

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 990 217**

51 Int. Cl.:

C10L 1/197 (2006.01)

C10L 10/14 (2006.01)

C10L 1/16 (2006.01)

C08F 118/10 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2019 PCT/EP2019/086893**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.07.2020 WO20141126**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2019 E 19827754 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2024 EP 3906292**

54 Título: **Uso de copolímeros específicos para bajar la temperatura límite de filtrabilidad de carburantes o combustibles**

30 Prioridad:

04.01.2019 FR 1900069

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

29.11.2024

73 Titular/es:

**TOTALENERGIES ONETECH (25.0%)
La Défense 62 Place Jean Millier
92400 Courbevoie, FR;
CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHESCIENTIFIQUE (CNRS) (25.0%);
UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1
(25.0%) y
CPE LYON FORMATION CONTINUE ET
RECHERCHE- CPE LYON FCR (25.0%)**

72 Inventor/es:

**MONTEIL, VINCENT;
BOISSON, CHRISTOPHE;
ZARROUKI, ARTHUR;
CENACCHI PEIRERA, ANA MARIA y
PREVOST, JULIE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 990 217 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Uso de copolímeros específicos para bajar la temperatura límite de filtrabilidad de carburantes o combustibles

La presente invención se refiere al uso de copolímeros particulares para bajar la temperatura límite de filtrabilidad de carburantes y combustibles durante su almacenamiento y/o uso a bajas temperaturas.

- 5 La presente invención también se refiere a composiciones de aditivos (o «paquetes de aditivos») que contienen estos copolímeros, así como a composiciones de carburante y combustible a las que se han adicionado tales copolímeros.

Estado de la técnica anterior

Se sabe que los carburantes o combustibles que contienen compuestos parafínicos, especialmente compuestos que contienen grupos n-alquilo, isoalquilo o n-alquenoilo tales como ceras parafínicas, presentan propiedades de flujo peores a bajas temperaturas, típicamente por debajo de 0 °C. En particular, se sabe que los destilados medios obtenidos por destilación de aceites en bruto de origen petrolífero, como el gasóleo o el fuelóleo doméstico, contienen diferentes cantidades de n-alcanos o n-parafinas según su origen. Estos compuestos tienden a cristalizar a bajas temperaturas, tapando conducciones, tuberías, bombas y filtros, por ejemplo, en los circuitos de carburante de los vehículos a motor. En invierno o en condiciones de uso de carburantes o combustibles a una temperatura inferior a 0 °C, el fenómeno de la cristalización de estos compuestos puede conducir a una disminución de las propiedades de fluidez de los carburantes o combustibles y, en consecuencia, causar dificultades durante su transporte, almacenamiento y/o uso. La operabilidad en frío de los carburantes o combustibles es una propiedad muy importante, especialmente para garantizar el arranque del motor en frío. Si las parafinas cristalizan en el fondo del depósito, pueden pasar al circuito del carburante durante el arranque y taponar, en especial, los filtros y prefiltros dispuestos antes de los sistemas de inyección (bomba e inyectores). Asimismo, para el almacenamiento de fuelóleos domésticos, si las parafinas precipitan en el fondo del tanque, pueden ser arrastradas y bloquear los conductos aguas arriba de la bomba y el sistema de alimentación de la caldera (boquilla y filtro).

Estos problemas son bien conocidos en el campo de los carburantes y combustibles, y se han propuesto y comercializado numerosos aditivos o mezclas de aditivos para reducir el tamaño de los cristales de parafina y/o cambiar su forma y/o evitar su formación. Se prefiere el tamaño de cristal más pequeño posible porque minimiza el riesgo de que se tapen o taponen los filtros.

Los agentes mejoradores de flujo habituales denominados fluidificantes en frío (CFI, por sus siglas en inglés) son generalmente co- y terpolímeros de etileno y éster(es) vinílico(s) y/o acrílico(s), empleados solos o en una mezcla. Estos aditivos fluidizantes en frío (CFI), destinados a bajar la temperatura límite de filtrabilidad (TLF), inhiben el crecimiento de cristales a bajas temperaturas favoreciendo la dispersión de los cristales de parafina; se trata, por ejemplo, de polímeros de etileno y de acetato de vinilo y/o propionato de vinilo (EVA o EVP), también llamados comúnmente aditivos TLF. Este tipo de aditivo, muy conocido por el experto en la materia, se añade sistemáticamente a los destilados medios convencionales que salen de la refinera. Estos destilados con aditivos se usan como carburante para motores diésel o como combustible para calefacción. Se pueden añadir cantidades adicionales de estos aditivos a los carburantes vendidos en las estaciones de servicio, en especial, para cumplir con las especificaciones denominadas de frío extremo.

En el documento US 2005/0183326 A1 se describe el uso de copolímeros particulares de etileno y éster vinílico para mejorar el rendimiento de retención en frío de carburantes derivados de aceites animales o vegetales, así como sus mezclas con bases derivadas del petróleo.

40 Debido a la diversificación de las fuentes de carburantes y combustibles, siempre existe la necesidad de encontrar nuevos aditivos para bajar la temperatura límite de filtrabilidad de los carburantes o combustibles.

Esta necesidad es particularmente importante para carburantes o combustibles que comprenden uno o más compuestos parafínicos, por ejemplo, compuestos que contienen grupos n-alquilo, isoalquilo o n-alquenoilo que presentan tendencia a cristalizar a bajas temperaturas.

45 En especial, los destilados usados en los carburantes y combustibles derivan cada vez más de operaciones de refinado más complejas que las de la destilación directa del petróleo, y pueden proceder, en especial, de procedimientos de craqueo, hidro craqueo, craqueo catalítico y viscorreducción. Con la creciente demanda de carburantes diésel, el refinador tiende a introducir en estos carburantes fracciones más difíciles de explotar, como las fracciones más pesadas derivadas de procedimientos de craqueo y viscorreducción, ricas en parafinas de cadena larga.

50 Además, los destilados sintéticos derivados de la transformación de gases como los derivados del procedimiento de Fischer Tropsch, así como los destilados resultantes del tratamiento de biomasa de origen vegetal o animal, como, en especial, NexBTL y los destilados que comprenden ésteres de aceites vegetales o animales, aparecieron en el mercado, y constituyen una nueva gama de productos que pueden usarse como base para la formulación de carburantes y/o fuelóleos domésticos. Estos productos también comprenden hidrocarburos con largas cadenas parafínicas.

Así mismo, se ha constatado la llegada al mercado de nuevos petróleos brutos, mucho más ricos en parafinas que los comúnmente refinados, y cuya temperatura de filtrabilidad de los destilados derivados de la destilación directa era difícil de mejorar mediante aditivos de filtrabilidad convencionales del mismo título que los anteriores citados.

5 Se encontró que las propiedades de resistencia al frío de los destilados obtenidos mediante la combinación de las bases antiguas y estas nuevas fuentes eran difíciles de mejorar mediante la adición de aditivos de filtrabilidad convencionales, entre otras cosas debido a la presencia significativa de parafinas de cadena larga y de la compleja distribución de parafinas en su composición. En efecto, se ha podido comprobar en estas nuevas combinaciones de destilados, distribuciones discontinuas de parafinas, en presencia de las cuales los aditivos de filtrabilidad conocidos no siempre son suficientemente eficaces.

