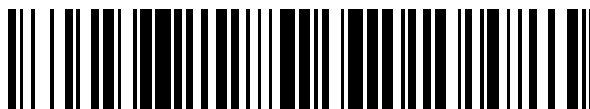


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 782 549**

51 Int. Cl.:

C10L 1/14 (2006.01)

C10L 1/16 (2006.01)

C10L 1/195 (2006.01)

C10L 1/196 (2006.01)

C10L 1/197 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.07.2015** **PCT/EP2015/065932**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.02.2016** **WO16020144**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.07.2015** **E 15739226 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2020** **EP 3177699**

54 Título: **Aditivos para diésel marino con bajo contenido de azufre**

30 Prioridad:

07.08.2014 DE 102014011698

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

15.09.2020

73 Titular/es:

CLARIANT INTERNATIONAL LTD (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz, CH

72 Inventor/es:

FEUSTEL, MICHAEL;
KRULL, MATTHIAS y
MÖRSCHER, MICHAEL

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 782 549 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

Aditivos para diésel marino con bajo contenido de azufre

La presente invención se refiere a un diésel marino con bajo contenido de azufre con propiedades de frío y estabilidad en almacenamiento mejoradas.

5 Los aceites pesados generalmente se usan para propulsar barcos, especialmente los buques oceánicos. Dichos combustibles también se conocen como diésel marino (fueloil marino), petróleo residual marino (fueloil residual) o petróleo bunker (combustible bunker, bunker C). Estos combustibles muy económicos se basan en los residuos de la destilación de aceites minerales, a los que se añaden cantidades más o menos grandes de destilados menos viscosos ("cutter stocks") para ajustar diversos parámetros fisicoquímicos como la densidad, la viscosidad, el punto de inflamación y/o el contenido de azufre. Los aceites residuales utilizados para producir tales combustibles marinos contienen principalmente moléculas relativamente pesadas: alcanos y alquenos de cadena larga, cicloalcanos de mayor peso molecular e hidrocarburos aromáticos altamente condensados (asfaltenos), así como compuestos metálicos como níquel, vanadio, sodio y calcio. También hay varios compuestos de nitrógeno y azufre. El contenido de azufre de dichos aceites residuales es a menudo de hasta 6 % en peso, por lo que también se requiere una adición de componentes con bajo contenido de azufre para establecer el límite superior especificado del 3,5 % en el petróleo bunker C. Sin embargo, los combustibles marinos de mayor calidad, que se basan predominantemente o completamente en destilados de aceite mineral, generalmente contienen hasta un 3,5 % en peso y, a veces, hasta un 4,5 % en peso de azufre. El contenido de nitrógeno de los aceites residuales es a menudo del 0,5 % en peso o más.

20 Los contaminantes mencionados anteriormente conducen a diversos efectos no deseados durante la combustión, como, por ejemplo, corrosión del aparato, formación de cenizas y polvo fino, y emisiones tóxicas. El alto contenido de azufre del petróleo pesado conduce a altas emisiones de dióxido de azufre; los compuestos que contienen nitrógeno conducen a emisiones de NOx. Especialmente para barcos (por ejemplo, al igual que con los petroleros, otros buques de transporte, cruceros), generalmente no hay desulfuración de los gases de escape, por lo que se produce una alta contaminación ambiental.

25 El alto contenido de aceites pesados en parafinas de cadena larga y asfaltenos les da viscosidades muy altas (dependiendo del tipo, de aproximadamente 1500 a 10 000 mm²/s a 20 °C). La especificación del fueloil intermedio (IFO) utilizado en muchos barcos limita la viscosidad a un máximo de 380 mm²/s a 50 °C. El propio punto de fluidez, que es relevante para el manejo de los petróleos (punto de fluidez, determinable según ISO 3016) se especifica para la mayoría de los tipos de aceites pesados hasta un máximo de 30 °C. Sin embargo, para hacerlos bombeables, los aceites pesados deben calentarse a temperaturas muy superiores al punto de fluidez, es decir, de 40 a aproximadamente 50 °C, y mantenerse a esta temperatura durante el transporte, por ejemplo, por medio de líneas calentadas. Los aceites pesados, especialmente a bordo de los barcos, a menudo se almacenan a estas altas temperaturas. Esto requiere energía, cuya producción, además de los costes correspondientes, conduce a una contaminación ambiental adicional.

35 Para reducir el punto de fluidez propio, a menudo se añaden aceites pesados a los llamados depresores del punto de fluidez. Estos son aditivos que modifican la estructura cristalina de las parafinas que precipitan a bajas temperaturas y cambian la solidificación del petróleo a temperaturas más bajas.

40 A partir del documento DD 144066 se conoce la adición del 0,01 al 0,5 % de un copolímero de etileno y acetato de vinilo para mejorar la capacidad de bombeo del diésel marino, el copolímero presenta un espectro de peso molecular entre 500 y 40 000 y el contenido de acetato de vinilo es del 20 - 50 %.

45 En la técnica anterior, también se conocen los llamados polímeros de peine, que difieren de los monómeros etilénicamente insaturados con radicales alquilo más largos (por ejemplo, C₈-C₃₀), preferentemente lineales. Estos se utilizan principalmente en aceites crudos, petróleos de calefacción que contienen residuos y destilados de aceites minerales ricos en parafina y de alto punto de ebullición, también en combinación con copolímeros de etileno para mejorar las propiedades de flujo en frío. El punto de fluidez y, en el caso de destilados de aceite mineral, la filtrabilidad en frío (valor CFPP, determinable según EN 116) del petróleo se reducen.

El documento US 3726653 describe el uso común de copolímeros de etileno con polímeros solubles en petróleo que portan cadenas de alquilo alifáticas con al menos 14 átomos de C como depresores del punto de fluidez para aceites crudos y residuales. Se ejemplifica como un polímero de peine el poli(acrilato de eicosilo).

50 El documento DE-A-2022588 describe mejoradores de flujo para su uso en combustibles residuales, petróleos de calefacción y aceites crudos que contienen un polímero que tiene una multiplicidad de cadenas laterales parafínicas esencialmente lineales, cada una con al menos 18 átomos de carbono, y un copolímero de etileno que tiene al menos otro compuesto etilénicamente insaturado. Estos aditivos son particularmente adecuados para el tratamiento de petróleos de calefacción que contienen residuos y para el tratamiento de destilados flash (gasóleos de calefacción destilados).

55 El documento CA 2106185 describe un procedimiento para reducir la viscosidad de los aceites residuales, en el que se añade una mezcla de un copolímero de etileno-acetato de vinilo y un copolímero de fumarato de dialquilo-acetato

de vinilo al aceite residual.

El documento EP-A-1022293 describe terpolímeros de ésteres de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados, α -olefinas y poliolefinas etilénicamente insaturadas con de 50 a 350 átomos de carbono y su uso conjunto para mejorar las propiedades de flujo en frío de aceites crudos, aceites destilados o aceites combustibles y aceites lubricantes. Estos también se pueden usar junto con dispersantes de parafina.

El documento EP1881053 describe mezclas de aditivos que comprenden A) al menos un terpolímero de etileno, propeno y al menos un éster etilénicamente insaturado que i) contiene del 6,0 al 12,0 % molar de unidades estructurales derivadas de al menos un éster etilénicamente insaturado que tiene un radical alquilo C1 a C3, ii) contiene de 0,5 a 4,0 grupos metilo derivados del propeno por 100 átomos de carbono alifáticos, iii) presenta menos de 8,0 grupos metilo derivados de extremos de la cadena por 100 grupos CH₂ y B) basándose en de 0,5 a 20 partes en peso en A) al menos un componente adicional, eficaz como aditivo en frío para aceites minerales, seleccionado de B1) copolímeros de etileno y compuestos etilénicamente insaturados cuyo contenido de compuestos etilénicamente insaturados es al menos el 2 % molar mayor que el contenido etilénico del terpolímero definido en A) ésteres insaturados, B2) polímeros de peine y B3) mezclas de B1) y B2).

El documento US2012246999 describe el uso de una composición como combustible marino y/o bunker, la composición del combustible comprende: del 30 % en volumen al 100 % en volumen de un producto de gasóleo tratado con hidrógeno no fisurado con un contenido de azufre de como máximo 5000 ppm en peso, un punto de fluidez de al menos 7 °C y una viscosidad cinemática de al menos 12 cSt a 50 °C; y hasta el 70 % en volumen de otros componentes seleccionados entre modificadores de viscosidad, depresores del punto de fluidez, modificadores de lubricidad, antioxidantes y combinaciones de los mismos, la composición de combustible presenta las siguientes propiedades: contenido máximo de azufre de 5000 wppm; como máximo el 25 % en volumen, basándose en todos los componentes de la composición del combustible, componentes de residuos seleccionados de residuos del fraccionamiento al vacío de aceite crudo, residuos de vacío desasfaltados, aceite de suspensión y combinaciones de los mismos; menos del 50 % en volumen basándose en todos los componentes de la composición del combustible, componentes residuales, componentes que han sufrido una etapa de craqueo, o ambos; y una viscosidad cinemática a 50 °C de 12 cSt a 50 cSt, una densidad a 15 °C de 0,90 g/cm³ a 0,94 g/cm³, un punto de fluidez de 7 °C a 45 °C y un índice de aroma de carbono calculado de 850 o menos.

Para reducir la contaminación del aire de los barcos, la Organización Marítima Internacional (OMI) ha añadido un Anexo VI al Convenio Internacional para la Prevención de la Contaminación por los Buques (MARPOL), desde su entrada en vigor en 2005, entre otras cosas, limita el contenido de azufre de los combustibles marinos. Comenzando por un límite inicial de como máximo el 4,5 % En peso y desde 2012 máximo el 3,5 % en peso de azufre una reducción gradual adicional a como máximo el 0,5 % en peso prevista para 2020. En áreas seleccionadas, las llamadas SECA (áreas de control de emisiones de SO_x) como el Mar Báltico, el Mar del Norte, incluido el Canal de la Mancha y las costas de América del Norte, el contenido de azufre de los combustibles se ha limitado del 1,5 % en peso desde 2010 al 1,0 % en peso y una reducción adicional al 0,10 % en peso es obligatoria a partir de 2015. Desde hace algún tiempo, solo se permite en puertos europeos el uso de combustibles con como máximo el 0,1 % en peso. Las cualidades correspondientes se especifican, por ejemplo, en la norma ISO/DFIS 8217: 2010.

La reducción drástica en el contenido de azufre requerida para la producción de estos futuros combustibles marinos hace que el uso de residuos convencionales de la destilación de aceites minerales, como los residuos de la destilación al vacío, sea prácticamente imposible y requiere cambios drásticos en los procesos de fabricación en las refinerías. Una posibilidad para producir diésel marino con bajo contenido de azufre es, por ejemplo, el uso de fracciones de destilado, y preferentemente fracciones de destilado pesado, que han sido sometidas a desulfuración, por ejemplo, desulfuración por hidrogenación. Además, comercialmente, las posibilidades mucho más interesantes para la producción de diésel marino con bajo contenido de azufre son el uso de residuos de procesos de refinería, cuyo producto de alimentación fue sometido a desulfuración antes de ser alimentado a dicho proceso de refinería, y en particular el uso de residuos de procesos de refinería, durante los cuales se efectúan la desulfuración y especialmente una hidrodesulfuración. Por ejemplo, los residuos de una planta de craqueo operada con gasóleo pesado, como el gasóleo de vacío que se origina de una destilación al vacío, como un hidrocraqueador, una planta de FCC o un isocraqueador, son adecuados como componentes básicos económicos para la producción de diésel marino con bajo contenido de azufre. En la refinería, a menudo se hace referencia a tales aceites como "aceite no convertido" (UCO). Para ajustar tales residuos del proceso con bajo contenido de azufre con respecto a la densidad, la viscosidad y otras características según la especificación, generalmente se diluyen con destilados de baja viscosidad, los denominados materiales de corte como diésel, queroseno o gasóleo de vacío. Dicha dilución es a menudo necesaria para mejorar la respuesta a los aditivos fríos.

En los procesos de desulfuración y en particular en la desulfuración de hidrogenación que se usa habitualmente, no solo los compuestos de azufre y nitrógeno se eliminan del petróleo, sino que los compuestos insaturados como las olefinas y los compuestos aromáticos se hidrogenan al menos parcialmente. Como resultado, el contenido de petróleo de los componentes parafínicos, a menudo con un alto peso molecular, generalmente aumenta bruscamente, lo que a menudo conduce a excreciones de parafina a temperaturas superiores a 20 °C, a menudo superiores a 30 °C y a veces a 40 °C o más ("temperatura de apariencia de cera" "WAT" y/o punto de enturbiamiento). El punto de fluidez natural del petróleo se alcanza unos pocos grados por debajo del inicio de la cristalización de parafina y el petróleo

pierde su fluidez. Al diluir con materiales de corte, la excreción de parafina generalmente no se puede reducir en la medida necesaria para el uso, que requiere el uso de depresores del punto de fluidez.

