

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 739**

51 Int. Cl.:

**C10L 1/197** (2006.01)

**C10L 10/14** (2006.01)

**C10L 1/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2008 PCT/FR2008/001817**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2009 WO09106744**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2008 E 08872789 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016 EP 2238225**

54 Título: **Terpolímero de etileno/acetato de vinilo/ésteres insaturados como aditivo mejorador de la resistencia al frío de los hidrocarburos líquidos**

30 Prioridad:

**28.12.2007 FR 0709168**

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

**18.05.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CHEVROT, ERWAN;  
DALIX, LAURENT y  
TORT, FRÉDÉRIC**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 612 739 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

Terpolímero de etileno/acetato de vinilo/ésteres insaturados como aditivo mejorador de la resistencia al frío de los hidrocarburos líquidos

**Campo técnico**

- 5 La invención se refiere a la utilización de copolímeros de alfa-olefina, éster vinílico y éster de ácido carboxílico alfa, beta insaturado como aditivos mejoradores de la resistencia al frío de carburantes y lubricantes así como fueles y los paquetes que contienen estos copolímeros.

**Técnica anterior**

- 10 A temperatura reducida, las composiciones de hidrocarburos, principalmente a base de tipo destilados medios que contienen ceras parafínicas, tales como por ejemplo los carburantes diésel y los fueles para calefacción presentan una disminución significativa de sus propiedades de flujo. Es bien sabido que la cristalización de las parafinas es un factor limitativo de la utilización de los destilados medios. Asimismo, es importante preparar carburantes diésel adaptados a las temperaturas a las que se utilizarán en los vehículos motorizados, es decir al clima circundante. Generalmente, un funcionamiento en frío de los carburantes a -10°C es suficiente en muchos países cálidos o
- 15 templados. Pero en países de clima frío, como los países escandinavos, Canadá y los países de Asia del Norte, se pueden alcanzar temperaturas de utilización de carburantes bastante inferiores a -20°C. Lo mismo ocurre con los fueles para uso doméstico almacenados en el exterior de los edificios (casas, inmuebles,...). Esta adecuación del funcionamiento en frío de los carburantes de tipo destilados medios es importante, principalmente en el arranque en frío de los motores. Si las parafinas se cristalizan en el fondo del depósito, pueden ser arrastradas en el arranque en
- 20 el circuito de carburante y colmatar principalmente los filtros y prefiltros colocados corriente arriba de los sistemas de inyección (bomba e inyectores). Igualmente para el almacenamiento de los fueles de uso doméstico, las parafinas precipitan en el fondo de la cuba y pueden ser arrastradas y obstruir los conductos corriente arriba de la bomba y del sistema de alimentación de la caldera (surtidor y filtro). Es evidente que la presencia de sólidos, tales como los cristales de parafinas, impide la circulación normal del destilado medio.

- 25 Para mejorar su circulación bien en el motor o bien hacia las calderas, han surgido varios tipos de aditivos.

Al principio, la industria petrolera se dedicó al desarrollo de los aditivos llamados fluidificantes en frío (en inglés *cold flow improvers* o CFI) que favorecen la dispersión de los cristales de parafinas y les impiden así organizarse en redes de gran tamaño, responsables de la obstrucción de los poros de filtro. Estos aditivos actúan esencialmente sobre la temperatura límite de filtrabilidad (TLF) y el punto de flujo, pero no modifican el punto de turbidez.

- 30 La técnica anterior ha descrito numerosos aditivos CFI (por ejemplo en los documentos US 3.048.479, US 3.627.838, US 3.790.359, US 3.961.961 y EP 261.957) que en general son copolímeros de etileno y de éster insaturado, tales como copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA), etileno/propionato de vinilo (EVP), etileno/etanoato de vinilo (EVE), etileno/metacrilato de metilo (EMMA), y etileno/fumarato de alquilo.

- 35 Para mejorar las propiedades de los CFI convencionales, la técnica anterior propone también mezclas de aditivos convencionales CFI de tipo etileno/éster insaturado con agentes lubricantes (ésteres de ácido mono- o policarboxílico y de mono- o polialcoholes (véase por ejemplo el documento EP 721.492), con agentes anti-sedimentación (véase por ejemplo el documento FR 2.490.669), con éteres (véase por ejemplo el documento US 3.999.960, EP 187.488).

