

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 991 926**

51 Int. Cl.:

**C10L 1/197** (2006.01)  
**C10L 10/14** (2006.01)  
**C08F 210/02** (2006.01)  
**C08F 218/04** (2006.01)  
**C10L 1/16** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.07.2021** **PCT/FR2021/051266**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.02.2022** **WO22023636**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2021** **E 21746531 (9)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2024** **EP 4189048**

54 Título: **Utilización de copolímeros con distribución de masa molar específica para reducir la temperatura límite de filtrabilidad de carburantes o de combustibles**

30 Prioridad:

**31.07.2020 FR 2008192**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.12.2024**

73 Titular/es:

**TOTALENERGIES ONETECH (25.0%)**  
**La Défense 6, 2 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:

**CENACCHI-PEREIRA, ANA-MARIA;**  
**D'AGOSTO, FRANCK;**  
**MONTEIL, VINCENT y**  
**WOLPERS, ARNE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 991 926 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

Utilización de copolímeros con distribución de masa molar específica para reducir la temperatura límite de filtrabilidad de carburantes o de combustibles

5 La presente invención se refiere a la utilización de copolímeros particulares para reducir la temperatura límite de filtrabilidad de carburantes o de combustibles durante su almacenamiento y/o utilización a baja temperatura.

La presente invención también se refiere a composiciones de aditivos (o "paquetes de aditivos") que comprenden estos copolímeros, así como a composiciones de carburante y de combustible adicionadas con tales copolímeros.

**Estado de la técnica anterior**

10 Se sabe que los carburantes o combustibles que contienen compuestos parafínicos, particularmente compuestos que contienen grupos n-alquilo, iso-alquilo o n-alquenoilo tales como ceras parafínicas, presentan propiedades de flujo deterioradas a baja temperatura, típicamente por debajo de 0 °C. En particular, se sabe que los destilados medios obtenidos por destilación a partir de aceites crudos de origen petrolífero, como el gasóleo o el fueloil doméstico, contienen diferentes cantidades de n-alcanos o n-parafinas según su origen. Estos compuestos tienden a cristalizar a baja temperatura, obstruyendo conducciones, tuberías, bombas y filtros, por ejemplo, en los circuitos de carburante de los vehículos a motor. En invierno o en condiciones de utilización de carburantes o combustibles a una temperatura inferior a 0 °C, el fenómeno de 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, su almacenamiento y/o su utilización. La operabilidad en frío de los carburantes o combustibles es una propiedad muy importante, particularmente para garantizar el arranque del motor en frío. Si las parafinas cristalizan en el fondo del depósito, pueden pasar al circuito de carburante durante el arranque y obstruir, en particular, los filtros y prefiltros situados antes de los sistemas de inyección (bomba e inyectores). Asimismo, para el almacenamiento de los fuelóleos domésticos, si las parafinas precipitan en el fondo del tanque, pueden ser arrastradas y obstruir las tuberías aguas arriba de la bomba y del sistema de alimentación de la caldera (surtidor y filtro).

25 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 los riesgos de atoramiento u obstrucción de los filtros.

30 Los agentes mejoradores de flujo habituales denominados fluidificantes en frío (en inglés "cold flow improvers" o CFI) son generalmente co- y ter-polímeros de etileno y éster(es) vinílico(s) y/o acrílico(s), empleados solos o en una mezcla. Estos aditivos fluidificantes en frío (CFI), destinados a reducir la Temperatura Límite de Filtrabilidad (TLF), inhiben el crecimiento de cristales a baja temperatura 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 denominados comúnmente aditivos de TLF. Este tipo de aditivos, muy conocido por el experto en la técnica, se añade sistemáticamente a los destilados medios clásicos que salen de la refinería. Estos destilados adicionados se utilizan como carburante para motores diésel o como combustible para calefacción. Se pueden añadir cantidades suplementarias de estos aditivos a los carburantes vendidos en las estaciones de servicio, en particular para cumplir con las especificaciones denominadas de Frío Extremo. WO 2020/141126 A1 describe la utilización de copolímeros específicos, formados a partir de monómeros de etileno y ésteres vinílicos y que tienen una masa molar media en número Mn comprendida entre 3.000 y 7.000 g/mol, para reducir la temperatura límite de filtrabilidad de carburantes y de combustibles.

40 Debido a la diversificación de las fuentes de carburantes y de combustibles, siempre existe la necesidad de encontrar nuevos aditivos para reducir 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, iso-alquilo o n-alquenoilo que muestran una mayor tendencia a la cristalización a baja temperatura.

45 En particular, los destilados utilizados en los carburantes y combustibles proceden cada vez más de operaciones de refinado más complejas que las de la destilación directa del petróleo, y pueden proceder en particular de procedimientos de craqueo, hidro craqueo, craqueo catalítico y de procedimientos de viscorreducción. Con la creciente demanda de carburantes diésel, el refinador tiende a introducir en estos carburantes cortes más difíciles de explotar, como los cortes más pesados procedentes de procesos de craqueo y viscorreducción, que son ricos en parafinas de cadena larga.

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

Además, hemos constatado la llegada al mercado de nuevos crudos, mucho más ricos en parafinas que los comúnmente refinados, y cuya temperatura de filtrabilidad de los destilados resultantes de la destilación directa era difícil de mejorar mediante los aditivos de filtrabilidad convencionales del mismo modo que los citados anteriormente.