Debido a su proceso de fabricación, los residuos del proceso con bajo contenido de azufre apenas contienen asfaltenos, lo que significa que su densidad y viscosidad son mucho más bajas que en el caso de los aceites pesados convencionales. Al almacenar diésel marino con bajo contenido de azufre debajo del punto de enturbiamiento, esto a menudo genera problemas, no observados con los aceites pesados convencionales, especialmente después de añadir depresores del punto de fluidez. Especialmente a temperaturas de almacenamiento por debajo del punto de enturbiamiento, pero aún por encima del punto de fluidez, debido a la baja viscosidad del petróleo, la sedimentación de las parafinas precipitadas, específicamente más densas, a menudo se observa después de unos pocos días y, a veces, incluso después de unas pocas horas. Esto conduce a una capa rica en parafina en el fondo del recipiente de almacenamiento, que es relativamente difícil de bombear y hace que sea prácticamente imposible vaciar el recipiente sin calentamiento previo. Además, el diésel marino con bajo contenido de azufre generalmente se filtra antes de alimentarlo a la cámara de combustión. Si bien los contaminantes generalmente se separan de los aceites residuales clásicos, mucho más viscosos que usan separadores como los ciclones, esto se hace a partir de diésel marino con bajo contenido de azufre usando filtros de fieltro o papel con un tamaño de poro de a menudo menos de 100 μm y, a veces, menos de 10 μm . Si se usa diésel marino con bajo contenido de azufre a temperaturas inferiores al punto de enturbiamiento, esto puede hacer que el filtro de combustible se bloquee con las parafinas que luego precipitan y, por lo tanto, falle el motor.

Debido a los cambios mencionados, la composición y las propiedades del diésel marino con bajo contenido de azufre difieren significativamente de los aceites pesados convencionales. El diésel marino con bajo contenido de azufre debe ser claro y brillante; Según la norma ISO 8217, el punto de fluidez ahora está limitado a un máximo de +6 °C y en invierno a un máximo de -6 °C en algunos casos. Según la norma ISO 8217, su viscosidad está limitada a un máximo de 11 mm^2/s a 40 °C y, en cualidades especiales, a 1,4 a 5,5 mm^2/s a 40 °C. Por otro lado, los componentes pesados utilizados en su fabricación y especialmente los residuos de los procesos de refinación contienen grandes cantidades de parafinas de cadena larga.

Los compuestos que contienen nitrógeno, en particular las sales de amonio de ácidos policarboxílicos y aminas grasas, se usan generalmente para la dispersión de parafinas en destilados medios. Estos no muestran una efectividad satisfactoria en diésel marino con bajo contenido de azufre o requieren tasas de dosificación muy altas.

El objeto de la invención era, por lo tanto, proporcionar motores diésel marinos con bajo contenido de azufre que presenten el punto de fluidez más bajo posible, (Pour Point determinado según la norma ISO 3016). Al mismo tiempo, deberían mostrar poca o idealmente ninguna sedimentación de parafinas cuando se almacenan por debajo del punto de enturbiamiento.

Su filtrabilidad por debajo del punto de enturbiamiento debe ser lo más uniforme posible en todo el volumen; en comparación con la filtrabilidad por encima del punto de enturbiamiento, no debería verse afectada o solo marginalmente. Los aditivos que se utilizarán para este propósito deben estar libres de compuestos de azufre y nitrógeno para no aumentar el contenido de componentes dañinos para el medio ambiente en el aceite.

Sorprendentemente, se descubrió que, al combinar mejoradores de flujo basados en copolímeros de etileno con ciertos polímeros de peine, el punto de fluidez del diésel marino con bajo contenido de azufre puede reducirse y al mismo tiempo la sedimentación de las parafinas que precipitan en frío puede reducirse o suprimirse. Esto garantiza la manejabilidad y la filtrabilidad de los combustibles tan aditivados y la operación segura de la máquina incluso después de que el combustible se haya almacenado durante mucho tiempo a temperaturas por debajo de sus puntos de enturbiamiento.

En consecuencia, la invención se refiere a composiciones de fueloil que comprenden un diésel marino con bajo contenido de azufre con un contenido de azufre de menos del 1 % en peso y

- (A) al menos un copolímero de etileno y
- (B) al menos un polímero de peine.

La invención se refiere además al uso de

- (A) al menos un copolímero de etileno y
- (B) al menos un polímero de peine

para dispersar las parafinas que precipitan del diésel marino con bajo contenido de azufre con un contenido de azufre de menos del 1 % en peso cuando se almacena por debajo del punto de enturbiamiento.

Otro objeto de la invención es el uso de al menos un polímero de peine (B) para dispersar aquellas parafinas que precipitan de un diésel marino con bajo contenido de azufre que contiene al menos un copolímero de etileno (A) con un contenido de azufre de menos del 1 % en peso cuando se almacena por debajo del punto de enturbiamiento.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la dispersión de parafinas que, cuando se almacenan a temperaturas por debajo del punto de enturbiamiento, precipitan del diésel marino con bajo contenido de azufre con un contenido de azufre del 1 % en peso o menos al añadir al diésel marino con bajo contenido de azufre

(A) al menos un copolímero de etileno y

5 (B) al menos un polímero de peine (B).

La invención se refiere además a un procedimiento para dispersar parafinas que precipitan de un diésel marino con bajo contenido de azufre con un contenido de azufre del 1 % en peso o menos cuando se almacena por debajo del punto de enturbiamiento, en el que el diésel marino con bajo contenido de azufre contiene un copolímero de etileno (A), mediante la adición de un polímero de peine (B).

10 Las composiciones de copolímero de etileno (A) y polímero de peine (B) también se denominan en el presente documento aditivas.

15 Los copolímeros de etileno (A) particularmente adecuados son aquellos que contienen del 8,0 al 17 % molar de uno o más ésteres de vinilo y/o (met)acrílicos y del 92,0 al 83 % molar de etileno. Los copolímeros de etileno (A) que contienen del 10,0 al 16,0 % molar de uno o más ésteres vinílicos y/o (met)acrílicos y del 84,0 al 90,0 % molar de etileno son particularmente preferidos. Se prefieren particularmente los copolímeros de etileno con del 10,5 al 15,5 % molar de al menos un éster vinílico y/o (met)acrílico y del 84,5 al 89,5 % molar de etileno y especialmente del 10,5 al 15,0 % molar de al menos un éster vinílico y/o (met)acrílico y del 85,0 al 89,5 % molar de etileno. También pueden contener cantidades menores de otros comonomeros, como olefinas, cuyo contenido molar se resta del contenido molar de etileno.

20 Los ésteres vinílicos adecuados como comonomeros se derivan de ácidos grasos con grupos alquilo lineales o ramificados con de 1 a 30 átomos de carbono y en particular con de 1 a 18 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, hexanoato de vinilo, heptanoato de vinilo, octanoato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, así como ésteres de alcohol vinílico basados en ácidos grasos ramificados tales como isobutirato de vinilo, éster vinílico de ácido pivalico, 2-etilhexanoato de vinilo, iso-nonanoato de vinilo, neononanoato de vinilo neoundecanoato de vinilo.

25 Los copolímeros de etileno (A) adecuados son los que están compuestos de etileno y un éster vinílico y los que, además de etileno, contienen dos o más, por ejemplo, tres, cuatro o cinco, ésteres vinílicos diferentes. También son adecuados como copolímeros de etileno (A) aquellos que, además de etileno, contienen uno, dos o más ésteres vinílicos y uno, dos o más ésteres (met)acrílicos (todos los copolímeros de etileno que contienen dos o más comonomeros también se denominan en el presente documento terpolímeros). Además, los copolímeros de etileno (A) adecuados pueden contener cantidades estructurales menores de elementos estructurales derivados de iniciadores y/o moderadores.

Los copolímeros de etileno preferidos (A) son copolímeros de etileno y acetato de vinilo.

35 Los terpolímeros preferidos (A) están compuestos de etileno, acetato de vinilo y neononanoato de vinilo o de etileno, acetato de vinilo y neodecanoato de vinilo o de etileno, acetato de vinilo y neoundecanoato de vinilo o de etileno, acetato de vinilo y 2-etilhexanoato de vinilo. Los terpolímeros particularmente preferidos de neononanoato de vinilo, neodecanoato de vinilo, neoundecanoato de vinilo y 2-etilhexanoato de vinilo contienen, además de etileno, del 7,7 al 15,9 % molar, en particular del 9,5 al 15,4 % molar y especialmente del 10,0 al 15,0 % molar, tal como del 10,5 al 15,0 % molar de acetato de vinilo y del 0,1 al 6 % molar, en particular del 0,2 al 5 % molar y especialmente del 0,3 al 5 % molar del éster vinílico de cadena larga respectivo, el contenido total de comonomero entre el 8,0 y el 16,0 % molar, en particular entre el 10,0 y el 15,5 % molar y especialmente entre el 10,5 y el 15,0 % molar, tal como entre el 10,5 y el 14,5 % molar.

45 Los ésteres (met)acrílicos adecuados como comonomeros son los ésteres de ácido acrílico y metacrílico y preferentemente aquellos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono en el radical alquilo, tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n e isopropilo, (met)acrilato de n e isobutilo, (met)acrilato de hexilo, octilo, 2-etilhexilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo. También son adecuadas mezclas de dos, tres, cuatro o incluso más de estos comonomeros. En una realización preferida, se usan terpolímeros de etileno, un éster vinílico y un éster (met)acrílico tales como, por ejemplo, terpolímeros de etileno, acetato de vinilo y acrilato de metilo, etileno, acetato de vinilo y acrilato de isobutilo o de etileno, acetato de vinilo y acrilato de 2-etilhexilo. Además del etileno, los terpolímeros particularmente preferidos contienen del 7,7 al 16,9 % molar, en particular del 9,5 al 15,9 % molar y especialmente del 10,0 al 15,4 % molar, tal como del 10,5 al 14,9 % molar de acetato de vinilo y del 0,1 al 6 % molar, en particular del 0,2 al 5 % molar y especialmente del 0,3 al 5 % molar del éster (met)acrílico respectivo, siendo el contenido de comonomero total de entre el 8,0 y el 17,0 % molar, en particular entre el 10,0 y el 16,0 % molar y especialmente entre el 10,5 y el 15,5 % molar, por ejemplo entre el 10,5 y el 15,0 % molar.

55 Además del etileno, otros copolímeros preferidos (A) contienen del 8,0 al 17 % molar, de forma particularmente preferente del 10 al 16,0 % molar y especialmente del 10,5 al 15,5 como del 10,5 al 15,0 % molar de uno o más ésteres vinílicos y/o (met)acrílicos todavía del 0,1 al 5 % molar y preferentemente del 0,2 al 4 % molar de una o más olefinas

que tienen de 3 a 8 átomos de carbono, tales como propeno, buteno, isobutileno, hexeno, 4-metilpenteno, octeno, diisobutileno y/o norborneno, cuyo contenido molar se resta del contenido molar de etileno. La olefina preferida es el propeno. Los terpolímeros particularmente preferidos hechos de etileno, uno o más ésteres vinílicos y/o (met)acrílicos y propeno tienen de 0,5 a 4,0 grupos metilo derivados de propeno por 100 átomos de carbono alifáticos. El número de grupos metilo derivados de propeno (propeno-CH₃) por 100 átomos de carbono alifáticos se determina mediante espectroscopía de ¹³C-RMN. Los terpolímeros hechos de etileno, éster de vinilo y propeno muestran una señal característica de grupos metilo unidos a la cadena principal del polímero entre aproximadamente 19,3 y 19,9 ppm, que tienen un signo positivo en el experimento DEPT. La integral de esta señal de los grupos laterales de metilo derivados del propeno de la cadena principal del polímero está relacionada con la de todos los demás átomos de carbono alifáticos de la cadena principal del polímero entre aproximadamente 6 y 44 ppm. Las señales derivadas de los radicales alquilo de los ésteres insaturados y superpuestas con las señales de la cadena principal del polímero se restan de la integral total de los átomos de carbono alifáticos sobre la base de la señal del grupo metino adyacente al grupo carbonilo del éster insaturado. Dichas mediciones pueden llevarse a cabo, por ejemplo, usando espectrómetros de RMN a una frecuencia de medición de 125 MHz a 30 °C en disolventes tales como CDCl₃ o C₂D₂Cl₄.

Los terpolímeros de etileno, acetato de vinilo y propeno, de etileno, neononanoato de vinilo y propeno, de etileno, neodecanoato de vinilo y propeno y de etileno, 2-etilhexanoato de vinilo y propeno son particularmente preferidos.

