

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 305**

51 Int. Cl.:
C10L 1/197 (2006.01) **C10M 145/12** (2006.01)
C10L 10/08 (2006.01)
C10L 10/14 (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01)
C08F 210/06 (2006.01)
C08F 218/04 (2006.01)
C08F 8/14 (2006.01)
C08F 8/12 (2006.01)
C08F 216/06 (2006.01)
C08F 218/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08872979 .3**
96 Fecha de presentación: **23.12.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2231728**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.09.2010**

54 Título: **Uso de copolímeros de etileno y/o propileno modificados mediante injerto y de ésteres vinílicos como aditivos bifuncionales de lubricación y resistentes al frío para hidrocarburos líquidos**

30 Prioridad:
26.12.2007 FR 0709093

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.06.2012

73 Titular/es:
**TOTAL RAFFINAGE MARKETING
24 COURS MICHELET
92800 PUTEAUX, FR**

72 Inventor/es:
**DOLMAZON, Nelly;
PAPIN, Géraldine;
TORT, Frédéric y
HEROGUEZ, Valérie**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 382 305 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

Uso de copolímeros de etileno y/o propileno modificados mediante injerto y de ésteres vinílicos como aditivos bifuncionales de lubricación y resistentes al frío para hidrocarburos líquidos.

CAMPO TÉCNICO

5 La presente invención se refiere a la utilización de copolímeros a base de etileno y/o de propileno y de éster(es) vinílico(s) modificados mediante injerto, eficaces para mejorar al mismo tiempo la resistencia al frío y el poder lubricante de los hidrocarburos líquidos, en particular, los destilados medios derivados de la destilación del petróleo y los petróleos crudos, especialmente con baja concentración de azufre.

TÉCNICA ANTERIOR

10 Desde hace mucho tiempo, la industria petrolera ha desarrollado aditivos que favorecen la filtrabilidad de los carburantes a bajas temperaturas: estos son los copolímeros de etileno y de acetato de vinilo y/o de propionato de vinilo (EVA o EVP), llamados aditivos de TLF (Temperatura Límite de Filtrabilidad). Su función es modificar la cristalización y, más particularmente, limitar el tamaño de los cristales de parafinas que se forman a baja temperatura, por ejemplo inferior a 5°C, con el objetivo de pasar los filtros colocados en el interior de los motores de combustión interna o en las instalaciones de calefacción. Este tipo de aditivos, muy conocidos por el experto en la materia, se agregan frecuentemente a los destilados medios de tipo clásico y, fundamentalmente, a los que se utilizan como carburantes diésel o como combustibles de calefacción. Pueden agregarse cantidades adicionales de estos aditivos a los carburantes que se venden en las estaciones de servicio, especialmente para satisfacer las especificaciones de frío extremo.

20 Se han descrito, especialmente en US 2004/0226216, otros tipos de aditivos, como los copolímeros de etileno, de acetato de vinilo y de éster de vinilo ramificado como los neodecanoatos de vinilo (VeoVA), que actúan sobre la TLF.

25 Para mejorar la resistencia al frío, es decir, la TLF y el punto de fluidez de los destilados al mismo tiempo, se puede añadir a estos aditivos de TLF (EVA o EVP) aditivos cuya función es actuar, solos o combinados con estos aditivos, sobre el punto de fluidez de los destilados. La técnica anterior describe ampliamente dichas combinaciones de aditivos que mejoran, a la vez, la temperatura límite de filtrabilidad y el punto de fluidez a bajas temperaturas de los destilados hidrocarbonados de tipo clásico.

30 De este modo, US 3 275 427 describe un destilado medio cuyo corte de destilación está comprendido entre 177 y 400°C que contiene un aditivo compuesto por el 90 al 10% en peso de un copolímero de etileno que contiene del 10 al 30% en peso de unidades de acetato de vinilo cuyo peso molecular está comprendido entre 1000 y 3000 y del 10 al 90% en peso de un poliacrilato de laurilo y/o de polimetacrilato de laurilo cuya masa molecular en peso varía de 760 a 100 000. Se observa que estos poliacrilatos mejoran la temperatura de filtrabilidad determinada según la norma NF EN116 sin deteriorar la temperatura de punto de fluidez determinada por la norma NF 60105.

35 En cuanto al transporte de petróleos crudos y destilados pesados a través de ductos, los autores de la patente US 3 726 653 se enfrentaron al problema de mejorar la fluidez, fundamentalmente, a las bajas temperaturas que podrían solidificar dichos productos en los ductos. Para mejorar estas propiedades en composiciones hidrocarbonadas con parafinas, de las que del 5 al 20% en peso tienen un punto de ebullición superior a 350°C y un punto de reblandecimiento superior a 35°C, los autores de la patente proponer agregar a estas composiciones de 10 ppm al 2% en peso una mezcla de polímero de un éster olefínico de ácidos carboxílicos de 3 a 5 átomos de carbono con un alcohol de 14 a 30 átomos de carbono y cuya masa molecular en peso varía de 1000 a 1000000, con un copolímero de etileno y de acetato de vinilo que contiene de la 40, de preferencia, de 14 a 24 unidades de acetato de vinilo cuya masa molecular media está comprendida entre 20000 a 60000. La relación molar polímero de éster olefínico en copolímero de etileno y de acetato de vinilo varía de 0,1 a 10:1.

45 Para controlar el tamaño de los cristales de parafinas con concentraciones de menos del 3% en destilados medios, con un punto de ebullición comprendido entre 120°C y 480°C, US 4 153 422 propone agregar a estos destilados medios de 10 ppm al 1% en peso, una mezcla de un homopolímero de un éster olefínico de ácido acrílico o metacrílico con una cadena alquilo de 14 a 16 átomos de carbono y cuya masa molecular en peso varía de 1000 a 200000, con un copolímero de etileno y de acetato de vinilo con una masa molecular media inferior a 4000. La relación molar homopolímero de éster olefínico en copolímero de etileno y de acetato de vinilo varía de 0,1 :1 a 20 :1.