10 Por tanto, es necesario adaptar los aditivos resistentes al frío a estos nuevos tipos de bases de carburantes y combustibles, considerados particularmente difíciles de tratar.

La presente invención se aplica a carburantes y combustibles que contienen no solo destilados convencionales como los que derivan de la destilación directa de petróleos brutos, sino también a bases derivadas de otras fuentes, como las descritas anteriormente.

15 Así, el objetivo de la presente invención es proponer nuevos aditivos y concentrados que los contengan que puedan usarse ventajosamente como aditivos para mejorar la resistencia al frío de carburantes o combustibles, durante su almacenamiento y/o su uso a baja temperatura, típicamente inferior a 0 °C.

El objetivo de la presente invención es, en particular, proponer nuevos aditivos para carburantes y combustibles, y concentrados que contengan dichos aditivos, que permitan disminuir la temperatura límite de filtrabilidad (TLF).

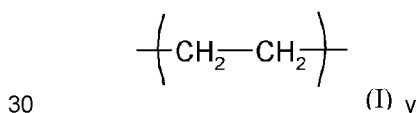
20 Finalmente, otro objeto de la invención es proporcionar una composición de carburante o combustible con mejor resistencia al frío, en particular, a temperaturas inferiores a 0 °C, preferiblemente inferiores a -5 °C.

Objeto de la invención

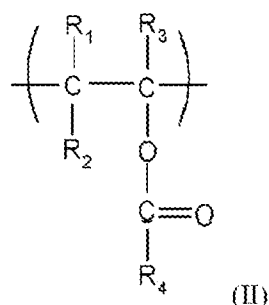
25 La solicitante ha descubierto ahora que copolímeros particulares, como se describen a continuación, poseen propiedades inesperadas para disminuir la temperatura límite de filtrabilidad de las composiciones de carburantes y combustibles, comprendidas aquellas que son particularmente difíciles de tratar.

El objeto de la presente invención es, así, el uso, para disminuir la temperatura límite de filtrabilidad de una composición de carburante o combustible, de uno o más copolímeros que contengan únicamente las siguientes unidades:

- del 80 % al 95 % en moles de una unidad de la fórmula (I) siguiente:



- del 5 % al 20 % en moles de al menos una unidad de la fórmula (II) siguiente:



en la que

35 R₁, R₂ y R₃, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₄ y R₄ representa un grupo alquilo C₅ a C₁₇ lineal, teniendo dicho copolímero una masa en moles medio numérico, Mn, de entre 3000 g.mol⁻¹ y 7000 g.mol⁻¹.

La invención también tiene por objeto una composición de aditivos que comprende dicho copolímero en combinación con al menos otro aditivo de resistencia al frío diferente de los copolímeros según la invención, así como a un concentrado de aditivo que contiene dicha composición.

La invención también tiene por objeto una composición de carburante o combustible que comprende:

- al menos una fracción de hidrocarburos derivada de una o más fuentes seleccionadas del grupo que consiste en fuentes minerales (preferiblemente petróleo), animales, vegetales y sintéticas, y
- al menos un copolímero como se definió anteriormente.

5 Según una realización, esta composición comprende además al menos otro aditivo de resistencia al frío diferente de los copolímeros según la invención definidos anteriormente.

Otros objetos, características, aspectos y ventajas de la invención aparecerán aún más claramente con la lectura de la descripción y los ejemplos que siguen.

10 En lo que sigue, y salvo que se indique lo contrario, se incluyen en este intervalo los límites de un intervalo de valores, en especial, en las expresiones «comprendido entre» y «que es de... a...».

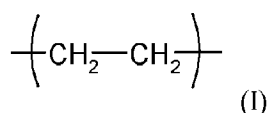
Es más, las expresiones «al menos uno» y «al menos» usadas en esta descripción son respectivamente equivalentes a las expresiones «uno o más» y «mayor o igual».

Finalmente, de manera conocida *per se*, se designa por compuesto o grupo en C_N un compuesto o grupo que contiene en su estructura química N átomos de carbono.

15 Descripción detallada

El copolímero

La invención implementa un copolímero que comprende una unidad repetitiva de la fórmula (I) siguiente:

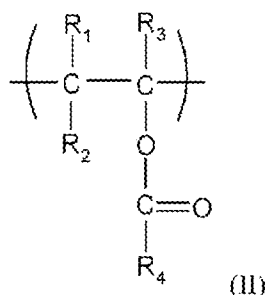


Esta unidad deriva del monómero de etileno.

20 Representa del 80 % al 95 % en moles, con respecto al número total de moles de unidades del copolímero.

Preferiblemente, el copolímero comprende del 84 % al 91 % en moles de unidades de fórmula (I).

El copolímero empleado en la presente invención también comprende una o más unidades repetitivas correspondientes a la fórmula (II) siguiente:



25 en la que

R₁, R₂ y R₃, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₄ y R₄ representa un grupo alquilo C₅ a C₁₇ lineal.

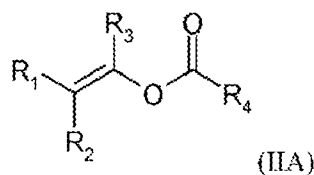
Según una realización preferida, R₁, R₂ y R₃, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. De manera particularmente preferida, R₁, R₂ y R₃ representan un átomo de hidrógeno.

30 Según una realización también preferida, R₄ representa un grupo alquilo C₅ a C₁₅ lineal, preferiblemente C₅ a C₁₃, incluso más preferiblemente C₅ a C₁₁.

La(s) unidad(es) de fórmula (II) representa(n) del 5 % al 20 % en moles, con respecto al número total de moles de unidades del copolímero.

Preferiblemente, dicho copolímero comprende del 9 % al 16 % en moles de unidades de fórmula (II).

Las unidades de fórmula (II) derivan ventajosamente de monómeros seleccionados entre los ésteres de ácidos carboxílicos C₆ a C₁₈ y alcoholes vinílicos, es decir, los ésteres vinílicos de la fórmula (IIA) siguiente:



en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ son como se definieron anteriormente.

- 5 Según una realización particularmente preferida, la(s) unidad(es) de fórmula (II) derivan del(los) monómero(s) de hexanoato de vinilo y laurato de vinilo.

El copolímero según la invención se selecciona ventajosamente entre los copolímeros de etileno y ésteres de ácido carboxílico C₆ a C₁₈ y alcohol vinílico (etenol). Los copolímeros particularmente preferidos son copolímeros de etileno y hexanoato de vinilo, copolímeros de etileno y laurato de vinilo y mezclas de estos.

- 10 El copolímero empleado en la presente invención es ventajosamente un copolímero aleatorio.

El copolímero empleado en la presente invención contiene solo unidades de fórmula (I) y unidades de fórmula (II).

Un copolímero de este tipo se obtiene ventajosamente por copolimerización de etileno con uno o más monómeros seleccionados entre los ésteres vinílicos de fórmula (IIA) tal como se definieron anteriormente.

