

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 903**

51 Int. Cl.:

C10L 10/14 (2006.01)

C10L 1/14 (2006.01)

C10L 1/197 (2006.01)

C10L 1/16 (2006.01)

C10L 10/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2010 PCT/IB2010/052922**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.01.2011 WO11001352**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2010 E 10734559 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 2449063**

54 Título: **Terpolímero de etileno/acetato de vinilo/esteres insaturados como aditivo que mejora la resistencia al frío de los hidrocarburos líquidos, tales como los destilados medios y los carburantes o combustibles**

30 Prioridad:

03.07.2009 FR 0903278

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

01.04.2019

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:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 706 903 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 que mejora la resistencia al frío de los hidrocarburos líquidos, tales como los destilados medios y los carburantes o combustibles

Campo técnico

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

Técnica anterior

- 10 A temperatura reducida, las composiciones de hidrocarburos, especialmente aquellas a base de tipo destilados medios que contienen ceras de parafina, tales como por ejemplo, los carburantes diésel y el fueloil 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. También es importante preparar carburantes diésel adaptados a las temperaturas a las que serán utilizados en los vehículos motorizados, es decir, al clima circundante. En general, un funcionamiento en frío de los carburantes a -10 °C es suficiente en muchos países cálidos o templados. Pero en los países de clima frío, como los países escandinavos, Canadá y los países de Asia del Norte, se pueden alcanzar temperaturas de utilización de los carburantes muy inferiores a -20 °C. Ocurre lo mismo 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, especialmente 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 el circuito de carburante y colmatar especialmente los filtros y prefiltros dispuestos aguas arriba de los sistemas de inyección (bomba e inyectores). Del mismo modo, para el almacenamiento de los fueles de uso doméstico, las parafinas precipitan en el fondo del tanque y pueden ser arrastradas y obstruir las tuberías aguas arriba de la bomba y del sistema de alimentación de la caldera (tobera y filtro). Es evidente que la presencia de sólidos, tales como los cristales de parafina, 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 del petróleo ha prestado atención al desarrollo de los aditivos denominados fluidificantes en frío (en inglés cold flow improvers o CFI), que favorecen la dispersión de los cristales de parafina y les impiden así organizarse en redes de gran tamaño, responsables de la obstrucción de los poros del filtro. Estos aditivos actúan principalmente 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 (véase, por ejemplo, los documentos US 3.048.479, US 3.627.838, US 3.790.359, US 3.961.961, EP 261.957) que son en general copolímeros de etileno y de éster insaturado, tales como los 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 los documentos US 3.999.960, EP187.488).

- 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 los 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 que tienen una cadena de alquilo C10-C22); estos terpolímeros se utilizan como aditivos para bajar el punto de flujo de los 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 derivado de alcohol C12-C24 que bajan el punto de flujo de los carburantes a los que se incorporan pero no se dice nada sobre la mejora de la filtrabilidad en frío de estos aditivos.

El documento WO 2005/054314 describe terpolímeros utilizables de alfa olefina, de éster vinílico y de éster de ácido monocarboxílico alfa-beta insaturado. Se dan ejemplos de terpolímeros particularmente preferidos por el solicitante,

5 que contienen más de 80 % en moles de etileno y menos de 9 % en moles de acetato de vinilo. Ahora bien, estos terpolímeros que contienen menos de 9 % en moles de acetato de vinilo, aunque tienen un efecto sobre la disminución de la TLF para los destilados medios que contienen más de 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 del filtro perjudiciales.

10 El documento EP 1.391.498 describe aditivos que mejoran la fluidez a baja temperatura de los destilados medios que son polímeros vinílicos (A), preferiblemente copolímeros de etileno-éster vinílico, cuya cantidad de materias insolubles en el hexano excede 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 los copolímeros y terpolímeros cuya cantidad de materia insoluble en el hexano excede el 60 % en peso a -20 °C y es inferior al 30 % en peso a 10 °C con 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 del intervalo reivindicado; los copolímeros dados a modo de ejemplo 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 reduzca o incluso se elimine el riesgo de colmatación, de manera que se evite la obstrucción de 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 como aditivos que mejoran la resistencia al frío de los carburantes (aditivos CFI); 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 son preferiblemente terpolímeros de etileno, de acetato de vinilo y de acrilato de 2-etil-hexilo.

Los copolímeros según la invención utilizables como aditivos CFI comprenden:

- de 81 a 87 % en moles de al menos una alfa-olefina, preferiblemente de al menos el etileno,
- 25 • de 10,5 a menos de 12 % en moles de al menos un éster vinílico, preferiblemente de al menos el acetato de vinilo,
- de 1 a 8,5 % en moles de al menos un éster de ácido monocarboxílico alfa-beta insaturado, preferiblemente de al menos el acrilato de 2-etil-hexilo.