50 Además de las propiedades de resistencia al frío, los hidrocarburos líquidos, sobre todo los carburantes diésel, los carburantes para aviación y los carburantes o fuelóleos para aplicaciones domésticas (FOD) deben tener aptitudes de lubricación para proteger las bombas, los sistemas de inyección y/o todas las partes en movimiento con las que estos productos entran en contacto, por ejemplo, en un motor de combustión interna. Con la voluntad de utilizar productos cada vez más puros y menos contaminantes, la industria de la refinación de petróleo ofrece carburantes o fuelóleos con concentraciones de azufre cada vez más reducidas: desde el 1 de enero de 2005, la concentración de azufre autorizada para los carburantes en la Unión Europea está limitada a 50 ppm y, desde el 1 de enero de 2009, deberá ser inferior a 10 ppm. Ahora bien, al perder los compuestos azufrados, se observa una pérdida

del poder lubricante de estos carburantes. Por debajo de una determinada concentración de productos azufrados, incluso se comprueba la aparición sensible de fenómenos de desgaste, incluso de ruptura, de las piezas en movimiento a nivel de las bombas y/o los sistemas de inyección.

5 Por lo tanto, resulta necesario compensar el efecto lubricante de los compuestos azufrados con compuestos lo menos contaminantes posible y, de ser posible, no contaminantes, pero con un poder lubricante suficiente para limitar los riesgos de desgaste.

10 Para resolver este problema, ya se han propuesto varios tipos de aditivos. De este modo, a los gasóleos de los aditivos antidesgaste, conocidos por algunos en el ámbito de los lubricantes, se agregaron ésteres de ácidos grasos y ácidos grasos dímeros no saturados, aminas alifáticas, ésteres de ácidos grasos y dietanolamina y ácidos monocarboxílicos alifáticos de cadena larga como los que se describen en las patentes US 2 527 889, US 4 185 594, US 4 204.481, US 4 208 190, US 4.248.182. La mayoría de estos aditivos presentan un poder lubricante suficiente pero en concentraciones demasiado altas, lo cual resulta muy desfavorable económicamente para la compra. Además, los aditivos que contienen ácidos dímeros, como los que contienen ácidos trímeros, no pueden utilizarse en los carburantes que alimentan los vehículos en los que el carburante puede estar en contacto con el aceite de lubricación, ya que estos ácidos, por reacción química, forman depósitos que a veces no se disuelven en el aceite y, sobre todo, que son incompatibles con los detergentes que se utilizan habitualmente.

15 US 4 609 376 recomienda la utilización de aditivos antidesgaste obtenidos a partir de ésteres de ácidos mono- y policarboxílicos y de alcoholes polihidroxilados en los carburantes que contienen alcoholes en su composición.

20 US 2 686 713 recomienda introducir hasta 60 ppm de tall oil en los carburantes diésel con el objeto de prevenir la formación de herrumbre en las superficies metálicas en contacto con estos carburantes.

25 Otra solución es introducir ésteres de aceites vegetales o los aceites vegetales en sí mismos en estos carburantes para mejorar su poder lubricante o su untuosidad. Entre ellos, están los ésteres derivados de aceites de colza, de lino, de soja, de girasol o los aceites en sí mismos (ver EP 635 558 y EP 605 857). Uno de los principales inconvenientes de estos ésteres es su bajo poder lubricante en una concentración inferior al 0,5% en peso en los carburantes.

30 Para mejorar el poder lubricante de los gasóleos, WO 95/33805 recomienda introducir un aditivo de resistencia al frío compuesto por aditivos nitrogenados que contienen de uno a varios grupos N-R₁₃ en el que R₁₃ contiene de 12 a 24 átomos de carbono, es lineal, ligeramente ramificado o alicíclico y aromático, el grupo nitrogenado puede unirse mediante CO o CO₂ y formar carboxilatos de aminas o amidas.

US 3 667 152 describe la utilización del ácido de tall oil (o TOFA, abreviatura de tall oil fatty acid) en calidad de aditivo antidesgaste.

35 EP 915 944 describe aditivos de untuosidad para mejorar las propiedades lubricantes de carburantes diésel con bajo contenido de azufre, compuestos por al menos un hidrocarburo alifático monocarboxílico en C12-C24, saturado o no, y al menos un compuesto hidrocarbonado policíclico elegido del grupo compuesto por los ácidos resínicos, sus derivados (carboxilatos de amina, ésteres y nitrilos). Estos aditivos de untuosidad pueden aplicarse en hidrocarburos líquidos en presencia de otros aditivos, como detergentes, aditivos procetano, desulsionantes, aditivos anticorrosión, aditivos mejoradores de la resistencia al frío, modificadores de olores, y también los aditivos de untuosidad conocidos.

40 WO 94/00536 describe composiciones que mejoran las propiedades a baja temperatura de los fuelóleos que incluyen:

a) terpolímeros etileno- 2 ésteres insaturados distintos y/o

b) mezclas de 2 copolímeros distintos [etileno- 1 éster insaturado o un acrilato] en los que las cadenas alquilas de los ésteres más largas son cadenas alquilas en C6 a C13.

45 EP 1 116 780 describe aditivos multifuncionales que mejoran las propiedades en frío y de lubricación de los carburantes. Estos aditivos contienen dos compuestos distintos A) del 5 al 95% de un compuesto anfífilico soluble en aceite y B) del 5 al 95 % de un terpolímero etileno-éster vinílico en C2-C4- éster de vinilo neocarboxílico (por ejemplo, con un C terciario) en C8-C15. El compuesto anfífilico aporta las propiedades de lubricación.

50 US 5 254 652 describe terpolímeros etileno -acetato de vinilo- éster de vinilo neoalcanoato en C9 o C10 que mejoran las propiedades de fluidez en frío de los carburantes.

Existe la necesidad de mejorar no solo la resistencia al frío (temperatura de filtrabilidad y punto de fluidez) sino también el poder lubricante de los carburantes a base de hidrocarburos líquidos, fundamentalmente carburantes con bajo contenido de azufre o exentos de azufre.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

La presente invención, objeto de la presente solicitud, se refiere a copolímeros que pueden utilizarse, de manera ventajosa, como aditivos bifuncionales que mejoran, a la vez, la resistencia en frío y el poder lubricante de los carburantes líquidos a los que se incorporan.

5 Así, el primero objetivo de la invención es utilizar estos copolímeros para aditivar bases carburantes, de preferencia, de tipo destilados para carburantes diésel o para fuelóleos domésticos (FOD).