- 15 Se entiende, sin embargo, que no se aparta de la invención obtener el polímero según la invención a partir de diferentes monómeros, en la medida en que el copolímero final corresponda a un polímero que comprenda unidades de fórmula (I) y unidades de fórmula (II), como se definió anteriormente. Por ejemplo, no se aparta de la invención obtener el polímero mediante polimerización de diferentes monómeros, seguido de una posfuncionalización.

- 20 El polímero según la invención se puede preparar según cualquier procedimiento de polimerización conocido. Las diferentes técnicas y condiciones de polimerización se describen ampliamente en la literatura y caen dentro del conocimiento general de los expertos en la técnica.

Los copolímeros aleatorios pueden sintetizarse, en especial, mediante polimerización por radicales convencional: generalmente se procede mezclando los diferentes monómeros en un disolvente apropiado y la copolimerización se inicia mediante un agente de polimerización por radicales.

- 25 Según una realización particularmente preferida, el copolímero empleado en la presente invención se obtiene, o puede obtenerse, mediante una reacción de polimerización por radicales realizada en un disolvente orgánico a una presión menor o igual que 20.10⁶ Pa (200 bares) y a una temperatura menor o igual que 150 °C, preferiblemente menor o igual que 120 °C.

- 30 En esta realización, la presión a la que se realiza la polimerización está preferiblemente en el intervalo de 5.10⁶ Pa (50 bares) a 1,5.10⁷ Pa (150 bares). La temperatura está preferiblemente en el intervalo de 50 °C a 150 °C, preferiblemente de 60 °C a 120 °C, y más preferiblemente de 70 °C a 100 °C.

Disolventes orgánicos particularmente adecuados son, por ejemplo, carbonatos de alquilo, como carbonato de dietilo y carbonato de dimetilo, tolueno y tetrahidrofurano.

- 35 Las condiciones descritas anteriormente corresponden a condiciones mucho más suaves que las empleadas convencionalmente en procedimientos industriales para la copolimerización de etileno y ésteres vinílicos, donde la polimerización se realiza a temperaturas superiores a 200 °C y presiones superiores a 2,0.10⁸ Pa (2000 bares).

Los copolímeros obtenidos en las suaves condiciones de polimerización descritas anteriormente tienen ventajosamente una masa molar media ponderal (Mp) comprendida entre 3600 g.mol⁻¹ y 10 000 g.mol⁻¹, más preferiblemente entre 4000 g.mol⁻¹ y 8000 g.mol⁻¹.

- 40 La masa molar media numérica (Mn) de los copolímeros según la invención está comprendida entre 3000 g.mol⁻¹ y 7000 g.mol⁻¹, más preferiblemente entre 3000 g.mol⁻¹ y 4500 g.mol⁻¹. Las masas molares medias numéricas y ponderales se miden mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC, por sus siglas en inglés).

Uso

- 45 El copolímero descrito anteriormente se usa para mejorar la temperatura límite de filtrabilidad de una composición de carburante o combustible, en particular, de una composición seleccionada entre gasóleo, biodiésel y gasóleos de tipo B_x como se define a continuación y fuelóleos, preferiblemente fuelóleo doméstico (FOD).

La temperatura límite de filtrabilidad, o TLF, se mide según la norma NF EN 116.

La composición del carburante o combustible es como se describe a continuación y comprende ventajosamente al menos una fracción de hidrocarburos derivados de una o más fuentes seleccionadas del grupo que consiste en fuentes minerales, preferiblemente petróleo, fuentes animales, vegetales y sintéticas.

- 5 El copolímero puede añadirse a los carburantes o combustibles dentro de la refinería y/o incorporarse aguas abajo de la refinería, posiblemente mezclado con otros aditivos en forma de un concentrado de aditivos, también llamado según el uso «paquete de aditivos».

El copolímero se usa ventajosamente en el carburante o combustible en un contenido de al menos el 0,0005 % en peso, con respecto al peso total de la composición de carburante o combustible.

- 10 Preferiblemente, el contenido de dicho copolímero es del 0,001 % al 0,2 % en peso, preferiblemente del 0,005 % al 0,1 % en peso, y mejor aún del 0,01 % al 0,03 % en peso, con respecto al peso total de la composición de carburante o combustible.

Composición de los aditivos

- 15 La invención también tiene por objeto una composición de aditivos que comprende uno o más copolímeros según la invención, tal como se describió anteriormente, y uno o más aditivos de resistencia al frío diferentes de copolímeros constituidos por unidades de fórmula (I) y unidades de fórmula (II) como se describió anteriormente.

El o los aditivos de resistencia al frío pueden seleccionarse, en particular, entre aditivos fluidificantes en frío, aditivos antisedimentación y/o dispersantes de parafina, aditivos potenciadores del TLF y mezclas de estos aditivos.

- 20 Los aditivos fluidificantes en frío (CFI) pueden seleccionarse, en especial, entre los copolímeros y terpolímeros de etileno y éster(es) vinílico(s) y/o acrílico(s), distintos de los copolímeros constituidos por unidades de fórmula (I) y unidades de fórmula (II). A modo de ejemplo, se pueden citar los copolímeros etileno / acetato de vinilo (EVA), etileno / propionato de vinilo (EVP), etileno / etanoato de vinilo (EVE), etileno / metacrilato de metilo (EMMA) y etileno / fumarato de alquilo descritos, por ejemplo, en los documentos US3048479, US3627838, US3790359, US3961961 y EP261957. También se pueden citar los terpolímeros de etileno, de acetato de vinilo y de otro éster vinílico, por ejemplo, neodecanoato de vinilo.

- 25 El o los aditivos antisedimentación y/o el dispersante de parafina (WASA) pueden seleccionarse, en especial, entre otros, del grupo constituido por copolímeros de ácido (met)acrílico / (met)acrilato de alquilo amidados con una poliamina, los productos de condensación de uno o más ácidos carboxílicos con una o más poliaminas, alqueniilsuccinimidas de poliamina, derivados de ácido ftalámico y aminas grasas de doble cadena, eventualmente resinas de alquilfenol injertadas, aldehídos modificados con resinas de alquilfenol. En los siguientes documentos se dan ejemplos de dichos aditivos: EP261959, EP593331, EP674689, EP327423, EP512889, EP832172; US2005/0223631; US5998530; WO93/14178; WO2012/085865.

- 30 Los aditivos antisedimentación y/o dispersantes de parafinas (WASA) particularmente preferidos se seleccionan entre las resinas de alquilfenol y las resinas de alquilfenol injertadas, por ejemplo, con grupos funcionales tales como las poliaminas.

Los aditivos denominados «potenciadores TLF» tienen la función de actuar en combinación con los aditivos TLF para aumentar su eficacia y generalmente están presentes en cantidades muy inferiores a las del o los aditivos TLF. En la técnica anterior se describen ampliamente dichos potenciadores.

- 40 La composición de aditivo puede comprender ventajosamente del 40 % al 90 % en peso de copolímero(s) según la invención, preferiblemente del 50 % al 80 % en peso, más preferiblemente del 60 % al 70 % en peso con respecto al peso total de la composición de aditivos.