30 estando dicho copolímero inscrito en un cuadrilátero ABCD en el cual A, B, C y D representan los vértices de dicho cuadrilátero y corresponden a los porcentajes molares de al menos el éster vinílico y de al menos el éster de ácido monocarboxílico alfa-beta insaturado:

- A: 12; 1
- B: 12; 6
- C: 10,5; 4
- 35 D: 10,5; 8,5.

De manera ventajosa, los copolímeros utilizables como aditivos CFI están inscritos en un cuadrilátero A₁BC₁D en el cual A₁, B, C₁ y D representan los vértices de dicho cuadrilátero y corresponden a los porcentajes molares de al menos el éster vinílico y de al menos el éster de ácido monocarboxílico alfa-beta insaturado:

- A₁: 12; 2
- 40 B: 12; 6
- C₁: 10,5; 5
- D: 10,5; 8,5.

45 Los copolímeros según la invención que son copolímeros estadísticos tienen un peso molecular en número (M_w) medido por GPC en general comprendido entre 3.000 y 30.000, y un peso molecular promedio en número (M_n) medido por GPC en general comprendido entre 1.000 y 15.000.

Estos copolímeros pueden ser preparados de una manera conocida mediante 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) especialmente por polimerización radicalica, preferiblemente a alta presión, típicamente del orden de 1000 a 3000 bares (100 a 300 MPa), preferiblemente de 1500 a 2000 bares (150 a 200

5 MPa), variando las temperaturas de la reacción en general de 160 a 320 °C, preferiblemente de 200 a 280 °C, y en presencia de al menos un iniciador radicalico generalmente elegido entre los peróxidos orgánicos y/o los compuestos oxigenados o nitrogenados, y de un regulador de peso molecular (cetona o aldehído alifático, ...). Los copolímeros se pueden preparar, por ejemplo, en un reactor tubular según el procedimiento descrito en el documento US 6.509.424.

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

10 En general, el contenido en azufre de las composiciones de hidrocarburos es inferior a 5000 ppm, preferiblemente inferior a 500 ppm, y más preferiblemente inferior a 50 ppm, o incluso inferior a 10 ppm y ventajosamente sin azufre.

15 Las composiciones a base de hidrocarburos comprenden los destilados medios con temperatura de ebullición comprendida entre 100 y 500 °C; su temperatura inicial de cristalización Tcc es a menudo 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, los destilados obtenidos del craqueo catalítico y/o del hidro craqueo de los destilados a vacío, los destilados resultantes de procedimientos de conversión tipo ARSD (por desulfuración de residuos atmosféricos) y/o de viscorreducción, los destilados procedentes de la valorización de las fracciones de Fischer Tropsch, los destilados resultantes de la conversión BTL (biomasa a líquido) de la biomasa vegetal y/o animal, tomada sola o en combinación y/o los ésteres de aceites vegetales y animales o sus mezclas.

20 Las composiciones de hidrocarburos pueden contener también 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 los procedimientos de viscorreducción.

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

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

Estas nuevas bases de carburante se pueden utilizar solas o en mezcla con los destilados medios petrolíferos clásicos como base carburante y/o base de fueloil doméstico; ellas comprenden en general largas cadenas parafínicas superiores o iguales a 10 átomos de carbono y preferiblemente de C14 a C30.

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

45 Los copolímeros de Mw comprendido entre 5.000 y 10.000 y de Mn comprendido entre 1.500 y 8.000, preferiblemente de Mw comprendido entre 5.000 y 8.000 y de Mn comprendido entre 1.500 y 5.000 son particularmente eficaces cuando se incorporan a los destilados medios pesados y/o de una temperatura de cristalización de inicio bastante alta (normalmente que puede ir de 0 a 15 °C). Por destilados medios pesados se entienden los destilados cuyo contenido en n-parafinas que tienen 24 átomos de carbono o más varía de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 2 % en peso de la composición total de carburante; de los que las n-parafinas C18-C23 representan de aproximadamente 1 a aproximadamente el 10 % del peso total del carburante y cuya relación másica de las n-parafinas C18 -C23 con respecto a las parafinas de C24 + varía generalmente de 1 a 10.

50 Los copolímeros se pueden añadir tal como son a las composiciones de hidrocarburos o, preferiblemente, en forma de soluciones concentradas, en particular soluciones que contienen de 50 a 80 %, preferiblemente de 60 a 70 % en

peso de copolímero o copolímeros en un disolvente, tal como los hidrocarburos alifáticos o aromáticos, solos o en mezcla (nafta, queroseno, fracciones de hidrocarburos, tales como disolvente Solvesso, hidrocarburos parafínicos, tales como pentano, hexano.

