

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 803**

51 Int. Cl.:

C08F 255/02 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.07.2008 PCT/FR2008/001119**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.04.2009 WO09044021**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2008 E 08835532 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2178935**

54 Título: **Polímeros de etileno y de ésteres de vinilo modificados por injerto, y su procedimiento de preparación**

30 Prioridad:

27.07.2007 FR 0705514

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

13.12.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TORT, FRÉDÉRIC;
PAPIN, GÉRALDINE y
HEROGUEZ, VALÉRIE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 593 803 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

Polímeros de etileno y de ésteres de vinilo modificados por injerto, y su procedimiento de preparación

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a la síntesis y utilización de polímeros a base de etileno y de éster de vinilo modificados por injerto para mejorar su solubilidad en los hidrocarburos líquidos y reducir su viscosidad, como aditivos bifuncionales eficaces para reducir la filtrabilidad y la fluidez a baja temperatura de los hidrocarburos líquidos en particular los destilados medios procedentes de la destilación del petróleo y los petróleos crudos.

Contexto técnico y antecedentes de la invención

10 Desde hace mucho tiempo, la industria petrolera ha desarrollado aditivos que favorecen la filtrabilidad de los carburantes a bajas temperaturas: son los polímeros de etileno y de acetato de vinilo y/o de propionato de vinilo (EVA o EVP), denominados aditivos TLF (Temperatura Límite de Filtrabilidad). Tienen un papel de modificador de cristalización y más particularmente el papel de limitar la aglomeración y el tamaño de los cristales de parafina formados a baja temperatura, por ejemplo inferior a 5°C, a fin de pasar los filtros colocados en el interior de los motores de combustión interna o en las instalaciones de calefacción. Este tipo de aditivos, conocido muy
15 ampliamente por el experto en la técnica, se añade de forma sistemática a los destilados medios de tipo clásico a la salida de la refinería. Estos destilados aditivados se utilizan como carburantes para motor diesel o como combustible de calefacción. Se pueden añadir cantidades suplementarias de estos aditivos a los carburantes vendidos en las estaciones de servicio principalmente para cumplir con las especificaciones para frío intenso.

20 Se han descrito otros tipos de aditivos como los copolímeros de etileno, de acetato de vinilo y de éster de vinilo ramificado tales como los neodecanoato de vinilo (VEoVA) que desempeñan un papel sobre la TLF, principalmente en el documento US 2004/0226216.

25 Para mejorar a la vez la TLF y el punto de fluidez de los destilados, se añade a estos aditivos de TLF (EVA o EVP) unos aditivos que tengan la función de actuar bien solos o bien en combinación con estos aditivos sobre el punto de fluidez de los destilados. La técnica anterior describe abundantemente dichas combinaciones de aditivos que mejoran a la vez la temperatura límite de filtrabilidad y la temperatura de fluidez a bajas temperaturas de los destilados hidrocarbonados de tipo clásico.

30 Así, la patente US 3275427 describe un destilado medio de fracción de destilación comprendida entre 177 y 400°C que contiene un aditivo constituido por 90 a 10% en peso de un copolímero de etileno que comprende de 10 a 30% de restos de acetato de vinilo de peso molecular comprendido entre 1.000 y 3.000 y de 10 a 90% en peso de un poliacrilato de laurilo y/o de polimetacrilato de laurilo de masa molecular en peso que varía de 760 a 100.000. Se ha observado que la combinación de estos poliacrilatos y de estos EVA mejora a la vez la temperatura de filtrabilidad determinada según la norma NF EN116 y la temperatura de punto de fluidez determinada por la norma NF 60105.

35 Para el transporte de los petróleos crudos y destilados pesados por oleoducto, los autores de la patente US 3726653 han debatido la mejora de la fluidez principalmente a bajas temperaturas a las que estos productos podían congelarse en los oleoductos. Para mejorar estas propiedades en composiciones hidrocarbonadas que contienen parafinas de las que un 5 a 20% en peso tienen un punto de ebullición superior a 350°C y un punto de reblandecimiento superior a 35°C, los inventores proponen añadir a estas composiciones de 10 ppm a 2% en peso de una mezcla de polímero de un éster olefínico de ácidos carboxílicos de 3 a 5 átomos de carbono con un alcohol de 14 a 30 átomos de carbono y de masa molecular en peso que varía de 1.000 a 1.000.000, con un
40 copolímero de etileno y de acetato de vinilo (EVA) que comprende de 1 a 40, preferentemente de 14 a 24 restos de acetato de vinilo de masa molecular media de 20.000 a 60.000, variando la relación molar entre el polímero de éster olefínico y el copolímero de etileno y de acetato de vinilo de 0,1 a 10:1.