- 40 También se encuentran aditivos CFI mejorados que son terpolímeros o copolímeros que derivan de más de 3 monómeros diferentes.

Por ejemplo, el documento US 6.509.424 describe un procedimiento de preparación de terpolímeros de etileno y de al menos dos compuestos que contienen insaturaciones etilénicas, tales como ésteres vinílicos, ésteres (met)acrílicos, éteres alquilvinílicos en un reactor tubular. Estos terpolímeros se pueden utilizar como aditivos que mejoran el flujo en frío de los petróleos y de los destilados de petróleo.

- 45 El documento US 3.642.459 describe terpolímeros que comprenden 40 a 89% en peso de etileno, 10 a 40% en peso de éster vinílico derivado de ácido carboxílico de cadena corta (C2-C4), tal como el acetato de vinilo y monoésteres insaturados con una cadena alquilo de C10-C22); estos terpolímeros se utilizan como aditivos para bajar el punto de flujo de destilados de petróleo y como agentes anti-ceras y para mejorar su filtrabilidad.

- 50 El documento US 4.156.434 describe terpolímeros de etileno, de acetato de vinilo y de éster acrílico que derivan de alcohol de C12-C24 que bajan el punto de flujo de los carburantes en los que se incorporan pero nada se dice acerca de la mejora de la filtrabilidad en frío de estos aditivos.

El documento WO 2005/054314 describe terpolímeros de alfa olefina, de éster vinílico y de éster de ácido monocarboxílico alfa-beta insaturado utilizables. Se ejemplifican terpolímeros, particularmente preferidos por el solicitante, que contienen más del 80% en moles de etileno y menos del 9% en moles de acetato de vinilo. Ahora

bien, estos terpolímeros que contienen menos del 9% en moles de acetato de vinilo, aún teniendo un efecto sobre la disminución de la TLF para destilados medios que contienen más del 18% de n-parafinas, no son satisfactorios en lo que se refiere por una parte a la solubilidad y por otra parte a la tendencia a la colmatación (o filtrabilidad a temperatura ambiente): se observan colmataciones de filtro perjudiciales.

5 El documento EP 1.391.498 describe aditivos que mejoran la fluidez a baja temperatura de destilados medios que son polímeros vinílicos (A), preferentemente copolímeros de etileno-éster vinílico, cuya cantidad de materias insolubles en el hexano sobrepasa el 60% en peso a -20°C y es inferior al 30% en peso a 10°C; los ejemplos del documento EP 1.391.498 muestran claramente que la temperatura de filtrabilidad (CFPP) baja para copolímeros y terpolímeros cuya cantidad de materia insoluble en el hexano sobrepasa el 60% en peso a -20°C y es inferior al 30%  
10 en peso a 10°C respecto a los copolímeros y terpolímeros que tienen las mismas unidades de recurrencia presentes en las mismas proporciones pero cuya cantidad de materias insolubles en el hexano está fuera de la zona reivindicada; los copolímeros ejemplificados son copolímeros EVA y terpolímeros de etileno-acetato de vinilo-neodecanoato o 2-etilhexanoato de vinilo.

15 Existe la necesidad no resuelta de aditivos para mejorar la resistencia al frío de los carburantes (TLF y punto de flujo) a la vez que se reduce incluso se elimina el riesgo de colmatación, de forma que se evite obstruir los filtros de los sistemas de alimentación de los motores o calderas (sistema de inyección y depósitos).

### Descripción de la invención

20 La presente invención se refiere a la utilización de copolímeros tal como se describe en la primera reivindicación así como a una composición de hidrocarburos que comprende estos copolímeros según la reivindicación 6; estos copolímeros contienen unidades derivadas de al menos una alfa-olefina, de al menos un éster vinílico y de al menos un éster de ácido monocarboxílico alfa-beta insaturado, y preferentemente son terpolímeros de etileno, de acetato de vinilo y de acrilato de 2-etilhexilo.

Los copolímeros según la invención utilizables como aditivos CFI comprenden:

- de 78 a 87% en moles de al menos una alfa-olefina, preferentemente de al menos etileno;
- de 12 a 18% en moles de al menos un éster vinílico, preferentemente de al menos acetato de vinilo,
- de 1 a 4% en moles de al menos un éster de ácido monocarboxílico alfa-beta insaturado, preferentemente de al menos acrilato de 2-etilhexilo.

