



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 01032

(22) Data de depozit: 18.10.2011

(41) Data publicării cererii:
28.06.2013 BOPI nr. 6/2013

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• NEAMȚU CONSTANTIN,
STR.SOLD.VASILE CROITORU NR.5, BL.3,
SC.A, ET.7, AP.42, SECTOR 5,
BUCUREȘTI, B, RO;

• RĂCEANU GHEORGHE, STR.CUPOLEI
NR.7, BL.2 A, SC.1, AP.47, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• STEPAN EMIL, BD.TIMIȘOARA NR.49,
BL.CC6, SC.A, ET.3, AP.12, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) ADITIVI PENTRU MOTORINE ȘI PROCEDEU
DE OBȚINERE A ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un aditiv depresant al punctului de curgere și al temperaturii limită de filtrabilitate pentru motorine, și la un procedeu de obținere a acestuia. Aditivul conform invenției este constituit din:

a. o soluție hidrocarbonată de solvent conținând 20...40% copolimer cu 15...35% în greutate acetat de vinil și 65...85% în greutate dialchilfumarat mixt, asimetric, cu formula $R^1OOC\ CH:CH\ COOR^2$, unde R^1 = alchil inferior C_{1-12} , liniar, ramificat sau ciclic, și R^2 = radical alchil superior liniar C_{14-22} , iar solventul utilizat este constituit din alcani, cicloalcani, hidrocarburi aromatice sau alchil aromatice mononucleare, sau amestecuri ale acestora, și

b. 20...40% ester de acid alifatic C_{4-22} cu (2,2-dimentil-[1,3]-dioxolan-4-il)metanol solketal. Procedeu conform invenției constă în sinteza, într-o primă etapă, a dialchilfumaratului, în două faze, și copolimerizarea, în a doua etapă, la o temperatură de 60...120°C, timp de 2...8 h, cu acetat de vinil în proporție de 15...35% față de dialchilfumarat, în prezență de 0,5...2,5% inițiator de polimerizare, în final, peste masa de copolimer, se adaugă 0,5...2:1 ester alifatic de solketal și se agită 30 min, după care se răcește.

Revendicări: 3



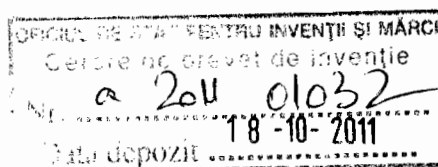
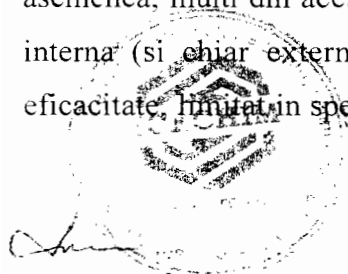
Descrierea invenției

Prezenta invenție se referă la o serie de aditivi pentru motorine și procedee de obținere a acestora. Aditivii respectivi se utilizează în compoziții de motorină, în scopul scăderii temperaturii de congelare, a temperaturii limită de filtrabilitate și pentru împiedicarea depunerii microcristalelor de parafină din motorină, în condiții de temperatură scăzută.

Este cunoscut faptul că toate tipurile de motorine au un conținut mai mic sau mai mare de normal-parafine, funcție de titeiul din care provin și de procesele tehnologice de obținere ale acestora. Este de asemenea cunoscut faptul că utilizarea în perioada sezonului rece, în motoarele cu aprindere prin compresie (motoare Diesel), a motorinelor parafinoase, generează numeroase dificultăți, legate în principal de punctul de congelare relativ ridicat al acestor motorine. Deoarece, practic, nu se poate realiza o deparafinare avansată a motorinelor fără a afecta drastic calitățile combustibile ale acestora (stiut fiind faptul că normal-parafinele reprezintă compusi cu un înalt conținut cetanic), în scopul scăderii punctului de congelare a motorinelor parafinoase au fost sintetizați și testați o serie de aditivi constând în special în: polimeri de etilena sau propilena cu mase moleculare mici, polialchilnaftaline, copolimeri etilena-vinilacetat, terpolimeri etilena-vinilacetat-alt monomer, esteri de dioli polieterici ai acizilor grași superiori, etc.