45 Para controlar el tamaño de los cristales de parafinas presentes en contenidos de menos de 3% en destilados medios que tienen un punto de ebullición comprendido entre 120°C y a 480°C, los autores de la patente US 4156422 proponen añadir a estos destilados medios de 10 ppm a 1% en peso de una mezcla de un homopolímero de un éster olefínico de ácido acrílico o metacrílico que comprende una cadena alquilo de 14 a 16 átomos de carbono y de masa molecular en peso que varía de 1.000 a 200.000, con un copolímero de etileno y de acetato de vinilo de masa molecular media en número inferior a 4.000, variando la relación molar entre el
50 homopolímero de éster olefínico y el copolímero etileno y acetato de vinilo de 0,1:1 a 20:1.

55 Sin embargo, los recursos en bases para destilados medios se han diversificado y ahora presentan composiciones muy diferentes a las de los destilados medios producidos anteriormente y para los que se habían desarrollado los aditivos de filtrabilidad principalmente los que son a base de copolímeros de EVA o de EVP. Asimismo, la evolución de las especificaciones desde el año 2000, y más recientemente en 2005, ha llevado al refinador a formular de forma diferente los destilados para su utilización como carburantes diesel en los motores, y fueloil para uso doméstico en las instalaciones de calefacción.

Los destilados utilizados generalmente proceden de las operaciones de refinado principalmente de la destilación directa de los hidrocarburos, procedimientos de craqueo térmico, hidro craqueo y/o craqueo catalítico y procedimientos de viscorreducción.

5 Con la creciente solicitud de carburantes diesel, el refinador busca introducir fracciones de fuentes diferentes a las de las petroleras que son más difíciles de utilizar en estos carburantes ya que inducen en éstos comportamientos de resistencia al frío mucho peores, aumentando la temperatura de filtrabilidad y la temperatura de fluidez de estos. Entre estas nuevas fuentes de destilados, se encuentran:

- las fracciones más pesadas procedentes de procedimientos de craqueo y de viscorreducción concentradas en parafinas pesadas, que comprenden más de 18 átomos de carbono,

10 - los destilados sintéticos procedentes de la transformación del gas tales como los que proceden del procedimiento Fischer Tropsch,

- los destilados sintéticos procedentes del tratamiento de la biomasa de origen vegetal o animal, principalmente como el NexBTL,

- y los aceites y/o ésteres de aceites vegetales o animales.

15 Estas nuevas bases carburantes se pueden utilizar solas o en mezcla con destilados medios petroleros como base carburante y/o base de fueloil para uso doméstico, y comprenden cadenas parafínicas largas superiores o iguales a 16 átomos de carbono.

20 Se ha constatado que la temperatura de filtrabilidad de los destilados obtenidos por combinación de bases petroleras y de estas nuevas fuentes había aumentado y que la adición de aditivos clásicos de filtrabilidad de tipo EVA y/o EVP podía resultar ineficaz frente al descenso de esta temperatura de filtrabilidad. Además estos aditivos no se solubilizan bastante bien en ellos.

Se ha constatado este mismo fenómeno con fracciones de destilados medios de nuevos petróleos crudos llegados al mercado, mucho más ricos en parafinas de cadenas largas que los comúnmente refinados.

25 Existe por lo tanto una necesidad de adaptar los aditivos de filtrabilidad a estas nuevas bases de destilados, y encontrar soluciones para mejorar conjuntamente el punto de fluidez y la solubilidad de éstos.

30 Una de las vías elegidas por la solicitante es la mejora de la actividad de los aditivos de filtrabilidad clásicos de tipo polímero de etileno y de éster de vinilo, con relación a la temperatura límite de filtrabilidad de las nuevas bases de destilados medios y de su mezcla con destilados clásicos gracias a modificaciones químicas de estos polímeros de etileno y de éster de vinilo que consiste en introducir injertos a lo largo de la cadena polimérica. Estos injertos tienen como objetivo mejorar la solubilidad de estos polímeros de etileno y de éster de vinilo en las nuevas bases sin alterar sus características como modificadores de cristalización, y por lo tanto su eficacia como aditivos de temperatura límite de filtrabilidad y de punto de fluidez.

En la patente US 4161452, se describe el injerto de monómeros polimerizables tales como ácidos carboxílicos insaturados en polímeros poliolefínicos utilizando procedimientos radicálicos en presencia de iniciadores.