De forma ventajosa, los copolímeros utilizables como aditivos CFI comprenden:

- de 78 a 87% en moles de etileno,
- de 12 a 18% en moles de acetato de vinilo, preferentemente de 12 a 16% en moles;
- de 1 a 4% en moles de acrilato de 2-etilhexilo, preferentemente de 1,5 a 3,5% en moles.

Los copolímeros según la invención que son copolímeros estadísticos tienen una masa molecular en número (Mw) medida por GPC en general comprendida entre 3.000 y 30.000, y una masa molecular media en número (Mn) medida por GPC en general comprendida entre 1.000 y 15.000.

35 Estos copolímeros se pueden preparar de forma conocida por cualquier procedimiento de polimerización, (véase por ejemplo, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5ª edición, "Waxes", Vol. A 28, p.146; US 3.627.838, EP 7.590) principalmente polimerización radicalica, preferentemente a alta presión, típicamente del orden de 1.000 a 3.000 bares (100 a 300 MPa), preferentemente de 1.500 a 2.000 bares (150 a 200 MPa), las temperaturas de reacción van en general de 160 a 320°C, preferentemente de 200 a 280°C, y en presencia de al menos un iniciador radicalico elegido en general entre los peróxidos orgánicos y/o los compuestos oxigenados o nitrogenados, y de un regulador de peso molecular (cetona o aldehído alifático, ...). Los copolímeros pueden prepararse por ejemplo en un reactor tubular según el procedimiento descrito en el documento US 6.509.424.

45 Las composiciones a base de hidrocarburos en los que los copolímeros según la invención se incorporan, se eligen entre todos los tipos de fueles o carburantes, tales como carburantes diésel, fueles de uso doméstico para instalaciones de calefacción (FOD), queroseno, fueles de aviación, fueles pesados, etc.

En general, el contenido de azufre de las composiciones de hidrocarburos 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.

50 Las composiciones a base de hidrocarburos comprenden destilados medios de temperatura de ebullición comprendida entre 100 y 500°C; a menudo su temperatura de cristalización de comienzo Tcc es superior o igual a -20°C, en general comprendida entre -15°C y +10°C. Estos destilados se pueden elegir por ejemplo entre los destilados obtenidos por destilación directa de hidrocarburos brutos, los destilados a vacío, los destilados hidrotratados, destilados procedentes del craqueo catalítico y/o del hidrocrqueo de destilados a vacío, los destilados que son resultado de procedimientos de conversión tipo ARDS (por desulfuración de residuo atmosférico) y/o de viscorreducción, los destilados procedentes de la valorización de las fracciones Fischer Tropsch, los

destilados resultantes de la conversión BTL (*biomass to liquid*) de la biomasa vegetal y/o animal, sola o en combinación y/o los ésteres de aceites vegetales y animales o sus mezclas.

5 Las composiciones de hidrocarburos también pueden contener destilados procedentes de operaciones de refinado más complejas que las procedentes de la destilación directa de los hidrocarburos que pueden provenir por ejemplo de los procedimientos de craqueo, hidro craqueo y/o craqueo catalítico y de procedimientos de viscorreducción.

También pueden contener nuevas fuentes de destilados, entre las que se pueden citar:

- las fracciones más pesadas procedentes de procedimientos de craqueo y de viscorreducción concentradas en parafinas pesadas, que comprenden más de 18 átomos de carbono,
- 10 - los destilados sintéticos procedentes de la transformación del gas tales como los procedentes del proceso Fischer Tropsch,
- los destilados sintéticos procedentes del tratamiento de la biomasa de origen vegetal y/o animal, como principalmente el NexBTL,
- y los aceites y/o ésteres de aceites vegetales y/o animales,
- o también los biodiésel de origen animal y/o vegetal.

15 Estas nuevas bases carburantes se pueden utilizar solas o en mezcla con destilados medios petrolíferos clásicos como base carburante y/o base de fuel de uso doméstico; en general, comprenden largas cadenas parafínicas superiores o iguales a 10 átomos de carbono y preferentemente de C14 a C30.