Los copolímeros (A) tienen preferentemente pesos moleculares promedios en número Mn entre 1000 y 7000 g/mol y especialmente entre 1200 y 5000 g/mol. El peso molecular promedio en peso está preferentemente entre 2000 y 20 000 g/mol, de forma particularmente preferente entre 3000 y 15 000 g/mol y especialmente entre 3500 y 12 000 g/mol, cada uno determinado por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) en THF contra estándares de poli(estireno). El peso molecular de los copolímeros (A) también puede caracterizarse por su viscosidad en estado fundido; La viscosidad en estado fundido de los copolímeros preferidos (A) medida a 140 °C (sin disolvente) está entre 20 y 5000 mPas, en particular entre 30 y 2000 mPas y especialmente entre 50 y 1500 mPas. Los grados de ramificación de los copolímeros (A) determinados por medio de espectroscopía de ¹H-RMN están preferentemente entre 2 y 7 grupos CH₃/100 CH₂, en particular entre 2,5 y 6 grupos CH₃/100 CH₂, tales como de 2,7 a 5 grupos CH₃/100 CH₂ que no se derivan de los comonómeros.

Los copolímeros (A) pueden prepararse mediante procedimientos de copolimerización conocidos, tales como, por ejemplo, polimerización en suspensión, polimerización en disolvente o polimerización en masa a alta presión. Los copolímeros (A) se producen preferentemente mediante polimerización en masa a alta presión a presiones de 50 a 400 MPa, preferentemente de 100 a 300 MPa y temperaturas de 100 a 300 °C, preferentemente de 150 a 220 °C. En una variante de producción particularmente preferida, la polimerización tiene lugar en un reactor multizona, manteniendo la diferencia de temperatura entre las mediciones de peróxido a lo largo del reactor tubular lo más baja posible, es decir, <50 °C, preferentemente <30 °C, en particular <15 °C. La temperatura máxima en las zonas de reacción individuales difiere preferentemente en menos de 30 °C, de forma particularmente preferente en menos de 20 °C y especialmente en menos de 10 °C.

La reacción de los monómeros es iniciada por iniciadores que forman radicales (iniciadores de cadena de radicales). Esta clase de sustancias incluye, por ejemplo, oxígeno, hidroperóxidos, peróxidos y compuestos azo tales como hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de dibenzoilo, carbonato de peróxido de bis (2-etilhexilo), perpivalato de t-butilo, permaleinato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de (t-butil)cumilo, peróxido de di(t-butilo), 2,2'-azo-bis(2-metilpropanonitrilo), 2,2'-azo-bis (2-metilbutironitrilo). Los iniciadores se usan individualmente o como una mezcla de dos o más sustancias en cantidades del 0,01 al 20 % en peso, preferentemente del 0,05 al 10 % en peso, basándose en la mezcla de monómeros.

La polimerización en masa a alta presión se realiza en reactores de alta presión conocidos, por ejemplo, autoclaves o reactores tubulares, por lotes o de forma continua, los reactores tubulares han demostrado ser particularmente útiles. Disolventes tales como hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos o mezclas de hidrocarburos, benceno o tolueno pueden estar contenidos en la mezcla de reacción. Se prefiere el modo de operación esencialmente libre de disolventes. En una realización preferida de la polimerización, la mezcla de los monómeros, el iniciador y, si se usa, el moderador, se alimenta a un reactor tubular a través de la entrada del reactor y a través de una o más ramificaciones laterales. Los moderadores preferidos son, por ejemplo, hidrógeno, hidrocarburos saturados e insaturados como propano o propeno, aldehídos como propionaldehído, n-butiraldehído o isobutiraldehído, cetonas como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, ciclohexanona y alcoholes como butanol y sus mezclas. Cuando se usan moderadores, los copolímeros (A) pueden contener elementos estructurales derivados de los respectivos moderadores en los extremos de la cadena. Los comonómeros y los moderadores se pueden dosificar en el reactor junto con etileno o por separado a través de corrientes laterales.

Las corrientes de monómero pueden tener diferentes composiciones (documentos EP-A-0271 738 y EP-A-0 922 716).

En una realización preferida, se usan sus mezclas o diferentes copolímeros (A), los copolímeros en los que se basan las mezclas difieren en al menos una característica. Por ejemplo, pueden contener diferentes comonómeros, presentar diferentes contenidos de comonómeros, pesos moleculares y/o diferentes grados de ramificación. Las mezclas de copolímeros (A) cuyo contenido de comonómero difiere en al menos el 2 % molar han demostrado ser particularmente útiles. La relación de mezcla de los diversos copolímeros de etileno (A) está preferentemente entre 20:1 y 1:20,

preferentemente 10:1 a 1:10, en particular 5:1 a 1:5, por ejemplo, entre 20:1 y 1:10, entre 20:1 y 1:5, entre 1:20 y 10:1 o entre 1:20 y 5:1.

Los polímeros de peine preferidos (B) contienen al menos el 40 % molar, preferentemente del 50 al 100 % molar, de forma particularmente preferente del 60 al 95 % molar y en particular del 65 al 90 % molar de unidades estructurales repetitivas (B1) que portan radicales alquilo C₁₀-C₂₈. Por ejemplo, la proporción de polímeros de peine (B) en unidades estructurales repetitivas (B1) puede estar entre el 50 y el 100 % molar, entre el 60 y el 100 % molar, entre el 65 y el 100 % molar, entre el 40 y el 90 % molar, entre el 50 y el 90 % molar, entre el 60 y el 90 % molar, entre el 65 y el 90 % molar, entre el 40 y el 95 % molar, entre el 50 y el 95 % molar, entre el 60 y el 95 % molar y también entre el 65 y el 95 % molar. En una realización especial, los polímeros de peine (B) consisten en unidades estructurales repetitivas (B1). Estas unidades estructurales repetitivas (B1) se derivan preferentemente de ésteres alquílicos de C₁₀-C₂₈ de ácidos mono- y dicarboxílicos insaturados, ésteres alquilvinílicos de C₁₀-C₂₈, éteres alquilvinílicos de C₁₀-C₂₈, éteres alquilalílicos de C₁₀-C₂₈ y/o α -olefinas lineales C₁₂-C₃₀. Unidades estructurales repetitivas (B1) que contienen radicales alquilo C₁₂-C₂₈ y, en particular, las que portan radicales alquilo C₁₄-C₂₈ y se derivan de los ésteres alquílicos de ácidos mono y dicarboxílicos insaturados, ésteres alquilvinílicos, éteres alquilvinílicos, éteres alquilalílicos y/o α -olefinas lineales correspondientes preferidos.

Se prefiere además que al menos el 20 % molar de los radicales alquilo unidos a las unidades estructurales repetitivas (B1) tengan de 12 a 16 átomos de carbono y al menos el 5 % molar de los radicales alquilo tengan 18 o más átomos de carbono. Se prefiere particularmente que al menos el 20 % molar de los radicales alquilo unidos a las unidades estructurales repetitivas (B1) tengan 14 y/o 16 átomos de carbono. Además, de manera particularmente preferible, al menos el 5 % molar de los radicales alquilo tienen 20 o más átomos de carbono unidos a las unidades estructurales repetitivas (B1).

El contenido de radicales alquilo C₁₂-C₁₆ de los radicales alquilo unidos a las unidades estructurales repetitivas (B1) está de forma particularmente preferente entre el 25 y el 95 % molar, en particular entre el 30 y el 92 % molar y especialmente entre el 50 y el 90 % molar y muy especialmente entre el 60 y el 90 % molar, por ejemplo entre el 20 y el 95 % molar, entre el 30 y el 95 % molar, entre el 50 y el 95 % molar, entre el 60 y el 95 % molar, entre el 20 y el 92 % molar, entre el 25 y el 92 % molar, entre el 50 y el 92 % molar, entre el 60 y el 92 % molar, entre el 20 y el 90 % molar, entre el 25 y el 90 % molar, entre el 30 y el 90 % molar o también entre el 60 y el 90 % molar. En una realización especial, el contenido de radicales alquilo C₁₄-C₁₆ en los radicales alquilo unidos a las unidades estructurales repetitivas (B1) está entre el 25 y el 95 % molar, en particular entre el 30 y el 92 % molar y especialmente entre el 50 y el 90 % molar y muy especialmente entre el 60 y el 90 % molar, por ejemplo entre el 20 y el 95 % molar, entre el 30 y el 95 % molar, entre el 50 y el 95 % molar, entre el 60 y el 95 % molar, entre el 20 y el 92 % molar, entre el 25 y el 92 % molar, entre el 50 y el 92 % molar, entre el 60 y el 92 % molar, entre el 20 y el 90 % molar, entre el 25 y el 90 % molar, entre el 30 y el 90 % molar o incluso entre el 60 y el 90 % molar.

El contenido de radicales alquilo con 18 o más átomos de carbono en los radicales alquilo unidos a las unidades estructurales repetitivas (B1) está de forma particularmente preferente entre el 5 y el 75 % molar, en particular entre el 8 y el 70 % molar y especialmente entre el 10 y el 50 % molar y muy especialmente entre el 10 y el 40 % molar, como entre el 5 y el 80 % molar, entre el 5 y el 70 % molar, entre el 5 y el 50 % molar, entre el 5 y el 40 % molar, entre el 8 y el 80 % molar, entre el 8 y el 75 % molar, entre el 8 y el 50 % molar, entre el 8 y el 40 % molar, entre el 10 y el 80 % molar, entre el 10 y el 75 % molar, entre el 10 y el 70 % molar o bien entre el 10 y el 40 % molar. En una realización particularmente preferida adicional, el contenido de radicales alquilo que tienen 20 o más átomos de carbono en los radicales alquilo unidos a las unidades estructurales repetitivas (B1) está entre el 5 y el 75 % molar, en particular entre el 8 y el 70 % molar y especialmente entre el 10 y el 50 % molar y especialmente entre el 10 y el 40 % molar, como entre el 5 y el 80 % molar, entre el 5 y el 70 % molar, entre el 5 y el 50 % molar, entre el 5 y el 40 % molar, entre el 8 y el 80 % molar, entre el 8 y el 75 % molar, entre el 8 y el 50 % molar, entre el 8 y el 40 % molar, entre el 10 y el 80 % molar, entre el 10 y el 75 % molar, entre el 10 y el 70 % molar o entre el 10 y el 40 % molar.

En una realización preferida, las proporciones de los radicales alquilo unidos a las unidades estructurales repetitivas (B1) con 12 a 16 átomos de carbono suman un 100 % con las proporciones de los radicales alquilo unidos a las unidades estructurales repetitivas (B1) y que tienen 18 o más átomos de carbono. En otra realización preferida, las proporciones de los radicales alquilo unidos a las unidades estructurales repetitivas (B1) con 14 y/o 16 átomos de carbono suman un 100 % con las proporciones de los radicales alquilo unidos a las unidades estructurales repetitivas (B1) y que tienen 18 o más átomos de carbono. En otra realización preferida, las proporciones de los radicales alquilo unidos a las unidades estructurales repetitivas (B1) con 12 a 16 átomos de carbono suman un 100 % con las proporciones de los radicales alquilo unidos a las unidades estructurales repetitivas (B1) y que tienen 20 o más átomos de carbono. En otra realización preferida, las proporciones de los radicales alquilo unidos a las unidades estructurales repetitivas (B1) con 14 y/o 16 átomos de carbono suman un 100 % con las proporciones de los radicales alquilo unidos a las unidades estructurales repetitivas (B1) y que tienen 20 o más átomos de carbono.

En una realización preferida adicional, la suma S

$$S = \frac{(m_1 \cdot p_1 \cdot \sum_i w_{1i} \cdot n_{1i} + m_2 \cdot p_2 \cdot \sum_j w_{2j} \cdot n_{2j} + \dots + m_g \cdot p_g \cdot \sum_p w_{gp} \cdot n_{gp})}{(m_1 \cdot p_1 + m_2 \cdot p_2 + \dots + m_g \cdot p_g)}$$

de los promedios molar de las distribuciones de longitud de la cadena de C en los radicales alquilo de las unidades estructurales repetitivas (B1) es de 15,0 a 20,0, en la cual

m_1, m_2, m_9	son las fracciones molares de los monómeros mencionados anteriormente en el polímero (B), donde la suma de las fracciones molares m_1 a $m_9 = 1$,
$p_1; p_2; \dots p_9$	es el número de radicales alquilo por unidad de monómero y representa un número entero de 1, 2 o 3,
$W_{1i}, W_{1j}, \dots W_{2i}, W_{2j}, \dots W_{gp}$	las proporciones en peso de las longitudes de cadena individuales i, j, ..., p de los radicales alquilo de los diversos monómeros (B) son de 1 a g en el polímero, y
$n_{1i}, n_{1j}, \dots n_{2i}, n_{2j}, \dots n_{9p}$	las longitudes de cadena de los radicales alquilo i, j, ..., p de los monómeros en el polímero (B) son de 1 a g.