5 Según un modo de realización preferido de la invención, las composiciones de hidrocarburo comprenden de 10 a 5000 ppm en peso de al menos un copolímero descrito antes eventualmente, preferiblemente de 100 a 1000 ppm, y ventajosamente de 150 a 500 ppm.

10 Además de los aditivos CFI o aditivos con resistencia al frío descritos anteriormente, las composiciones de hidrocarburos pueden contener también uno o más de otros aditivos diferentes de los copolímeros según la invención, seleccionados entre los detergentes, los agentes anti-corrosión, los dispersantes, los desemulsionantes, los agentes antiespuma, los biocidas, los reodorantes, los aditivos procetano, los modificadores de fricción, los aditivos de lubricidad o aditivos de untuosidad, los agentes de ayuda a la combustión (promotores catalíticos de combustión y de hollín), los agentes que mejoran el punto de turbidez, el punto de flujo, la temperatura límite de filtrabilidad, los agentes anti-sedimentación, los agentes antidesgaste y/o los agentes que modifican la conductividad.

15 Entre estos aditivos, se pueden citar particularmente:

a) los aditivos procetano, especialmente (pero no limitativamente) elegidos entre los nitratos de alquilo, preferiblemente el nitrato de 2-etil-hexilo, los peróxidos de aroilo, preferiblemente el peróxido de bencilo y los peróxidos de alquilo; preferiblemente el peróxido de terc-butilo;

20 b) los aditivos antiespuma, especialmente (pero no limitativamente) seleccionados entre los polisiloxanos, los polisiloxanos oxialquilados y las amidas de ácidos grasos de aceites vegetales o animales. Ejemplos de tales aditivos se dan en los documentos EP 861.882, EP 663.000, EP 736.590;

c) los aditivos detergentes y/o anticorrosión, especialmente (pero no limitativamente) seleccionados en el grupo que consiste en las aminas, las succinimidias, las alquenilsuccinimidias, las polialquilaminas, las polialquil poliaminas y las polieteraminas. En el documento EP 938.535 se dan ejemplos de dichos aditivos.

25 d) aditivo de lubricidad o agente antidesgaste, especialmente (pero no limitativamente) seleccionado en el grupo que consiste en ácidos grasos y sus derivados éster o amida, especialmente el monooleato de glicerol, y los derivados de ácidos carboxílicos mono y policíclicos. Se dan ejemplos de tales aditivos en los siguientes documentos: EP 680.506, EP 860.494, WO 98/04656, EP 915.944, FR 2.772.783, FR 2.772.784.

30 e) los aditivos de punto de turbidez, especialmente (pero no limitativamente) seleccionados en el grupo que consiste en los terpolímeros de olefina de cadena larga/éster (met)acrílico/maleimida y los polímeros de ésteres de ácidos fumárico/maleico. Ejemplos de tales 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 112.195, EP 1 727 58, EP 271.385, EP 291367;

35 f) los aditivos anti-sedimentación y/o dispersantes de parafina especialmente (pero no limitativamente) seleccionados en el grupo que consiste en los copolímeros de ácido (met)acrílico/(met)acrilato de alquilo amidificado por una poliamina, las alquenilsuccinimidias de poliamina, los derivados del ácido ftalámico y de amina grasa de doble cadena; las resinas de alquilfenol. Se dan ejemplos de tales aditivos en los documentos EP 261.959, EP 593.331, EP 674.689, EP 327.423, EP 512.889, EP 832.172; US 2005/0223631; US 5.998.530; WO 93/14178.

g) los aditivos polifuncionales de operabilidad en frío seleccionados en el grupo que consiste en los polímeros a base de olefina y de nitrato de alquenoilo tales como los descritos en el documento EP 573.490;

40 h) otros aditivos CFI que mejoran la resistencia al frío y la filtrabilidad, tales como los copolímeros EVA y/o EVP.

Estos otros aditivos generalmente se añaden en una cantidad que oscila de 100 a 1000 ppm (cada uno).

Los aditivos de resistencia al frío mejorados según la invención se pueden añadir a las composiciones de hidrocarburos dentro de la refinería, y/o pueden ser incorporados después de la refinería, eventualmente en mezcla con otros aditivos, bajo la forma de paquete de aditivos.