5 Hemos constatado 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 distribución compleja 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 para carburantes o combustibles, consideradas especialmente difíciles de tratar.

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

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

El objeto de la presente invención es, en particular, proponer nuevos aditivos para carburantes y combustibles, y concentrados que contengan dichos aditivos, que permitan reducir la Temperatura Límite de Filtrabilidad (TLF).

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

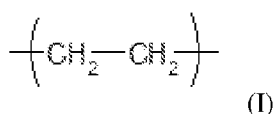
#### Objeto de la invención

25 El solicitante ha descubierto que la eficacia de los copolímeros de etileno y acetato de vinilo y/o propionato de vinilo (los llamados copolímeros EVA o EVP) empleados convencionalmente como aditivos de resistencia al frío no siempre era satisfactoria, particularmente para tratar bases de carburantes o combustibles difíciles de tratar, y que la distribución de masas molares de este tipo de copolímeros tenía un impacto importante e inesperado en sus rendimientos.

30 Descubrió, en particular, que ciertos copolímeros, que presentan contenidos particulares de monómeros y características específicas en términos de masa molar y dispersidad, presentaban de manera inesperada rendimientos superiores para mejorar la resistencia al frío de los carburantes y combustibles, en particular para disminuir la temperatura límite de filtrabilidad, incluso para composiciones que son particularmente difíciles de tratar.

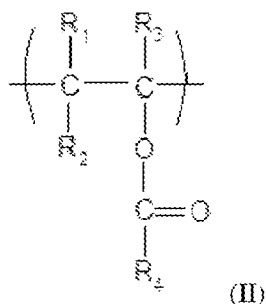
La presente invención tiene así por objeto la utilización, para disminuir la temperatura límite de filtrabilidad, de una composición de carburante o de combustible, de uno o más copolímeros formados por los siguientes restos:

- del 75 al 95 % en moles de un resto de fórmula (I) siguiente:



y

- del 5 al 25 % en moles de uno o más restos de fórmula (II) siguiente:



en la que

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y R<sub>4</sub> representa un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>11</sub>,

5 teniendo dicho copolímero una masa molar en el pico de Mp comprendida en el intervalo que va de 4.000 a 7.000 g.mol<sup>-1</sup>, y una dispersidad inferior o igual a 1,8.

De manera conocida en sí, la temperatura límite de filtrabilidad de una composición de carburante o de combustible se mide según la norma NF EN 116.

De manera igualmente conocida, la masa molar en el pico de Mp y la dispersidad se determinan mediante cromatografía de exclusión estérica.

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

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

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

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

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

En lo que sigue, y salvo que se indique lo contrario, en este dominio están comprendidos los límites de un dominio de valores, en particular en las expresiones "comprendido entre" y "que van desde ... hasta...".

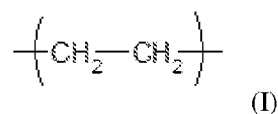
Por otra parte, las expresiones "al menos uno" y "al menos" utilizadas en la presente descripción son respectivamente equivalentes a las expresiones "uno o más" y "superior o igual".

25 Finalmente, de manera conocida en sí, designamos por compuesto o grupo C<sub>N</sub> un compuesto o un grupo que contiene en su estructura química N átomos de carbono.

### Descripción detallada

#### El copolímero:

La invención utiliza un copolímero que comprende un resto repetitivo de fórmula (I) siguiente:



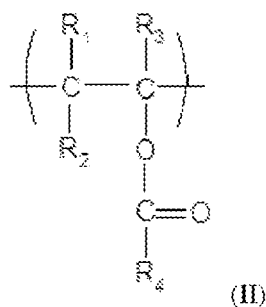
30

Este resto proviene del monómero de etileno.

Representa del 75 al 95 % en moles, con respecto al número total de moles de restos del copolímero.

Preferiblemente, el copolímero comprende del 77 al 92 % en moles de restos de fórmula (I), más preferiblemente del 80 al 88 % en moles, y mejor aún del 82 al 87 % en moles.

35 El copolímero empleado en la presente invención también comprende uno o más restos repetitivos que responden a la fórmula (II) siguiente:



en el que

$R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$ , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_4$  y  $R_4$  representa un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_{11}$ .

- 5 Según una realización preferida,  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$ , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. De manera particularmente preferida,  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  representan todos, un átomo de hidrógeno.

Según una realización igualmente preferida,  $R_4$  representa un grupo alquilo lineal. Más preferentemente,  $R_4$  se elige entre los grupos metilo, etilo, n-pentilo y n-undecilo ( $n-C_{11}H_{23}$ ), e incluso más preferiblemente  $R_4$  es un grupo metilo.

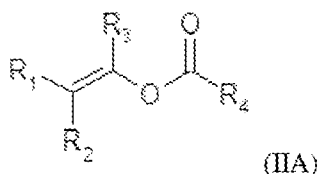
Según una realización particularmente preferida:

- 10 -  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  representan todos, un átomo de hidrógeno, y  
 -  $R_4$  se elige entre los grupos metilo, etilo, n-pentilo y n-undecilo ( $n-C_{11}H_{23}$ ), y preferiblemente un grupo metilo.

El o los restos de fórmula (II) representan del 5 al 25 % en moles, con respecto al número total de moles de restos del copolímero.

- 15 Preferiblemente, el copolímero comprende del 8 al 23 % en moles de restos de fórmula (II), más preferiblemente del 12 al 20 % en moles y mejor aún del 13 al 18 % en moles.