35 En la patente US6106584, se describen copolímeros que comprenden unidades de etileno y unidades (2 ó más) que derivan de monómeros de éster de acrilato y metacrilato de alquilo esterificados por grupos alquilo que tengan hasta 15 átomos de carbono. Estos copolímeros se preparan por métodos clásicos de polimerización radicálica en disolución con iniciadores de polimerización a altas presiones, siendo estos métodos particularmente difíciles de aplicar.

40 El documento US 2006/0137242 describe aditivos anti-sedimentación para destilados de aceites minerales de baja tasa de azufre, principalmente destilados medios, destinados a mejorar las propiedades de fluidez de dichos aceites y particularmente la dispersabilidad de las parafinas a baja temperatura; estos aditivos son copolímeros injertados susceptibles de ser obtenidos por medio de injerto de un éster de acrilato de alquilo de C8-C22 en un copolímero de EVA que contiene de 3,5 a 21% en moles de acetato de vinilo y tiene preferentemente una masa molecular en número (Mn) comprendida entre 1.000 y 10.000 g/mol.

50 El documento US 2007/0157509 describe también aditivos anti-sedimentación para destilados de aceites minerales de baja tasa de azufre, principalmente destilados medios, destinados a mejorar las propiedades de fluidez de dichos aceites y particularmente la dispersabilidad de las parafinas a baja temperatura; estos aditivos son copolímeros injertados susceptibles de ser obtenidos por medio de injerto de un éster de acrilato de alquilo de C8-C22 en un copolímero de etileno y de 0,5 a 16% en moles de al menos un éster de vinilo $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCO}-\text{R}^1$ y que no contiene más del 3,5% en moles de acetato de vinilo; estos copolímeros tienen preferentemente un Mn comprendido entre 1.000 y 10.000 g/mol. Preferentemente se utilizan en combinación con otros coaditivos de tipo resina alquilo fenólica y un aditivo de TLF de tipo EVA.

5 Un método menos clásico para introducir ramificaciones de tipo polimérico a lo largo de la cadena polimérica ha sido descrito por García F.G. et al. en *Eur Polym J.* 2002, 38, 759. Se trata de un injerto de polimetacrilato de metilo en un copolímero de EVA por reacción de polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP) en presencia de un sistema catalítico que comprende CuCl y Bipiridina a 80°C que permite alcanzar una tasa de injerto de al menos 12%. Dicho método es más fácil de aplicar ya que no utiliza alta presión.

Resumen de la invención

El primer objetivo de la presente invención es el de proporcionar copolímeros de etileno y de éster de vinilo modificados químicamente para injerto de ramificaciones.

10 Las modificaciones químicas de los copolímeros de etileno y de éster de vinilo permiten por una parte reducir la viscosidad de estos polímeros y por otra parte mejorar su solubilidad en los hidrocarburos líquidos a la vez que conservan incluso mejoran su eficacia para modificar el proceso de cristalización de las parafinas contenidas en los hidrocarburos.

15 Otro objetivo de la invención es el de proporcionar un procedimiento de preparación de estos polímeros, principalmente por medio de un procedimiento ATRP adaptado al injerto químico de polímeros de EVA con poliácridatos, es decir un procedimiento ATRP mejorado con relación al descrito en la bibliografía.

En la patente US 4202845, se describen copolímeros de etileno y de acetato de vinilo injertados por una mezcla de una proporción mayor de éster de ácido acrílico y de una proporción menor de un comonomero etilénico insaturado vulcanizable.

20 La aplicación tiene en particular como objetivo la aditivación de bases de tipo destilado para carburante diesel o para fueloil para uso doméstico, ricos en parafinas, poco aromáticos y en consecuencia que tengan, un bajo poder disolvente.

Esta invención presenta la ventaja de proporcionar polímeros muy fácilmente solubles en los hidrocarburos, de más baja viscosidad como y que se pueden utilizar aditivos de filtrabilidad para hidrocarburos.

25 La mejora de solubilidad aportada por el injerto de los polímeros de etileno y de éster de vinilo permite obtener hidrocarburos aditivados con polímeros injertados que conservan sus características de filtrabilidad inicial a temperatura ambiente y que permanecen perfectamente filtrables a nivel de los filtros que se encuentran generalmente antes de los sistemas de alimentación de motor o de las instalaciones de calefacción.