La invención se refiere a la utilización de al menos un copolímero como aditivo bifuncional de lubricación y resistencia al frío para composiciones de hidrocarburos líquidos que incluye:

- unidades derivadas del etileno de fórmula A - $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_{n1}$ - y/o del propileno de fórmula A' - $((\text{CH}_3)\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_{n2}$ con $n1+n2=n$ que va de 98 a 643, de preferencia, de 124 a 515; siendo $n1$ ventajosamente igual a n ;

10 • unidades derivadas de ésteres vinílicos de fórmula B: - $(\text{CH}_2 - \text{CHOOCR}_1)_{m-x}$ - en la que R_1 representa un grupo alquilo lineal o ramificado en $C_1 - C_{15}$, de preferencia el metilo, el propilo y/o un grupo alquilo ramificado en C_5 a C_{15} , en el que la ramificación se ubica en cualquier punto del radical alquilo, de preferencia en la posición 2 ó 3 de la cadena alquilo; de preferencia los ésteres vinílicos se eligen entre los comonómeros en $C_5 - C_{15}$, de preferencia elegidos entre el pivalato, el isopentanoato, el isohexanoato, el isononanoato, el isodecanoato y/o el isotridecanoato y, ventajosamente, el etil-2 hexanoato, los neoalcanoatos, fundamentalmente el neononanoato, el neodecanoato y/o el neoundecanoato; con m que va de 2 a 105, de preferencia de 16 a 71 y x va de 0,2 a 105, de preferencia, de 1,6 a 71;

- unidades de fórmula C: - $(\text{CH}_2 - \text{CHOH})_{x1}$ - en la que $x1$ va de 0 a 0,30 x , de preferencia $x1=0$;

15 • unidades de fórmula D: - $(\text{CH}_2 - \text{CHOOCR}_2)_{x2}$ - en la que $x2$ va de 0,70 x a x , de preferencia $x2=x$, y R_2 representa un grupo alquilo o alqueno lineal o ramificado, saturado o insaturado en $C_8 - C_{24}$, preferentemente de $C_{14} - C_{20}$ o incluso de C_{14} a C_{18}

$$\text{con } x = x_1 + x_2$$

20 De preferencia, el porcentaje en moles de las unidades A y/o A' en el copolímero va del 79 al 99% mol, de preferencia del 86,7 al 90,7% mol; el porcentaje en moles de las unidades B en el polímero va del 0 al 19% mol, de preferencia del 4,6 al 12% mol; el % en moles de las unidades C en el polímero es de alrededor del 0 al 6,3% en moles y, ventajosamente, igual al 0% en mol; el porcentaje en moles de las unidades D en el polímero es del 0,1 al 21% en moles, de preferencia del 0,1 al 10% en mol, más preferentemente aún del 0,93 a 8,6% mol.

25 De preferencia, el al menos un copolímero mencionado tiene forma de solución concentrada en un destilado hidrocarbonado, de preferencia, con una concentración de más del 50% en peso, de preferencia más del 70% en peso o, de preferencia, más del 80% en peso, de preferencia, del 60 al 80% en peso.

30 Según un modo de realización preferente, la composición de hidrocarburo líquido es un destilado hidrocarbonado que contiene de 0 a 5000 ppm de azufre y contiene de 10 a 5000 ppm del al menos un copolímero mencionado, eventualmente mezclado con otros aditivos como detergentes, dispersantes, desemulsionantes, antiespumantes, biocidas, reodorantes, mejoradores de cetano, anticorrosivos, modificadores de fricción, mejoradores de lubricación, de combustión, de punto de enturbiamiento, de punto de fluidez, agentes antisedimentación, agentes mejoradores de la conductividad, aditivos de resistencia al frío, lubricantes.

35 Según un modo de realización preferente, el destilado incluye al menos un corte hidrocarbonado derivado del grupo compuesto por los destilados cuya temperatura de ebullición está comprendida entre 150 y 450°C, su temperatura de cristalización principiante T_{cc} es superior o igual a -20°C, de preferencia superior o igual a -15°C, de preferencia comprendida entre -15°C y +10°C, que incluye los destilados de destilación directa, los destilados al vacío, los destilados hidrotratados, los destilados derivados del craqueo catalítico y/o del hidrocrqueo de destilados al vacío, los destilados resultantes de procedimientos de conversión tipo ARDS y/o de reducción de viscosidad, los destilados derivados de la recuperación de cortes Fischer Tropsch, los destilados resultantes de la conversión BTL de la biomasa vegetal y/o animal, sola o combinada, y los ésteres de aceites vegetales y animales, o sus mezclas.

40 De preferencia, el destilado contiene una concentración de n-parafinas de C_9 a C_{40} comprendida entre el 1 y el 40% en masa.

45 De preferencia, dicho copolímero para la aditivación de destilado para carburante diésel contiene de 0 a 500 ppm de azufre.

De preferencia, dicho copolímero para la aditivación de destilado para fuelóleo de calefacción contiene de 0 a 5000 ppm de azufre.

50 Según un modo de realización preferente, dicho copolímero está destinado a la aditivación de destilado para fuelóleo pesado.

Las bases carburantes suelen ser ricas en parafinas, poco aromáticas y, por consiguiente, tienen un bajo poder solvente. La aditivación de los copolímeros según la presente invención se aplica entonces no sólo a los destilados derivados de la destilación directa de los hidrocarburos derivados de petróleos crudos muy cargados de parafinas sino también a los hidrocarburos derivados de los cortes más pesados de las operaciones de refinación, es decir, de los procedimientos de craqueo, hidro craqueo y craqueo catalítico y de los procedimientos de reducción de viscosidad o incluso los destilados sintéticos derivados de la transformación del gas y/o del carbón como los derivados del procedimiento Fischer Tropsch, pero también los que resultan del tratamiento de la biomasa vegetal y/o animal, como el NexBTL especialmente y los destilados que contienen ésteres de aceites vegetales y/o animales, solos o mezclados.

