLF antes y después de la sedimentación (es decir, sobre el 20% en volumen de la parte inferior de la probeta), cuanto más pequeña es la diferencia, mejor es el rendimiento de la propiedad medida PTR, TLF.

Los resultados se recogen en la Tabla 2 siguiente.

Tabla 2

Nº de resina añadida	Volumen de sedimentos (ml para 500 ml de muestra)	Inspección visual	Medición de TLF (°C)			Medición de PTR (° C)		
			NF EN 116			NF EN 23015		
			antes	después	diferencia	antes	después	diferencia
-			-16					

ES 2 776 985 T3

Resina 1 comparativa	115	Ligeramente turbia	-16	-4	-12	-6	4	-10
Resina 1A	90	Turbia	-18	-9	-9	-5	0	-5
Resina 2A	35	Turbia	-19	-10	-9	-6	-2	-4
Resina 2B	50	Turbia	-19	-13	-6	-6	-2	-4
Resina 2C	0	Homogénea	-18	-19	1	-6	-6	0
Resina 3A	105	Ligeramente turbia	-18	-4	-14	-6	3	-9

5 Se comprueba que la resina de alquifol clásica no modificada (resina 1 comparativa) no funciona en anti-sedimentación cuando se utiliza sola (es decir, sin adición de dispersante) mientras que las resinas de alquifol modificadas según la invención funcionan, siendo la más satisfactoria la resina 2C, que contiene dipropileno-triamina de sebo, que particularmente es preferida.

10 Se realizan nuevos ensayos de sedimentación ARAL con el mismo gasóleo cuya proporción de adición de aditivo TLF está inalterada (300 ppm), pero para la cual es diferente la proporción de adición de resina de alquifol-aldehído modificada (resina 2C); en este caso, además, la resina de alquifol-aldehído modificada es añadida en una solución concentrada al 70% en peso de materia activa (resina) en 30% de disolvente. Con carácter comparativo, al gasóleo GOM 1 se añaden 300 ppm del aditivo TLF anteriormente descrito y una resina de alquifol-aldehído no modificada (resina 1 comparativa) asociada a un dispersante polar nitrogenado de tipo anhídrido dodecenilsuccínico amidificado con dipropileno-triamina de sebo.

La mezcla de aditivos contiene 20% en peso de resina 1 y 80% en peso de dispersante polar de anhídrido dodecenilsuccínico amidificado con dipropileno-triamina de sebo. Los resultados se recogen en la tabla 3 siguiente.

15 Tabla 3

Aditivo(s) WASA utilizada(s)	Resina añadida (ppm de solución al 70% p de materia activa)	Inspección visual de la probeta (volumen de sedimentos en ml para 500 ml de muestra)		Medición de TLF (°C)			Medición de PTR (° C)		
				NF EN 116			NF EN 23015		
				antes	después	diferencia	antes	después	diferencia
Sin WASA	0			-16					
Resina 2C	75	<5	Homogéneo	-20	-17	-3	-6	-6	0
Resina 1 comparativa + dispersante	75	<10	Homogéneo	-18	-17	-1	-7	-6	-1
Resina 2C	50	10		-19	-17	-2	-6	-6	0
Resina 1 comparativa + dispersante	50	<10	Homogéneo	-20	-19	-1	-7	-6	-1
Resina 2C	25	10	Homogéneo	-18	-18	0	-6	-6	0
Resina 1 comparativa + dispersante	25	125	Turbio al fondo	-18	-9	-9	-6	1	-7
Resina 2C	15	15	Homogéneo	-18	-19	1	-6	-5	-1

## ES 2 776 985 T3

Resina 1 comparativa + dispersante	15	115	Turbio al fondo	-16	-7	-9	-6	1	-7
------------------------------------	----	-----	-----------------	-----	----	----	----	---	----

Estos resultados de la eficacia anti-sedimentación en función de la concentración (de materia activa) muestran que la resina de alquifenol modificada 2C según la invención funciona mejor que la asociación de resina de alquifenol clásica + dispersante (compuesto nitrogenado polar) por debajo de 50 ppm de materia activa.