30 Por otra parte, la disminución de viscosidad de los polímeros aportada por injerto permite acceder a disoluciones concentradas de polímero en los hidrocarburos de contenido reducido en disolvente aromático, sin penalizar el bombeo y la realización de estas disoluciones (limitaciones de viscosidad y de comportamiento reológico en los sistemas de bombeo o de inyección).

Con esta finalidad, la presente invención propone un copolímero de etileno y de éster de vinilo injertado, de masa molar superior a $10.000 \text{ g.mol}^{-1}$ que comprende:

35 a) una unidad derivada del etileno de fórmula A $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ en la que n es un número entero que varía de 45 a 650;

b) al menos una unidad de fórmula B: $-(\text{CH}_2-\text{CHOCOR}_1)_{m-x}-$ en la que m es un número entero que varía de 5 a 110, y R₁ es al menos un grupo elegido entre los grupos alquilo lineal o ramificado de C₁-C₁₅;

c) una unidad de fórmula C: $-(\text{CH}_2-\text{CHOH})_{x_1}-$ en la que x₁ va de 0 a 0,95x;

40 d) al menos una unidad de fórmula D: $-(\text{CH}_2-\text{CHG})_{x_2}-$ o de fórmula D': $-\text{CH}_2\text{C}(\text{OCOCH}_3\text{Q})_{x_2}-$ en la que x₂ siempre es diferente a 0 y varía de 0,05x a x, preferentemente x₂ vale x y G representa un grupo de fórmula G1 o G2 o G3 donde

G1 está representado por la fórmula $-\text{OCOCHCH}_3\text{Q}-$

G2 está representado por la fórmula $-\text{OCOCH}_2\text{Q}-$

G3 está representado por la fórmula $-\text{OCOCH}_2\text{SQ}-$

45 en las que Q representa:

- bien una unidad de fórmula Q1 $-(\text{CH}_2-\text{CZCOOR})_{p_1}-\text{X}_q$ donde p₁ varía de 1 a 800;

- bien una unidad de fórmula Q2 $-(\text{CH}_2-\text{CZOCOR})_{p_2}-\text{X}_q$ donde p₂ varía de 1 a 100;

donde X representa un halógeno, preferentemente Br o I, q varía de 0 a 1, Z representa un hidrógeno o un CH₃, R representa un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado de C₁-C₃₀, preferentemente de C₄-C₁₅;

copolímero en el que:

- 5 $x = x_1 + x_2$ y x varía de 0,25 a 55;
- el % en moles de unidades A en el polímero es de 29 a 97% en moles;
- el % en moles de unidades B en el polímero es de 1 a 20% en moles;
- el % en moles de unidades C en el polímero es de 0 a 10% en moles;
- 10 el % en moles de unidades D o D' en el polímero es de 0,6 a 64% en moles y el % en moles de las unidades Q en D o D' es de 8,2 a 99,9% en moles.

Según un modo de realización, el copolímero de etileno y de éster de vinilo injertado tiene una masa molar comprendida entre 10.500 y 30.000 g. mol⁻¹, y comprende:

- a) una unidad derivada del etileno de fórmula A $-(CH_2-CH_2)_n-$ en la que n es un número entero que varía de 45 a 650, preferentemente de 75 a 520,
- 15 b) al menos una unidad de fórmula B: $-(CH_2-CHOCOR_1)_{m-x}-$ en la que m es un número entero que varía de 5 a 110, preferentemente de 10 a 75, y R₁ es al menos un grupo elegido entre los grupos alquilo lineal o ramificado de C₁-C₁₅;
- c) una unidad de fórmula C: $-(CH_2-CHOH)_{x_1}-$ en la que x₁ va de 0 a 0,95x, preferentemente x₁ vale 0;
- 20 d) al menos una unidad de fórmula D: $-(CH_2-CHG)_{x_2}-$ en la que x₂ siempre es diferente de 0 y varía de 0,05x a x, preferentemente x₂ vale x y G representa un grupo de fórmula G1-OCOCHCH₃Q- en el que Q representa:
- bien una unidad de fórmula Q1 $-(CH_2-CZCOOR)_{p_1}-X_q$ donde p₁ varía de 1 a 800, preferentemente de 1 a 50;
 - bien una unidad de fórmula Q2 $-(CH_2-CZOCOR)_{p_2}-X_q$ donde p₂ varía de 1 a 100, preferentemente de 1 a 10;
- 25 donde X representa un halógeno, preferentemente Br, q varía de 0 a 1, Z representa un hidrógeno o un CH₃, R representa un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado de C₁-C₃₀, preferentemente de C₄-C₁₅;

copolímero en el que:

- 30 $x = x_1 + x_2$ y x varía de 0,25 a 55, preferentemente de 0,5 a 40;
- el % en moles de las unidades A en el polímero es de 29 a 97% en moles, preferentemente de 54 a 90% en moles;
- el % en moles de las unidades B en el polímero es de 1 a 20% en moles, preferentemente de 3,5 a 11% en moles;
- 35 el % en moles de las unidades C en el polímero es de 0 a 10% en moles, preferentemente 0% en moles;
- el % en moles de unidades D en el polímero es de 0,6 a 64% en moles, preferentemente de 2,3 a 42% en moles y el % en moles de unidades Q en D va de 8,2 a 99,9% en moles, preferentemente de 35 a 98,7% en moles.

40 Preferentemente, en los copolímeros de la invención Q representa una unidad de fórmula Q1 $-(CH_2-CZCOOR_{q_1})_{p_1}-X_q$ en la que q vale 0, p₁ varía de 1 a 50.

Preferentemente, en los copolímeros de la invención R_{q1} representa un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado de C₆-C₁₅ de preferencia de C₆-C₁₂, siendo preferido el acrilato de 2-etilhexilo.

45 Preferentemente, en los copolímeros de la invención, Q representa una unidad de fórmula Q2 $-(CH_2-CZOCOR_{q_2})_{p_2}-X_q$ en la que q vale 0, p₂ varía de 1 a 10, Z es H, y R_{q2} representa un grupo alquilo ramificado de C₅ a C₂₅ preferentemente de C₅ a C₁₅ en el que la ramificación se sitúa en cualquier punto del radical alquilo, preferentemente en posición 2 ó 3 de la cadena alquilo, preferentemente de forma que se obtenga un carbono terciario.

Preferentemente, en los copolímeros de la invención, el grupo OCOR_{q2} se elige entre los grupos pivalato, isopentanoato, isohecanoato, 2-etilhexanoato, isononanoato, isodecanoato, isotridecanoato, neononanoato, neodecanoato y neoundecanoato.

- 5 Preferentemente, en los copolímeros de la invención, el radical OCOR_{q2} proviene de los ácidos grasos vegetales y/o animales en los que el grupo R_{q2} comprende cadenas alquilo saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas de C_8 a C_{25} , preferentemente de C_{12} a C_{15} .

Según un modo de realización, en los copolímeros de la invención, la unidad de fórmula B representa:

- a) bien una unidad de fórmula $\text{B}' - (\text{CH}_2\text{-CHOCOR}'_1)_{m'-x}$ en la que R'_1 es el grupo CH_3 , m' varía de 10 a 75;
- 10 b) bien una unidad de fórmula $\text{B}'' - (\text{CH}_2\text{-CHOCOR}''_1)_{m''-x}$ en la que R''_1 es el grupo C_2H_5 , m'' varía de 10 a 75;
- c) bien una unidad de fórmula $\text{B}''' - (\text{CH}_2\text{-CHOCOR}'''_1)_{m'''-x}$ en la que R'''_1 es un grupo alquilo ramificado de C_5 a C_{15} en el que la ramificación se sitúa en no importa qué punto del radical alquilo, preferentemente en posición 2 ó 3 de la cadena alquilo, preferentemente de forma que se obtenga un
- 15 carbono terciario, m''' varía de 10 a 75;
- bien una mezcla de estas, preferentemente la mezcla de las unidades B' y B'' o de las unidades B' y B''' o de las unidades B'' y B''' .

Según un modo de realización, en el copolímero según la invención:

- $n = 79$ a 515 ;
- 20 la unidad de fórmula B representa una unidad de fórmula $\text{B}' - (\text{CH}_2\text{-CHOCOR}'_1)_{m'-x}$ en la que R'_1 es el grupo CH_3 , y m' varía de 10 a 71;
- x varía de 0,5 a 36 con $x_1 = 0$
- Q representa una unidad de fórmula $\text{Q1} - (\text{CH}_2\text{-CHCOOR})_{p1}\text{-X}_q$ en la que q vale 0, $p1$ varía de 1 a 50, y
- 25 R representa un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado de $\text{C}_1\text{-C}_{30}$, preferentemente de $\text{C}_4\text{-C}_{15}$, ventajosamente de $\text{C}_6\text{-C}_{15}$ y todavía más ventajosamente de $\text{C}_6\text{-C}_{12}$, y más particularmente el acrilato de 2-etilhexilo,
- el % en moles de unidades A en el polímero es de 54 a 90% en moles;
- el % en moles de unidades B en el polímero es de 3,5 a 11% en moles;
- el % en moles de unidades C en el polímero es de 0% en moles;
- 30 el % en moles de unidades D en el polímero es de 2,3% a 42% en moles y el % en moles de unidades Q en la unidad D es de 35% a 98,7% en moles.