20 Los copolímeros tales como se han definido anteriormente de Mw comprendida entre 5.000 y 27.000 y de Mn comprendida entre 1.500 y 22.000, preferentemente de Mw comprendida entre 5.000 y 25.000 y de Mn comprendida entre 1.500 y 20.000 son particularmente eficaces cuando se incorporan a destilados medios ligeros y/o de bajo contenido de azufre (típicamente inferior a 50 ppm) y/o a temperatura de cristalización de comienzo baja (típicamente pudiendo llegar hasta -20°C). Por destilados medios ligeros, se entienden destilados cuyo contenido de n-parafinas con 24 átomos de carbono o más va de 0 a aproximadamente inferior a 0,7% en peso de la composición total de carburante; de los que las n-parafinas de C18-C23 representan aproximadamente 3 a aproximadamente 5% del peso total del carburante y cuya relación másica de las n-parafinas de C18-C23 en relación a las parafinas de C24 y más va en general de 10 a 35.

30 Los copolímeros de Mw comprendida entre 5.000 y 10.000 y de Mn comprendida entre 1.500 y 8.000, preferentemente de Mw comprendida entre 5.000 y 8.000 y de Mn comprendida entre 1.500 y 5.000 son particularmente eficaces cuando se incorporan a destilados medios pesados y/o de temperatura de cristalización de comienzo más elevada (pudiendo ir típicamente de 0 a 15°C). Por destilados medios pesados, se entienden destilados cuyo contenido de n-parafinas con 24 átomos de carbono o más va de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 2% en peso de la composición total de carburante; de los que las n-parafinas de C18-C23 representan aproximadamente 1 a aproximadamente 10% del peso total del carburante y cuya relación másica de las n-parafinas de C18-C23 con respecto a las parafinas de C24+ va en general de 1 a 10.

35 Los copolímeros se pueden añadir tal como son en las composiciones de hidrocarburos o de forma preferente en forma de disoluciones concentradas, en particular disoluciones que contienen de 50 a 80%, preferentemente de 60 a 70% en peso de copolímero(s) en un disolvente, tal como los hidrocarburos alifáticos o aromáticos, solos o en mezcla (nafta, queroseno, fracciones de hidrocarburos, tales como disolvente Solvesso o hidrocarburos parafínicos, tales como pentano, hexano).

40 Según un modo de realización preferido de la invención, las composiciones de hidrocarburos comprenden de 10 a 5.000 ppm en peso de al menos un copolímero descrito anteriormente eventualmente, preferentemente de 100 a 1.000 ppm, y ventajosamente de 150 a 500 ppm.

45 Además de los aditivos CFI o aditivos resistentes al frío descritos anteriormente, las composiciones de hidrocarburos pueden contener también uno o varios otros aditivos diferentes de los copolímeros según la invención, elegidos entre los detergentes, los agentes anti-corrosión, los dispersantes, los desemulsionantes, agentes anti-espuma, biocidas, re-odorantes, los aditivos procetano, los modificadores de fricción, los aditivos de lubricación o aditivos de untuosidad, agentes de ayuda a la combustión (promotores catalíticos de combustión y de hollín), los agentes mejoradores del punto de turbidez, el punto de flujo, la temperatura límite de filtrabilidad, agentes anti-sedimentación, los agentes antidesgaste y/o los agentes modificadores de la conductividad.

50 Entre estos aditivos, se pueden citar particularmente:

- a) los aditivos procetano, principalmente (pero no de forma limitativa) elegidos entre los nitratos de alquilo, preferentemente el nitrato de 2-etilhexilo, los peróxidos de aroilo, de preferencia el peróxido de bencilo, y los peróxidos de alquilo, preferentemente el peróxido de terc-butilo;
- 55 b) los aditivos anti-espuma, principalmente (pero no de forma limitativa) elegidos entre los polisiloxanos, los polisiloxanos oxialquilados, y las amidas de ácidos grasos procedentes de aceites vegetales o animales. Ejemplos de dichos aditivos se dan en los documentos EP 861.882, EP 663.000 y EP 736.590;