La composición de aditivos puede comprender además ventajosamente del 1 % al 50 % en peso de aditivo(s) antisedimentación y/o dispersante de parafina tal como se describió anteriormente, preferiblemente del 2 % al 30 % en peso, más preferiblemente del 5 % al 20 % en peso, con respecto al peso total de la composición de aditivo.

- 45 La composición de aditivos puede comprender además ventajosamente del 0,1 % al 15 % en peso de aditivo(s) potenciador(es) de TLF, preferiblemente del 0,5 % al 10 % en peso, más preferiblemente del 0,6 % al 5 % en peso, con respecto al peso total de la composición de aditivo.

- 50 La composición de aditivos también puede comprender uno o más aditivos comúnmente usados en carburantes o combustibles, diferentes de los copolímeros según la invención y de los aditivos de resistencia al frío descritos anteriormente.

La composición de aditivos puede, típicamente, comprender uno o más aditivos seleccionados entre detergentes, agentes anticorrosivos, dispersantes, desemulsionantes, biocidas, reodorantes, aditivos de procetano, modificadores

de fricción, aditivos de lubricación o aditivos de untuosidad, agentes auxiliares de la combustión (promotores de combustión catalítica de hollín), agentes antidesgaste y/o agentes modificadores de la conductividad.

Entre estos aditivos, podemos citar en particular:

- 5 a) aditivos de procetano, en especial, (pero sin limitación) seleccionados entre nitratos de alquilo, preferiblemente nitrato de 2-etilhexilo, peróxidos de arilo, preferiblemente peróxido de bencilo y peróxidos de alquilo, preferiblemente peróxido de terc-butilo;
- b) aditivos antiespumantes, en especial, (pero sin limitación) seleccionados entre los polisiloxanos, los polisiloxanos oxialquilados y las amidas de ácidos grasos derivados de aceites vegetales o animales. Se dan ejemplos de tales aditivos en los documentos EP861882, EP663000, EP736590;
- 10 c) aditivos detergentes y/o anticorrosivos, en especial, (pero sin limitación) seleccionados del grupo constituido por aminas, succinimidas, alqueniilsuccinimidas, polialquilaminas, polialquilpoliaminas, polieteraminas, sales de amonio cuaternario y derivados de triazol; en los siguientes documentos se dan ejemplos de tales aditivos: EP0938535, US2012/0010112 y WO2012/004300. También es posible emplear ventajosamente copolímeros en bloque formados por al menos una unidad polar y una unidad apolar, como,
- 15 por ejemplo, los descritos en la Solicitud de Patente FR 1761700 en nombre de la solicitante;
- d) aditivos lubricantes o agentes antidesgaste, en especial, (pero sin limitación) seleccionados del grupo constituido por ácidos grasos y sus derivados éster o amida, en especial, monooleato de glicerol, y derivados de ácidos carboxílicos mono- y policíclicos. En los siguientes documentos se dan ejemplos de dichos aditivos: EP680506, EP860494, WO98/04656, EP915944, FR2772783, FR2772784.

20 La presente invención también tiene por objeto un concentrado de aditivo que comprende una composición de aditivo como se describió anteriormente, mezclada con un líquido orgánico. Ventajosamente, el líquido orgánico es inerte con respecto a los constituyentes de la composición de aditivo y miscible con carburantes o combustibles, en especial, los que derivan de una o más fuentes seleccionadas del grupo que consiste en fuentes minerales, preferiblemente petróleo, fuentes animales, vegetales y sintéticas.

25 El líquido orgánico se selecciona preferiblemente entre disolventes hidrocarbonados aromáticos como el disolvente comercializado con la denominación «SOLVESSO», alcoholes, éteres y otros compuestos oxigenados, y disolventes parafínicos como hexano, pentano o isoparafinas, solos o mezclados.

Composición del carburante o combustible

La invención también se refiere a una composición de carburante o combustible que comprende:

- 30 • al menos una fracción de hidrocarburos derivados de una o más fuentes seleccionadas del grupo que consiste en fuentes minerales, animales, vegetales y sintéticas, y
- al menos un copolímero como se definió anteriormente.

Las fuentes minerales son preferiblemente petróleo.

35 La composición de carburante o combustible según la invención comprende ventajosamente dicho(s) copolímero(s) en un contenido de al menos el 0,0005 % en peso, con respecto al peso total de la composición de carburante o combustible. Preferiblemente, el contenido de copolímero(s) es del 0,001 % al 0,2 % en peso, preferiblemente del 0,005 % al 0,1 % en peso, y mejor aún del 0,01 % al 0,03 % en peso, con respecto al peso total de composición de carburante o combustible.

40 Según una realización preferida, dicha composición comprende además al menos un aditivo de resistencia al frío diferente de los copolímeros según la invención que consiste en unidades de fórmula (I) y unidades de fórmula (II), seleccionadas entre aditivos fluidificantes en frío (CFI) y aditivos antisedimentación y/o dispersantes de parafina (WASA), y/o aditivos potenciadores de TLF. Dichos aditivos se seleccionan ventajosamente entre los descritos anteriormente.

45 En esta realización, la composición de carburante o combustible comprende ventajosamente el(los) aditivo(s) antisedimentación y/o el(los) dispersante(s) de parafina y/o los aditivos potenciadores de TLF en un contenido del 0,0001 % al 0,1 % en peso, preferiblemente del 0,0005 % al 0,05 % en peso, más preferiblemente del 0,001 % al 0,02 % en peso, con respecto al peso total de la composición de carburante o combustible.

50 Los carburantes o combustibles pueden seleccionarse entre carburantes o combustibles de hidrocarburos líquidos, solos o en mezcla. Los carburantes o combustibles de hidrocarburos líquidos comprenden, en especial, destilados medios con una temperatura de ebullición comprendida entre 100 °C y 500 °C. Estos destilados pueden seleccionarse, por ejemplo, entre los destilados obtenidos por destilación directa de hidrocarburos brutos, los destilados al vacío, los destilados hidrotratados, los destilados derivados del craqueo catalítico y/o del hidrocrqueo de destilados al vacío,

los destilados resultantes de procedimientos de conversión de tipo ARDS (por desulfuración de residuos atmosféricos) y/o de viscorreducción, los destilados derivados de la valorización de fracciones de Fischer Tropsch, los destilados resultantes de la conversión BTL (biomasa en líquido) de biomasa vegetal y/o animal, tomados solos o en combinación, y/o biodiésel de origen animal y/o vegetal y/o aceites y/o ésteres de aceites vegetales y/o animales.

- 5 El contenido de azufre de los carburantes o combustibles es preferiblemente inferior a 5 000 ppm, preferiblemente inferior a 500 ppm, y más preferiblemente inferior a 50 ppm, o incluso inferior a 10 ppm, y ventajosamente sin azufre.

El carburante o combustible se selecciona preferiblemente entre gasóleos, biodiésel, gasóleos de tipo B_x y fuelóleos, preferiblemente fuelóleos domésticos (FOD).