10 La presente invención se refiere a copolímeros que incluyen:

a) unidades derivadas del etileno de fórmula A - $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_{n1}$ - y/o del propileno de fórmula A' - $((\text{CH}_3)\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_{n2}$ con $n1+n2=n$ que va de 98 a 643, de preferencia, de 124 a 515; siendo $n1$ ventajosamente igual a n ;

15 b) unidades de fórmula B: - $(\text{CH}_2 - \text{CHOOCR}_1)_{m-x}$ - en la que R_1 representa un grupo alquilo lineal o ramificado en $C_1 - C_{15}$, de preferencia el metilo, el etilo y/o un grupo alquilo ramificado en C_5 a C_{15} , en el que la ramificación se ubica en cualquier punto del radical alquilo, de preferencia en la posición 2 ó 3 de la cadena alquilo; entre los comonomeros vinílicos preferidos en $C_5 - C_{15}$, podemos mencionar el pivalato, el isopentanoato, el isohexanoato, el isononanoato, el isodecanoato y/o el isotridecanoato y, ventajosamente, el etil-2 hexanoato, los neoalcanoatos, fundamentalmente el neononanoato, el neodecanoato y/o el neoundecanoato; con m que va de 2 a 105, de preferencia de 16 a 71 y x que va de 0,2 a 105, de preferencia, de 1,6 a 71;

20 c) unidades de fórmula C: - $(\text{CH}_2 - \text{CHOH})_{x1}$ - en la que $x1$ va de 0 a 0,30x, de preferencia $x1=0$;

d) unidades de fórmula D: - $(\text{CH}_2 - \text{CHOOCR}_2)_{x2}$ - en la que $x2$ va de 0,70x a x , de preferencia $x2=x$, y R_2 representa un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado en $C_8 - C_{24}$ y, preferentemente, de $C_{14} - C_{20}$ o incluso de C_{14} a C_{18} ;

$$\text{con } x = X_1 + X_2$$

25 De manera ventajosa, el porcentaje en moles de las unidades A y/o A' en el copolímero puede representar del 79 al 99% mol, de preferencia, del 86,7 a 90,7% mol;

el porcentaje en moles de las unidades B puede representar del 0 al 19% mol, de preferencia, del 4,6 al 12% mol;

30 el porcentaje en moles de las unidades C puede representar del 0 al 6,3% en moles, de preferencia, el porcentaje en moles de las unidades C es similar, casi igual al 0% en moles;

el porcentaje en moles de las unidades D puede representar del 0,1 al 21% mol, de preferencia, del 0,93 al 8,6% mol.

La presente invención también se refiere al procedimiento de preparación de los copolímeros según la invención, como se definieron anteriormente; este procedimiento incluye las siguientes etapas:

35 1) suministro de un copolímero de etileno y/o propileno y de éster(es) de vinilo de partida que incluye:

a) unidades derivadas del etileno de fórmula A — $(\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_{n1}$ - y/o del propileno de fórmula A' - $((\text{CH}_3)\text{CH}_2 - \text{CH}_2)_{n2}$ con $n1+n2=n$ y

40 b) unidades de fórmula B: - $(\text{CH}_2 - \text{CHOCOR}_1)_m$ - en la que R_1 se elige de los grupos alquilos lineales o ramificados en $C_1 - C_{15}$ solos o mezclados y, de preferencia, incluye el grupo metilo y/o el grupo etilo y/o un grupo alquilo ramificado en C_5 a C_{15} , como se definió anteriormente;

n y m son como se definieron anteriormente;

2) reacción de hidrólisis al menos parcial de los ésteres de alquilo presentes en las unidades B, y

45 3) reacción de esterificación al menos parcial y, de preferencia, total, de estos sitios hidrolizados por al menos un ácido graso de fórmula $R_2\text{COOH}$, R_2 es como se definió anteriormente y/o al menos un derivado de ácido graso como anhídrido de ácido, halogenuro de ácido, de preferencia cloruro de ácido; el nivel de esterificación es, de preferencia, superior al 50%, ventajosamente superior al 80% y, de manera particularmente ventajosa, igual al 100%.

Otro procedimiento de preparación de los copolímeros consiste en realizar una transesterificación de un copolímero como se definió en 1) con un alcohol de tipo $R_2\text{CH}_2\text{OH}$; un procedimiento de transesterificación se describe, por ejemplo, en WO 94/00536.

50 Los copolímeros de partida aplicados en la etapa 1) son copolímeros estadísticos que incluyen:

a) unidades derivadas del etileno de fórmula A - $(\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n$ - y/o del propileno de fórmula A' - $((\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{-CH}_2)_{n_2}$ con $n_1+n_2=n$

b) unidades de fórmula B: - $(\text{CH}_2\text{-CHOCOR}_1)_m$ - en la que R_1 se elige del los grupos alquilos lineales o ramificados en $C_1\text{-}C_{15}$.

5 n y m son como se definieron anteriormente.

Los copolímeros según la invención suelen tener una masa molar media en número \overline{Mn} medida por GPC calibrada con referencia a los estándares Poliestireno generalmente comprendida entre 4500 y 20000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

El copolímero obtenido en la etapa 2) se obtiene mediante una etapa de hidrólisis parcial o total de los grupos ésteres del copolímero de etileno y/o propileno y de éster(es) de vinilo de partida descrito anteriormente.

10 En general, el nivel de hidrólisis puede representar del 10 al 100% de los sitios hidrolizables (unidades B). La hidrólisis puede ser directa u obtenerse por transesterificación en medio ácido o básico, de preferencia, por metanólisis básica; el nivel de conversión de los grupos éster(es) de vinilo en grupos alcohol(es) vinílico(s) está controlado por el volumen de solución de sosa metanólica introducida (en caso de transesterificación en medio básico). De este modo, al variar el nivel de hidrólisis de la etapa 2 del procedimiento, varía el número de ésteres inyectados en el copolímero final.

15 La etapa de hidrólisis 2) continúa con al menos una esterificación de los grupos alcoholes vinílicos formados en la etapa anterior por uno o varios ácidos grasos (etapa 3) de preferencia transformados en cloruros de ácidos, por ejemplo, con ayuda del cloruro de oxalilo, para mejorar el rendimiento de la esterificación.

20 A los efectos de la presente invención, un ácido graso es un ácido carboxílico alifático que deriva, o contenido en, grasas animales y/o vegetales, aceites o ceras. Los ácidos grasos naturales tienen una cadena carbonada, saturada o insaturada, lineal, ramificada y/o cíclica de 4 a 28 átomos de carbono (generalmente un número par); según la invención, los ácidos grasos se eligen entre los ácidos que tienen una cadena hidrocarbonada no cíclica en C_8 a C_{24} , solos o mezclados, como el ácido esteárico, el ácido oleico, el ácido linoleico, el ácido palmítico y/o el ácido linolénico, y se eligen, ventajosamente, entre los ácidos grasos que tienen al menos una insaturación.