Deoarece noile tipuri de automobile dotate cu motoare Diesel sunt prevăzute cu filtre de combustibil amplasate direct în rezervoarele de combustibil, în perioadele de iarnă s-a constatat o alimentare deficitară cu carburant a motorului, datorită infundării filtrului cu cristale de parafină, deși nu se atinsese încă punctul de congelare al motorinei respective. Din acest motiv, atât pe plan intern, dar mai ales internațional s-a impus introducerea unui nou parametru de caracterizare a comportamentului la rece a motorinelor, și anume temperatura limită de filtrabilitate, adică temperatura la care motorinele sunt incapabile să treacă cu un anumit debit prin ochiurile standardizate ale unei site într-un timp dat.

În vederea scăderii temperaturii limită de filtrabilitate a combustibililor de tip motorină, în literatura de specialitate sunt propuse mai multe tipuri de compusi, ca de exemplu copolimeri etilena-vinilacetat, terpolimeri etilena-vinilacetat-monomer, copolimeri de alchil(met)acrilati cu vinilacetat, esteri de dioli polieterici ai acizilor grași superiori, amestecuri ale acestora etc. Dezavantajul acestor tipuri de produse rezidă din faptul că ele se obțin, în general, prin tehnologii laborioase ce necesită condiții drastice de lucru. De exemplu, obținerea copolimerilor de etilena cu alt monomer necesită presiuni de lucru de zeci și chiar sute de atmosfere și de asemenea temperaturi relativ ridicate. De asemenea, mulți din acești compusi necesită materii prime scumpe și în general deficitare pe piața internă (și chiar externă). Unii din acești compusi au, în același timp, un domeniu redus de eficacitate, limitat în special de natura titeiului din care a fost obținută motorina și de procedeele de



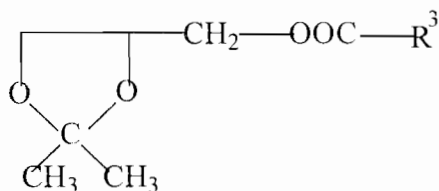
obtinere a acesteia.

O clasa distincta de compusi depresanti de punct de congelare si de punct limita de filtrabilitate pentru motorine o constituie cea formata din copolimeri de esteri ai unor acizi dicarboxilici nesaturati cu diversi alti monomeri. Un exemplu elocvent il constituie copolimerii de vinilacetat cu dialchilfumarati, unde radicalii alchil ai esterului fumaric pot fi identici sau diferiti. Acesti copolimeri au in general o eficacitate buna de depresare a punctului de congelare si de filtrabilitate a motorinelor, sunt usor de obtinut și nu necesita materii prime scumpe.

Este cunoscut un asemenea aditiv pentru motorine care are drept componenta activa un copolimer de vinilacetat cu dialchilfumarat avind circa 12 atomi de carbon in catenele alchil sau dialchilmaleat avind circa 14 atomi de carbon in catenele alchil (RO 111108). Acest compus prezinta dezavantajul unei eficacitati relativ modeste asupra depreării punctului de congelare si de filtrabilitate a motorinelor, chiar la doze de utilizare relativ ridicate (1000-1500 ppm) . De asemenea, procedeul de obtinere a copolimerului descris de brevetul de mai sus necesita timpi de reactie lungi si nu permite obtinerea unui polimer cu structura controlata sub aspectul distributiei radicalilor alchil de-a lungul lantului copolimer.

Problema tehnica pe care o rezolva prezenta inventie este stabilirea unor conditii tehnice si a succesiunii unor operatii astfel incat sa se obtina cu randamente superioare si consumuri energetice reduse, produse de puritate avansata, cu structura controlabila, care sa poata fi folosite drept aditivi de depresare a punctului de congelare si a punctului limita de filtrabilitate pentru motorine, cu eficacitati ridicate si la doze mici de utilizare, utilizind materii prime relativ ieftine si accesibile, fara a necesita conditii extreme de realizare.