- 10 Gasóleo tipo B_x significa para motor diésel (motor de compresión), un carburante de gasóleo que contiene x % (v/v) de ésteres de ácidos grasos o aceites vegetales o animales (incluidos los aceites de cocina usados) transformados mediante un procedimiento químico llamado transesterificación haciendo reaccionar este aceite con un alcohol para obtener ésteres de ácidos grasos (EAG). Con el metanol y el etanol se obtienen ésteres metílicos de ácidos grasos (EMAG) y ésteres etílicos de ácidos grasos (EEAG), respectivamente. A la letra «B» le sigue un número x del 0 al 100, que indica el porcentaje de EAG que contiene el gasóleo. Así, un B99 contiene un 99 % de EAG y un 1 % de destilados medios de origen fósil, B20, un 20 % de EAG y un 80 % de destilados medios de origen fósil, etc. Por tanto, se distingue entre carburantes de gasóleos de tipo B₀ que no contienen ésteres de ácidos grasos, carburantes de gasóleo de tipo B_x que contienen un x % (v/v) de ésteres de aceites vegetales o animales o de ácidos grasos, con mayor frecuencia ésteres metílicos (EMHV o EMAG). Cuando el EAG se usa solo en los motores, el carburante se denomina B100.

- 15 El carburante o combustible también puede contener aceites vegetales hidrotratados, conocidos por los expertos en la técnica con el nombre de HVO («aceite vegetal hidrotratado», por sus siglas en inglés) o HDRD («diésel renovable de hidrogenación», por sus siglas en inglés).

Según una realización preferida, el carburante o combustible se selecciona entre gasóleos, biodiésel y gasóleos de tipo B_x, aceites vegetales hidrotratados (HVO), y sus mezclas.

- 25 La composición de carburante o combustible también puede contener uno o más aditivos adicionales, diferentes de los copolímeros y aditivos de resistencia al frío descritos anteriormente. Dichos aditivos pueden seleccionarse, en especial, entre detergentes, agentes anticorrosivos, dispersantes, desemulsionantes, antiespumantes, biocidas, los reodorantes, aditivos proce tánicos, modificadores de la fricción, aditivos lubricantes o de untuosidad, agentes auxiliares de la combustión (promotores catalíticos de la combustión del hollín), agentes antidesgaste y/o agentes modificadores de la conductividad. Son aditivos particularmente preferidos los descritos anteriormente en relación con la composición de aditivos según la invención.

Estos aditivos adicionales pueden estar presentes generalmente en cantidades entre 50 ppm y 1000 ppm (cada uno).

Según otra realización de la invención, un procedimiento para bajar la temperatura límite de filtrabilidad de una composición de carburante o combustible comprende una etapa de tratamiento de dicha composición con al menos un copolímero como se describió anteriormente.

- 35 Según una realización, este procedimiento comprende las etapas sucesivas siguientes:

a) determinación de la composición de aditivo(s) más adecuada a la composición del carburante o combustible para tratar, así como la cantidad (es decir, la tasa de tratamiento) necesaria para alcanzar un valor máximo de temperatura límite de filtrabilidad para la composición del carburante o combustible específica, comprendiendo dicha composición de aditivo(s) al menos un copolímero según la invención y, opcionalmente, al menos un aditivo de resistencia al frío, seleccionado entre aditivos fluidificantes en frío, aditivos antisedimentación y/o dispersantes de parafina y aditivos potenciadores de TLF, diferente(s) de los copolímeros que comprenden unidades de fórmula (I) y unidades de fórmula (II);

b) tratamiento de la composición de carburante o combustible con la cantidad determinada en la etapa a) de dicha composición de aditivo.

- 45 El procedimiento según la invención está destinado típicamente a una composición de carburante o combustible como se describió anteriormente.

La etapa a) se lleva a cabo según cualquier procedimiento conocido y forma parte de la práctica actual en el campo de los aditivos para carburantes o combustibles. Esta etapa implica establecer un valor objetivo y luego determinar la mejora necesaria para alcanzar este valor.

- 50 El valor máximo de TLF se define con referencia a la norma NF EN 116. La determinación de la cantidad de composición de aditivos que se añadirán a la composición del carburante o combustible para lograr el valor objetivo generalmente se llevará a cabo en comparación con la composición del carburante o combustible sin dicha composición de aditivos.

La cantidad de copolímero necesaria para tratar la composición de carburante o combustible puede variar según la naturaleza y el origen del carburante o combustible, en particular, según la tasa y la naturaleza de los compuestos parafínicos que contiene. Por tanto, la naturaleza y el origen del carburante o combustible pueden ser, por tanto, también un factor para tener en cuenta en la etapa a).

- 5 El procedimiento anterior también puede comprender una etapa adicional después de la etapa b) de verificación del objetivo alcanzado y/o ajuste de la tasa de tratamiento con la composición de aditivo(s).

Los ejemplos siguientes se dan a modo de ilustración de la invención y no pueden interpretarse de tal manera que limiten su alcance.

Ejemplos

- 10 Ejemplo 1. Síntesis de diferentes polímeros

Compuestos de partida

Biosolve (99 %) suministra tetrahidrofurano o THF (no estabilizado) y se purifica mediante un dispositivo de purificación de disolventes M. Braun MB-SPS.

- 15 El carbonato de dimetilo lo suministra Sigma-Aldrich (99 %). Se seca sobre un tamiz molecular de 3 Å y se desgasifica mediante burbujeo continuo de argón. El N, N'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN, Fluka, 98 %) se usa directamente sin purificación.

Se seca hexanoato de vinilo (TCI Chemicals, 99 %, 4-metoxifenol estabilizado) sobre CaH₂ y luego se criodestila al vacío. Se almacena a -20 °C en atmósfera de argón.

Se usó laurato de vinilo (Sigma-Aldrich, 99 %) sin purificación adicional. Se conserva en el frigorífico bajo argón.

- 20 El propanal (Sigma-Aldrich, 97 %) se usa sin purificación adicional y se almacena en el frigorífico bajo argón. El etileno (N35, >99,95 %) lo suministra Air Liquide. Se usa sin purificación adicional.

General

- 25 Las copolimerizaciones de etileno que se describen a continuación se llevan a cabo en un reactor de acero inoxidable de la empresa Parr Instrument Co., equipado con una paleta agitadora, un horno eléctrico, una esclusa de inyección, sensores de presión y temperatura, así como una válvula de seguridad (disco de ruptura, 34 MPa [340 bares]). La presión máxima de trabajo de etileno es de 25 MPa (250 bares). El reactor se cierra herméticamente mediante dos mordazas de acero. Para poder alcanzar altas presiones de etileno se usa un lastre intermedio de 1,5 l. Está equipado con una válvula de seguridad (disco de ruptura, 34 MPa [340 bares]). El lastre se llena mediante licuefacción de etileno a -20 °C a una presión de 4,2 MPa (42 bares) de etileno. Una vez que se alcanza el equilibrio, el lastre se devuelve a temperatura ambiente. La presión del lastre, a 20 °C, es de aproximadamente 22 MPa (220 bares). Dependiendo de las condiciones de polimerización, el lastre se calienta para conseguir una diferencia de presión suficiente (ΔP > 10 MPa [100 bar]). Para copolimerizaciones a 7,5 MPa (75 bares), el lastre se mantiene a temperatura ambiente.