25 No excederíamos el marco de la invención si la etapa de esterificación se aplicara con ayuda de ácidos grasos derivados de tall oil, más conocidos por la abreviatura inglesa TOFA (tall oil fatty acids). Estos TOFA suelen obtenerse por destilación del tall oil, subproducto de fabricación de la pulpa de madera de pino, mediante el procedimiento sulfato; principalmente, contienen ácidos grasos como los que se definieron anteriormente y una menor cantidad de ácidos resínicos, como los ácidos abiético, dihidroabiético, tetrahydroabiético, dehidroabiético, neoabiético, pimárico, levopimárico y/o parastrínico. Los copolímeros inyectados obtenidos también pueden tener funciones éster de ácidos resínicos formados a partir de los ácidos resínicos presentes en la mezcla de ácidos utilizados.

30 Después de la etapa 3) (esterificación del copolímero derivado de la etapa 2), se obtiene un copolímero inyectado parcialmente o, de preferencia, totalmente esterificado.

35 Los copolímeros según la invención pueden utilizarse, de manera ventajosa, como se obtuvieron en la etapa 3) en calidad de aditivos para hidrocarburos líquidos, carburantes y fuelóleos.

40 Los copolímeros según la invención presentan una buena solubilidad en los hidrocarburos de tipo destilados medios, superior a la de los copolímeros de etileno y/o propileno y de éster(es) vinílico(s) de la técnica anterior, como EVA o EVP. Esto permite mejorar significativamente las características de filtrabilidad de los carburantes o combustibles aditivados o las características de tendencia a la obstrucción (norma IP 387) de los combustibles y carburantes aditivados. Al medir los valores de FBT (FBT (Filter Blocking Tendency) se comprueba que la solubilidad de los copolímeros según la invención es mejor respecto de la de los copolímeros de EVA y EVP; en la práctica, esta mejor solubilidad de las composiciones de hidrocarburos aditivados con los copolímeros según la invención permite evitar la obstrucción de los filtros (generalmente, con un diámetro igual a 1,6 μm).

45 La mejora de solubilidad de los copolímeros según la invención permite obtener hidrocarburos aditivados que conservan sus características de filtrabilidad inicial a temperatura ambiente y permanecen perfectamente filtrables a nivel de los sistemas de filtración que podemos encontrar, por ejemplo, en los sistemas de alimentación de motor y las instalaciones de calefacción.

50 Además, la menor viscosidad de los copolímeros respecto de los EVA y/o EVP permite acceder a soluciones concentradas de copolímero(s) según la invención en los hidrocarburos con concentración reducida de solvente aromático sin dificultar la bombeabilidad y la aplicación de estas soluciones (tensiones de viscosidad y de comportamiento reológico en los sistemas de bombeo o inyección).

Los copolímeros según la invención también pueden aplicarse en forma de solución concentrada en un solvente, en general en un destilado hidrocarbonado, de preferencia con una concentración de más del 50% en peso, de preferencia más del 70% en peso o, de manera ventajosa, con una concentración superior o igual al 80% en peso;

las soluciones concentradas en un solvente, en general en un destilado hidrocarbonado, que también son preferidas, contienen del 60 al 80% en peso de copolímero(s) según la invención.

5 Estos copolímeros según la invención o, de preferencia, sus soluciones concentradas como se definieron anteriormente se utilizan, fundamentalmente, como aditivos bifuncionales: como aditivos de filtrabilidad, es decir, aditivos que permiten bajar la temperatura límite de filtrabilidad (TLF) de composiciones a base de hidrocarburos líquidos y como aditivos mejoradores del poder lubricante o aditivos de untuosidad de estas composiciones a base de hidrocarburos líquidos.

10 Las composiciones de hidrocarburos líquidos suelen derivar de operaciones de refinación de petróleo, fundamentalmente de la destilación directa de hidrocarburos, pero también pueden provenir de procedimientos de craqueo térmico, hidrocrqueo y/o craqueo catalítico y de los procedimientos de reducción de la viscosidad. De preferencia, son destilados medios que pueden utilizarse como carburantes diésel, fuelóleos domésticos para calefacción (FOD), querosén, fuelóleos pesados.

15 Ante la demanda creciente de carburantes, especialmente diésel, los refinadores buscan introducir cortes de fuentes distintas que las petroleras, que son más difíciles de usar en carburantes ya que pueden conllevar peores comportamientos respecto de la resistencia al frío, aumentando la temperatura de filtrabilidad y la temperatura de fluidez de los mismos. Entre estas nuevas fuentes de destilados, podemos mencionar especialmente:

- los cortes más pesados derivados de los procedimientos de craqueo y reducción de viscosidad, concentrados en parafinas pesadas, que contienen más de 18 átomos de carbono,

20 -los destilados sintéticos derivados de la transformación del gas, como los que resultan del procedimiento Fischer Tropsch,

-los destilados sintéticos resultantes del tratamiento de la biomasa de origen vegetal y/o animal, fundamentalmente el NexBTL,

- y los aceites y/o ésteres de aceites vegetales o animales.

25 Estas nuevas bases carburantes también pueden utilizarse solas o mezcladas con destilados medios petrolíferos clásicos, como los definidos anteriormente, como base carburante y/o base de fuelóleo doméstico; contienen, en general, largas cadenas parafínicas superiores o iguales a 16 átomos de carbono.

30 Las composiciones de hidrocarburos líquidos según la invención contienen una gran parte de hidrocarburos líquidos, de preferencia de tipo destilados medios, con una concentración de azufre, de preferencia, inferior a 5000 ppm, de preferencia inferior a 500 ppm y, más preferentemente, inferior a 50 ppm, y una menor parte que contiene al menos un copolímero según la invención.

35 De preferencia, en los destilados según la invención, la mayor parte está compuesta por los destilados cuya temperatura de ebullición está comprendida entre 150 y 450°C; de temperatura de cristalización principiante T_{cc} superior o igual a -20°C, de preferencia, superior o igual a -15°C, de preferencia comprendida entre -15 y + 10°C, e incluye los destilados de destilación directa, los destilados al vacío, los destilados hidrotratados, los destilados derivados del craqueo catalítico y/o del hidrocrqueo de destilados al vacío, los destilados resultantes de procedimientos de conversión tipo ARDS (mediante desulfuración de residuo atmosférico) y/o de reducción de viscosidad, los destilados derivados de la recuperación de cortes Fischer Tropsch, los destilados resultantes de la conversión BTL (biomass to liquid) de la biomasa vegetal y/o animal, sola o combinada, y los ésteres de aceites vegetales y animales o sus mezclas.