Aditivii conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate anterior prin aceea ca sunt compusi dintr-o solutie hidrocarbonata continand a) 20-40% copolimer avand 15-35% greutate acetat de vinil si 65-85% greutate dialchilfumarat mixt asimetric cu structura moleculara $R^1OOC-CH=CH-COOR^2$, unde R^1 = radical alchil inferior C_{1-12} , liniar, ramificat sau ciclic, iar R^2 = radical alchil superior liniar C_{14-22} iar hidrocarbura utilizata ca solvent poate fi constituita din alcani C_{6-18} , cicloalcani C_{6-18} , hidrocarburi aromate sau alchilaromate mononucleare C_{6-20} , sau amestecuri ale acestora; b) 20-40% ester al unui acid alifatic C_4-C_{22} cu (2,2-dimetil-[1,3]dioxolan-4-il)-metanol (Solketal acilat), avand urmatoarea formula generala:



(1)



unde R^3 este un radical alchil C_4-C_{22} preponderent liniar.

Procedeul de obtinere a aditivilor conform inventiei consta in aceea ca in prima etapa se sintetizeaza un dialchilfumarat mixt asimetric avind structura $R^1OOC-CH=CH-COOR^2$, (unde R^1 = radical alchil inferior C_{1-10} , liniar, ramificat sau ciclic, iar R^2 = radical alchil superior liniar C_{14-22}), in doua faze distincte, prin reactia in prima faza a unui mol de anhidrida maleica cu un mol de alcool inferior R^1OH (R^1 avind semnificatia de mai sus), in mediu de hidrocarbura si in prezenta unei cantitati de catalizator puternic acid, la temperaturi de $60-90^\circ C$, timp de 30-60 minute, urmata de reactia in faza urmatoare a produsului astfel obtinut cu un mol de alcool superior R^2OH (R^2 avind semnificatia de mai sus), in prezenta aceluiasi catalizator acid, cu distilarea azeotropa a apei rezultate din reactie la temperaturi de $100-130^\circ C$, timp de 3-4 ore, iar dialchilfumaratul astfel obtinut, dupa neutralizare cu carbonat de sodiu sau de potasiu si filtrare, este copolimerizat, in etapa a doua, cu vinilacetat luat in proportie de 15-35% greutate fata de dialchilfumarat, in acelasi mediu de hidrocarbura si in prezenta unui initiator de polimerizare radicalic ales dintre peroxid de benzoil, perbenzoat de tertbutil, azoizobutironitril, introdus in proportie de 0,5-2,5% fata de dialchilfumarat, iar procesul de copolimerizare se desfasoara la temperaturi de $60-120^\circ C$ timp de 2-8 ore, peste copolimerul astfel sintetizat adaugandu-se derivatul esteric (1) in proportie de 0,5-2:1 fata de copolimer.

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- aditivul are efect pronuntat atat ca depresant al punctului de congelare cit si ca depresant al temperaturii limita de filtrabilitate a motorinelor, chiar si la doze de utilizare de 500 ppm substanta activa ;
- aditivul necesita pentru obtinere materii prime accesibile si relativ ieftine;



-procedul de obtinere a aditivului este usor de realizat si nu necesita conditii extreme de lucru (presiuni sau temperaturi ridicate). putind fi implementat pe numeroase instalatii existente in industria chimica de profil, cu amenajari minime.

Se dau in continuare 10 exemple de realizare a inventiei:

Exemplul 1

Intr-un balon de sticla de 1 l, prevazut cu agitare, termometru, manta de incalzire si echipat cu condensator si dispozitiv Dean-Stark, se incarca 98 g anhidrida maleica (1 mol). Se porneste incalzirea si dupa topirea anhidridei maleice se porneste agitarea si se dozeaza 100 g ciclohexanol (1 mol). Se mentine temperatura de reactie in intervalul 80-85°C timp de 30 minute. Se formeaza fumarat de ciclohexil, peste care se introduc sub agitare 280 g toluen, 242 g hexadecanol-1 [alcool cetilic] (1 mol) si 3 g acid sulfuric 98%. Se porneste incalzirea si la temperatura de 110⁰ C incepe sa distile azeotrop apa-toluen. Se separa apa in dispozitivul Dean-Stark, iar toluenul se recircula. In decurs de 4 ore se ridica progresiv temperatura, pe masura ce se separa apa de reactie. In final se colecteaza 18.2 g fractie apoasa. Masa de reactie se trateaza sub agitare la temperatura de 125-130°C cu 10 g carbonat de sodiu, pentru neutralizarea aciditatii. Se filtreaza reziduul solid. Rezulta 698 g solutie de hexadecil-ciclohexil fumarat in toluen, avand concentratie de 60% in greutate. Prin distilarea la vid a toluenului, se obtine hexadecil, ciclohexil fumarat cu indice de saponificare de 264-268 mg KOH/g si indice de aciditate de 1-2 mg KOH/g.