Los restos de fórmula (II) proceden ventajosamente de monómeros elegidos entre los ésteres de ácidos carboxílicos  $C_1$  a  $C_{12}$  y alcoholes vinílicos, es decir, los ésteres vinílicos de fórmula (IIA) siguiente:



en la que donde  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$  son como se definen anteriormente.

- 20 Los monómeros particularmente preferidos son acetato de vinilo, propionato de vinilo, hexanoato de vinilo y laurato de vinilo, e incluso más preferiblemente acetato de vinilo.

- 25 El copolímero según la invención se elige ventajosamente entre los copolímeros de etileno y uno o varios ésteres de ácido carboxílico  $C_1$  a  $C_{12}$  y alcohol vinílico (etenol). Los copolímeros particularmente preferidos son: copolímeros de etileno y acetato de vinilo; copolímeros de etileno y propionato de vinilo; terpolímeros de etileno, acetato de vinilo y propionato de vinilo; copolímeros de etileno y hexanoato de vinilo; copolímeros de etileno y laurato de vinilo; y mezclas de estos copolímeros; y aún más preferiblemente entre copolímeros de etileno y acetato de vinilo.

La masa molar en el pico ( $M_p$ ) de los copolímeros según la invención está comprendida en el intervalo que va de 4.000 a 7.000  $g \cdot mol^{-1}$ , preferiblemente de 4.200 a 6.500  $g \cdot mol^{-1}$ , mejor de 4.300 a 6.000  $g \cdot mol^{-1}$ , y mejor aún de 4.300 a 5.000  $g \cdot mol^{-1}$ .

- 30 El copolímero según la invención presenta una dispersidad inferior o igual a 1,8. Según una realización preferida, el copolímero presenta una dispersidad comprendida en el intervalo que va de 1 a 1,8; preferiblemente de 1,1 a 1,7; y más preferiblemente de 1,3 a 1,6.

De manera bien conocida en sí, la dispersidad  $D$  corresponde a la relación entre la masa molar media en masa ( $M_w$ ) y la masa molar media en número ( $M_n$ ) del copolímero, según la ecuación:

- 35  $D = M_w : M_n$ .

Este coeficiente es representativo de la amplitud de distribución de las masas molares del copolímero, el cual se presenta como una población de macromoléculas que tienen longitudes de cadena variables.

La población presente en mayor cantidad en número corresponde a la representada por la masa molar en el pico ( $M_p$ ).

5 De manera igualmente conocida en sí, las masas molares medias en número ( $M_n$ ) y en masa ( $M_w$ ), así como la masa molar en el pico ( $M_p$ ) y la dispersidad  $D$  se determinan mediante la técnica de cromatografía de exclusión estérica (SEC, en inglés "Size Exclusion Chromatography"). La detección se puede realizar mediante el índice de refracción (RI).

El copolímero empleado en la presente invención es preferiblemente un copolímero estadístico.

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

10 El copolímero empleado en la presente invención se obtiene ventajosamente por copolimerización de etileno con uno o más monómeros elegidos entre los ésteres vinílicos de fórmula (IIA) tal como se define anteriormente.

Se entiende, sin embargo, que no nos apartaríamos de la invención si obtuviéramos el polímero según la invención a partir de monómeros diferentes, en la medida en que el copolímero final corresponda a un polímero que comprende restos de fórmula (I) y restos de fórmula (II) como se definió anteriormente. Por ejemplo, no nos apartaríamos de la invención si obtuviéramos el polímero mediante polimerización de monómeros diferentes, seguida de una funcionalización posterior.

Los copolímeros según la invención pueden prepararse según procedimientos de polimerización conocidos en sí. 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.

20 En particular, pueden sintetizarse mediante polimerización radicalaria convencional: generalmente, se procede mezclando los diferentes monómeros en un disolvente apropiado y la copolimerización se inicia mediante un agente iniciador de polimerización radicalaria.

En el caso de que el copolímero se prepare mediante polimerización radicalaria convencional, puede ser necesario realizar, después de la polimerización propiamente dicha, una purificación mediante cualquier técnica de separación adecuada (en particular mediante cromatografía) para aislar un copolímero que tenga las características requeridas en términos de masa molar y dispersidad.

Según una realización preferida, el copolímero según la invención se prepara utilizando técnicas de polimerización radicalaria controlada (PRC). Las técnicas de polimerización radicalaria controlada, conocidas en sí, tienen la ventaja de poder conducir directamente a copolímeros que tienen las características de masa molar y de dispersidad requeridas, de modo que, dependiendo de las condiciones utilizadas, puede no ser necesaria una purificación por separación.

Entre estas técnicas, podemos citar en particular las polimerizaciones regidas por terminación reversible o por transferencia reversible (o transferencia degenerativa, en inglés "degenerative transfer"). Entre estas técnicas PRC, se prefieren las controladas por transferencia degenerativa y entre éstas es aún más preferida la polimerización radicalaria por transferencia de cadena reversible por adición-fragmentación (RAFT en inglés "Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer").

#### La utilización:

El copolímero descrito anteriormente se utiliza para mejorar la temperatura límite de filtrabilidad de una composición de carburante o de combustible, en particular de una composición elegida entre los gasóleos, los biodiésels y los gasóleos de tipo B<sub>x</sub> como se define a continuación y los fuelóleos tales como principalmente los fuelóleos domésticos (FOD).