40 Según un modo de realización preferente de la invención, los destilados según la invención contienen una concentración de n-parafinas de C9 a C40 comprendida entre el 1 y el 40% en masa.

Según otro objeto, la invención se refiere a un carburante diésel que contiene de 0 a 500 ppm de azufre y contiene al menos un destilado según la invención.

45 Según otro objeto, la invención se refiere a un fuelóleo de calefacción que contiene de 0 a 5000 ppm de azufre y contiene al menos un destilado según la invención. Según otro objeto, la invención se refiere a un fuelóleo pesado que contiene al menos un destilado según la invención.

Según un modo de realización preferente de la invención, las composiciones de hidrocarburos contienen de 10 a 5000 ppm en peso, de preferencia, de 10 a 1000 ppm de al menos un copolímero según la invención.

50 Además del o de los aditivos bifuncionales según la invención, las composiciones de hidrocarburos también pueden contener uno o varios aditivos bifuncionales diferentes, elegidos entre los detergentes, los agentes anticorrosivos, los dispersantes, los desemulsionantes, los agentes antiespuma, los biocidas, los reodorantes, los aditivos procetano, los modificadores de fricción, los agentes de ayuda a la combustión (promotores catalíticos de combustión y hollín), los agentes mejoradores del punto de enturbiamiento, los agentes antisedimentación, los agentes

antidesgaste y/o los agentes que modifican la conductividad, incluso uno o varios otros aditivos mejoradores del punto de fluidez, la temperatura límite de filtrabilidad y el poder lubricante.

Entre estos aditivos, podemos mencionar especialmente:

5 a) los aditivos procetano, fundamentalmente (pero no limitativamente) elegidos entre los nitratos de alquilo, de preferencia el nitrato de 2-etil hexilo, los peróxidos de aroilo, de preferencia el peróxido de bencilo, y los peróxidos de alquilo, de preferencia, el peróxido de terbutilo;

b) los aditivos antiespuma, fundamentalmente (pero no limitativamente) elegidos entre los polisiloxanos, los polisiloxanos oxialquilados, y las amidas de ácidos grasos derivadas de aceites vegetales o animales. Pueden encontrarse ejemplos de este tipo de aditivos en EP 861 882, EP 663 000, EP 736 590;

10 c) los aditivos detergentes y/o anticorrosivos, fundamentalmente (pero no limitativamente) elegidos del grupo compuesto por las aminas, las succinimidas, las alquenilsuccinimidas, las polialquilaminas, los polialquilos poliaminas y las polietereaminas. Pueden encontrarse ejemplos de este tipo de aditivos en EP 938 535;

15 d) aditivo de lubricación o agente antidesgaste, fundamentalmente (pero no limitativamente) elegido del grupo compuesto por los ácidos grasos y sus derivados éster o amida, especialmente el monooleato de glicerol, y los derivados de ácidos carboxílicos mono- y policíclicos. Pueden encontrarse ejemplos de este tipo de aditivos en los siguientes documentos: EP 680 506, EP 860 494, WO 98/04656, EP 915 944, FR2 772 783, FR 2 772 784;

20 e) los aditivos de punto de enturbiamiento, fundamentalmente (pero no limitativamente) elegidos del grupo compuesto por los terpolímeros olefina de cadena larga/éster metacrílico/maleimida, y los polímeros de ésteres de ácidos fumárico/maleico. Pueden encontrarse ejemplos de este tipo de aditivos en EP 71 513, EP 100 248, FR 2 528 051, FR 2 528 423, EP1 12 195, EP 1 727 58, EP 271 385, EP 291 367;

25 f) los aditivos antisedimentación o dispersantes, fundamentalmente (pero no limitativamente), elegidos del grupo compuesto por los copolímeros ácido metacrílico/metacrilato de alquilo amidificado por una poliamina, los alquenilsuccinimidas de poliamina, los derivados de ácido ftálico y de amina grasa de doble cadena; las resinas alquil fenol. Pueden encontrarse ejemplos de este tipo de aditivos en EP 261 959, EP 593 331, EP 674 689, EP 327 423, EP 512 889, EP 832 172, US2005/0223631; US 5 998 530; WO 93/14178.

g) los aditivos polifuncionales de operabilidad en frío elegidos del grupo compuesto por los polímeros a base de olefina y de nitrato de alqueno como los que se describen en EP 573 490.

30 h) los aditivos de resistencia al frío como los copolímeros de alfaolefina y de éster(es) vinílico(s) como EVA, EVP, los copolímeros de etileno, de acetato de vinilo y de éster de vinilo ramificado como los neodecanoatos de vinilo (VEOVA) descritos, fundamentalmente, en US 2004 /0226216;

i) los lubricantes como los ácidos grasos, los TOFA, sus derivados como ésteres, fundamentalmente.

Estos otros aditivos suelen añadirse en cantidades que van de 10 a 1000 ppm (cada uno).

35 Los aditivos bifuncionales según la invención pueden añadirse a las composiciones de hidrocarburos en la refinería, y/o incorporarse antes de la refinería, eventualmente mezclados con otros aditivos, en forma de paquete de aditivos.

Ejemplo de preparación de los polímeros injertados:

40 A partir de un mismo copolímero de etileno y de acetato de vinilo EVA con un 28% en peso de acetato de vinilo (señalado como EVA 28), el 11,2% en moles, de masa molar media en número = 5000 g.mol⁻¹ medida por GPC estándares poliestireno, se injertan 4 tipos de injertos diferentes (unidades D) señaladas como D1 a D4, según el procedimiento de preparación conforme a la invención.

45 D1 es un TOFA (mezcla de ácidos derivados del tall oil, que contiene del 2 al 3% en peso de ácidos resínicos y una mezcla de ácidos grasos de C8 a C24 pero, principalmente, en C18; su concentración de ácidos grasos saturados y/o insaturados de C14 – C18 puede variar del 80 al 90%). El copolímero injertado con D1 también puede tener funciones éster de ácidos resínicos formados a partir de los ácidos resínicos presentes en la mezcla de ácidos derivados del tall oil.

D2 a D4 son mezclas de ácidos grasos saturados e insaturados en C14 a C18 cuya composición molar de ácidos grasos se detalla en el cuadro 1, a continuación.