Según otro objetivo, la invención propone un procedimiento de preparación de los polímeros injertados según la invención que comprende las siguientes etapas:

- i) suministrar de un polímero de etileno y de éster de vinilo de partida que comprende:
- 35 a) unidades derivadas del etileno de fórmula $\text{A} - (\text{CH}_2\text{-CH}_2)_n\text{-}$
- b) al menos una unidad de fórmula $\text{B}: - (\text{CH}_2\text{-CHOCOR}_1)_{m-}$ en la que R_1 es al menos un grupo elegido entre los grupos alquilo lineales o ramificados de $\text{C}_1\text{-C}_{15}$; un grupo CH_2SH o CH_2I ;
- variando n y m en rangos de valores tales que las masas moleculares medias en número Mn del polímero de partida van de 3.000 a 20.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; y luego
- 40 ii) introducir un iniciador de radicales libres y reacción de polimerización radicalica a nivel de los sitios de iniciación de un monómero polimerizable de fórmula $\text{M1} \text{CH}_2=\text{CZCOOR}$, o bien de fórmula $\text{M2} \text{CH}_2=\text{CZOCOR}$, monómero M1 o M2 en el que Z representa un hidrógeno o un CH_3 , el grupo R representa un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado de $\text{C}_1\text{-C}_{30}$, reacción tal que el
- 45 grado de polimerización $p1$ del monómero M1 para dar la unidad Q1 en el sitio de iniciación va de 1 a 800, o bien el grado de polimerización $p2$ del monómero M2 para dar la unidad Q2 sobre el sitio de iniciación va de 1 a 100.

Según un modo de realización el procedimiento de preparación de los polímeros injertados según la invención comprende las etapas de:

j) suministrar un polímero de etileno y de éster de vinilo de partida que comprende:

a) unidades derivadas del etileno de fórmula A $-(CH_2-CH_2)_n-$

5 b) al menos una unidad de fórmula B: $-(CH_2-CHOCOR_1)_m-$ en la que R_1 es al menos un grupo elegido entre los grupos alquilo lineales o ramificados de C_1-C_{15} ;

variando n y m en rangos de valores tales que las masas moleculares medias en número M_n del polímero de partida van de 3.000 a 20.000 $g \cdot mol^{-1}$; y luego

10 jj) reacción de hidrólisis parcial de los ésteres de alquilo presentes en la unidad B tal que la tasa de hidrólisis es inferior o igual al 50% de los sitios hidrolizables, preferentemente inferior al 20% de dichos sitios, y luego

15 jjj) reacción de esterificación al menos parcial de estos sitios mediante un halogenuro de ácido halogenado de fórmula $XOC-CH_2-jX_j-CH_3$ en la que j vale 1 ó 2 y X representa un halógeno de preferencia Cl, tal que la tasa de esterificación es superior al 50%, preferentemente 80% o incluso 100%; y luego

20 jjjj) reacción de polimerización a nivel de los sitios de iniciación portadores de un halógeno, de un monómero de fórmula M1 $CH_2=CZCOOR$, o bien de un monómero de fórmula M2 $CH_2=CZOCOR$, monómero en el que Z representa un hidrógeno o un CH_3 , el grupo R representa un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado de C_1-C_{30} , reacción tal que el grado de polimerización p1 del monómero M1 para dar la unidad Q1 sobre el sitio de iniciación va de 1 a 50, o bien el grado de polimerización p2 del monómero M2 para dar la unidad Q2 sobre el sitio de iniciación va de 1 a 6.

25 Según un modo de realización en el procedimiento de preparación según la invención la etapa jjjj) se efectúa por polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP) en presencia de un sistema catalítico que comprende un metal de transición, preferentemente un halogenuro de cobre, tal como el CuBr, y un ligando nitrogenado.

Según otro modo de realización en el procedimiento de preparación según la invención la etapa jjjj) se efectúa por vía radicalica en presencia de un iniciador de radicales.