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

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

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 denominado según el uso "paquete de aditivos".

50 El copolímero se utiliza 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.

Preferiblemente, el contenido de dicho copolímero oscila entre el 0,001 y el 0,2 % en peso, preferiblemente entre el 0,005 y el 0,1 % en peso, y mejor aún entre el 0,01 y el 0,04 % en peso, con respecto al peso total de la composición de carburante o de combustible.

La composición de los aditivos:

5 La invención tiene igualmente por objeto una composición de aditivos que comprende uno o más copolímeros según la invención, tales como los descritos anteriormente, y uno o más aditivos de resistencia al frío diferentes de los copolímeros que consisten en restos de fórmula (I) y restos de fórmula (II) que tiene una masa molar en el pico  $M_p$  comprendida en el intervalo que va de 4.000 a 7.000 g.mol<sup>-1</sup> y una dispersidad inferior o igual a 1,8, como se describió anteriormente.

10 El o los aditivos de resistencia al frío pueden elegirse en particular entre los aditivos antisedimentación y/o los dispersantes de parafina, los aditivos potenciadores del TLF, los aditivos que mejoran las propiedades de fluidez en frío (CFI) diferentes de los copolímeros constituidos por los restos de fórmula (I) y de fórmula (II) que presentan los  $M_p$  y el índice de dispersidad como se describe anteriormente, y las mezclas de estos aditivos.

15 El o los aditivos antisedimentación y/o dispersante de parafina (WASA) pueden elegirse, en particular, pero sin limitarse a, 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, las alquénilsuccinimidas de poliamina, los derivados de ácido ftalámico y de aminas grasas de doble cadena, las resinas de alquilfenol eventualmente injertadas, las resinas de alquilfenol-aldehídos modificados. En los siguientes documentos se dan ejemplos de tales aditivos: EP261959, EP593331, EP674689, EP327423, EP512889, EP832172; US2005/0223631; US5998530; WO93/14178; WO2012/085865.

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

25 Los aditivos denominados "potenciadores de 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. La técnica anterior describe ampliamente dichos potenciadores.

30 Los aditivos que mejoran las propiedades de fluidez en frío (CFI) diferentes de los copolímeros que consisten en restos de fórmula (I) y restos de fórmula (II) que presentan los  $M_p$  y el índice de dispersidad preferidos según la invención se eligen preferentemente entre terpolímeros de etileno, acetato de vinilo y un tercer monómero elegido entre acrilatos o ésteres vinílicos. En los siguientes documentos se dan ejemplos de tales aditivos: EP1881053; EP1881055; US20110271586; WO2011001352.

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

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

40 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 aditivos.

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

45 La composición de aditivos puede comprender, típicamente, uno o más de otros aditivos elegidos entre detergentes, agentes anticorrosivos, dispersantes, desemulsionantes, biocidas, reodorantes, aditivos de procetano, modificadores de fricción, aditivos de lubricación o aditivos de lubricidad, agentes auxiliares de la combustión (promotores catalíticos de la combustión de hollín), agentes antidesgaste y/o agentes modificadores de la conductividad.

Entre estos aditivos, podemos citar en particular:

50 a) aditivos de procetano, en particular (pero sin limitación) elegidos entre nitratos de alquilo, preferentemente nitrato de 2-etilhexilo, peróxidos de arilo, preferentemente peróxido de bencilo, y peróxidos de alquilo, preferentemente peróxido de terc-butilo;

b) aditivos antiespumantes, en particular (pero sin limitación) elegidos entre polisiloxanos, polisiloxanos oxialquilados y amidas de ácidos grasos derivados de aceites vegetales o animales. Se dan ejemplos de tales aditivos en EP861882, EP663000, EP736590;

c) aditivos detergentes y/o anticorrosivos, en particular (pero sin limitación) elegidos del grupo constituido por aminas, succinimidas, alquensuccinimidas, polialquilaminas, polialquilpoliaminas, polietereaminas, sales de amonio cuaternario y derivados de triazol; en los siguientes documentos se dan ejemplos de tales aditivos: EP0938535, US2012/0010112 y WO2012/004300. Igualmente, se pueden emplear ventajosamente copolímeros en bloque formados por al menos un resto polar y un resto apolar, como, por ejemplo, los descritos en la solicitud de patente FR 1761700 en nombre del Solicitante;

d) aditivos lubricantes o agentes antidesgaste, en particular (pero no sin limitación) elegidos del grupo constituido por ácidos grasos y sus derivados éster o amida, en particular 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.

La presente invención tiene igualmente por objeto un concentrado de aditivos que comprende una composición de aditivos como se describe anteriormente, mezclada con un líquido orgánico. Ventajosamente, el líquido orgánico es inerte con respecto a los constituyentes de la composición de aditivos y miscible con carburantes y combustibles, en particular los que provienen de una o más fuentes elegidas del grupo que consiste en fuentes minerales, preferentemente petróleo, animales, y sintéticas.

El líquido orgánico se elige preferentemente 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.

#### La composición de carburante o de combustible:

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

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

Las fuentes minerales son preferentemente petróleo.