Cuadro 1

Ácido injertado	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₁₈₋₁	C ₁₈₋₂	C ₁₈₋₃
D1	-	0,6	1,4	30,8	41,1	10,7
D2				> 86	< 14	
D3	1,8	16,6	11,6	24,6	39,3	6,1
D4	1	45	5	38	11	-

Las características de los copolímeros injertados (% en moles de las unidades A a D) se reagrupan en el cuadro 2.

Cuadro 2

Polímero	Polímero de partida	Tipo de injerto	%mol unidades A (n1)	%mol unidades B (m-x)	%mol unidades C (x1)	%mol unidades D (x2)	%mol unidades D
1	EVA28	ninguno	88,8 (130)	11,2 (16)	0 (0)	0 (0)	0
2	EVA28	D1	88,8 (130)	9,07 (13)	0 (0)	2,13 (3)	15
3	EVA28	D1	88,8 (130)	7,95 (11)	0 (0)	3,25 (5)	21,7
4	EVA28	D1	88,8 (130)	6,68 (10)	0 (0)	4,52 (6)	28
5	EVA28	D1	88,8 (130)	5,15 (7)	0 (0)	6,05 (9)	35
7	EVA28	D2	88,8 (130)	7,05 (10)	0 (0)	4,15 (6)	26
8	EVA28	D3	88,8 (130)	7,05 (10)	0 (0)	4,15 (6)	26
9	EVA28	D4	88,8 (130)	4,18 (6)	0 (0)	7,02 (10)	38,5

5

Se mide la temperatura límite de filtrabilidad de 5 destilados medios GOM señalados como "a" a "e" de tipo gasóleo motor EN 590 cuyas características se reúnen en el cuadro 3, aditivados con uno de los copolímeros 1 a 9, con concentraciones comprendidas entre 35 y 700 ppm en peso.

Cuadro 3 – Características de los gasóleos probados

	GOM a	GOMb	GOMc	GOMd	GOMe
Destilación ASTM D86					
T90-T20	112,7	100,5	112	110	
PF-T90	18,6	17	23	18	
T95 (°C)	353,9	350	356	352	
Punto de enturbiamiento (°C) NF EN 23015	-4	-9	-7	-7	-6
TLF (°C) EN 116	-5	-9	-6	-7	-7
Punto de fluidez (°C) NF T 60105	-12	-15	-9	-9	-12
Parafinas (% masa) Cromatografía	19,27	16,1	15,64	18,73	
TCC (°C) IP 389	-6	-12,6	-9,5	-12	
Concentración de azufre (ppm) EN ISO 20846	39,8	9,2	48	35	9

ES 2 382 305 T3

5 También se mide el FBT (tendencia a la obstrucción) según la norma IP387 de una solución que contiene 420 ppm de copolímero 1 a 9 (solución preparada a partir de una solución concentrada al 4% en masa de copolímero) y el poder lubricante medido en las condiciones del ensayo HFRR (High Frequency Reciprocating Rig EN ISO 12156-1 o como se describe en el artículo SAE 932692 por J.W. Hadley de la Universidad de Liverpool) con una concentración de copolímero de 210 ppm y/o 420 ppm, respectivamente. La prueba consiste en aplicar conjuntamente a una bolilla de acero en contacto con una bandeja metálica inmóvil una presión correspondiente a un peso de 200 g y un desplazamiento alternativo de 1mm a una frecuencia de 50 Hz. El poder lubricante está expresado por el valor medio de los diámetros de la huella de desgaste de la bolilla sobre la bandeja. Un diámetro corto (generalmente inferior a 400µm) traduce un buen poder lubricante; a la inversa, un diámetro de desgaste importante (superior a 400µm) traduce un poder lubricante que es más insuficiente cuanto más alto es el valor del diámetro.

10 Los resultados se agrupan en el cuadro 4, a continuación:

Cuadro 4

Polímero	Destilado	TLF (35 ppm) (°C)	TLF (70 ppm) (°C)	TLF (140 ppm) (°C)	TLF (210 ppm) (°C)	TLF (350 ppm) (°C)	TLF (700 ppm) (°C)	FBT a 420 ppm	HFRR WS 1.4 (µm) a 210 ppm	HFRR WS 1.4 (µm) a 420 ppm
1	a		-8	-13	-15			4,4	556	
2	a		-9	-16	-15			1,69	415	
3	a							1,06		
4	a		-13	-15	-14			1,01	407	
5	a		-13	-16	-15			1,07	531	513
7	a		-12	-14	-14					
8	a		-9	-10	-13					
9	a		-8	-15	-12			1,04		
1	b		-10	-12	-13					
3	b		-11	-13	-13					
4	b		-12	-13	-20					
5	b		-12	-13	-24					
1	c		-10	-12	-15					
3	c			-15	-16					
4	c		-15	-18	-17					
5	c		-16	-19	-18					
1	d					-15	-17			
5	d					-18	-21			
1	e	-13	-17	-19						549
3	e	-14	-19							562
4	e	-15	-18							395
5	e	-15	-20	-20						570

ES 2 382 305 T3

Se compara el poder lubricante (HFRR WS 1.4) del destilado medio GOM señalado como "a" aditivado con cantidades variables que van de 0 a 84 ppm de D1 solo, de copolímero 2, 4 ó 5 solo o de una mezcla de copolímero 2,4 ó 5 y de D1.

Los resultados se agrupan en el cuadro 5, a continuación:

5 Cuadro 5

Nº copolímero	-	2	4	5	-	2	-	4	-
D1 solo introducido en el GOM a (ppm en masa)	0	0	0	0	34	34	60	60	84
copolímero 1 en el GOM a (ppm en masa)	0	210	210	210	0	210	0	210	0
HFRR WS 1.4 (µm)	497	415	407	513	455	465	366	409	349

10

Se compara el poder lubricante (WS 1.4) del destilado medio GOM señalado con "e", más "severo" que GOM señalado con "a", aditivado con cantidades variables que van de 0 a 200 ppm de D1 solo, o uno de los copolímeros 2 a 5 solo o una mezcla de un copolímero 2 a 5 y de D1. Para evitar que las muestras evolucionen durante las operaciones de almacenamiento y preparación, las soluciones de polímero injertadas se estabilizan con un antioxidante hidroxitolueno butilo o 2,6-di-tert-butil-4- metilfenol (BHT) con una concentración del 0,05% al 0,1% respecto de D1.