45 Ejemplos

En un reactor tabular, se sintetizan por polimerización radicalica a alta presión (1400 a 2500 bares (140 a 250 MPa)) y a una temperatura de polimerización de 200 a 280 °C, los terpolímeros de etileno, de acetato de vinilo y de acrilato de 2-etil-hexilo. La síntesis se lleva a cabo utilizando un aldehído alifático (propanal) para controlar los pesos moleculares y utilizando peróxidos como iniciadores de polimerización. En la tabla 1 a continuación, se indican los Mn y Mw de los terpolímeros sintetizados así como sus porcentajes de monómeros.

Tabla 1: Características de los polímeros sintetizados.

ES 2 706 903 T3

Copolímero	[acetato de vinilo]		[acrilato de 2-etil-hexilo]		Mn	Mw
	% en peso	% en moles	% en peso	% en moles		
6 (comparativo)	13,3	6,6	22,1	5,1	12627	14610
7 (comparativo)	13,1	6,5	22,4	5,2	8842	10460
12 (comparativo)	27,6	13,7	20,7	4,8	11180	13255
13 (comparativo)	28,4	14,1	20,4	4,7	12100	14372
16 (comparativo)	19,3	9,6	21,5	5	4498	8443
18 (comparativo)	36,7	17	3,5	0,8	10000	11000
17	19	10,4	30,8	7,9	12000	15000
19 (comparativo)	28	11	0	0	3000	8000
20 (comparativo)	30,5	12	0	0	4000	9000

Se evalúa la capacidad para mejorar la resistencia al frío de estos terpolímeros incorporándolos en 2 destilados de tipo gasóleo de motor denominados GOM 1 y GOM 2, cuyas características se reúnen en la tabla 2 a continuación.

Tabla 2: Características de los carburantes

Destilación ASTM D86	GOM 1	GOM 2
T90-T20 (°C)	129,6	100,4
PF-T90 (°C)	19,5	24,9
T95 (°C)	353,5	362,4
Punto de turbidez (°C) NF EN 23015	-6	-4
TLF (°C) EN 116	-6	-7
Punto de fluidez (°C) NF T 60105	-15	-10
Contenido en parafinas (% en masa) Cromatografía	14,72	14,68
TTC (°C) IP 389	-6,2	-6,3
Contenido en azufre (ppm) EN ISO 20846	18,6	38

5 A continuación se incorporan 400 ppm en peso de cada copolímero en el destilado de tipo gasóleo de motor denominado GOM 1 y después se mide el índice de colmatación FBT (tendencia al bloqueo del filtro) según la norma IP 387. El GOM 1 sin aditivo presenta un índice de colmatación FBT de 1,01. Se observa que el terpolímero 17 según la invención permite no degradar la tendencia a la colmatación del GOM 1, es decir, que el GOM 1 con aditivo con 400 ppm de terpolímero presenta un FBT inferior a 1,41. Los resultados se presentan en la tabla 3 a continuación.

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

Aditivo añadido	Índice de colmatación FBT (IP 387)
6 (comparativo)	6,08
7 (comparativo)	6,08,
12 (comparativo)	1,01
13 (comparativo)	1,03
16 (comparativo)	5,1
17	1,0
18 (comparativo)	1,24
19 (comparativo)	5,1
20 (comparativo)	1,9

ES 2 706 903 T3

Se mide la eficacia de la resistencia al frío TLF de los terpolímeros incorporados en los GOM 1 y GOM 2 a la concentración de 210 ppm; los resultados se reúnen en la tabla 4.

Tabla 4: Pruebas de eficacia TLF sobre 2 gasóleos con bajo contenido de azufre.

Aditivo añadido	Medidas de TLF (°C) EN 116	
	GOM 1	GOM 2
	210 ppm	210 ppm
Sin aditivo	-6	-5
6		-15
7	-16	-15
12	-7	-4
13	-7	-5
17	-19	-
18	-7	-
19	-15	-
20	-16	-