La composición de carburante o de combustible según la invención comprende ventajosamente dicho o dichos copolímeros en un contenido de al menos el 0,0005 % en peso, con respecto al peso total de la composición de carburante o de combustible. Preferiblemente, el contenido de copolímero(s) oscila entre el 0,001 y el 0,2 % en peso, preferiblemente entre el 0,005 y el 0,1 % en peso, y mejor aún entre el 0,01 y el 0,04 % en peso, con respecto al peso total de la composición de carburante o de combustible.

Según una realización preferida, dicha composición comprende además al menos un aditivo de resistencia al frío diferente de los copolímeros según la invención que consisten en restos de fórmula (I) y restos de fórmula (II) como se describe anteriormente, elegidos entre aditivos que mejoran las propiedades de fluidez en frío (CFI) diferentes de los copolímeros según la invención, aditivos antisedimentación y/o dispersantes de parafina (WASA), y/o aditivos potenciadores de TLF. Dichos aditivos se eligen ventajosamente entre los descritos anteriormente.

En esta realización, la composición de carburante o de combustible comprende ventajosamente el aditivo o los aditivos que mejoran las propiedades de fluidez en frío diferentes de los copolímeros según la invención y/o los aditivos antisedimentación y/o dispersantes de parafinas y/o aditivos potenciadores de TLF en un contenido que va (para cada aditivo) 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 de combustible.

Los carburantes o combustibles pueden elegirse entre carburantes o combustibles de hidrocarburos líquidos, solos o en mezcla. Los carburantes o combustibles de hidrocarburos líquidos comprenden en particular destilados medios con una temperatura de ebullición comprendida entre 100 y 500 °C. Estos destilados pueden elegirse, por ejemplo, entre los destilados obtenidos por destilación directa de hidrocarburos brutos, los destilados al vacío, los destilados hidrotratados, los destilados resultantes 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 viscorreducción, los destilados resultantes de la valorización de cortes 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 los biodiésels de origen animal y/o vegetal y/o aceites y/o ésteres de aceites vegetales y/o animales.

El contenido de azufre de los carburantes o combustibles es, preferentemente, inferior a 5.000 ppm, preferentemente inferior a 500 ppm, y más preferentemente inferior a 50 ppm, o incluso inferior a 10 ppm, y ventajosamente no contienen azufre.

El carburante o combustible se elige, preferentemente, entre gasóleos, biodiésels, gasóleos de tipo B<sub>x</sub> y fuelóleos tales como fuelóleos domésticos (FOD).



Se entiende por gasóleo de tipo B<sub>x</sub> 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, respectivamente, ésteres metílicos de ácidos grasos (EMAG) y ésteres etílicos de ácidos grasos (EEAG). A la letra "B" le sigue un número x que va 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, distinguimos entre carburantes de gasóleos de tipo B<sub>0</sub> que no contienen ésteres de ácidos grasos, carburantes de gasóleos de tipo B<sub>x</sub> que contienen un x% (v/v) de ésteres de aceites vegetales o animales o ácidos grasos, con mayor frecuencia ésteres metílicos (EMHV o EMAG). Cuando el EAG se utiliza solo en los motores, el carburante se denomina B100.

El carburante o combustible puede contener igualmente aceites vegetales hidrotratados, conocidos por los expertos en la técnica con el nombre de HVO (del inglés "hydrotreated vegetable oil") o HDRD (del inglés "hydrogenation-derived renewable diesel").

Según una realización preferida, el carburante o combustible se elige entre gasóleos, biodiésels y gasóleos de tipo B<sub>x</sub>, aceites vegetales hidrotratados (HVO), y sus mezclas.

La composición de carburante o combustible puede contener igualmente uno o más aditivos adicionales, diferentes de los copolímeros y aditivos de resistencia al frío descritos anteriormente. Dichos aditivos pueden elegirse en particular entre detergentes, agentes anticorrosivos, dispersantes, desemulsionantes, antiespumantes, biocidas, reodorantes, aditivos de procetano, modificadores de la fricción, aditivos lubricantes o aditivos de lubricidad, agentes auxiliares de la combustión (promotores catalíticos de la combustión del hollín), agentes antidesgaste y/o agentes modificadores de la conductividad. Los aditivos especialmente preferidos son los descritos anteriormente en relación con la composición de aditivos según la invención.

Estos aditivos adicionales pueden estar presentes generalmente en cantidades que van de 50 a 1.000 ppm (cada uno).

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

Según una realización, este procedimiento comprende las etapas sucesivas de:

a) determinación de una composición de aditivo(s) más adaptada a la composición de carburante o combustible a tratar, así como a la cantidad (es decir, la tasa de tratamiento) necesaria para alcanzar un valor máximo de temperatura límite de filtrabilidad para la composición de 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 diferente de los copolímeros según la invención, elegido entre aditivos que mejoran las propiedades de fluidez en frío y/o aditivos antisedimentación y/o dispersantes de parafinas y aditivos potenciadores de TLF;

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

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

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

El valor de TLF máximo se define con referencia a la norma NF EN 116. La determinación de la cantidad de composición de aditivo(s) a añadir a la composición de carburante o combustible para lograr el valor objetivo se realiza típicamente en comparación con la composición de carburante o el combustible sin dichas composición de aditivo(s).

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

El procedimiento anterior puede comprender igualmente una etapa adicional después de la etapa b) de verificar el objetivo alcanzado y/o ajustar 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

Ejemplo 1: Síntesis de diferentes polímeros.

Compuestos de partida:

5 El carbonato de dimetilo (DMC) es suministrado por Sigma-Aldrich (99 %). Se desgasifica mediante burbujeo continuo de argón.