5 En una realización preferida de la invención, S toma valores entre 15,1 y 19,5, en particular entre 15,3 y 18,9 y especialmente entre 15,5 y 18,5, por ejemplo, entre 15,0 y 19,5, entre 15,0 y 18,9, entre 15,0 y 18,5, entre 15,1 y 18,0, entre 15,1 y 18,9, entre 15,1 y 18,5, entre 15,3 y 19, 5, entre 15,3 y 18,5, entre 15,5 y 20,0, entre 15,5 y 19,5 o entre 15,5 y 18,9.

10 Para monómeros que portan un radical alquilo por unidad de monómero, como, por ejemplo, (met)acrilatos de alquilo, monoésteres de ácidos dicarboxílicos, ésteres alquilvinílicos y éteres alquilvinílicos, p significa 1, monómeros que portan dos radicales alquilo, por ejemplo, diésteres de ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados como, por ejemplo, ácido maleico o ácido fumárico p significa 2.

15 Los aditivos de (A) y (B) particularmente efectivos, son aquellos cuya distribución de la cadena de alquilo contiene las proporciones mencionadas anteriormente de radicales alquilo de C_{12} a C_{16} y preferentemente de C_{14} y/o C_{16} y las proporciones mencionadas anteriormente de radicales alquilo con 18 y más átomos de carbono y preferentemente con 20 y más átomos de carbono y cuya media molar de las distribuciones de longitud de la cadena de C en los radicales alquilo de las unidades estructurales repetitivas (B1) está en el intervalo de la suma S definida anteriormente.

20 Los radicales alquilo de las unidades estructurales B1 son preferentemente lineales, pero también pueden contener cantidades menores de isómeros ramificados de hasta el 30 % molar, preferentemente hasta el 20 % molar y en particular del 2 al 5 % molar.

25 En una realización preferida, la distribución de las longitudes de la cadena alquílica de las unidades repetitivas (B1) preferidas según la invención se realiza en un polímero. En una realización preferida adicional, la distribución de las longitudes de la cadena alquílica según la invención se logra mezclando dos o más polímeros, por ejemplo, tres, cuatro o más polímeros. Así, mezclar un polímero (B') con una mayor proporción de cadenas laterales C_{14}/C_{16} con un polímero (B'') con una mayor proporción de cadenas laterales con más de 18 átomos de C conduce a aditivos que son adecuados según la invención, siempre que la distribución de la cadena lateral y/o la suma S esté en el intervalo preferido.

30 En una realización preferida adicional, el polímero de peine (B) contiene hasta el 60 % molar, preferentemente del 1 al 50 % molar, en particular del 10 al 40 % molar y especialmente del 20 al 40 % molar, tal como del 1 al 60 % molar, del 1 al 40 % molar, del 10 al 60 % molar, del 10 al 50 % molar, del 20 al 60 % molar o incluso del 20 al 50 % molar de otras unidades estructurales repetitivas (B2). Las unidades estructurales repetitivas adicionales preferidas (B2) se derivan de ácidos mono y dicarboxílicos insaturados y sus ésteres alquílicos de C_1 a C_9 , ésteres alquilvinílicos de C_1 - C_9 , éteres alquilvinílicos de C_1 - C_9 , éteres alquilalílicos de C_1 - C_9 , α -olefinas de C_3 - C_8 lineales y/u olefinas de C_4 - C_{50} ramificadas. Las unidades estructurales repetitivas (B2) también pueden transportar heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno y/o azufre. Ejemplos de comonómeros adicionales adecuados a partir de los cuales se derivan unidades estructurales repetitivas (B2) son acetato de vinilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, hexeno, estireno y olefinas ramificadas tales como, en particular, oligómeros de isobutileno y carbonato de propileno con de 10 a 20 átomos de C.

40 Los polímeros B) particularmente consisten preferentemente en las unidades estructurales repetitivas B1) y opcionalmente B2), que luego suman un 100 % molar.

Los monómeros preferidos de los que se derivan las unidades estructurales repetitivas (B1) de los copolímeros (B) son ésteres de ácidos carboxílicos insaturados con de 3 a 8 átomos de carbono y especialmente con de 3 a 6 átomos de carbono, como, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico con alcoholes que portan residuos alquilo con 10 a 28 átomos de carbono. Los alcoholes preferidos son lineales, pero también pueden contener cantidades menores, por ejemplo, hasta el 20 % en peso, preferentemente hasta el 10 % en peso y especialmente hasta el 5 % en peso de radicales alquilo ramificados. Si están presentes, las ramas están preferentemente en la posición 1 o 2. Ejemplos de alcoholes preferidos son decanol, undecanol, dodecanol, n-tridecanol, iso-tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol, octadecanol, eicosanol, docosanol, tetracosanol, hexacosanol, octacosanol y sus mezclas. Los ácidos dicarboxílicos pueden usarse como ésteres parciales; sin embargo, se usan preferentemente sus diésteres. Se entiende por diésteres aquellos compuestos en los que al menos el 70 % molar, en particular del 70 al 98 % molar y especialmente del 80 al 95 % molar como, por ejemplo, del 70 al 100 % molar, del 70 al 95 % molar, del 80 al 100 % molar o también del 80 al 98 % molar de los grupos carboxilo están esterificados.

Otros monómeros preferidos a partir de los cuales se derivan las unidades estructurales repetitivas (B1) de los copolímeros (B) son ésteres y/o éteres de alcoholes etilénicamente insaturados que tienen de 2 a 10 y en particular tienen de 2 a 4 átomos de carbono y ácidos carboxílicos o alcoholes que portan residuos alquilo con de 10 a 28 átomos de carbono. Ejemplos de tales monómeros son los ésteres de alcohol vinílico con ácido decanoico, ácido neodecanoico, ácido undecanoico, ácido neoundecanoico, ácido dodecanoico, ácido tridecanoico, ácido tetradecanoico, ácido pentadecanoico, ácido hexadecanoico, ácido octadecanoico, ácido eicosanoico, ácido docosanoico, ácido tetracosanoico, ácido hexacosanoico, ácido octacosanoico y sus mezclas. Otros ejemplos de tales monómeros son éteres de alcohol alílico y especialmente alcohol vinílico con decanol, undecanol, dodecanol, n-tridecanol, iso-tridecanol, tetradecanol, pentadecanol, hexadecanol, octadecanol, eicosanol, docosanol, tetracosanol, hexacosanol, octacosanol y sus mezclas.

Otros monómeros preferidos a partir de los cuales se derivan las unidades estructurales repetitivas (B1) de los copolímeros (B) son olefinas con de 12 a 30 átomos de carbono, preferentemente con de 12 a 24 átomos de carbono y en particular con de 14 a 18 átomos de carbono y sus mezclas. Estas son preferentemente α -olefinas lineales con un doble enlace terminal. La longitud de la cadena lateral de las olefinas aquí significa el radical alquilo que sale de la cadena principal del polímero, es decir, la longitud de la cadena de la olefina monomérica menos los dos átomos de carbono unidos olefinicamente. Olefinas adecuadas son, por ejemplo, dodeceno, tetradeceno, hexadeceno, octadeceno, eicoseno, docoseno, tetracoseno, hexacoseno, octacoseno y sus mezclas.

Otros monómeros como los (met)acrilatos de alquilo, ésteres alquilvinílicos, éteres alquilvinílicos con de 1 a 5 átomos de carbono en el radical alquilo y ácidos carboxílicos libres etilénicamente insaturados como el ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y monómeros que comprenden grupos funcionales como -OH, -SH, -N, -CN y otros compuestos copolimerizables con los monómeros mencionados, tales como alil-poliglicoléteres, vinil-aromáticos y olefinas de mayor peso molecular como el poli(isobutileno) también pueden estar presente en los copolímeros (B) en cantidades menores de hasta el 20 % molar, preferentemente hasta el 10 % molar y especialmente hasta el 5 % molar.

Todos los comonómeros contenidos en el polímero de peine (B) que no portan cadenas alquilo de C₁₀-C₂₈ no se tienen en cuenta al calcular el factor S.

Los polímeros según la invención pueden prepararse por polimerización directa a partir de los monómeros mencionados en procedimientos de polimerización conocidos, tales como polimerización en masa, solución, emulsión, suspensión o precipitación.

Del mismo modo, derivatizando, por ejemplo, un polímero base ácido o hidroxilo que contiene grupos con los alcoholes grasos descritos para la preparación de los ésteres correspondientes a partir de ácidos carboxílicos insaturados o alcoholes insaturados, se producen ácidos grasos que tienen cada uno de 10 a 28 átomos de carbono en el radical alquilo. Las esterificaciones y/o eterificaciones se llevan a cabo según procedimientos de condensación conocidos. De este modo, la derivatización puede ser completa o parcial. Los polímeros a base de ácido parcialmente esterificados (sin disolvente) tienen preferentemente un número de ácido de 60-140 mg de KOH/g y, en particular, 80-120 mg de KOH/g. Los copolímeros con números de ácido de menos de 60 mg de KOH/g, en particular menos de 30 mg de KOH/g y especialmente menos de 15 mg de KOH/g se consideran completamente derivatizados. Los polímeros que contienen hidroxilo parcialmente esterificados o eterificados tienen un número de OH de 40 a 200 mg de KOH/g, preferentemente de 60 a 150 mg de KOH/g; Los copolímeros con números de hidroxilo de menos de 40 mg de KOH/g, en particular menos de 25 mg de KOH/g y, en particular, menos de 20 mg de KOH/g se consideran completamente derivatizados. Se prefieren particularmente los polímeros completamente derivatizados.

Los polímeros que portan grupos ácidos adecuados para la derivatización con alcoholes grasos son homo- y copolímeros de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico o sus equivalentes reactivos, tales como ésteres o anhídridos inferiores como metacrilato de metilo y anhídrido maleico entre sí y con otros monómeros copolimerizables con estos ácidos. Ejemplos adecuados son poli(ácido acrílico), poli(ácido metacrílico), poli(ácido maleico), poli(anhídrido maleico), poli(ácido acrílico-co-ácido maleico) y poli(ácido acrílico-co-anhídrido maleico).

Los polímeros particularmente adecuados para la derivatización con ácidos grasos y/o alcoholes grasos para formar ésteres y/o éteres son homo- y copolímeros de monómeros que contienen hidroxilo, tales como alcohol vinílico, alcohol alílico u otro acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo y metacrilato de hidroxipropilo.

5 Los pesos moleculares promedio en número de los copolímeros B según la invención están entre 1000 y 100 000, en particular entre 2000 y 50 000 y en particular entre 2500 y 25 000 g/mol, medidos por medio de cromatografía de permeación de gel (GPC) contra estándares de poli(estireno). Los copolímeros B según la invención deben ser solubles en aceite en cantidades medidas relevantes para la práctica, es decir, deben disolverse sin dejar residuos en el aceite a añadir a 50 °C.

Ejemplos de polímeros de peine adecuados (B) son

10 B-i) homopolímeros y copolímeros de ésteres alquilvinílicos de C₁₀-C₂₈, éteres alquilvinílicos de C₁₀-C₂₈ y ésteres alquílicos de ácido monocarboxílico insaturado de C₁₀-C₂₈. Ejemplos de tales polímeros son poli(éster alquilvinílico de C₁₀-C₂₈), poli(éter alquilvinílico de C₁₀-C₂₈), poli(metacrilato de alquilo C₁₀-C₂₈), poli(acrilato de alquilo C₁₀-C₂₈), poli(acrilato de alquilo C₁₀-C₂₈-co-éster alquilvinílico C₁₀-C₂₈) y poli (acrilato de alquilo C₁₀-C₂₈-co-ésteres alquilvinílicos C₁₀-C₂₈). Tales polímeros son obtenibles, por ejemplo, por medio de polimerización en solución radical, en masa o en suspensión.

15 B-ii) copolímeros de ácidos dicarboxílicos insaturados esterificados con alcoholes C₁₀-C₂₈ o sus anhídridos con α -olefinas C₁₂-C₃₀, acrilatos de alquilo C₁₀-C₂₈, metacrilatos de alquilo C₁₀-C₂₈, ésteres alquilvinílicos C₁₀-C₂₈ y/o ésteres alquilvinílicos C₁₀-C₂₈. Ejemplos de tales polímeros son un copolímero, preferentemente alternativo, esterificado con de 1 a 2 moles (basado en anhídrido maleico polimerizado) de alcohol C₁₀-C₂₈, de anhídrido maleico, y una α -olefina C₁₂-C₃₀, un copolímero, esterificado con de 1 a 2 moles (basado en anhídrido maleico polimerizado) de alcohol C₁₀-C₂₈, de anhídrido maleico y un acrilato de alquilo C₁₀-C₂₈, un copolímero, esterificado con 1 a 2 moles (basado en anhídrido maleico copolimerizado) de alcohol C₁₀-C₂₈, de anhídrido maleico y un metacrilato de alquilo C₁₀-C₂₈ y un copolímero esterificado con alcohol C₁₀-C₂₈ de ácido maleico y ácido acrílico. Tales polímeros son obtenibles, por ejemplo, por medio de una solución de radicales libres y polimerización en masa, pudiendo realizarse la esterificación antes o preferentemente después de la polimerización del ácido libre o su anhídrido.