O parte din dialchifumaratul astfel obtinut este supus etapei urmatoare, de copolimerizare cu acetat de vinil. Pentru aceasta, intr-un balon de sticla de 500 ml, cu 3 gaturi, prevazut cu refrigerent ascendent si agitator mecanic se introduc 25g dialchil fumarat sub forma de solutie in toluen, 20g acetat de vinil si solvent toluen, astfel incat cantitatea totala de solvent sa fie 51g. Amestecul de reactie se incalzeste pe o baie de ulei la aproximativ 60-70°C, se adauga 0,2g peroxid de benzoil si se ridica temperatura masei de reactie la 100°C. Dupa 4 ore, amestecul se raceste la 60-70°C si se adauga o noua portie de peroxid de benzoil in greutate de 0,2 g. Temperatura se ridica apoi din nou la 100°C unde amestecul se mentine inca 4 ore.

Peste masa de reactie astfel obtinuta se adauga, sub agitare continua, 40 g oleat de (2,2-dimetil - [1,3]dioxolan-4-il)-metil (compusul (1) in care R³ este alchil C₁₈ nesaturat) si se mentine sub agitare 30 minute.

La sfarsit, amestecul se raceste la temperatura camerei si se adauga 65g toluen pentru o concentratie de 40% (masic) produs activ in solvent.



Exemplele 2-5

Exemplele 2-5 s-au desfasurat in conditii asernanatoare cu cele de la Exemplul 1, cu deosebirea ca s-au folosit diferite cupluri de alcooli la faza de preparare a dialchilfumaratului, iar hidrocarburile utilizate ca solvent de reactie au fost diferite. De asemenea, la faza de sinteza a copolimerului s-au folosit diversi initiatori radicalici de tip peroxidic, iar parametrii de reactie (timpul de reactie si temperatura de reactie) au variat intre limite relativ strinse. Natura raricalului R^3 si doza de utilizare a esterului (1) au fost modificate de la un exemplu la altul.

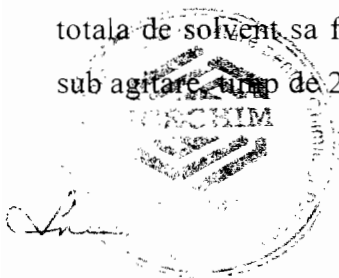
Conditiiile concrete de realizare a Exemplelor 2-5 sunt prezentate in Tabelul 1.

Exemplul 6

Faza de sinteza a dialchilfumaratului s-a desfasurat in conditii similare celor de la Exemplele 1-5, insa faza de sinteza a copolimerului s-a desfasurat in conditii diferite, in sensul ca s-a folosit drept initiator de polimerizare azoizobutironitrilul (AIBN), in diverse concentratii, iar durata de reactie a fost redusa la 2-2,5 ore si temperatura de reactie a fost mai mica.