5 Se observa que el terpolímero 17 según la invención es el más eficaz sobre el gasóleo GOM 1. Además, a partir de los resultados de la tabla 3, se observa que el terpolímero 17 añadido a razón de 400 ppm en el GOM 1 no degrada la tendencia a la colmatación. Este no es el caso de los terpolímeros comparativos 6; 7; 16 y 18 según el documento WO 2005/054314, que degradan fuertemente la tendencia a la colmatación medida según la norma IP 387 y no son tan eficaces en TLF como el aditivo 17 de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Utilización como aditivo que mejora la resistencia al frío y la filtrabilidad de los carburantes de al menos un copolímero que comprende
- de 81 a 87 % en moles de al menos una alfa-olefina,
- 5
- de 10,5 a menos de 12 % en moles de al menos un éster vinílico,
 - de 1 a 8,5 % en moles de al menos un éster de ácido monocarboxílico alfa-beta insaturado, estando dicho copolímero inscrito en un cuadrilátero ABCD en el cual A, B, C y D representan los vértices de dicho cuadrilátero y corresponden a los porcentajes molares de al menos el éster vinílico y de al menos el éster de ácido monocarboxílico alfa-beta insaturado:
- 10
- A: 12; 1
 - B: 12; 6
 - C: 10,5; 4
 - D: 10,5; 8,5.
2. Utilización como aditivo que mejora la resistencia al frío y la filtrabilidad de los carburantes de al menos un copolímero según la reivindicación 1, inscrito en un cuadrilátero A₁BC₁D en el cual A₁, B, C₁ y D representan los vértices de dicho cuadrilátero y corresponden a los porcentajes molares de al menos el éster vinílico y de al menos el éster de ácido monocarboxílico alfa-beta insaturado:
- 15
- A₁: 12; 2
 - B: 12; 6
- 20
- C₁: 10,5; 5
 - D: 10,5; 8,5.
3. Utilización como aditivo que mejora la resistencia al frío y la filtrabilidad de los carburantes de al menos un copolímero según una de las reivindicaciones 1 o 2, en el cual la alfa-olefina es el etileno, y/o el éster vinílico es el acetato de vinilo, y/o el éster de ácido monocarboxílico alfa-beta insaturado es el acrilato de 2-etil-hexilo.
- 25
4. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, de al menos un terpolímero que comprende las unidades derivadas de etileno, las unidades derivadas de acetato de vinilo, y las unidades derivadas del acrilato de 2-etil-hexilo.
5. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, de al menos un copolímero de peso molecular en número (Mw) medido por GPC comprendido entre 3.000 y 30.000, preferiblemente de 3.000 a 20.000, y un peso molecular promedio en número (Mn) medido por GPC en general comprendido entre 1000 y 20.000, preferiblemente que varía de 1.500 a 15.000.
- 30
6. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, de al menos un copolímero como aditivo que mejora la resistencia al frío y la filtrabilidad sin degradación de la tendencia a la colmatación de los destilados medios, tales como los carburantes diésel, los fueles domésticos para instalaciones de calefacción (FOD), queroseno, fueloil de aviación, fueloil pesado.
- 35
7. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, de al menos un copolímero como aditivo que mejora la resistencia al frío y la filtrabilidad de los carburantes cuyo contenido en azufre es inferior a 5000 ppm, preferiblemente inferior a 500 ppm, más preferiblemente inferior a 50 ppm, incluso inferior a 10 ppm y ventajosamente de carburantes sin azufre.
- 40
8. Composición de hidrocarburos que comprende una cantidad mayoritaria de un destilado medio de temperatura de ebullición que oscila de 100 a 500 °C y de 10 a 5.000 ppm en peso de al menos un copolímero que comprende:
- de 81 a 87 % en moles de al menos una alfa-olefina,
 - de 10,5 a menos de 12 % en moles de al menos un éster vinílico,
 - de 1 a 8,5 % en moles de al menos un éster de ácido monocarboxílico alfa-beta insaturado,
- 45
- estando dicho copolímero inscrito en un cuadrilátero ABCD en el cual A, B, C y D representan los vértices de dicho cuadrilátero y corresponden a los porcentajes molares de al menos el éster vinílico y de al menos el éster de ácido monocarboxílico alfa-beta insaturado:

A: 12; 1

B: 12; 6

C: 10,5; 4

D: 10,5; 8,5.

- 5 9. Composición según la reivindicación 8, caracterizada porque contiene biodiésel de origen animal y/o vegetal.
10. Composición según la reivindicación 8 o 9, caracterizada porque se selecciona entre los carburantes diésel, los fueles domésticos para instalaciones de calefacción (FOD), queroseno, fueloil de aviación, fueloil pesado.
11. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizada porque comprende de 100 a 1000 ppm en peso de dicho copolímero, preferiblemente de 150 a 500 ppm.
- 10 12. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizada porque comprende uno o más aditivos diferentes de los copolímeros según la invención, seleccionados entre los detergentes, los agentes anti-corrosión, los dispersantes, los desemulsionantes, los agentes antiespuma, los biocidas, los reodorantes, los aditivos procetano, los modificadores de fricción, los aditivos de lubricidad o aditivos de untuosidad, los agentes de ayuda a la combustión (promotores catalíticos de combustión y de hollín), los agentes que mejoran el punto de turbidez, el punto de flujo, la temperatura límite de filtrabilidad, los agentes anti-sedimentación, los agentes antidesgaste y/o los agentes que modifican la conductividad.
- 15