El N,N'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN, Sigma-Aldrich, 98 %) se utiliza directamente sin purificación.

El acetato de vinilo (Sigma-Aldrich,  $\geq 99$  %) se purificó mediante una columna de alúmina básica. Se conserva bajo argón.

El etileno (99,995 %) es suministrado por Air Liquide. Se utiliza sin purificación adicional.

El 2-(4-metoxifenoxicarbonotiolto)acetato de metilo.

10 El difenilcarbamoditioato de cianometilo (Sigma-Aldrich, 97 %) se utiliza directamente sin purificación.

Visión general de los copolímeros estadísticos de etileno y acetato de vinilo sintetizados:

[Tabla 1]

Copolímero	Mn en g.mol <sup>-1</sup>	Dispersidad <i>D</i>	Mp en g.mol <sup>-1</sup>	Contenido de acetato de vinilo en % molar
EVA1 invención	3.700	1,59	6.000	13,7
EVA2 invención	3.500	1,37	4.700	13,5
EVA3 comparativo	2.200	1,50	3.200	14,5
EVA4 comparativo	7.300	1,45	11.000	14,3
EVA5 comparativo	1.700	2,4	4.400	16,5

## Generalidades:

15 Las copolimerizaciones de etileno se realizan en un reactor de acero inoxidable de la empresa Parr Instrument Co., equipado con una paleta agitadora, un horno eléctrico, una cámara de inyección, sensores de presión y temperatura, así como una válvula de seguridad (disco de ruptura, 340 bar). La presión máxima de trabajo de etileno es de 250 bar. El reactor se cierra herméticamente mediante dos mordazas de acero. Para poder alcanzar presiones elevadas de etileno, se utiliza un lastre intermedio de 1,5 L. Está equipado con una válvula de seguridad (disco de ruptura, 340 bar). El llenado del lastre se realiza mediante licuefacción de etileno a -20 °C a una presión de 42 bar 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 220 bar. Dependiendo de las condiciones de polimerización, el lastre se calienta para lograr una diferencia de presión suficiente ( $\Delta P > 100$  bar) con respecto a la presión de partida de 220 °C. Para las copolimerizaciones a 75 bar, el lastre se mantiene a temperatura ambiente.

## Protocolo de síntesis del copolímero EVA1, según la invención:

25 Se introducen AIBN (50 mg), 2-(4-metoxifenoxicarbonotiolto)acetato de metilo (250 mg) y acetato de vinilo (7,5 ml) en un Schlenk bajo argón que finalmente se completa con DMC hasta 50 ml (42,5 ml de DMC). Los compuestos almacenados en frío sólo se recogen una vez que han vuelto a la temperatura ambiente.

30 El reactor se acondiciona igualmente por tres ciclos de vacío-argón en caliente. La temperatura del reactor debe ser 2 °C inferior que la temperatura de polimerización (80 °C), para asegurar una rápida estabilización de la temperatura una vez que se introduce la mezcla de reacción.

35 Antes de introducir la solución, se inicia la agitación. La solución se inyecta en el reactor mediante una cánula bajo burbujeo de argón que pasa a través de una cámara de inyección. A continuación, se detiene la alimentación de argón. La alimentación de etileno se realiza inicialmente a través de la cámara de inyección, para impulsar, si es necesario, la solución aún situada en la cámara, hasta una presión de 20 bar. A continuación, se aísla la cámara del propio reactor y se continúa la alimentación de etileno hasta alcanzar la presión de polimerización deseada (75 bar). 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.

- 5 Al final de la polimerización (después de 3 horas de reacción), el reactor se enfría hasta 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. Finalmente, el copolímero se seca bajo una campana de vacío (60 °C, 5 h).

Protocolo de síntesis del copolímero EVA2, según la invención:

Se repitió el protocolo descrito para EVA1, modificando el siguiente parámetro:

- 10 - la duración de la reacción de polimerización: 2 h 10 min.

Protocolo de síntesis del copolímero EVA3, comparativo:

Se repitió el protocolo descrito para EVA1, modificando los siguientes parámetros:

- la cantidad de AIBN (100 mg) y de 2-(4-metoxifenoxicarbonotiolio)acetato de metilo (500 mg);
- la duración de la reacción de polimerización: 3 h 30 min.

15 Protocolo de síntesis del copolímero EVA4, comparativo:

Se repitió el protocolo descrito para EVA1, modificando los siguientes parámetros:

- la cantidad de AIBN (13 mg) y de 2-(4-metoxifenoxicarbonotiolio)acetato de metilo (68 mg);
- la duración de la reacción de polimerización: 1 h 10 min.

Protocolo de síntesis del copolímero EVA5, comparativo:

- 20 Se repitió el protocolo descrito para EVA1, modificando los siguientes parámetros:

- Utilización de difenilcarbamoditioato de cianometilo (260 mg) en lugar de 2-(4-metoxifenoxicarbonotiolio)acetato de metilo;
- la cantidad de acetato de vinilo (9 mL) y de DMC (41 mL).