Astfel, intr-un baton de sticla de 1 l, prevazut cu agitare, termometru, manta de incalzire si echipat cu condensator si dispozitiv Dean-Stark, se incarca 98 g anhidrida maleica (1 mol). Se porneste incalzirea si dupa topirea anhidridei maleice se porneste agitarea si se dozeaza 100 g ciclohexanol (1 mol). Se mentine temperatura de reactie in intervalul 80-85°C timp de 30 minute. Se formeaza fumarat de ciclohexil, peste care se introduc sub agitare 280 g xilen, 242 g hexadecanol-1 [alcool cetilic] (1 mol) si 3 g acid sulfuric 98%. Se porneste incalzirea si la temperatura de 115°C incepe sa distile azeotropic apa si xilenul. Se separa apa in dispozitivul Dean-Stark, iar xilenul se recircula. In decurs de 4 ore se ridica progresiv temperatura, pe masura ce se separa apa de reactie. In final se colecteaza 17,8g fractie apoasa. Masa de reactie se trateaza sub agitare la temperatura de 125-130°C cu 10 g carbonat de potasiu, pentru neutralizarea aciditatii. Se filtreaza reziduul solid. Rezulta 702 g solutie de hexadecil, ciclohexil fumarat in xilen, avand concentratie de 60% in greutate. Prin distilarea la vid a xilenului, se obtine hexadecil, ciclohexil-fumarat cu indice de saponificare de 260-263 mg KOH/g si indice de aciditate de 1,5-2 mg KOH/g.

O parte din dialchifumaratul astfel obtinut a fost supus etapei urmatoare, de copolimerizare cu acetat de vinil. Pentru aceasta, intr-un balon de sticla de 250 ml, cu 3 gatari, prevazut cu refrigerent ascendent si agitator mecanic se introduc 32 g dialchil fumarat sub forma de solutie in xilen, 8 g acetat de vinil, 0,5 g initiator azoizobutironitril si solvent xilen, astfel incat cantitatea totala de solvent sa fie 40g. Amestecul de reactie se incalzeste apoi la 85-90°C pe o baie de ulei, sub agitare, timp de 2,5 ore.



Peste masa de reactie astfel obtinuta se adauga, sub agitare continua, 50 g octoat de (2,2-dimetil - [1,3]dioxolan-4-il)-metil (compusul (1) in care R^3 este alchil C_8 saturat) si se mentine sub agitare 30 minute.

La final, amestecul se raceste si se utilizeaza ca atare in calitate de aditiv pentru motorina. avind o concentratie de cca 60% produs activ in solvent.

Exemplele 7-10

Exemplele 7-10 s-au desfasurat in conditii asemanatoare cu cele de la Exemplul 6, cu deosebirea ca s-au folosit diferite cupluri de alcooli la faza de preparare a dialchilfumaratului, iar hidrocarburile utilizate ca solvent de reactie au fost diferite. De asemenea, parametrii de reactie (timpul de reactie si temperatura de reactie) au variat intre limite relativ strinse. . Natura raricalului R^3 si doza de utilizare a esterului (1) au fost modificate de la un exemplu la altul.

Conditiiile concrete de realizare a Exemplelor 7-10 sunt prezentate in Tabelul 2.

Exemplele 11-12

In paralel au fast preparate doua mostre de copolimer de acetat de vinil cu dialchilfumarati simetrici, utilizand acelasi mod de lucru ca la Exemplele 6-10, cu deosebirea ca sinteza dialchilfumaratului s-a efectuat intr-o singura etapa, utilizand doi moli din acelasi alcool la un mol de anhidrida maleica. Conditiiile concrete de realizare a Exemplelor 11-12 sunt prezentate tot in Tabelul 2.

Eficacitatea aditivilor preparati in conformitate cu Exemplele de mai sus a fost testate pe doua tipuri diferite de motorine la o concentratie de aditivare de 400-800 ppm substanta activa, referitor la capacitatea de depresare a punctului de congelare (PC) si a punctului limita de filtrabilitate (PLF) a motorinelor respective. Rezultatele sunt prezentate in Tabelul 3.