30 Según otro modo de realización en el procedimiento de preparación según la invención la etapa jj) va seguida de una etapa kkk) de injerto de un poliacrilato funcionalizado de fórmula $TOC-(CH_2-CHCOOR)_{p1}-$ en la que p1 y R son tal como se han definido anteriormente y T representa un halógeno en particular el Cl o un grupo OH, en los grupos alcohol del copolímero parcialmente hidrolizado obtenido en la etapa jj).

Preferentemente, en el procedimiento según la invención la tasa de injerto en peso de las unidades de copolímeros Q1 ó Q2 obtenidos por polimerización de los monómeros de tipo M1 o M2 en los sitios de iniciación es de 10 a 80% preferentemente de 15 a 70%.

35 Según otro objetivo la invención proporciona una disolución concentrada de un polímero según la invención en un destilado hidrocarbonado, preferentemente a una concentración de más del 50% en peso, preferentemente de 60 a 80% en peso.

Según otro objetivo la invención propone la utilización de la disolución concentrada como aditivo de filtrabilidad y de fluidez para los hidrocarburos de tipo destilados medios.

40 Preferentemente, esta utilización se efectúa en los hidrocarburos cuyo contenido en n-parafinas que contienen más de 18 átomos de carbono es superior a 4% en peso.

Preferentemente se utiliza la disolución concentrada según la invención como base para los carburantes para motores diesel y fueloil para uso doméstico.

45 Según otro objetivo la invención propone un aditivo bifuncional para reducir la filtrabilidad y la fluidez a baja temperatura de los hidrocarburos líquidos que comprenden un polímero injertado según la invención.

Según otro objetivo la invención propone destilados medios que comprenden al menos una parte principal de una fracción hidrocarbonada de tipo destilado medio de contenido en azufre inferior a 5.000 ppm, preferentemente inferior a 500 ppm, y más preferentemente inferior a 50 ppm, y de una parte menor de al menos un aditivo bifuncional de filtrabilidad y de fluidez definido anteriormente.

50 Preferentemente, en los destilados según la invención, la parte principal está constituida por destilados de temperatura de ebullición comprendida entre 150 y 450°C, de temperatura de cristalización de comienzo T_{cc}

- superior o igual a -5°C , preferentemente comprendida entre -5°C y $+10^{\circ}\text{C}$, y comprende los destilados de destilación directa, los destilados a vacío, los destilados hidrotratados, los destilados procedentes del craqueo catalítico y/o del hidro craqueo de destilados a vacío, los destilados obtenidos por procedimientos de conversión tipo ARDS (por desulfuración de residuo atmosférico) y/o de viscorreducción, los destilados procedentes de la valorización de las fracciones Fischer Tropsch, los destilados procedentes de la conversión BTL (biomasa a líquido) de la biomasa vegetal y/o animal, tomada sola o en combinación, y los ésteres de aceites vegetales y animales o sus mezclas.
- 5 Preferentemente, los destilados según la invención tienen un contenido en n-parafinas que contienen más de 18 átomos de carbono superior a 4% en peso.
- 10 Preferentemente, los destilados según la invención tienen un contenido en peso de n-parafinas cuyo número de carbono es superior a 24, es superior o igual a 0,7%.
- Preferentemente, los destilados según la invención tienen un contenido en peso de n-parafinas que contienen un número de carbono que varía de C24 a C40 varía de 0,7 a 2%.
- 15 Según otro objetivo la invención propone carburantes diesel que comprenden de 0 a 500 ppm de azufre y que comprenden al menos un destilado según la invención.
- Preferentemente, el carburante comprende un destilado según la invención en el que la parte menor comprende de 10 a 5.000 ppm de al menos un aditivo bifuncional de filtrabilidad y de fluidez descrito anteriormente eventualmente en mezcla de otros aditivos detergentes, dispersantes, desemulsificantes, antiespumantes, biocida, reodorantes, mejorantes de cetano, anticorrosión, modificadores de fricción, mejorantes de lubricación, de combustión, de punto de turbidez, punto de fluidez, de antisedimentación y de conductividad.
- 20 Según otro objetivo la invención propone un fueloil de calefacción que comprende de 0 a 5.000 ppm de azufre que comprende al menos un destilado según la invención.
- Según otro objetivo la invención propone un fueloil pesado que comprende al menos un destilado según la invención.
- 25 **Descripción detallada de los modos de realización**
- Descripción de los polímeros de partida
- Los copolímeros de etileno y de éster de vinilo de partida utilizados en el procedimiento de la invención son copolímeros estadísticos que comprenden:
- a) una unidad derivada del etileno de fórmula A $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$
- 30 b) al menos una unidad de fórmula B: $-(\text{CH}_2-\text{CHOCOR}_1)_m-$ en la que R_1 es al menos un grupo elegido entre los grupos alquilo lineal o ramificado de C_1 - C_{15} , el grupo CH_2SH o CH_2I ;
- variando n y m en rangos de valor tales que las masas moleculares medias en número M_n del polímero de partida van de 3.000 a 20.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, preferentemente de 5.000 a 15.000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Preferentemente n es un número entero que varía de 45 a 650 y m es un número entero que varía de 5 a 110.
- 35 Según un modo particular, la unidad de fórmula B representa:
- a) bien una unidad de fórmula B': $-(\text{CH}_2-\text{CHOCOR}'_1)_m-$ en la que R'_1 es el grupo CH_3 , m' varía de 10 a 75;
- b) bien una unidad de fórmula B'': $-(\text{CH}_2-\text{CHOCOR}''_1)_m-$ en la que R''_1 es el grupo C_2H_5 , m'' varía de 10 a 75;
- 40 c) bien una unidad de fórmula B''': $-(\text{CH}_2-\text{CHOCOR}'''_1)_m-$ en la que R'''_1 es un grupo alquilo ramificado de C_5 a C_{15} en el que la ramificación está situada en cualquier punto del radical alquilo, preferentemente en posición 2 ó 3 de la cadena alquilo, preferentemente de forma que se obtenga un carbono terciario, m''' varía de 10 a 75;
- 45 o bien una mezcla de estas, preferentemente la mezcla de las unidades B' y B'' o la mezcla de las unidades B' o B'' con B'''.
- Preferentemente el grupo OCOR_1 es un acetato de vinilo EVA o un propionato de vinilo EVP o incluso un neoalcanoato de vinilo EVeO. También se pueden utilizar unidades de fórmula B en la que R_1 es un grupo CH_2SH o CH_2I .