Ejemplo 2: Evaluación de los rendimientos de la resistencia al frío

- 25 Los polímeros descritos en el ejemplo 1 se ensayaron como aditivos de resistencia al frío en tres composiciones de carburantes de tipo gasóleo denominadas G1, G2 y G3, que son particularmente difíciles de tratar, y cuyas características se detallan en la tabla 2, a continuación:

[Tabla 2]

Característica	Método	G1	G2	G3
Masa volúmica a 15 °C	ISO 12185	831,9 kg/m <sup>3</sup>	828,6 kg/m <sup>3</sup>	831,2 kg/m <sup>3</sup>
Viscosidad a 20 °C	ISO 3104	4,3 mm <sup>2</sup> /s	3,9 mm <sup>2</sup> /s	5,1 mm <sup>2</sup> /s
Viscosidad a 40 °C	ISO 3104	3,1 mm <sup>2</sup> /s	2,6 mm <sup>2</sup> /s	3,5 mm <sup>2</sup> /s
Punto de turbidez (PTR)°	EN 23015	-5 °C	-6 °C	-3 °C
Temperatura límite de filtrabilidad (TLF)	ES 116	-5 °C	-5 °C	-2 °C
Punto de fluidez (PTE)	ASTM D7346	-12 °C	-12 °C	-12 °C
Contenido de parafinas		22,32 % en peso	20,64 % en peso	21,42 % en peso

## ES 2 991 926 T3

Contenido de n-parafinas C16+		10,72 % en peso	9,41 % en peso	11,30 % en peso
Perfil de destilación D86	ISO 3405			
	Punto inicial	163,2 °C	157,2 °C	173,0 °C
	Punto al 5 % vol.	188,8 °C	183,2 °C	196,6 °C
	Punto al 10 % vol.	201,8 °C	191,0 °C	215,4 °C
	Punto al 20 % vol.	224,5 °C	212,8 °C	243,4 °C
	Punto al 30 % vol.	245,4 °C	234,6 °C	261,9 °C
	Punto al 40 % vol.	262,7 °C	255,0 °C	276,0 °C
	Punto al 50 % vol.	277,1 °C	272,5 °C	287,7 °C
	Punto al 60 % vol.	290,2 °C	287,9 °C	299,3 °C
	Punto al 70 % vol.	303,1 °C	302,1 °C	311,4 °C
	Punto al 80 % vol.	316,9 °C	317,8 °C	325,5 °C
	Punto al 90 % vol.	334,0 °C	336,7 °C	343,7 °C
	Punto al 95 % vol.	345,8 °C	348,9 °C	356,2 °C
	Punto final	351,7 °C	353,0 °C	359,0 °C
	Volumen destilado	98,0 ml	97,7 ml	97,4 ml
	Residuo	1,8 ml	1,0 ml	0,6 ml
	Pérdidas	0,2 ml	1,2 ml	1,8 ml

Cada copolímero se añadió en un contenido de 210 ppm en peso (0,021 % en peso) a la composición G1, a la composición G2 y a la composición G3, para dar los gasóleos adicionados G1a, G2a y G3a, respectivamente, de los cuales luego se midió la temperatura límite de filtrabilidad (TLF), según la norma EN 116.

- 5 Los resultados obtenidos para las composiciones de gasóleo G1a y G2a aparecen en la tabla 3, a continuación:

[Tabla 3]

Copolímero	TLF G1a	Diferencia TLF G1 - TLF G1a
EVA1	-15	10
EVA2	-14	9
	TLF G2a	Diferencia TLF G2 - TLF G2a
EVA1	-16	11

Copolímero	TLF G1a	Diferencia TLF G1 - TLF G1a
EVA2	-15	10

Los resultados anteriores muestran que la utilización de los copolímeros EVA1 y EVA2 según la invención conduce a una reducción significativa de la TLF de hasta 10 u 11 puntos en las composiciones de carburante G1a y G2a, respectivamente, con respecto a cada composición de carburante no adicionado G1 y G2.

- 5 Los resultados obtenidos para la composición de gasóleo G3a aparecen en la tabla 4, a continuación:

[Tabla 4]

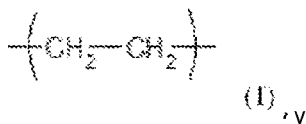
Copolímero	TLF G3a	Diferencia TLF G3 - TLF G3a
EVA1	-12	10
EVA2	-11	9
EVA3	-5	3
EVA5	-6	4

- 10 Los resultados anteriores muestran que la utilización de los copolímeros EVA1 y EVA2 según la invención conduce a una reducción significativa de la TLF de hasta 10 puntos en la composición de carburante G3a. El copolímero comparativo EVA3, cuyo Mp no se ajusta a la invención, conduce a una reducción de sólo 3 puntos, muy inferior a los copolímeros según la invención. El copolímero comparativo 2, cuya dispersidad  $D$  es superior a 1,8, por lo tanto, no según la invención, conduce a una reducción de sólo 4 puntos, muy inferior a los copolímeros según la invención. Estos resultados muestran que la combinación de los dos parámetros, Mp y  $D$ , es lo que permite obtener la mejor ganancia en TLF.

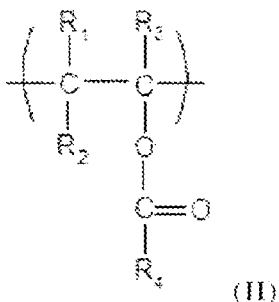
## REIVINDICACIONES

1. Utilización para disminuir la temperatura límite de filtrabilidad medida según la norma NF EN 116 de una composición de carburante o de combustible, de uno o varios copolímeros formados por los siguientes restos:

- del 75 al 95 % en moles de un resto de la fórmula (I) siguiente:



- del 5 al 25 % en moles de uno o más restos de la fórmula (II) siguiente:



en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, y R<sub>3</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, y R<sub>4</sub> representa un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>11</sub>,

teniendo dicho copolímero una masa molar máxima en el pico comprendida en el intervalo que va de 4.000 a 7.000 g.mol<sup>-1</sup> y una dispersidad inferior o igual a 1,8, determinándose estos dos parámetros mediante cromatografía de exclusión estérica.