Protocolo para la síntesis de un copolímero aleatorio de etileno (86,9 % molar) y hexanoato de vinilo (13,1 % molar), según la invención

- 35 Se introducen 50 mg de AIBN y 15 ml de hexanoato de vinilo en un Schlenk bajo argón que finalmente se complementa con THF hasta 50 ml (35 ml de THF). Los compuestos almacenados en frío solo se recogen una vez que han vuelto a la temperatura ambiente.

- 40 El reactor también está condicionado por tres ciclos de vacío-argón en caliente. La temperatura del reactor debe ser 2 °C menor que la temperatura de polimerización (70 °C), para asegurar una rápida estabilización de la temperatura una vez que se introduce la mezcla de reacción.

- 45 Antes de introducir la solución se inicia la agitación. La solución se inyecta en el reactor mediante una cánula bajo argón que pasa a través de una esclusa de inyección. A continuación, se detiene el suministro de argón. El suministro de etileno se lleva a cabo inicialmente a través de la esclusa de inyección, para impulsar, si es necesario, la solución todavía situada en la esclusa, hasta una presión de 2 MPa (20 bares). A continuación, se aísla la esclusa del propio reactor y se continúa el suministro de etileno hasta alcanzar la presión de polimerización deseada (7,5 MPa [75 bares]). La presión y la temperatura del reactor se controlan y registran durante la polimerización. Se vuelve a inyectar etileno durante la polimerización, si es necesario, para mantener la presión constante.

- 50 Al final de la polimerización (después de 2 horas de reacción), el reactor se enfría a 30° C mediante un baño de hielo, para poder realizar la despresurización lenta del reactor en las mejores condiciones de seguridad. A continuación, se abre el reactor y se recupera la mezcla de reacción en un cristizador, que se deja evaporar bajo una campana de extracción durante la noche.

A continuación, se purifica el copolímero según el siguiente protocolo: Una vez evaporado el disolvente de polimerización, se disuelve el contenido del cristizador en THF (20 ml) caliente (50 °C). A continuación, se añade gradualmente la solución a un vaso de precipitados de metanol (2 l), se agita con una barra magnética, previamente reservado en el congelador (-20 °C, 3 horas). La solución se deja en agitación durante la noche. El polímero precipita.

- 5 A continuación, se elimina el 95 % del metanol. Se deja evaporar el resto del metanol, a continuación se lleva a cabo una segunda vez el protocolo de lavado, con la diferencia de que esta vez se elimina el 100 % del metanol al finalizar el lavado. El copolímero finalmente recuperado se seca bajo una campana de vacío (90 °C, 4 horas).

Protocolo para la síntesis de un copolímero aleatorio de etileno (73,6 % molar) y hexanoato de vinilo (26,4 % molar), comparativo

- 10 Se repitió el protocolo anterior, empleando 30 ml de hexanoato de vinilo y, por tanto, 20 ml de THF. El tiempo de polimerización es de 2 h 30 min.

Protocolo para la síntesis de un copolímero aleatorio de etileno (90,9 % molar) y laurato de vinilo (9,1 % molar), según la invención

Se repitió el protocolo anterior, empleando 15 ml de laurato de vinilo en lugar de 15 ml de hexanoato de vinilo.

- 15 Protocolo para la síntesis de un copolímero aleatorio de etileno (77,3 % molar) y laurato de vinilo (22,7 % molar), comparativo

Se repitió el protocolo anterior, empleando 30 ml de laurato de vinilo y, por tanto, 20 ml de THF. El tiempo de polimerización es de 2 h 30 min.

- 20 Las características de los polímeros sintetizados según los protocolos descritos anteriormente se resumen en la Tabla I a continuación:

[Tabla I]

Monómero de fórmula (II) + contenido en moles	Mp (g.mol ⁻¹)	M _n (g.mol ⁻¹)
Hexanoato de vinilo: 13,1 % en moles	6300	3500
Hexanoato de vinilo: 26,4 % en moles	9500	6800
Laurato de vinilo: 9,1 % en moles	5700	3800
Laurato de vinilo: 22,7 % en moles	8800	5500

Las masas molares medias se midieron mediante cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) en THF.

Ejemplo 2. Evaluación del rendimientos de la resistencia al frío en diferentes gasóleos

- 25 Los polímeros descritos en el Ejemplo 1 se probaron como aditivos de resistencia al frío en dos composiciones, G y G', de carburantes tipo gasóleo particularmente difíciles de tratar, y cuyas características se detallan en las respectivas tablas II y III siguientes:

Gasóleo G

[Tabla II]

Característica	Método	Valor
Densidad a 15 °C	ISO 12185	831,9 kg/m ³
Viscosidad a 20 °C	ISO 3104	4,3 mm ² /s
Viscosidad a 40 °C	ISO 3104	3,1 mm ² /s
Punto de enturbiamiento (PTR) ^o	EN 23015	-5 °C

ES 2 990 217 T3

Característica	Método	Valor
Temperatura límite de filtrabilidad (TLF)	ES 116	-5 °C
Contenido de parafina		22,32 % por peso
Contenido de n-parafina C16+		10,72 % por peso
Perfil de destilación D86	ISO 3405	
	Punto inicial	163,2 °C
	Punto al 5 % vol.	188,8 °C
	Punto al 10 % vol.	201,8 °C
	Punto al 20 % vol.	224,5 °C
	Punto al 30 % vol.	245,4 °C
	Punto al 40 % vol.	262,7 °C
	Punto al 50 % vol.	277,1 °C
	Punto al 60 % vol.	290,2 °C
	Punto al 70 % vol.	303,1 °C
	Punto al 80 % vol.	316,9 °C
	Punto al 90 % vol.	334,0 °C
	Punto al 95 % vol.	345,8 °C
	Punto final	351,7 °C
	Volumen destilado	98 ml
	Residuo	1,8 ml
	Pérdidas	0,2 ml

Gasóleo G'

[Tabla III]

Característica	Método	Valor
Densidad a 15 °C	ISO 12185	831,2 kg/m ³
Viscosidad a 20 °C	ISO 3104	5,1 mm ² /s
Viscosidad a 40 °C	ISO 3104	3,5 mm ² /s

ES 2 990 217 T3

Característica	Método	Valor
Punto de enturbiamiento (PTR)°	EN 23015	-3 °C
Temperatura límite de filtrabilidad (TLF)	ES 116	-2 °C
Punto de fluidez (PTE)	Norma ASTM D7346	-12 °C
Contenido de parafina		21,42 % por peso
Contenido de n-parafina C16+		11,30 % por peso
Perfil de destilación D86	ISO 3405	
	Punto inicial	173,0 °C
	Punto al 5 % vol.	196,6 °C
	Punto al 10 % vol.	215,4 °C
	Punto al 20 % vol.	243,4 °C
	Punto al 30 % vol.	261,9 °C
	Punto al 40 % vol.	276,0 °C
	Punto al 50 % vol.	287,7 °C
	Punto al 60 % vol.	299,3 °C
	Punto al 70 % vol.	311,4 °C
	Punto al 80 % vol.	325,5 °C
	Punto al 90 % vol.	343,7 °C
	Punto al 95 % vol.	356,2 °C
	Punto final	359,0 °C
	Volumen destilado	97,4 ml
	Residuo	0,6 ml
	Pérdidas	1,8 ml

Se probaron los rendimientos de cada uno de los polímeros del Ejemplo 1 evaluando su capacidad para bajar la temperatura límite de filtrabilidad (TLF) de las composiciones de gasóleo, G y G'.