20 B-iii) Copolímeros de éster alquilvinílico C₁-C₅ de fumarato de alquilo C₁₀-C₂₈ como, por ejemplo, un copolímero de acetato de vinilo con un éster de ácido fumárico producido por esterificación de ácido fumárico con de 1 a 2 moles de una mezcla de alcohol C₁₀-C₃₀. Tales polímeros son obtenibles, por ejemplo, por medio de soluciones radicales y polimerización en masa.

30 B-iv) Polímeros de α -olefinas C₁₂-C₃₀ tales como, por ejemplo, un polímero hecho de hexadeceno, octadeceno, eicoseno, docoseno y tetracosano o un polímero hecho de octadeceno y docoseno, tetracosano y hexacoseno. Tales polímeros son obtenibles, por ejemplo, mediante polimerización aniónica.

35 De los polímeros mencionados a modo de ejemplo, nuevamente se da preferencia a aquellos cuyas longitudes de cadena de alquilo y/o contenidos cuantitativos corresponden a las regiones preferidas de las unidades estructurales B1 y opcionalmente B2 descritas anteriormente.

40 En una realización preferida, se usan mezclas de los copolímeros (B) según la invención, con la condición de que el valor medio de los valores S de los componentes de la mezcla a su vez tenga valores de 15,0 a 20,0, preferentemente entre 15,1 y 19,5, en particular entre 15,3 y 18,9 y especialmente entre 15,5 y 18,5, como entre 15,0 y 19,5, entre 15,0 y 18,9, entre 15,0 y 18,5, entre 15,1 y 18,0, entre 15,1 y 18,9, entre 15,1 y 18,5, entre 15,3 y 19,5, entre 15,3 y 18,5, entre 15,5 y 20,0, entre 15,5 y 19,5 o entre 15,5 y 18,9.

45 Los componentes (A) y (B) se pueden añadir por separado a los aceites a añadir. Se añaden preferentemente como una mezcla. La relación de mezcla de los aditivos A y B según la invención es (en partes en peso) de 20:1 a 1:20, preferentemente de 10:1 a 1:10, en particular de 5:1 a 1:3, por ejemplo entre 20:1 y 1:10, entre 20:1 y 1:3, entre 10:1 y 1:20, entre 10:1 y 1:3, entre 10:1 y 1:20, entre 10:1 y 1:3, entre 5:1 y 1:20 o entre 5:1 y 1:10.

50 Los copolímeros de etileno (A) solos generalmente solo tienen un efecto insatisfactorio sobre las propiedades de frío, como el punto de fluidez del diésel marino con bajo contenido de azufre. Sin embargo, su presencia conduce a una sedimentación pronunciada de las parafinas que precipitan por debajo del punto de enturbiamiento. Los polímeros de peine (B) solos generalmente tienen poca o ninguna efectividad para reducir el punto de fluidez y/o la actividad de dispersión de parafina en diésel marino con bajo contenido de azufre. La combinación de polímeros de peine (B) con copolímeros de etileno (A) logra una disminución sinérgica del punto de fluidez y una dispersión de las parafinas, de modo que el aceite aditivado permanece bombeable incluso después de un almacenamiento prolongado por debajo del punto de enturbiamiento y no conduce a la obstrucción del filtro.

55 El diésel marino con bajo contenido de azufre según la invención contiene preferentemente los aditivos de (A) y (B) en cantidades del 0,001 al 2 % en peso, preferentemente del 0,005 al 1 % en peso y especialmente del 0,01 al 0,5 % en peso. Se pueden usar tal cual o como un concentrado disuelto o dispersado en disolventes tales como, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos o mezclas de hidrocarburos tales como, por ejemplo, tolueno, xileno,

etilbenceno, decano, pentadecano, fracciones de gasolina, queroseno, nafta, diésel, gasóleo de calefacción, isoparafinas o mezclas de disolventes comerciales tales como disolvente nafta, Shellsol®AB, Solvesso® 150, Solvesso® 200, Exxsol®, Isopar® y Shellsol® D. Los aditivos según la invención contienen preferentemente del 1 al 90 % en peso, especialmente del 10 al 75 % en peso y en particular del 25 al 60 % en peso de disolvente como concentrado.

Se entiende por diésel marino con bajo contenido de azufre los combustibles marinos que contienen un máximo del 1,5 % en peso de azufre, preferentemente un máximo del 1,0 % en peso de azufre y, en particular, un máximo del 0,5 % en peso de azufre, por ejemplo, un máximo del 0,1 % en peso de azufre incluido. Presentan preferentemente una viscosidad de menos de 200 mm²/s, de forma particularmente preferente por debajo de 100 mm²/s, de forma particularmente preferente entre 1,0 y 20 mm²/s, de forma particularmente preferente entre 1,0 y 15 mm²/s, en particular entre 1,2 y 15 mm²/s y especialmente entre 1,4 y 10 mm²/s como, por ejemplo, entre 1,0 y 200 mm²/s, entre 1,2 y 200 mm²/s, entre 1,4 y 200 mm²/s, entre 1,0 y 100 mm²/s, entre 1,2 y 100 mm²/s, entre 1,4 y 100 mm²/s, entre 1,0 y 20 mm²/s, entre 1,0 y 10 mm²/s, entre 1,2 y 20 mm²/s, entre 1,2 y 10, entre 1,4 y 20 o también entre 1,4 y 15 mm²/s, cada uno determinado según la norma ISO 3104 a 40 °C.

El punto de fluidez de un diésel marino con bajo contenido de azufre particularmente adecuado está sin tratar, es decir, antes de añadir los aditivos que reducen el punto de fluidez, al menos a 6 °C, preferentemente entre 6 y 36 °C, de forma particularmente preferente entre 6 y 33 °C, especialmente entre 9 y 33 °C, tal como entre 12 y 30 °C. El comienzo del depósito de parafina es preferentemente superior a 0 °C, de forma particularmente preferente superior a +5 °C y en particular superior a +10 °C. El inicio del depósito de parafina se puede determinar ópticamente midiendo el punto de enturbiamiento (según la norma ISO 3015) o calorimétricamente midiendo el flujo de calor durante el enfriamiento (usando calorimetría diferencial de barrido, DSC).

El diésel marino con bajo contenido de azufre adecuado según la invención puede extraerse de fracciones de aceite mineral tales como queroseno, gasóleo ligero, gasóleo pesado, aceite de ciclo ligero y opcionalmente pesado o gasóleo de vacío. Se ha descubierto que los aditivos que comprenden (A) y (B) y los procedimientos que los utilizan para el tratamiento de diésel marino con bajo contenido de azufre, que contiene un residuo del procesamiento posterior de un destilado de aceite mineral posiblemente previamente desulfurado, son particularmente útiles. Residuos adecuados se producen en plantas de FCC en la producción de olefinas a partir de gasóleo pesado. Residuos similares de bajo contenido de azufre se producen en hidrocraqueadores, por ejemplo, al procesar gasóleo de vacío (VGO) y/o gasóleo de coque pesado (HCGO) en condiciones suaves y en procesos de acabado LC como "aceite no convertido" (UCO) y en el craqueo de ceras de Fischer-Tropsch. Los fueloils adecuados para su uso en el diésel marino también son accesibles a través de la desulfuración de residuos de la destilación de aceite mineral.

Los residuos utilizados preferentemente para la producción de diésel marino adecuado según la invención tienen un punto de ebullición final por encima de 450 °C, de forma particularmente preferente por encima de 480 °C, en particular por encima de 500 °C y especialmente por encima de 510 °C (se puede determinar según ASTM D-2887). Otros residuos preferidos tienen un punto de destilación al 50 % por encima de 400 °C, de forma particularmente preferente por encima de 420 °C, especialmente por encima de 435 °C y específicamente por encima de 450 °C (también determinable según la norma ASTM D-2887).

Los residuos preferidos generalmente contienen más del 3 % en peso y preferentemente del 3 al 40 % en peso, de forma particularmente preferente del 4 al 30 % en peso, en particular del 5 al 25 % en peso y especialmente del 6 al 20 % en peso, por ejemplo del 3 al 30 % en peso, del 3 al 25 % en peso, del 3 al 20 % en peso, del 4 al 40 % en peso, del 4 al 25 % en peso, del 4 al 20 % en peso, del 5 al 40 % en peso, del 5 al 30 % en peso, del 5 al 20 % en peso, del 6 al 40 % en peso, del 6 al 30 % en peso o del 6 al 25 % en peso de parafinas con longitudes de cadena de C de más de 24 átomos de carbono. La cromatografía de gases (GC) y, para residuos particularmente de alto punto de ebullición, GC de alta temperatura, han demostrado su valía para determinar la distribución de la cadena C y el contenido de n-parafinas en el residuo de bajo contenido de azufre. El último procedimiento puede usarse para analizar parafinas con 80 y más átomos de carbono. En tales residuos particularmente de alto punto de ebullición, los contenidos de parafina dados anteriormente se refieren a parafinas con de 25 a 80 átomos de carbono.

El contenido de azufre de los residuos preferidos para la producción de diésel marino adecuado según la invención es preferentemente inferior al 0,5 % en peso, preferentemente entre 1 y 3000 ppm en peso, de forma particularmente preferente entre 5 y 2000 ppm en peso, en particular entre el 10 y el 1500 ppm en peso y especialmente entre 20 y 1000 ppm en peso, por ejemplo entre 1 y 5000 ppm en peso, entre 1 y 2000 ppm en peso, entre 1 y 1500 ppm en peso, entre 1 y 1000 ppm en peso, entre 5 y 5000 ppm en peso, entre 5 y 3000 ppm en peso, entre 5 y 1500 ppm en peso, entre 10 y 5000 ppm en peso, entre 10 y 3000 ppm en peso, entre 10 y 2000 ppm en peso o también entre 10 y 2500 ppm en peso.

La viscosidad medida a 40 °C de residuos preferidos adecuados para la producción de diésel marino según la invención está generalmente entre 10 y 1000 mm²/s, en particular entre 15 y 500 mm²/s y especialmente entre 20 y 100 mm²/s como entre 10 y 500 mm²/s, entre 10 y 100 mm²/s, entre 15 y 1000 mm²/s, entre 20 y 500 mm²/s o también entre 20 y 500 mm²/s.

El punto de fluidez para la producción de diésel marino de residuos preferidos adecuados según la invención es

usualmente de 9 °C o más, a menudo de 12 a 60 °C y especialmente de 15 a 51 °C, por ejemplo de 9 a 60 °C, de 15 a 60 °C, a 9 a 51 °C o también de 15 a 51 °C. Preferentemente no contienen o solo pequeñas cantidades de asfaltenos, por ejemplo, menos del 2 % en peso y, en particular, menos del 1 % en peso.

La proporción de residuos del proceso en el diésel marino con bajo contenido de azufre es preferentemente del 5 al 90 % en peso, de forma particularmente preferente del 10 al 80 % en peso, en particular del 15 al 75 % en peso y especialmente del 20 al 70 % en peso, por ejemplo del 5 al 80 % en peso, del 5 al 75 % en peso, del 5 al 70 % en peso, del 10 al 90 % en peso, del 10 al 75 % en peso, del 10 al 70 % en peso, del 35 al 90 % en peso, del 15 al 90 % en peso, del 15 al 80 % en peso, del 15 al 70 % en peso, del 20 al 90 % en peso, del 20 al 80 % en peso o del 20 al 75 % en peso. El diésel marino con bajo contenido de azufre adecuado según la invención contiene preferentemente menos del 10 % en peso de un residuo de la destilación de aceite crudo, de forma particularmente preferente del 0,1 al 3 % en peso y, en particular, están libres de residuos de la destilación de aceite crudo. En consecuencia, el contenido total de metales según la invención que es particularmente adecuado para su uso en diésel marino con bajo contenido de azufre (determinable, por ejemplo, según ICP) es inferior a 500 ppm (m/m), preferentemente inferior a 200 ppm (m/m) y en particular inferior a 100 ppm (m/m), por ejemplo, inferior a 50 ppm (m/m).

Con el fin de establecer los parámetros especificados para el uso respectivo y para un manejo más fácil, dichos residuos se hacen preferentemente mezclados con componentes más livianos ("materiales de corte") tales como queroseno, gasóleo ligero, gasóleo pesado, aceite de ciclo ligero y opcionalmente pesado o gasóleo de vacío. Además, los porcentajes de diésel marino con bajo contenido de azufre en los residuos del proceso y componentes más livianos suman un 100 %.