- 5 c) los aditivos detergentes y/o anti-corrosión, principalmente (pero no de forma limitativa) elegidos en el grupo formado por las aminas, los succinimidas, las alqueni succinimidas, las polialquilaminas, los polialquilpoliaminas y las polieteraminas. Ejemplos de dichos aditivos se dan en el documento EP 938.535;
- 5 d) aditivos de lubricación o agentes antidesgaste, principalmente (pero no de forma limitativa) elegidos en el grupo formado por los ácidos grasos y sus derivados éster o amida, principalmente el monooleato de glicerol, y los derivados de ácidos carboxílicos mono- y policíclicos. Ejemplos de dichos aditivos se dan en los siguientes documentos: EP 680.506, EP 860.494, WO 98/04656, EP 915.944, FR 2.772.783 y FR 2.772.784;
- 10 e) los aditivos de punto de turbidez, principalmente (pero no de forma limitativa) elegidos en el grupo formado por los terpolímeros de olefina de cadena larga/éster (met)acrílico/maleimida, y los polímeros de ésteres de ácidos fumárico/maleico. Ejemplos de dichos aditivos se dan 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 y EP 291.367;
- 15 f) los aditivos antisedimentación y/o dispersantes de parafinas principalmente (pero no de forma limitativa) elegidos en el grupo formado por los copolímeros de ácido (met)acrílico/(met)acrilato de alquilo amidificado por una poliamina, las alqueni succinimidas de poliamina, los derivados de ácido ftalámico y de amina grasa de doble cadena; resinas alquil-fenol. Ejemplos de dichos aditivos se dan 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; y WO 93/14178;
- 20 g) los aditivos polifuncionales de funcionamiento en frío elegidos en el grupo formado por los polímeros a base de olefina y de nitrato de alqueno tales como se han descrito en el documento EP 573.490;
- h) otros aditivos CFI mejoradores de la resistencia al frío y a la filtrabilidad, tales como los copolímeros EVA y/o EVP.

Estos otros aditivos se añaden en general en cantidad que va de 100 a 1.000 ppm (cada uno).

25 Los aditivos de resistencia al frío mejorados según la invención se pueden añadir en las composiciones de hidrocarburos en la refinería, y/o incorporarse corriente abajo en la refinería, eventualmente en mezcla con otros aditivos, en forma de paquete de aditivos.

### Ejemplos

30 En un reactor tubular, se sintetiza por polimerización radicalica a alta presión (1.400 a 2.500 bares (140 a 250 MPa) y a una temperatura de polimerización de 200 a 280°C de los terpolímeros de etileno, de acetato de vinilo y de acrilato de 2-etilhexilo. La síntesis se realiza utilizando un aldehído alifático (propanal) para controlar las masas moleculares y utilizando peróxidos como iniciadores de polimerización. En la siguiente tabla 1, se indican los Mn y Mw de los terpolímeros sintetizados así como sus porcentajes de monómeros.

Tabla 1: Características de los polímeros sintetizados

Copolímero	[acetato de vinilo]		[acrilato de 2-etilhexilo]		Mn	Mw
	% peso	% moles	% peso	% moles		
1	28,4	13,1	9,2	2,1	2.550	7.190
2	32,1	15,5	9,7	2,2	2.440	6.870
3	24,5	11	9,8	2,1	2.480	6.990
4	27	12,1	9	1,9	12.687	14.775
5	28,8	13,1	9,1	1,9	13.195	15.185
6 (comparativo)	13,3	6,6	22,1	5,1	12.627	14.610
7 (comparativo)	13,1	6,5	22,4	5,2	8.842	10.460
8 (comparativo)	17,9	8,9	16,8	3,9	12.875	15.675
9 (comparativo)	17,8	8,8	16,7	3,9	8.384	9.885
10 (comparativo)	28,7	14,3	19	4,4	11.585	14.210
11 (comparativo)	28,9	14,4	17,5	4,1	12.250	14.852
12 (comparativo)	27,6	13,7	20,7	4,8	11.180	13.255
13 (comparativo)	28,4	14,1	20,4	4,7	12.100	14.372

## ES 2 612 739 T3

14	33,6	16,7	10	2,3	9.712	11.876
15	31,5	15,7	13,3	3,1	11.420	13.667
16 (comparativo)	19,3	9,6	21,5	5	4.498	8.443

Se evalúa la aptitud para la mejora de la resistencia al frío de estos terpolímeros incorporándoles en 6 destilados de tipo gasóleo motor denominados GOM 1 a GOM 6 cuyas características se recogen en la siguiente tabla 2.