Cada polímero se añadió a un contenido de 210 ppm en peso (0,021 % en peso) a la composición G y a la composición G', para dar los gasóleos con aditivos, G1 y G2, respectivamente, cuyo TLF se midió a continuación, de acuerdo con la norma EN 116.

5

Los resultados obtenidos para la composición de gasóleo G aparecen en la Tabla IV siguiente:

[Tabla IV]

Monómero de fórmula (II) + contenido en moles	TLF (°C), gasóleo G1	Diferencia de TLF: TLF G - TLF G1
Hexanoato de vinilo: 13,1 % en moles	-18 °C	13 °C
Hexanoato de vinilo: 26,4 % en moles	-5 °C	0 °C
Laurato de vinilo: 9,1 % en moles	-17 °C	12 °C
Laurato de vinilo: 22,7 % en moles	-4 °C	-1 °C

5 Los resultados anteriores muestran que el uso de los copolímeros según la invención conduce a una bajada significativa de la TLF de la composición de gasóleo G, entre 12 y 13 puntos. Los copolímeros comparativos, cuyo contenido de unidades de éster vinílico no es conforme a la invención, no producen ningún efecto sobre la TLF.

Los resultados obtenidos para la composición de gasóleo G' aparecen en la Tabla V siguiente:

[Tabla V]

Monómero de fórmula (II) + contenido en moles	TLF (°C), gasóleo G2	Diferencia de TLF: TLF G' - TLF G2
Hexanoato de vinilo: 13,1 % en moles	-13 °C	11 °C
Hexanoato de vinilo: 26,4 % en moles	-4 °C	2 °C
Laurato de vinilo: 9,1 % en moles	-12 °C	10 °C
Laurato de vinilo: 22,7 % en moles	-2 °C	0 °C

10 Los resultados anteriores muestran que el uso de los copolímeros según la invención conduce también a una bajada significativa de la TLF de la composición G', de entre 10 y 11 puntos. Los copolímeros comparativos, cuyo contenido de unidades de éster vinílico no es conforme a la invención, producen un efecto limitado (2 puntos) o no producen ningún efecto sobre la TLF.

Ejemplo 3. Rendimiento de resistencia al frío en diferentes gasóleos: comparación con un copolímero de etileno y acetato de vinilo

15 Se probaron los rendimientos como aditivos de resistencia al frío de los dos polímeros según la invención descritos en el Ejemplo 1, evaluando su capacidad para bajar la temperatura límite de filtrabilidad (TLF) de tres composiciones de gasóleo diferentes, G, G' y G".

A modo de comparación, también se probó el rendimiento en las mismas condiciones de un copolímero convencional de etileno y acetato de vinilo.

20 El copolímero de etileno y acetato de vinilo de referencia tiene un contenido de etileno del 86,1 % en moles y un contenido de acetato de vinilo del 13,9 % en moles. Su masa molar media numérica (M_n) medida por cromatografía de exclusión por tamaño en THF (SEC) es de 1700 g.mol⁻¹, y su masa molar media ponderal (M_p) medida por el mismo método es de 4250 g.mol⁻¹.

25 Cada polímero se añadió a un contenido de 140 ppm en peso (0,014 % en peso) o 210 ppm en peso (0,021 % en peso) a la composición de gasóleo, y luego se determinó la TLF del gasóleo según la norma EN 116.

El parámetro Δ TLF corresponde a la diferencia en TLF entre el gasóleo sin aditivos y el gasóleo con aditivos.

La primera composición es el gasóleo G descrito en el Ejemplo 2 anterior.

Los resultados obtenidos con el gasóleo G aparecen en la Tabla VI siguiente:

[Tabla VI]

Copolímero	Contenido en gasóleo G	TLF (°C), gasóleo G con aditivos	ΔTLF
Etileno - acetato de vinilo	210 ppm	-17 °C	12 °C
Etileno - acetato de vinilo	140 ppm	-8 °C	3 °C
Etileno - hexanoato de vinilo (13,1 % en moles)	210 ppm	-18 °C	13 °C
Etileno - hexanoato de vinilo (13,1 % en moles)	140 ppm	-16 °C	11 °C
Etileno - laurato de vinilo (9,1 % en moles)	210 ppm	-17 °C	12 °C
Etileno - laurato de vinilo (9,1 % en moles)	140 ppm	-15 °C	10 °C

La segunda composición es el gasóleo G' descrito en el Ejemplo 2 anterior.

Los resultados obtenidos sobre el gasóleo G' aparecen en la Tabla VII siguiente:

5

[Tabla VII]

Copolímero	Contenido en gasóleo G'	TLF (°C), gasóleo G' con aditivos	ΔTLF
Etileno - acetato de vinilo	210 ppm	-11 °C	9 °C
Etileno - acetato de vinilo	140 ppm	-4 °C	2 °C
Etileno - hexanoato de vinilo (13,1 % en moles)	210 ppm	-13 °C	11 °C
Etileno - hexanoato de vinilo (13,1 % en moles)	140 ppm	-12 °C	10 °C
Etileno - laurato de vinilo (9,1 % en moles)	210 ppm	-12 °C	10 °C
Etileno - laurato de vinilo (9,1 % en moles)	140 ppm	-9 °C	7 °C

La tercera composición es el gasóleo G'' cuyas características se detallan en la Tabla VIII siguiente:

Gasóleo G''

[Tabla VIII]

Característica	Método	Valor
Densidad a 15 °C	ISO 12185	828,6 kg/m ³
Viscosidad a 20 °C	ISO 3104	3,9 mm ² /s
Viscosidad a 40 °C	ISO 3104	2,6 mm ² /s

ES 2 990 217 T3

Característica	Método	Valor
Punto de enturbiamiento (PE)°	EN 23015	-6 °C
Temperatura límite de filtrabilidad (TLF)	ES 116	-5 °C
Contenido de parafina		20,64 % por peso
Contenido de n-parafina C16+		9,41 % por peso
Perfil de destilación D86	ISO 3405	
	Punto inicial	157,2 °C
	Punto al 5 % vol.	183,2 °C
	Punto al 10 % vol.	191,0 °C
	Punto al 20 % vol.	212,8 °C
	Punto al 30 % vol.	234,6 °C
	Punto al 40 % vol.	255,0 °C
	Punto al 50 % vol.	272,5 °C
	Punto al 60 % vol.	287,9 °C
	Punto al 70 % vol.	302,1 °C
	Punto al 80 % vol.	317,8 °C
	Punto al 90 % vol.	336,7 °C
	Punto al 95 % vol.	348,9 °C
	Punto final	353,0 °C
	Volumen destilado	97,7 ml
	Residuo	1,0 ml
	Pérdidas	1,2 ml