Los resultados se agrupan en los cuadros 6 y 7, a continuación.

Cuadro 6

Nº copolímero	-	2	3	-	4	5	5	-
Cantidad total de D1 libre en el GOM e (ppm en masa)	0	63	90	100	118	150	150	200
D1 solo introducido en el GOM e	No	No	No	Sí	No	No	Sí	Sí
Copolímero i en el GOM e	No	Sí	Sí	No	Sí	Sí	Sí	No
HFRR WS 1.4 (µm)	658	549	562	505	395	465	570	392

15 Cuadro 7

	D1 (ppm)	Total aditivos (ppm en masa)	WS1.4 (µm)
Gom e + D1 (comparativo)	0	0	658
	100	100	505
	150	150	423
	200	200	392
	250	250	368
GOM e + copolímero 4 + D1	0	0	658
	115	330	424
	135	350	401
	160	375	301
	185	400	312
	248	450	306
	285	500	327
GOM e + copolímero 4	0	0	658
	85	300	577
	118	420	395
	150	532	297
	185	656	266

REIVINDICACIONES

1. Utilización de al menos un copolímero como aditivo bifuncional de lubricación y resistencia al frío para composiciones de hidrocarburos líquidos que contiene:

5 a) unidades derivadas del etileno de fórmula A - $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{n1}$ - y/o del propileno de fórmula A' - $((\text{CH}_3)\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{n2}$ con $n1+n2=n$ que va de 98 a 643, de preferencia, de 124 a 515; siendo $n1$ ventajosamente igual a n ;

10 b) unidades derivadas de ésteres vinílicos de fórmula B: - $(\text{CH}_2-\text{CHOO}(\text{R}_1))_{m-x}$ - es la que R_1 representa un grupo alquilo lineal o ramificado en C_1-C_{15} , de preferencia el metilo, el propilo y/o un grupo alquilo ramificado en C_5 a C_{15} , en el que la ramificación se ubica en cualquier punto del radical alquilo, de preferencia en la posición 2 ó 3 de la cadena alquilo; de preferencia, los ésteres vinílicos se eligen entre los comonómeros entre ellos en C_5-C_{15} , de preferencia entre el pivalato, el lisopentanoato, el isohexanoato, el isononanoato, el isodecanoato y/o el isotridecanoato y, ventajosamente, el etil-2 hexanoato, los neoalcanoatos, fundamentalmente el neononanoato, el neodecanoato y/o el neoundecanoato; con m que va de 2 a 105, de preferencia de 16 a 71 y x va de 0,2 a 105, de preferencia, de 1,6 a 71;

15 c) unidades de fórmula C: - $(\text{CH}_2-\text{CHOH})_{x1}$ - en la que $x1$ va de 0 a 0,30 x , de preferencia $x1=0$;

d) unidades de fórmula D: - $(\text{CH}_2-\text{CHOO}(\text{R}_2))_{x2}$ - en la que $x2$ va de 0,70 x a x , de preferencia $x2=x$, y R_2 representa un grupo alquilo o alquenilo lineal o ramificado, en C_8-C_{24} , preferentemente de $\text{C}_{14}-\text{C}_{20}$ o incluso de C_{14} a C_{18}

$$\text{con } x = x_1 + x_2$$

20 2. Utilización según la reivindicación 1, en la que el porcentaje en moles de las unidades A y/o A' en el copolímero va del 79 al 99% mol, de preferencia del 86,7 al 90,7% mol; el porcentaje en moles de las unidades B en el polímero va del 0 al 19% mol, de preferencia del 4,6 al 12% mol; el % en moles de las unidades C en el polímero es de alrededor del 0 al 6,3% en moles y, ventajosamente, igual al 0% en mol; el porcentaje en moles de las unidades D en el polímero es del 0,1 al 21% en moles, de preferencia del 0,1 al 10 % en moles, más particularmente preferente del 0,93 al 8,6% moles.

25 3. Utilización según una de las reivindicaciones 1 ó 2, en la que al menos un copolímero mencionado tiene forma de solución concentrada en un destilado hidrocarbonado, de preferencia, con una concentración de más del 50% en peso, de preferencia, más del 70% en peso o, de preferencia, más del 80% en peso, de preferencia, del 60 al 80% en peso.

30 4. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la composición de hidrocarburo líquido es un destilado hidrocarbonado que contiene de 0 a 5000 ppm de azufre, y contiene de 10 a 5000 ppm del al menos un copolímero mencionado, eventualmente mezclado con otros aditivos como detergentes, dispersantes, desemulsionantes, antiespumantes, biocidas, reodorantes, mejoradores de cetano, anticorrosivos, modificadores de fricción, mejoradores de lubricación, de combustión, de punto de enturbiamiento, de punto de fluidez, agentes antisedimentación, agentes mejoradores de la conductividad, aditivos de resistencia al frío, lubricantes.

35 5. Utilización según la reivindicación 4, en la que el destilado incluye al menos un corte hidrocarbonado derivado del grupo compuesto por los destilados cuya temperatura de ebullición está comprendida entre 150 y 450°C, su temperatura de cristalización principiante T_{cc} es superior o igual a -20°C, de preferencia superior o igual a -15°C, de preferencia comprendida entre -15°C y +10°C, que incluye los destilados de destilación directa, los destilados al vacío, los destilados hidrotatados, los destilados derivados del craqueo catalítico y/o del hidrocrqueo de destilados al vacío, los destilados resultantes de procedimientos de conversión tipo ARDS y/o de reducción de viscosidad, los destilados derivados de la recuperación de cortes Fischer Tropsch, los destilados resultantes de la conversión BTL de la biomasa vegetal y/o animal, sola o combinada, y los ésteres de aceites vegetales y animales o sus mezclas.

40 6. Utilización según la reivindicación 5, en la que el destilado tiene una concentración de n-parafinas de C_9 a C_{40} comprendida entre el 1 y el 40% masa.

7. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 6 de dicho copolímero para la aditivación de destilado para carburante diésel que contiene de 0 a 500 ppm de azufre.

8. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 5 de dicho copolímero para la aditivación de destilado para fuelóleo de calefacción que contiene de 0 a 5000 ppm de azufre.

50 9. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 5 de dicho copolímero para la aditivación de destilado para fuelóleo pesado.