Tabla 2: Características de los carburantes

	GOM 1	GOM 2	GOM 3	GOM 4	GOM 5	GOM 6
Destilación ASTM D 86						
T90-T20 (°C)	112,7	100,4	96,9	112,2	100,5	112
PF-T90 (°C)	18,6	24,9	26,1	26,2	17	23
T 95 (°C)	353,9	362,4	351,1	350,5	350	356
Punto de turbidez (°C) NF EN 23015	-4	-4	-5	-5	-9	-7
TLF (°C) EN 116	-5	-7	-6	-5	-9	-6
Punto de fluidez (°C) NF T 60105	-12	-10	-12	-12	-15	-9
Contenido de parafinas (% masa) Cromatografía	19,27	14,68	17,5	18,95	16,1	15,64
TCC (°C) IP 389	-6	-6,3	-6,2	-6,3	-12,6	-9,5
Contenido de azufre (ppm) EN ISO 20846	39,8	38	9	9,5	9,2	48

5

Se incorporan 400 ppm en peso de cada copolímero 1 a 16 anteriores en el destilado de tipo gasóleo motor llamado GOM 1 y luego se mide el índice de colmatación FBT (*Filter Blocking Tendency*) según la norma IP 387. El GOM 1 no aditivado presenta un índice de colmatación FBT de 1,01.

10 Se observa que los terpolímeros según la invención permiten no degradar la tendencia a la colmatación del GOM 1 es decir que el GOM 1 aditivado con 400 ppm de terpolímero presenta un FBT inferior a 1,41. Los resultados se presentan en la tabla 3 siguiente.

Tabla 3. Tendencia a la colmatación (IP387) del GOM 1 aditivado con 400 ppm de los diferentes terpolímeros.

Aditivo añadido	Índice de colmatación FBT (IP 387)
1	1,01
2	1
3	1,3
4	1,14
5	1,06

## ES 2 612 739 T3

6 (comparativo)	6,08
7 (comparativo)	6,08
8 (comparativo)	1,53
9 (comparativo)	1,8
10 (comparativo)	1,02
11 (comparativo)	2,69
12 (comparativo)	1,01
13 (comparativo)	1,03
14	1,01
15	1,01
16 (comparativo)	5,1

Se mide la eficacia en resistencia al frío TLF de los terpolímeros incorporados en los GOM 2 a GOM 6 a una concentración de 140; 210 ó 280 ppm; los resultados se recogen en la tabla 4.

Tabla 4: Ensayo de eficacia TLF en diferentes gasóleos de bajo contenido de azufre.

Aditivo añadido	Medidas de TLF (°C) EN 116					
	GOM 2	GOM 3	GOM 3	GOM 4	GOM 5	GOM 6
	210 ppm	210 ppm	280 ppm	210 ppm	210 ppm	140 ppm
1	-21	-13	-14	-14		
2	-16	-15	-14	-14	-16	-14
4	-21	-16	-18	-17		
5	-19	-15		-15	-12	-10
6					-12	-9
7	-16	-15		-15	-12	-9
8					-12	-9
9					-12	-9
10	-12	-13		-13	-13	-10
11	-17	-13		-13	-13	-10
12	-4	-5		-4		-9
13	-5	-4		-3		-9
14	-12	-11		-5	-17	-10
16	-17	-16		-14	-12	-9

5

Se observa que los terpolímeros 1; 2; 3; 4 según la invención son los más eficaces en los diferentes gasóleos GOM 2 a GOM 6. Además, a partir de los resultados de la tabla 3, se observa que estos terpolímeros 1; 2; 3 y 4 añadidos a razón de 400 ppm en el GOM 1 no degradan la tendencia a la colmatación. Este no es el caso de los terpolímeros comparativos 6; 7; 8; 9; 11 y 16 según el documento WO 2005/054314 que degradan considerablemente la

tendencia a la colmatación medida según el IP 387 y no son tan eficaces en TLF como los aditivos de la invención como por ejemplo los aditivos 1; 2; 4 y 5.