- 5 Se realizan nuevos ensayos de sedimentación ARAL con la resina 2C en otros dos gasóleos de motor (GOM 2 (gasóleo de tipo B5, es decir, que contiene 5% en volumen de EMHV) y GOM 3 (gasóleo de tipo B0 sin EMHV)) cuyas características se recogen en la tabla 6 siguiente. Con fines comparativos, se evalúa la eficacia anti-sedimentación de una resina de alquifenol-aldehído no modificada (resina 1 comparativa) asociada a un dispersante de compuesto nitrogenado polar de tipo anhídrido dodecilsuccínico con una dipropileno-triamina de sebo; los resultados se recogen en las tablas 4 (ensayos para el GOM 2) y 5 (ensayos para el GOM3).

Tabla 4: evaluación en GOM 2

Aditivo(s) WASA utilizada(s)	Resina añadida (ppm de solución al 70% p de materia activa)	Inspección visual de la probeta de 500 ml		Medición de TLF (°C) NF EN 116			Medición de PTR (° C) NF EN 23015		
				antes	después	diferencia	antes	después	diferencia
Resina 1 comparativa + dispersante	112,5	100		-27	-10	17	-4	1	5
Resina 2C	112,5	<5		-21*	-16	5	-4	-4	0

\* punto duro a -16° C

Tabla 5: evaluación de GOM 3

Aditivo(s) WASA utilizada(s)	Resina añadida (ppm de solución al 70% p de materia activa)	Inspección visual de la probeta de 500 ml		Medición de TLF (°C) NF EN 116			Medición de PTR (° C) NF EN 23015		
				antes	después	diferencia	antes	después	diferencia
Resina 1 comparativa + dispersante	100	0		-19	-19	0	-7	-7	0
Resina 2C	100	<5		-19	-18	1	-7	-7	0

15 Tabla 6

GOM	GOM 1	GOM 2	GOM 3
Parafinas totales (% en peso)	14,72	12,95	13,56
TLF (° C) NF EN 116	-6	-5	-7
PTE (° C) NF-T60-105	-15	-12	-12
PTR (° C) NF EN 23015	-7	-5	-5

ES 2 776 985 T3

MV15 (kg/m <sup>3</sup> ) NF EN ISO12185	826,5	829,23	824,77
Contenido de azufre (mg/kg)	18,6	7,80	7,10
Compuestos monoaromáticos (% en peso) NF EN 12916	19	15,7	15,7
Compuestos diaromáticos (% en peso) NF EN 12916	4	2	1,8
Compuestos triaromáticos (% en peso) NF EN 12916	0,3	0,5	0,5
Compuestos aromáticos totales (% en peso) NF EN 12916	23,3	18,2	18
Compuestos poliaromáticos (% en peso) NF EN 12916	4,3	2,5	2,3
Destilación ASTM D86 (°C)			
0 %	157,2	158,6	161,5
5%	178,7	183,7	183,9
10%	186,9	194	193,3
20%	207,9	215,4	211,9
30%	229,9	236,1	229,7
40%	250,1	255,60	248,1
50%	266,9	273,6	264
60%	282	289,1	277,9
70%	298,1	303,7	291,1
80%	315,5	319,5	306,7
90%	337,5	337,1	326,9
95%	353,5	350	343,6
100%	356,9	358,6	354,5
Contenido de EMHV (% vol)	0	5	0