Para mejorar las propiedades de frío según la invención, al diésel marino con bajo contenido de azufre se le añaden preferentemente de 10 a 20 000 ppm en peso, de forma particularmente preferente de 50 a 10 000 ppm en peso y en particular de 100 a 5000 ppm en peso tal como de 10 a 10 000 ppm en peso, de 10 a 5000 ppm en peso o de 100 a 10 000 ppm en peso de la mezcla de A) y B). Por consiguiente, los diésel marinos con bajo contenido de azufre tratados según la invención contienen de 10 a 20 000 ppm en peso, de forma particularmente preferente de 50 a 10 000 ppm en peso y en particular de 100 a 5000 ppm como, por ejemplo, de 10 a 1000 ppm en peso, de 10 a 5000 ppm en peso o de 100 a 10 000 ppm en peso de la mezcla de A) y B).

Los aditivos, así como el diésel marino con bajo contenido de azufre que los contiene, también pueden contener otros aditivos, como, por ejemplo, inhibidores de parafina, inhibidores de corrosión, antioxidantes, antiespumantes, mejoradores de la combustión y/o lubricantes.

Los inhibidores de parafina adicionales preferidos son los copolímeros de etileno que difieren de (A) en al menos una propiedad tal como, por ejemplo, contenido de comonomero, peso molecular y/o grado de ramificación, compuestos de polioxialquilenos, resinas de alquilfenol y/o dispersantes de parafina que contienen nitrógeno (WASA). En una realización preferida contienen, basándose en el polímero de peine (B), menos del 50 % en peso de WASA, de forma particularmente preferente del 0,01 al 20 % en peso y en particular del 0,1 al 10 % en peso, por ejemplo, del 0,2 al 1 % de WASA. En una realización especial, no contienen WASA.

Ejemplos

Para evaluar la dispersión de parafina en diésel marino con bajo contenido de azufre, se mezclaron de los componentes caracterizados en la tabla 1 para dar el diésel marino que figura en la tabla 2. El contenido de n-parafinas con 25 a 80 átomos de carbono se determina mediante cromatografía de gases (GC) o GC a alta temperatura y el contenido de azufre se determina utilizando análisis de fluorescencia de rayos X dispersivos de longitud de onda según la norma ISO 14596.

Tabla 1: caracterización de los componentes utilizados para la producción de diésel marino con bajo contenido de azufre

	Queroseno	Diésel	Gasóleo	UCO (I)	UCO (II)
Destilación [°C]					
Punto de ebullición inicial	189	164	196	284	266
50 %	207	261	337	455	437
95 %	251	348	389	543	510
Punto de ebullición final	263	358	396	570	530
Punto de enturbiamiento [°C]	<-40	-6,8	14,1	33	13,9
Punto de fluidez [°C]	<-50	-21	12	27	12

Viscosidad a 40 °C	[mm ² /s]	2,0	3,2	9,8	23,4	21,2
Contenido de S	[ppm]	<2	5	8	92	148
Densidad a 15 °C	[g/cm ³]	0,815	0,8385	0,848	0,856	0,843
n-parafinas de C ₂₅ -C ₈₀	[%]	<0,1	0,6	1,9	8,0	13,1

Tabla 2: caracterización del diésel marino con bajo contenido de azufre queroseno producido a partir de los componentes de la tabla 1

	Método	Aceite de prueba 1	Aceite de prueba 2	Aceite de prueba 3
Componente				
Queroseno [%]		12	—	—
Diésel [%]		27	—	—
Gasóleo [%]		—	65	74
UCO (I) [%]		61	—	—
UCO (II) [%]		—	35	26
Densidad a 20 °C [g/cm³]	ASTM D-4052	0,858	0,849	0,845
Viscosidad a 40 °C [cSt]	ISO 3014	10,5	8,9	8,4
Punto de enturbiamiento [°C]	ISO 3015	23,9	15,6	13,9
Punto de fluidez [°C]	ASTM D-97	21	12	12
Contenido de S [ppm]	ISO 14596	58	62	45

5 Aditivos utilizados

Los copolímeros de etileno producidos mediante polimerización en masa a alta presión y que tienen las propiedades enumeradas en la tabla 3 se usan como copolímeros de etileno A). El contenido de comonomero se determina por medio de espectroscopía de ¹H-RMN, y la viscosidad se determina en el polímero libre de disolvente a 140 °C como una medida del peso molecular. Los pesos moleculares se determinan usando GPC en THF contra estándares de poli(estireno). Los polímeros se expresan como concentrados AL 65 % en peso o en el caso de A2 como un concentrado al 35 % en un disolvente orgánico de mayor punto de ebullición.

Tabla 3: copolímeros de etileno utilizados

Polímero	Contenido de comonomero	V140 [mPas]	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]
A1	13,3 % molar de VAc	125	3430	8130
A2	11,2 % molar de VAc	n.d.	12 800	237 000
A3	11,2 % molar de VAc	280	4600	12 300
A4	16,6 % molar de VAc	50	2100	3300
A5	14,0 % molar de VAc 1,6 % molar de VeoVa	115	3300	8100
A6	14,0 % molar de VAc 2,8 Propeno-CH ₃ por 100 grupos CH ₂ alifáticos	170	3900	9000

VAc = acetato de vinilo; VeoVa ® = éster vinílico del ácido neononanoico; n.d. = no determinado

Los polímeros producidos por procesos conocidos se usaron como polímeros de peine. Los copolímeros esencialmente alternos B1 a B3 y B8 a B10 de 50 % molar de anhídrido maleico (MA) y 50 % molar de α-olefina lineal se preparan en una polimerización en solución iniciada por radicales libres en disolvente orgánico y luego con 2 moles de la mezcla de alcohol esterificada en la tabla 4. Los acrilatos de polialquilo B4, B5 y B11 y el copolímero B6 se prepararon en una polimerización en solución de radicales libres. El copolímero de olefina B7 se produjo en una polimerización aniónica. La composición de los alcoholes y olefinas se refiere al % molar de los componentes en la mezcla respectiva. Los polímeros de peine se usan como concentrados al 50 % en disolventes aromáticos de mayor ebullición.

Tabla 4A: Polímeros de peine usados (B)

- B1: poli(MSA-co-C18- α -olefina), esterificada con 2 mol de una mezcla de alcohol con una distribución de longitud de cadena del 80 % de C14-OH, 1 % de C18-OH, 13 % de C20-OH y 6 % de C22-OH por mol de grupo anhídrido. Suma S = 15,5
- 5 B2: poli(MSA-co-C18- α -olefina), esterificada con 2 mol de una mezcla de alcohol del 43 % de C18-OH, 12 % de C20-OH y 45 % de C22-OH por mol de grupo anhídrido, Suma S = 19,5
- B3: poli(MSA-co-C18- α -olefina), esterificada con 2 mol de una mezcla de alcohol del 5 % de C18-OH, 62 % de C20-OH, 29 % de C22-OH y 4 % de C24-OH OH por mol de grupo anhídrido. Suma S = 19,1
- 10 B4: poli(acrilato de alquilo) del 32 % molar de acrilato de tetradecilo, 20 % molar de acrilato de hexadecilo, 2 % molar de acrilato de octadecilo, 26 % molar de acrilato de eicosilo, 15 % molar de acrilato de docosilo y 5 % molar de acrilato de tetracosilo. Suma S = 17,7
- B5: poli(acrilato de alquilo) del 15 % molar de acrilato de dodecilo, 45 % molar de acrilato de tetradecilo, 20 % molar de acrilato de hexadecilo, 2 % molar de acrilato de octadecilo, 12 % molar de acrilato de eicosilo, 6 % molar de acrilato de docosilo. Suma S = 15,4
- 15 B6: copolímero de proporciones molares aproximadamente iguales de un diéster de ácido fumárico, que se preparó por esterificación de ácido fumárico con una mezcla de alcohol del 60 % molar de C14-OH, 29 % molar de C16-OH, 1 % molar de C18-OH, 7 % molar de C20-OH y 3 % molar de C22-OH, y acetato de vinilo. Suma S = 15,3
- B7: copolímero del 30,2 % molar de hexadeceno, 30,0 % molar de octadeceno, 19,0 % molar de eicoseno, 13,5 % molar de docoseno, 6,5 % molar de tetracoseno y 0,8 % molar de hexacoseno. Suma S = 16,8
- 20 B8 (comp.): poli(olefina MSA-co-C16/18) con proporciones iguales de olefina C16 y C18, esterificada con 2 moles de una mezcla de alcohol del 10 % de C12 -OH, 32 % de C14-OH y 58 % de C16-OH por mol de grupos anhídrido. Suma S = 14,9
- B9 (comp.): poli(MSA-co-C18- α -olefina), esterificada con 2 moles de una mezcla de alcohol con una distribución de longitud de cadena del 15 % de C10-OH, 46 % de C12-OH y 39 % de C14-OH por mol de grupos anhídrido. Suma S = 12,6
- 25 B10 (comp.): poli(MSA-co-C20/24-olefina) con el 3 % de C18-, 44 % de C20-, 35 % de C22- y 18 % de C24- α -olefina esterificada con 2 moles de una mezcla de alcohol del 5 % de C18-OH, 62 % de C20-OH, 29 % de C22-OH y 4 % de C24-OH por mol de grupos de anhídrido. Suma S = 20,2
- 30 B11 (comp.): poli(acrilato de alquilo) del 7 % de acrilato de decilo, 74 % de acrilato de dodecilo y 19 % de acrilato de tetradecilo. Suma S = 11,5

Tabla 4B: distribución de la cadena de alquilo en las cadenas laterales de los polímeros de peine (B), % molar

	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂	C ₂₄
B1			53,3	33,3	0,7	8,7	4,0	
B2				33,3	28,7		8,0	30,0
B3				33,3	3,3	41,3	19,3	2,7
B4			32,0	20,0	2,0	26,0	15,0	5,0
B5		15,0	45,0	20,0	2,0	12,0	6,0	
B6			60,0	29,0	1,0	7,0	3,0	
B7			30,2	30,0	19,0	13,5	6,5	0,8
B8 (comp.)		3,3	18,7	78,0				
B9 (comp.)	10,0	30,7	26,0	33,3				
B10 (comp.)				1,0	18,0	53,0	25,3	2,7
B11 (comp.)	7,0	74,0	19,0					

Dispersión de parafina

- 35 Para analizar la dispersión de parafina, se calientan 100 ml del aceite de prueba a 50 °C, se mezclan con la cantidad de concentrados aditivos indicados en la tabla 5 (las tasas de medición se refieren a la cantidad de polímero sin disolvente añadido) y se agitan vigorosamente durante 20 segundos. Después de determinar el punto de fluidez [punto

de fluidez (antes)], el aceite se calienta nuevamente a 50 °C. Luego, el aceite se almacena en un cilindro de 100 ml durante 72 horas a las siguientes temperaturas:

- Aceite de prueba 1 a 19 °C (5 °C por debajo del punto de enturbiamiento).
- Aceite de prueba 2 a 6 °C (10 °C por debajo del punto de enturbiamiento)
- Aceite de prueba 3 a 9 °C (5 °C por debajo del punto de enturbiamiento)
- Aceite de prueba 4 a 12 °C (9 °C por debajo del punto de enturbiamiento)

Después de que la prueba de almacenamiento finalizara, se evalúa visualmente la presencia de turbidez en el 50 % superior e inferior en volumen. La cuantificación de la cantidad de sedimento se relaciona con el volumen de prueba total. El 50 % superior en volumen se succiona cuidadosamente desde arriba y las fases superior e inferior se determinan según la norma ASTM D97 [punto de fluidez (después)] y el punto de enturbiamiento según la norma ISO 3015. Una fase superior turbia o al menos borrosa y ligeras diferencias entre el punto de fluidez y/o el punto de enturbiamiento en la fase superior e inferior muestran una buena dispersión. Una pequeña cantidad de sedimento indica una dispersión débil y un sedimento compacto y rico en parafina.