**REIVINDICACIONES**

1. Utilización como aditivo mejorador de la resistencia al frío y la filtrabilidad sin degradación de la tendencia a la colmatación de los destilados medios de al menos un copolímero que comprende:
  - 5 • de 78 a 87% en moles de al menos una alfa-olefina, preferentemente de al menos etileno;
  - de 12 a 18% en moles de al menos un éster vinílico, preferentemente de al menos acetato de vinilo,
  - de 1 a 4% en moles de al menos un éster de ácido monocarboxílico alfa-beta insaturado, preferentemente de al menos acrilato de 2-etilhexilo.
  
2. Utilización según la reivindicación 1 de al menos un terpolímero que comprende:
  - 10 • de 78 a 87% en moles de etileno,
  - de 12 a 18% en moles de acetato de vinilo,
  - de 1 a 4% en moles de acrilato de 2-etilhexilo.
  
3. Utilización según la reivindicación 1 ó 2 de al menos un copolímero de masa molecular en número (Mw) medida por GPC comprendida entre 3.000 y 30.000, preferentemente de 3.000 a 20.000 y de masa molecular media en número (Mn) medida por GPC comprendida entre 1.000 y 20.000, preferentemente que va de 1.500 a 15.000.
  
- 15 4. Utilización según la reivindicación 1 a 3, en la que los destilados medios se eligen entre los carburantes diésel, fueles de uso doméstico para instalaciones de calefacción (FOD), queroseno, fueles de aviación y fueles pesados.
  
5. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 de al menos un copolímero como aditivo de carburantes cuyo contenido en azufre es inferior a 5.000 ppm, preferentemente inferior a 500 ppm, más preferentemente inferior a 50 ppm, incluso inferior a 10 ppm y ventajosamente sin azufre.
  
- 20 6. Composición de hidrocarburos que comprende una cantidad mayoritaria de un destilado medio de temperatura de ebullición que va de 100 a 500°C y una cantidad minoritaria de al menos un copolímero que comprende:
  - 25 • de 78 a 87% en moles de al menos una alfa-olefina, preferentemente de al menos etileno,
  - de 12 a 18% en moles de al menos un éster vinílico, preferentemente de al menos acetato de vinilo,
  - de 1 a 4% en moles de al menos un éster de ácido monocarboxílico alfa-beta insaturado, preferentemente de al menos acrilato de 2-etilhexilo.
  
7. Composición según la reivindicación 6, caracterizada por que el copolímero es un terpolímero que comprende:
  - de 78 a 87% en moles de etileno,
  - de 12 a 18% en moles de acetato de vinilo,
  - de 1 a 4% en moles de acrilato de 2-etilhexilo.
  
- 30 8. Composición según la reivindicación 6 ó 7, caracterizada por que el copolímero es un copolímero de masa molecular en número (Mw) medida por GPC comprendida entre 3.000 y 30.000, preferentemente de 3.000 a 20.000 y de masa molecular media en número (Mn) medida por GPC comprendida entre 1.000 y 20.000, preferentemente que va de 1.500 a 15.000.
  
- 35 9. Composición según una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizada por que contiene de 0 a 100% en peso de biodiésel de origen animal y/o vegetal.
  
10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, caracterizada por que se elige entre los carburantes diésel, fueles de uso doméstico para instalaciones de calefacción (FOD), queroseno, fueles de aviación y fueles pesados.
  
- 40 11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, caracterizada por que comprende de 10 a 5.000 ppm en peso de al menos dicho copolímero, preferentemente de 100 a 1.000 ppm, y ventajosamente de 150 a 500 ppm.
  
- 45 12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, caracterizada por que comprende además de al menos dicho copolímero tal como se ha definido en una de las reivindicaciones 6 a 11, uno o varios otros aditivos diferentes del mencionado al menos un copolímero, elegidos entre los detergentes, los agentes anti-corrosión, los dispersantes, los desemulsionantes, agentes anti-espuma, biocidas, re-odorantes, aditivos procetano, modificadores de fricción, aditivos de lubricación o aditivos de untuosidad, agentes de ayuda a la combustión tales como promotores catalíticos de combustión y de hollín, los agentes mejoradores del punto de turbidez, el punto de flujo, la temperatura límite de filtrabilidad, agentes anti-sedimentación, los agentes antidesgaste y/o los agentes modificadores de la conductividad.