Tabelul 1

Nr.	SINTEZA DIALCHILFUMARATULUI			SINTEZA COPOLIMERULUI			Ester de solketal (1) (SOLK)	
	Alcooli utilizati la sinteza	Cataliz esterificari	Solvent reactie	Proportie VA/DAF (% masic)	Initiatori polimeriz	Natura radical R ³	Proportie copolimeri/ SOLK (%/%)	
2	n-C ₄	APTS	o,m,p-xilen	15/85	tip PBO	n-C ₁₂ saturat	40/60	
3	amestec C ₁₆ -C ₁₈	H ₂ SO ₄	Parafina C ₁₂₋₁₆	20/80	PTB	n-C ₄ saturat	50/50	
4	2-etilhexil n-C ₁₂	ABS	motorina	30/70	PBO	n-C ₂₂ nesaturat	60/40	
5	n-C ₆ amestec C ₁₄ -C ₁₆ -C ₁₈ (4/48/48% gr.)	H ₃ PO ₄	toluen	25/75	PBO	n-C ₁₈ nesaturat	60/40	

S-au folosit urmatoarele prescurtari:

VA=acetat de vinil

PBO= peroxid de benzoil

PTB= perbenzoat de tert-butil

APTS- acid para-toluensulfonic

DAF= dialchilfumarat

PTB= perbenzoat de tert-butil

SOLK= Ester de solketal (cf. fig. 1)

ABS= acid benzensulfonic

Tabelul 2

Nr. ex.	SINTEZA DIALCHILFUMARATULUI				SINTEZA COPOLIMERULUI			Ester de solketal (1) (SOLK)	
	Alcooli utilizati la sinteza		Cataliz esterificator	Solvent reactie	Proportie VA/DAF (% masic)	Initiator polimeriz		Natura radical R ³	Proportie copolimeri/ SOLK (%/%)
	DAF	R ²				tip	% fata de DAF		
7	C ₁	n-C ₁₈	APTS	o,m,p-xilen	25/75	AIBN	2,5	n-C ₁₂ saturat	40/60
8	2-ethylhexil	amestec C ₁₆ -C ₁₈ (70/30% gr)	H ₂ SO ₄	fractie dietilbenzen	20/80	AIBN	2		50/50
9	n-C ₁₂	n-C ₁₆	ABS	motorina	30/70	AIBN	1,7	n-C ₂₂ nesaturat	60/40
10	n-C ₆	amestec C ₁₄ -C ₁₆ -C ₁₈ (4/48/48% gr.)	H ₂ SO ₄	o,m,p-xilen	35/65	AIBN	2	n-C ₁₈ nesaturat	60/40
11	n-C ₄	n-C ₄	APTS	o,m,p-xilen	25/75	AIBN	2,5	i-C ₈ saturat	25/75
12	n-C ₁₈	n-C ₁₈	APTS	o,m,p-xilen	25/75	AIBN	2,5	n-C ₄ saturat	30/70

S-au folosit urmatoarele prescurtari:

VA=acetat de vinil

AIBN = azoizobutironitriil

ABS= acid benzensulfonic

DAF= dialchilfumarat

APTS- acid para-toluensulfonic

SOLK= Ester de solketal (cf. fig. 1)

88

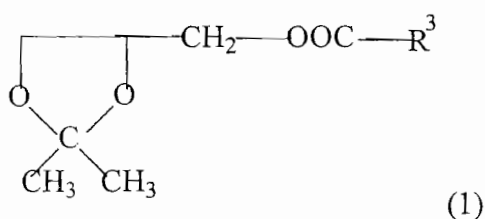
Tabelul 3

Aditiv utilizat		Motorina tip 1 (iarna)		Motorina tip 2 (vara)	
Tipul	Doza	PC	PLF	PC	PLF
	(ppm s.a.)	(° C)	(° C)	(° C)	(° C)
-	-	-10	-8	-12	-3
Cf. Ex. 1	400	-26	-18	-30	-17
Cf. Ex. 2	400	-28	-18	-29	-18
Cf. Ex. 3	400	-29	-17	-30	-12
Cf. Ex. 4	400	-26	-15	5	-11
Cf. Ex. 5	400	-28	-18	-31	-18
Cf. Ex. 6	400	-26	-16	-28	-14
Cf. Ex. 7	400	-25	-16	-27	-12
Cf. Ex. 8	400	-29	-18	-28	-16
Cf. Ex. 9	400	-24	-15	-26	-12
Cf. Ex. 10	400	-29	-19	-30	-17
Cf. Ex. 11	400	-13	-10	-16	-4
Cf. Ex. 11	800	-15	-11	-18	-5
Cf. Ex. 12	400	-19	-13	-21	-7
Cf. Ex. 12	800	-24	-14	-25	-12