Tabla 5: dispersión de parafina en el aceite de prueba 1 (temperatura de almacenamiento 19 °C)

Ejemplo	Aditivo (tasa de dosificación)		Punto de fluidez (antes) [°C]	Evaluación visual		Punto de fluidez (después) [°C]		Punto de enturbiamiento [°C]		
	A [ppm]	B [ppm]		superior	inferior	superior	inferior	superior	inferior	ACP
1	A1 (500)	B1 (125)	-6	homogéneamente turbio	homogéneamente turbio	-3	-6	21,0	23,5	2,5
2	A1 (625)	B1 (150)	-9	homogéneamente turbio	homogéneamente turbio	-6	-9	21,8	24,0	2,2
3	A1 (500)	B2 (125)	6	nebuloso	homogéneamente turbio	3	6	17,9	21,2	3,3
4	A1 (625)	B2(150)	3	homogéneamente turbio	homogéneamente turbio	3	6	18,1	21,1	3,0
5	A1 (500)	B3 (125)	6	homogéneamente turbio	homogéneamente turbio	3	6	20,0	23,2	3,2
6	A1 (625)	B3 (150)	3	homogéneamente turbio	homogéneamente turbio	-3	0	20,2	23,1	2,9
7	A1 (500)	B4 (125)	6	nebuloso	homogéneamente turbio	3	6	20,7	24,3	3,6
8	A1 (625)	B4 (150)	0	homogéneamente turbio	homogéneamente turbio	-3	3	20,4	23,6	3,2
9	A1 (625)	B5(150)	-6	homogéneamente turbio	homogéneamente turbio	3	6	20,2	23,6	3,4
10	A1 (625)	B6 (150)	3	ligeramente turbio	homogéneamente turbio	0	6	20,0	23,8	3,8
11	A1 (625)	B7 (150)	6	nebuloso	homogéneamente turbio	3	9	19,9	23,5	3,6
12	A6 (625)	B1 (150)	-6	ligeramente turbio	homogéneamente turbio	-6	-3	20,8	24,6	3,8
13	A2 (500)	B1 (125)	9	nebuloso	homogéneamente turbio	6	12	19,1	23,8	4,7
14	A2 (625)	B1 (150)	6	nebuloso	homogéneamente turbio	6	9	19,6	23,5	3,9
15	A3 (500)	B1 (125)	6	nebuloso	homogéneamente turbio	3	6	18,0	22,9	4,9
16	A3 (625)	B1 (150)	-3	ligeramente turbio	homogéneamente turbio	-6	0	18,4	22,7	4,3
17	A4 (625)	B1 (150)	3	nebuloso	homogéneamente turbio	0	6	19,0	23,1	4,1
18	A4 (625)	B2 (150)	6	nebuloso	homogéneamente turbio	3	9	18,3	23,5	5,2
19 (comp.)	A1 (500)	B8 (125)	-3	transparente	10 % de sedimento	-6	+3	18,1	27,8	9,7

ES 2 782 549 T3

20 (comp.)	A1 (625)	B8 (150)	-3	transparente	20 % de sedimento	-9	-6	17,5	26,0	8,5
21 (comp.)	A1 (500)	B9 (125)	15	transparente	20 % de sedimento	6	18	17,9	25,0	7,1
22 (comp.)	A1 (625)	B9 (150)	12	transparente	40 % de sedimento	15	12	17,5	25,4	7,9
23 (comp.)	A1 (625)	B10 (150)	9	transparente	20 % de sedimento	12	6	17,8	24,4	6,6
24 (comp.)	A1 (625)	B11 (150)	12	transparente	60 % de sedimento	15	18	18,0	27,1	9,1
25 (comp.)	A1 (660)	—	15	transparente	50 % de sedimento	6	18	17,5	25,4	7,9
26 (comp.)	A1 (825)	—	12	transparente	50 % de sedimento	6	15	17,8	24,4	6,6
27 (comp.)	—	B1 (150)	18	homogéneo; no fluido		no aplicable				
28 (comp.)	—	B2 (150)	18	homogéneo; no fluido		no aplicable				
29 (comp.)	—	B3 (150)	18	homogéneo; no fluido		no aplicable				
30 (comp.)	—	—	21	homogéneo; no fluido		no aplicable				

(comp.) = medición comparativa, no según la invención

Tabla 6: dispersión de parafina en el aceite de prueba 2 (temperatura de almacenamiento 6 °C)

Ejemplo	Aditivo (tasa de dosificación)		Punto de fluidez (antes) [°C]	Evaluación visual		Punto de fluidez (después) [°C]		Punto de enturbiamiento [°C]		
	A [ppm]	B [ppm]		superior	inferior	superior	inferior	superior	inferior	ACP
31	A5 (150)	B1 (100)	-6	homogéneamente turbio	homogéneamente turbio	-6	-6	14,2	15,7	1,5
32	A5 (150)	B3 (100)	-6	homogéneamente turbio	homogéneamente turbio	-6	-3	14	16	2,0
33	A5(150)	B5(100)	-3	homogéneamente turbio	homogéneamente turbio	-6	0	14,2	15,6	1,4
34	A5 (150)	B6 (100)	0	nebuloso	homogéneamente turbio	-3	0	13,8	16	2,2
35	A2 (150)	B1 (100)	-6	nebuloso	homogéneamente turbio	-6	-3	14,2	16,1	1,9
36	A2 (150)	B2 (100)	-3	nebuloso	homogéneamente turbio	-6	0	13,9	15,9	2,0
37	A5 (150)	B8 (100)	0	transparente	30 % de sedimento	-9	3	5,7	16,7	11,0
38	A2 (150)	B9 (100)	3	transparente	25 % de sedimento	-6	6	5,8	17	11,2
39 (comp.)	A5(150)	—	0	transparente	20 % de sedimento	-9	9	6,0	17,4	11,4
40 (comp.)	A2 (150)	—	3	transparente	20 % de sedimento	-9	9	5,9	17,8	11,9
41 (comp.)	—	B1 (100)	9	homogéneo; no fluido		no aplicable				
42 (comp.)	—	B3 (100)	9	homogéneo; no fluido		no aplicable				
43 (comp.)	—	—	12	homogéneo; no fluido		no aplicable				

(comp.) = medición comparativa, no según la invención

Tabla 7: dispersión de parafina en el aceite de prueba 3 (temperatura de almacenamiento 9°C)

Ejemplo	Aditivo (tasa de dosificación)		Punto de fluidez (antes) [°C]	Evaluación visual		Punto de fluidez (después) [°C]		Punto de enturbiamiento [°C]		
	A [ppm]	B [ppm]		superior	inferior	superior	inferior	superior	inferior	ACP
44	A6 (150)	B1 (40)	-6	homogéneamente turbio	homogéneamente turbio	-6	-6	12,1	13,6	1,5
45	A6 (150)	B2 (40)	-3	homogéneamente turbio	homogéneamente turbio	-6	-3	11,9	13,7	1,8
46	A6 (150)	B4 (40)	-3	homogéneamente turbio	homogéneamente turbio	-3	0	11,7	13,9	2,2
47	A6 (150)	B6 (40)	0	nebuloso	homogéneamente turbio	-3	0	11,5	14,5	3,0
48	A6(150)	B7 (40)	-3	nebuloso	homogéneamente turbio	-6	-3	11,4	14,3	2,9
49 (comp.)	A6 (150)	B10 (40)	3	transparente	35 % de sedimento	-3	9	8,6	16,3	7,7
50 (comp.)	A6 (150)	B11 (40)	3	transparente	30 % de sedimento	-3	9	8,9	16,7	7,8
51 (comp.)	A6 (150)	—	6	transparente	20 % de sedimento	-6	12	8,6	16,1	7,5
52 (comp.)	—	B1 (40)	12	homogéneo; no fluido		no aplicable				
53 (comp.)	—	B6 (40)	12	homogéneo; no fluido		no aplicable				
54 (comp.)	—	—	12	homogéneo; no fluido		no aplicable				

(comp.) = medición comparativa, no según la invención

Prueba de la filtrabilidad del diésel marino con bajo contenido de azufre

Para poner a prueba la influencia de los aditivos que contienen copolímero de etileno (A) y polímero de peine (B) sobre la filtrabilidad del diésel marino con bajo contenido de azufre, se almacenaron 100 ml del aceite aditivado según las condiciones descritas anteriormente para la dispersión de parafina (16 h, 5 ° C debajo de enturbiamiento Punto) almacenado. Luego se eliminó el aceite del cilindro de medición (100 ml) a través de un filtro de papel ($\varnothing$ 4 cm, tamaño de poro $\approx$ 0,6 μ m) a un vacío absoluto constante de 125 mbar. El tiempo requerido para la filtración de todo el volumen de muestra o el volumen filtrado dentro de 5 minutos para muestras que son difíciles de filtrar se determinó en intervalos de 10 segundos. La dispersión solo se evaluó cualitativamente aquí como muy buena (++) si la fase superior estaba homogéneamente turbia, como buena (+) si la fase superior estaba turbia y la fase inferior sin sedimento separado o como mala (-) cuando la fase superior estaba transparente y se veía un sedimento.

Tabla 8: filtrabilidad del aceite de prueba 1 a 19 °C (después del almacenamiento a 19 °C)

Ejemplo	Aditivo (tasa de dosificación)		Dispersión	Filtración	
	A [ppm]	B [ppm]		t [s]	Vol [ml]
55	A1 (500)	B1 (125)	+	150	100
56	A1 (625)	B1 (150)	++	120	100
57	A1 (625)	B2 (150)	++	130	100
58	A1 (500)	B3 (125)	+	180	100
59	A1 (625)	B3 (150)	++	150	100
60	A1 (625)	B4(150)	++	200	100
61	A1 (625)	B5 (150)	++	130	100
62	A3 (625)	B1 (150)	++	200	100
63	A4 (625)	B1 (150)	++	220	100
64	A6 (625)	B1 (150)	+	240	100
65 (comp.)	A1 (625)	B8 (150)	-	300	50
66 (comp.)	A1 (625)	B9 (150)	-	300	28

67 (comp.)	A1 (625)	B10 (150)	-	300	70
68 (comp.)	A1 (625)	—	-	300	35
69 (comp.)	—	B1 (150)	sólido	no fluido	
70 (comp.)	—	B3 (150)	sólido	no fluido	
71 (comp.)	—	—	sólido	no fluido	

Tabla 9: filtrabilidad del aceite de prueba 2 a 6 °C (después del almacenamiento a 6 °C)

Ejemplo	Aditivo (tasa de dosificación)		Dispersión	Filtración	
	A [ppm]	B [ppm]		t [s]	Vol [ml]
72	A5	B1	++	110	100
73	A5	B2	++	130	100
74	A5	B6	++	130	100
75	A5	B7	++	120	100
76 (comp.)	A5	B8	-	300	70
77 (comp.)	A5	B11	-	300	90
78 (comp.)	A5	—	-	300	35
79 (comp.)	—	B2	sólido	no fluido	
80 (comp.)	—	B6	sólido	no fluido	
81 (comp.)	—	—	sólido	no fluido	

5 En otra serie de experimentos, se examinó la influencia de la relación de mezcla de los componentes A y B sobre la disminución del punto de fluidez, la dispersión de parafina y la filtrabilidad por debajo del punto de enturbiamiento de un diésel marino con bajo contenido de azufre. Para este propósito, se utilizó un diésel marino con bajo contenido de azufre (aceite de prueba 4), que consistía en UCO III y IV y gasóleo (II) con las características que se muestran en la tabla 10.

Tabla 10: caracterización del aceite de prueba 4 y los componentes subyacentes

	Método	UCO (III)	UCO (IV)	Gasóleo (II)	Aceite de prueba 4
Densidad a 20 °C [g/cm ³]	ASTM D-4052	0,946	0,937	0,899	0,929
Viscosidad a 40 °C [cSt]	ISO 3014	19	6,4	2,2	10,6
Punto de enturbiamiento [°C]	ISO 3015	29,5	11,0	-4,8	20,8
Punto de fluidez [°C]	ASTM D-97	27	9	-9	21
Contenido de S [ppm]	ISO 14596	154	72	30	93
Proporción en el aceite de prueba 4 [% en peso]	—	39,6	29,6	30,8	100

Tabla 11: mejora de la fluidez, dispersión y filtrabilidad del aceite de prueba 4 a 12 °C (después del almacenamiento a 12 °C)

Ejemplo	Aditivo (tasa de dosificación)		Punto de fluidez [°C]	Dispersión	Filtración	
	A1 [ppm]	B1 [ppm]			t [s]	Vol [ml]
82 (comp.)	0	300	15	sólido	no fluido	
83	30	270	6	+	210	100
84	50	250	3	++	190	100
85	75	225	0	++	160	100
86	150	150	0	++	140	100
87	200	100	-3	++	130	100
88	225	75	-3	++	120	100
89	250	50	3	+	160	100
90	270	30	6	+	230	100
91 (comp.)	300	0	9	-	300	40
92 (comp.)	0	0	21	sólido	no fluido	

Los experimentos muestran que los aditivos que contienen copolímeros de etileno (A) y polímeros de peine (B) en buenas relaciones de mezcla conducen a una buena dispersión y que los diésel marinos con bajo contenido en azufre aditivados con ellos pueden filtrarse sin ningún problema. La adición de aditivos no según la invención, por otro lado, conduce a una sedimentación pronunciada de las parafinas y a una rápida obstrucción del filtro. Mientras que los copolímeros de etileno (A) solos, así como las combinaciones con polímeros de peine que no están según la invención conducen a una disminución del punto de fluidez, solo se logra una buena dispersión y filtrabilidad en combinación con polímeros de peine (B) según la invención. Los polímeros de peine (B) solos provocan una disminución marginal del punto de fluidez, de modo que las muestras se solidifican a temperaturas de almacenamiento por debajo del punto de fluidez. Las parafinas no se sedimentan en aceites de este tipo, pero no se pueden bombear. Por esta razón, la separación y el examen por separado de las fases superior e inferior no pueden llevarse a cabo de manera comparable.