## REIVINDICACIONES

1. Utilización de resinas de alquilfenol-aldehído modificadas como aditivos para mejorar las propiedades en frío de aceites combustibles y destilados de origen petrolífero y/o de origen renovable, pudiendo ser obtenidas dichas resinas mediante reacción de Mannich de una resina de condensación de alquilfenol-aldehído
- 5 • con al menos un aldehído y/o una cetona que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono;
- y al menos un compuesto hidrocarbonado que tiene al menos un grupo alquilmonoamino o alquilpoliamino que tiene entre 4 y 30 átomos de carbono,
- pudiendo ser obtenida en sí dicha resina de condensación de alquilfenol-aldehído mediante condensación
- 10 • de al menos un alquilfenol sustituido con al menos un grupo alquilo, lineal o ramificado, que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente un monoalquilfenol,
- con al menos un aldehído y/o una cetona que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono.
2. Utilización según la reivindicación 1, en la que las resinas de alquilfenol-aldehído modificadas pueden ser obtenidas a partir de al menos un alquilfenol sustituido en para, preferentemente a partir de p-nonilfenol.
- 15 3. Utilización según la reivindicación 1 o 2, en la que las resinas de alquilfenol-aldehído modificadas pueden ser obtenidas a partir de al menos un aldehído y/o una cetona escogidos entre formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, 2-etil-hexanal, benzaldehído, acetona y, preferentemente, a partir de al menos formaldehído.
- 20 4. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que las resinas de alquilfenol-aldehído modificadas pueden ser obtenidas a partir de al menos una alquilamina que tiene al menos un grupo amino primario y, ventajosamente, al menos un compuesto en el que todos sus grupos amino son de aminas primarias.
5. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que las resinas de alquilfenol-aldehído modificadas pueden ser obtenidas a partir de p-nonilfenol, formaldehído y al menos un compuesto hidrocarbonado
- 25 que tiene al menos un grupo alquilmonoamino o alquilpoliamino.
6. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que las resinas de alquilfenol-aldehído modificadas pueden ser obtenidas a partir de al menos una alquilamina de cadena grasa o de una mezcla de alquilaminas de cadena grasa y, preferentemente, de alquilamina(s) que tiene(n) un número de átomos de carbono entre 12 y 24, preferentemente entre 12 y 22.
- 30 7. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que las resinas de alquilfenol-aldehído modificadas tienen una viscosidad a 50<sup>o</sup> C, medida por medio de un reómetro dinámico a una velocidad de cizallamiento de 100 s<sup>-1</sup> en una solución de dicha resina diluida con 30 % en peso de un disolvente aromático, comprendida entre 1000 y 10.000 mPa.s, preferentemente entre 1500 y 6000 mPa.s y ventajosamente entre 2500 y 5000 mPa.s.
- 35 8. Utilización según la reivindicación 2, en la que las resinas de alquilfenol-aldehído modificadas pueden ser obtenidas a partir de para-nonilfenol.
9. Utilización según la reivindicación 8, en la que las resinas de alquilfenol-aldehído modificadas tienen un número medio de anillos fenólicos por molécula de resina superior a 6 e inferior o igual a 25, preferentemente comprendido entre 8 y 17.
- 40 10. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 de resinas de alquilfenol-aldehído modificadas, como aditivos para mejorar las propiedades en frío de carburantes y combustibles líquidos hidrocarbonados.
11. Utilización según la reivindicación 10 de una o varias resinas, para mejorar la dispersión de parafinas y/o limitar la sedimentación de parafinas en carburantes y combustibles líquidos basados en aceites hidrocarbonados y de destilados medios cuyo intervalo de temperatura de ebullición está comprendido mayoritariamente entre 100 y 500<sup>o</sup> C.
- 45 12. Utilización según la reivindicación 10 o 11 de una o varias resinas incorporadas en carburantes y/o combustibles que tienen un intervalo de ebullición de 120 a 500<sup>o</sup> C, preferentemente de 140 a 400<sup>o</sup> C y ventajosamente en carburantes de turbinas, gasóleos o carburantes diesel, fuelóleo doméstico o fuelóleo pesado.
- 50 13. Composiciones de carburantes y combustibles hidrocarbonados líquidos, cuyo intervalo de temperaturas de ebullición está comprendido mayoritariamente entre 100 y 500<sup>o</sup> C, que comprenden:

una proporción mayoritaria de componentes hidrocarbonados y/o de aceites vegetales y/o animales y/o sus ésteres de aceites y/o de productos biodiesel de origen animal y/o vegetal

y una proporción minoritaria, preferentemente comprendida entre 5 y 5000 ppm en peso de al menos una de las resinas como se definen en las reivindicaciones 1 a 9.