Los resultados obtenidos con gasóleo G' aparecen en la Tabla IX siguiente:

[Tabla IX]

Copolímero	Contenido en gasóleo G'	TLF (°C), gasóleo G' con aditivos	ΔTLF
Etileno - acetato de vinilo	210 ppm	-15 °C	10 °C

ES 2 990 217 T3

Copolímero	Contenido en gasóleo G"	TLF (°C), gasóleo G" con aditivos	ΔTLF
Etileno - acetato de vinilo	140 ppm	-8 °C	3 °C
Etileno - hexanoato de vinilo (13,1 % en moles)	210 ppm	-15 °C	10 °C
Etileno - hexanoato de vinilo (13,1 % en moles)	140 ppm	-17 °C	12 °C
Etileno - laurato de vinilo (9,1 % en moles)	210 ppm	-17 °C	12 °C
Etileno - laurato de vinilo (9,1 % en moles)	140 ppm	-17 °C	12 °C

Los resultados anteriores demuestran que a una tasa de tratamiento de 210 ppm (0,021 % en peso) los copolímeros según la invención tienen un rendimiento equivalente o incluso ligeramente superior al de los copolímeros de etileno y acetato de vinilo empleados convencionalmente como aditivos de resistencia al frío.

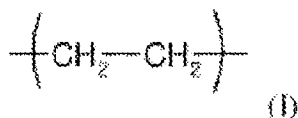
- 5 Por otra parte, a una tasa de tratamiento de 140 ppm (0,014 % en peso), los copolímeros según la invención conducen a rendimientos muy superiores en comparación con el de los copolímeros de etileno y acetato de vinilo: mantienen la TLF a un valor equivalente al obtenido con una tasa de tratamiento de 210 ppm, mientras que el rendimiento en términos de TLF obtenido con el copolímero de etileno y acetato de vinilo disminuye significativamente.

- 10 Así, los copolímeros según la invención constituyen excelentes aditivos de resistencia al frío para carburantes y combustibles, cuyos rendimientos son superiores a los del copolímero de etileno y acetato de vinilo, ya que permiten bajar el valor de la TLF a un valor objetivo, a tasas de tratamiento más bajas.

REIVINDICACIONES

1. Uso, para disminuir la temperatura límite de filtrabilidad de una composición de carburante o combustible, medida según la norma NF EN 116, de uno o varios copolímeros que contengan únicamente las siguientes unidades:

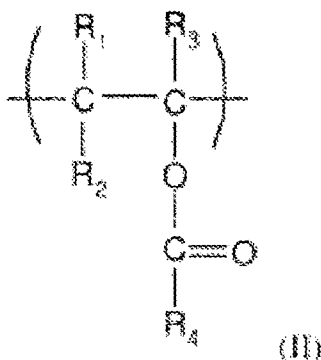
- del 80 % al 95 % en moles de una unidad de la siguiente fórmula (I):



5

y

- del 5 % al 20 % en moles de al menos una unidad de la siguiente fórmula (II):



10 en la que R₁, R₂ y R₃, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C₁ a C₄, y R₄ representa un grupo alquilo C₅ a C₁₇ lineal,

teniendo dicho copolímero una masa molar media numérica Mn comprendida entre 3000 g.mol⁻¹ y 7000 g.mol⁻¹.

2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que en la fórmula (II), R₁, R₂ y R₃, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y preferiblemente R₁, R₂ y R₃ representan un átomo de hidrógeno.

15 3. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en la fórmula (II), R₄ representa un grupo alquilo C₅ a C₁₅ lineal, preferiblemente C₅ a C₁₃, aún más preferiblemente C₅ a C₁₁.

4. Uso según la reivindicación anterior, caracterizado por que la unidad o las unidades de fórmula (II) derivan del monómero o los monómeros de hexanoato de vinilo y laurato de vinilo.

5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el copolímero comprende del 84 % al 91 % en moles de unidades de la fórmula (I).

20 6. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el copolímero comprende del 9 % al 16 % en moles de unidades de la fórmula (II).

7. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el copolímero es un copolímero aleatorio.

25 8. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el copolímero se obtiene mediante una reacción de polimerización por radicales realizada en un disolvente orgánico a una presión menor o igual que 20.10⁶ Pa y a una temperatura menor o igual que 150 °C, preferiblemente una temperatura menor o igual que 120 °C.

30 9. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la composición del carburante o combustible se selecciona entre gasóleos, biodiésels, gasóleos tipo B_x que contienen x % (v/v) de ésteres de aceites vegetales o animales o de ácidos grasos con x un número de entre 0 y 100, aceites vegetales hidrotratados (HVO) y gasóleos tales como gasóleos domésticos (FOD).

35 10. Uso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que dicho copolímero se emplea en un contenido de al menos el 0,0005 % en peso, con respecto al peso total de la composición de carburante o combustible, preferiblemente en un contenido del 0,001 % al 0,2 % en peso, más preferiblemente del 0,005 % al 0,1 % en peso, y aún más preferiblemente del 0,01 % al 0,03 % en peso, con respecto al peso total de la composición de carburante o combustible.

11. Composición de aditivos que comprende un copolímero según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, y uno o más aditivos de resistencia al frío diferentes de los copolímeros constituidos por unidades de la fórmula (I) y de unidades de la fórmula (II), seleccionados preferiblemente entre aditivos fluidificantes en frío, aditivos antisedimentación y/o dispersantes de parafinas, aditivos potenciadores de TLF y mezclas de estos aditivos.
- 5 12. Composición de aditivos según la reivindicación anterior, caracterizada por que comprende uno o más aditivos antisedimentación y/o dispersantes de parafinas, seleccionados preferiblemente del grupo constituido por copolímeros de ácido (met)acrílico / (met)acrilato de alquilo amidados con poliamina, productos de condensación de uno o más ácidos carboxílicos con una o más poliaminas, alqueniilsuccinimidas de poliamina, derivados de ácido ftalámico y aminas grasas de doble cadena, resinas de alquilfenol opcionalmente injertadas, resinas de alquilfenol y aldehídos modificadas y aún más preferiblemente de resinas de alquilfenol y resinas de alquilfenol injertadas, por ejemplo, con grupos funcionales tales como poliaminas.
- 10 13. Una composición de carburante o combustible que comprende:
- al menos una fracción de hidrocarburos derivada de una o más fuentes seleccionadas del grupo que consiste en fuentes minerales, animales, vegetales y sintéticas, y
- 15 - al menos un copolímero según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
14. Composición según la reivindicación anterior, caracterizada por que contiene el(los) copolímero(s) en un contenido de al menos el 0,0005 % en peso, con respecto al peso total de la composición de carburante o combustible, preferiblemente en un contenido del 0,001 % al 0,2 % en peso, más preferiblemente del 0,005 % al 0,1 % en peso, y aún más preferiblemente del 0,01 % al 0,03 % en peso, con respecto al peso total de la composición de carburante o combustible.
- 20 15. Procedimiento para bajar la temperatura límite de filtrabilidad de una composición de carburante o combustible que comprende una etapa de tratamiento de dicha composición con al menos un copolímero como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.