En otros experimentos comparativos, se investigó un petróleo búnker de color oscuro que contenía un 2,9 % en peso de destilación de aceite mineral que contiene azufre con respecto a la influencia de los aditivos según la invención sobre la disminución del punto de fluidez y sobre la influencia de la dispersión de parafina y la filtrabilidad según los procedimientos de prueba descritos anteriormente para diésel marino con bajo contenido de azufre. Debido a la baja permeabilidad óptica del petróleo búnker, se determinó la temperatura de aparición de cera (usando calorimetría diferencial de barrido, DSC) para evaluar la dispersión de parafina.

Otras características del petróleo búnker utilizado fueron una densidad (a 20 °C) de 0,995 g/cm³, una viscosidad (a 40 °C) de 280 cSt, un punto de fluidez de 33 °C y una temperatura de aparición de cera (corresponde al punto de enturbiamiento, que no puede determinarse en aceites que contienen residuos) de 47 °C.

Tabla 12: mejora de la fluidez, dispersión y filtrabilidad de un petróleo búnker con un 2,9 % de azufre a 30 °C (después del almacenamiento a 30 °C)

Ejemplo	Aditivo (tasa de dosificación)		Punto de fluidez [°C]	Dispersión		Filtración	
	A1 [Ppm]	B1 [Ppm]		WAT (superior)	WAT (inferior)	t [s]	Vol [ml]
93 (comp.)	500	125	30	47 °C	47 °C	300	<10
94 (comp.)	1000	250	27	47 °C	47 °C	300	<10
95 (comp.)	0	0	33	47 °C	47 °C	300	<10

Los experimentos comparativos 93 a 95 muestran que el fenómeno de sedimentación de parafina observado en el diésel marino con bajo contenido de azufre no ocurre en el petróleo de búnker convencional rico en azufre y que la filtración a través de filtros finos no es posible.

REIVINDICACIONES

1. Composición de fueloil que contiene un diésel marino con bajo contenido de azufre con un contenido de azufre de menos del 1 % en peso y

(A) al menos un copolímero de etileno que, además de etileno, contiene del 8,0 al 17 % molar de uno o más ésteres de vinilo y/o (met)acrílicos, y

(B) al menos un polímero de peine (B) que comprende unidades estructurales B1 que se derivan de ésteres alquílicos de C₁₀-C₂₈ de ácidos mono- y dicarboxílicos insaturados, ésteres alquilvinílicos de C₁₀-C₂₈, ésteres alquilvinílicos de C₁₀-C₂₈, éteres alquilalílicos de C₁₀-C₂₈ y/o α-olefinas de C₁₂-C₃₀ lineales, y en la que al menos el 20 % molar de los radicales alquilo unidos a las unidades estructurales repetitivas (B1) tienen de 12 a 16 átomos de carbono y al menos el 5 % molar de los radicales alquilo tienen 18 o más átomos de carbono, en los que el diésel marino con bajo contenido de azufre no tratado presenta un punto de fluidez de + 6 °C o superior.

2. Composición de fueloil según la reivindicación 1, en la que el diésel marino con bajo contenido de azufre presenta una viscosidad de como máximo 200 mm²/s a 40 °C.

3. Composición de fueloil según la reivindicación 1 y/o 2, en la que el diésel marino con bajo contenido de azufre presenta una viscosidad de como máximo 11 mm²/s a 40 °C.

4. Composición de fueloil según una o más de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el diésel marino con bajo contenido de azufre contiene un residuo del procesamiento adicional de un destilado de aceite mineral.

5. Composición de fueloil según una o más de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el diésel marino con bajo contenido de azufre tiene un contenido de azufre del 0,1 % en peso o menos.

6. Composición de fueloil según una o más de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el residuo usado para producir el diésel marino con bajo contenido de azufre a partir del procesamiento adicional de un destilado de aceite mineral contiene al menos el 3 % en peso de parafinas con más de 24 átomos de carbono.

7. Composición de fueloil según una o más de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el residuo usado para producir el diésel marino con bajo contenido de azufre a partir del procesamiento adicional de un destilado de aceite mineral presenta un punto de fluidez intrínseco de 9 °C o superior.

8. Composición de fueloil según una o más de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el copolímero de etileno (A) además de etileno y del 8,0 al 17 % molar de uno o más ésteres vinílicos y/o (met)acrílicos contiene del 0,1 al 5 % molar de una o más olefinas con 3 a 8 átomos de carbono.

9. Composición de fueloil según la reivindicación 8, en la que la olefina es propeno.

10. Composición de fueloil según una o más de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el copolímero de etileno (A) contiene uno o más ésteres vinílicos derivados de ácidos carboxílicos que tienen de 3 a 12 átomos de carbono.

11. Composición de fueloil según la reivindicación 10, en la que el éster vinílico es acetato de vinilo.

12. Composición de fueloil según una o más de las reivindicaciones 1 a 11, en la que el peso molecular promedio en número Mn del copolímero de etileno (A) está entre 1000 y 7000 g/mol.

13. Composición de fueloil según una o más de las reivindicaciones 1 a 12, en la que el polímero de peine (B) contiene al menos el 40 % molar de unidades estructurales repetitivas (B1) que portan radicales alquilo C₁₀-C₂₈.

14. Composición de fueloil según una o más de las reivindicaciones 1 a 13, en la que la suma S

$$S = \frac{(m_1 \cdot p_1 \cdot \sum_i w_{1i} \cdot n_{1i} + m_2 \cdot p_2 \cdot \sum_j w_{2j} \cdot n_{2j} + \dots + m_g \cdot p_g \cdot \sum_p w_{gp} \cdot n_{gp})}{(m_1 \cdot p_1 + m_2 \cdot p_2 + \dots + m_g \cdot p_g)}$$

de los promedios molares de las distribuciones de longitud de la cadena de C en los radicales alquilo de las unidades estructurales (B1) es de 15,0 a 20,0, en la cual

m₁, m₂,... m_g

son las fracciones molares de los monómeros mencionados anteriormente en el polímero (B), donde la suma de las fracciones molares m₁ a m_g = 1,

p₁; p₂;... p_g

es el número de radicales alquilo por unidad de monómero y representa un

número entero de 1, 2 o 3,

$W_{1i}, W_{1j}, \dots, W_{2i}, W_{2j}, \dots, W_{9p}$

las proporciones en peso de las longitudes de cadena individuales $i, j, \dots, p$ de los radicales alquilo de los diversos monómeros (B) son de 1 a g en el polímero, y

$n_{1i}, n_{1j}, \dots, n_{2i}, n_{2j}, \dots, n_{9p}$

las longitudes de cadena de los radicales alquilo $i, j, \dots, p$ de los monómeros en el polímero (B) son de 1 a g.

15. Composición de fueloil según una o más de las reivindicaciones 1 a 14, en la que la distribución de longitud de la cadena de carbono en los radicales alquilo de las unidades estructurales (B1) se realiza en un polímero.

16. Composición de fueloil según una o más de las reivindicaciones 1 a 15, en la que la distribución de longitud de la cadena de carbono en los radicales alquilo de las unidades estructurales (B1) se realiza mezclando dos o más polímeros.

17. Composición de fueloil según una o más de las reivindicaciones 1 a 16, en la que el polímero de peine (B) contiene del 1 al 60 % molar de unidades estructurales repetitivas (B2) que son diferentes de las unidades estructurales (B1).

18. Composición de fueloil según la reivindicación 17, en la que las unidades estructurales repetitivas (B2) se derivan de ácidos mono y dicarboxílicos insaturados o sus ésteres alquílicos de C_1 a C_9 , ésteres alquilvinílicos de C_1 - C_9 , éteres alquilvinílicos de C_1 - C_9 , éteres alquilalílicos de C_1 - C_9 , α -olefinas de C_3 - C_8 lineales y/u olefinas de C_4 - C_{50} ramificadas.

19. Composición de fueloil según una o más de las reivindicaciones 1 a 18, en la que el peso molecular promedio en número de los polímeros de peine (B) está entre 1000 y 100 000 g/mol.

20. Composición de fueloil según una o más de las reivindicaciones 1 a 19, en la que los polímeros de peine (B) se seleccionan de

a) homopolímeros y copolímeros de ésteres alquilvinílicos de C_{10} - C_{28} , éteres alquilvinílicos de C_{10} - C_{28} y ésteres alquílicos de ácido monocarboxílico insaturado de C_{10} - C_{28} ,

b) copolímeros de ácidos dicarboxílicos insaturados esterificados con alcoholes de C_{10} - C_{28} o sus anhídridos con α -olefinas de C_{12} - C_{30} , acrilatos de alquilo de C_{10} - C_{28} , metacrilatos de alquilo de C_{10} - C_{28} , ésteres alquilvinílicos de C_{10} - C_{28} y/o éteres alquilvinílicos de C_{10} - C_{28} ,

c) copolímeros de fumarato de alquilo C_{10} - C_{28} -éster alquilvinílico de C_1 - C_5 y

d) polímeros de α -olefinas de C_{12} - C_{30} .

21. Composición de fueloil según una o más de las reivindicaciones 17 a 20, en la que los monómeros B1 y B2 en el polímero de peine (B) suman el 100 % molar.

22. Composición de fueloil según una o más de las reivindicaciones 1 a 21, que contiene un total del 0,001 al 2 % en peso de los componentes aditivos (A) y (B).

23. Composición de fueloil según una o más de las reivindicaciones 1 a 22, en la que la composición de fueloil, por parte en peso del copolímero de etileno (A), contiene de 0,05 a 20 partes en peso del polímero de peine (B).

24. Composición de fueloil según una o más de las reivindicaciones 1 a 23, que contiene menos del 10 % en peso, basándose en la cantidad total de (A) y (B), de un compuesto que contiene nitrógeno que actúa como un dispersante de parafina en destilados medios.

25. Uso de un aditivo que contiene los componentes (A) y (B), como se describe en una o más de las reivindicaciones 1 u 8 a 23, para la dispersión de parafinas que precipitan a partir de diésel marino con bajo contenido de azufre que tiene un contenido de azufre de menos del 1 % en peso y que presenta, en forma no tratada, un punto de fluidez de + 6 °C o más, cuando se almacena por debajo del punto de enturbiamiento.

26. Uso según la reivindicación 25, en el que un total de entre 10 y 20 000 ppm en peso de los componentes aditivos (A) y (B) se añaden al diésel marino con bajo contenido de azufre.

27. Uso de un polímero de peine (B) para dispersar las parafinas que precipitan por debajo de un punto de enturbiamiento de un diésel marino con bajo contenido de azufre que contiene al menos un copolímero de etileno (A), en el que

el copolímero de etileno (A) contiene, además de etileno, del 8,0 al 17 % molar de uno o más ésteres vinílicos y/o (met)acrílicos, y

- el polímero de peine (B) comprende unidades estructurales B1 que se derivan de ésteres alquílicos de C₁₀-C₂₈ de ácidos mono- y dicarboxílicos insaturados, ésteres alquilvinílicos de C₁₀-C₂₈, éteres alquilvinílicos de C₁₀-C₂₈, éteres alquilalílicos de C₁₀-C₂₈ y/o α-olefinas de C₁₂-C₃₀ lineales, y en el que al menos el 20 % molar de los radicales alquilo unidos a las unidades estructurales repetitivas (B1) tienen de 12 a 16 átomos de carbono y al menos el 5 % molar de los radicales alquilo tienen 18 o más átomos de carbono, y
- 5 en el que el diésel marino con bajo contenido de azufre no tratado tiene un punto de fluidez de + 6 °C o superior.
28. Composición de fueloil según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, en la que el diésel marino con bajo contenido de azufre contiene como máximo un 5 % en peso de un residuo del procesamiento de un gasóleo pesado desulfurado.
- 10 29. Procedimiento para dispersar parafinas que, cuando se almacenan a temperaturas por debajo del punto de enturbiamiento, precipitan del diésel marino con bajo contenido de azufre con un contenido de azufre del 1 % en peso o inferior, al añadir un copolímero de etileno (A) y un polímero de peine (B) al diésel marino con bajo contenido de azufre, como se describe en una o más de las reivindicaciones 7 a 23, y en el que el diésel marino con bajo contenido de azufre no tratado tiene un punto de fluidez de + 6 °C o superior.
- 15 30. Procedimiento para dispersar parafinas que, cuando se almacenan a temperaturas por debajo del punto de enturbiamiento, precipitan de un diésel marino con bajo contenido de azufre con un contenido de azufre de 1 % en peso o menos, en el que el diésel marino con bajo contenido de azufre contiene un copolímero de etileno (A), usando un polímero de peine (B), como se describe en una o más de las reivindicaciones 13 a 21, en el que el diésel marino con bajo contenido de azufre no tratado presenta un punto de fluidez intrínseco de + 6 °C o superior, y en el que el
- 20 copolímero de etileno (A) además de etileno contiene del 8,0 al 17 % molar de uno o más ésteres vinílicos y/o (met)acrílicos.