2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada porque en la fórmula (II) R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, y R<sub>3</sub>, son idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y preferiblemente R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, y R<sub>3</sub> representan todos, un átomo de hidrógeno.

3. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque en la fórmula (II), R<sub>4</sub> representa un grupo alquilo lineal, preferiblemente R<sub>4</sub> se elige entre los grupos metilo, etilo, n-pentilo y n-undecilo (n-C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>), y aún más preferiblemente R<sub>4</sub> es un grupo metilo.

4. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque dicho copolímero se elige entre: copolímeros de etileno y de uno o más ésteres de ácido carboxílico C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> y de alcohol vinílico, y preferiblemente entre: copolímeros de etileno y acetato de vinilo; copolímeros de etileno y propionato de vinilo; terpolímeros de etileno, acetato de vinilo y propionato de vinilo; copolímeros de etileno y hexanoato de vinilo; copolímeros de etileno y laurato de vinilo; y mezclas de estos copolímeros; y más preferiblemente entre copolímeros de etileno y acetato de vinilo.

5. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque dicho copolímero presenta una masa molar en el pico comprendida en el intervalo que va de 4.200 a 6.500 g.mol<sup>-1</sup>, mejor de 4.300 a 6.000 g.mol<sup>-1</sup> y aún mejor de 4.300 a 5.000 g.mol<sup>-1</sup>.

6. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque dicho copolímero presenta una dispersidad comprendida en el intervalo que va de 1 a 1,8; preferiblemente de 1,1 a 1,7; y más preferiblemente de 1,3 a 1,6.

7. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el copolímero comprende del 77 al 92 % en moles de restos de fórmula (I), preferiblemente del 80 al 88 % en moles, y más preferiblemente del 82 al 87 % en moles.

8. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el copolímero comprende del 8 al 23 % en moles de restos de fórmula (II), más preferiblemente del 12 al 20 % en moles y aún mejor del 13 al 18 % en moles.

9. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el copolímero es un copolímero estadístico.

10. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la composición de carburante o de combustible se elige entre gasóleos, biodiésels, gasóleos tipo B<sub>x</sub> que contienen x% (v/v) de ésteres de aceites vegetales o animales o de ácidos grasos siendo x un número que va de 0 a 100, aceites vegetales hidrotratados (HVO) y fuelóleos tales como fuelóleos domésticos (FOD).
- 5 11. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque 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 de combustible, preferiblemente en un contenido que varía del 0,001 al 0,2 % en peso, más preferiblemente del 0,005 al 0,1 % en peso, y aún mejor del 0,01 al 0,04 % en peso, con respecto al peso total de la composición de carburante o de combustible.
- 10 12. Composición de aditivos que comprende un copolímero tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, y uno o más aditivos de resistencia al frío, diferentes de los copolímeros que consisten en restos de fórmula (I) y restos de fórmula (II) que tienen una masa molar en el pico de M<sub>p</sub> comprendida en el intervalo que va de 4.000 a 7.000 g.mol<sup>-1</sup> y una dispersidad inferior o igual a 1,8, elegidos entre aditivos antisedimentación y/o dispersantes de parafinas, aditivos potenciadores de TLF, aditivos que mejoran las propiedades de fluidez en frío (CFI) y mezclas de estos aditivos; preferiblemente uno o más aditivos antisedimentación y/o dispersantes de parafinas, más preferiblemente elegidos del grupo que consiste en copolímeros de ácido (met)acrílico/(met)acrilato de alquilo amidado por una poliamina, productos de condensación de uno o más ácidos carboxílicos con una o más poliaminas, alquénilsuccinimidas de poliamina, derivados de ácido ftalámico y de aminas grasas de doble cadena, resinas de alquilfenol opcionalmente injertadas, resinas de alquilfenol-aldehído modificadas e incluso más preferiblemente
- 15 20 resinas de alquilfenol y resinas de alquilfenol injertadas, por ejemplo, con grupos funcionales tales como poliaminas.
13. Composición de carburante o de combustible, que comprende:
- al menos una fracción de hidrocarburos derivada de una o más fuentes elegidas entre el grupo que consiste en fuentes minerales, animales, vegetales y sintéticas, y
  - al menos un copolímero tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 25 14. Composición según la reivindicación anterior, caracterizada porque contiene dicho o dichos copolímeros en un contenido de al menos el 0,0005 % en peso, con respecto al peso total de la composición de carburante o de combustible, preferiblemente en un contenido que varía del 0,001 al 0,2 % en peso, más preferiblemente del 0,005 al 0,1 % en peso, y aún mejor del 0,01 al 0,04 % en peso, con respecto al peso total de la composición de carburante o de combustible.
- 30 15. Procedimiento para reducir la temperatura límite de filtrabilidad, medida según la norma NF EN 116, de una composición de carburante o de combustible, que comprende una etapa de tratamiento de dicha composición con al menos un copolímero tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.