Revendicari

1 Aditivi depresanti ai punctului de curgere si ai temperaturii limita de filtrabilitate pentru motorine caracterizati prin aceea ca sunt constituiti dintr-o solutie hidrocarbonata continand a) 20-40% copolimer avand 15-35% greutate acetat de vinil si 65-85% greutate dialchilfumarat mixt asimetric cu structura moleculara $R^1OOC CH : CH COOR^2$, unde R^1 = radical alchil inferior C_{1-12} , liniar, ramificat sau ciclic, iar R^2 = radical alchil superior liniar C_{14-22} , iar hidrocarbura utilizata ca solvent poate fi constituita din alcani C_{6-18} , cicloalcani C_{6-18} , hidrocarburi aromate sau alchilaromate mononucleare C_{6-20} , sau amestecuri ale acestora; b) 20-40% ester al unui acid alifatic C_4-C_{22} cu (2,2-dimetil-[1,3]dioxolan-4-il)-metanol (Solketal acilat), avand urmatoarea formula generala:



unde R^3 este un radical alchil C_4-C_{22} preponderent liniar.

2. Procedeu de obtinere a unor aditivi depresanti ai punctului de curgere si ai temperaturii limita de filtrabilitate pentru motorine caracterizat prin aceea ca in prima etapa se sintetizeaza un dialchilfumarat mixt asimetric avind structura $R^1OOC CH : CH COOR^2$, (unde R^1 = radical alchil inferior C_{1-12} , liniar, ramificat sau ciclic, iar R^2 = radical alchil liniar C_{12-22}), in doua faze distincte, prin reactia in prima faza a unui mol de anhidrida maleica cu un mol de alcool inferior R^1OH (R^1 avind semnificatia de mai sus), in mediu de hidrocarbura si in prezenta unei cantitati de catalizator puternic acid, la temperaturi de 60-90 °C, timp de 30-60 minute, urmasa de reactia in faza urmatoare a produsului astfel obtinut cu un mol de alcool superior R^2OH (R^2 avind semnificatia de mai sus), in prezenta aceluiasi catalizator acid, cu distilarea azeotropă a apei rezultate din reactie la temperaturi de 100-130 °C, timp de 3-4 ore, iar dialchilfumaratul astfel obtinut, dupa neutralizare cu carbonat de sodiu sau de potasiu si filtrare, este copolimerizat, in etapa a doua, cu vinilacetat luat in proportie de 15-35% greutate fata de dialchilfumarat, in acelasi mediu de hidrocarbura si in prezenta unui initiator de polimerizare radicalic ales dintre peroxid de benzoil, perbenzoat de tert-butil, azoizobutironitril, introdus in proportie de 0,5-2,5% fata de dialchilfumarat, iar procesul de copolimerizare se desfasoara la temperaturi de 60-120 °C timp de



2-8 ore, iar in final peste masa de copolimer astfel obtinuta se adauga, sub agitare continua, ester alifatic de (2,2-dimetil -[1,3]dioxolan-4-il)-metil cu formula generala (1), in proportie masica de 0.5-2:1 fata de copolimer si se mentine sub agitare 30 minute, apoi se raceste.

3. Procedeu conform revendicarii 2. caracterizat prin aceea ca alcoolul R^1OH utilizat la prima faza de sinteza a dialchilfumaratului mixt asimetric reprezinta un alcool inferior C_{1-12} , liniar sau ramificat sau amestecuri ale acestora, alcoolul R^2OH utilizat la faza a 2-a de sinteza a dialchilfumaratului mixt asimetric reprezinta un alcool gras C_{12-22} liniar sau amestecuri ale acestora. R^3 este un radical alchil C_{4-22} saturat sau nesaturat, iar catalizatorul puternic acid utilizat la etapa de sinteza a dialchilfumaratului mixt asimetric este ales dintre acid sulfuric, acid fosforic, acid benzulfonic sau acid alchilbenzulfonic si este utilizat in proportie de 1-4% fata de anhidrida maleica.