El número m de grupos ésteres, y su distribución estadística a lo largo de la cadena es lo que controla la longitud media de los segmentos de polietileno, y en consecuencia la solubilidad del polímero en el gasóleo. El EVA y/o EVP y/o EVeO se puede incorporar en el cristal de parafina, y así controlar la cristalización de las parafinas modificando el tamaño y la forma de los cristales.

- 5 En el caso c) relativo a la unidad de fórmula B'' los grupos ésteres de alquilo ramificados son grupos C_5 a C_{15} en el que la ramificación se sitúa en cualquier punto del radical alquilo, preferentemente en posición 2 ó 3 de la cadena alquilo, preferentemente de forma que se obtenga un carbono terciario. Preferentemente el grupo neoalcanoato $OCOR'''$ se elige entre los grupos pivalato, isopentanoato, isohexanoato, 2-etilhexanoato, isononanoato, isodecanoato, isotridecanoato, neononanoato, neodecanoato y neoundecanoato.

- 10 Descripción general de los procedimientos de preparación de los polímeros injertados según la invención

El procedimiento de preparación de polímeros a base de etileno y de éster de vinilo, según la invención se efectúa en presencia de iniciadores de radicales, por ejemplo de tipo peróxido. Este agente va a permitir iniciar la reacción de polimerización radicalica de un monómero de vinilo sustituido en el copolímero de etileno y de éster de vinilo de partida tal como se ha descrito anteriormente. En esta etapa se forman los sitios de iniciación en los que se efectúa la copolimerización del monómero, según un procedimiento clásico de polimerización radicalica.

- 15 Así, o bien se pasa por la formación de un radical libre C^\bullet situado en el esqueleto del polímero de etileno y de éster de vinilo de partida al nivel del carbono terciario de la unidad B y correspondiente a: $-(CH_2-C^\bullet OCOR_1)_m-$, o bien se pasa por la formación de un radical libre C^\bullet situado en el resto éster conectado sobre la unidad éster del polímero de etileno y éster de vinilo de partida al nivel del primer carbono del grupo alquilo R_1 de la unidad B y correspondiente a: $-(CH_2-CHOCOC^\bullet HR_1)_m-$.

- 20 Luego se efectúa la polimerización por vía radicalica en presencia de un monómero de vinilo sustituido polimerizable al nivel del sitio de iniciación portador del radical libre C^\bullet .

Cuando el grupo R_1 es un grupo CH_2SH o CH_2I , la polimerización del monómero de vinilo sustituido se efectúa bien en el átomo S o bien en el carbono portador del yodo en calidad de sitio de iniciación.

- 25 Según otro modo de realización, el polímero de etileno y éster de vinilo de partida, se activa previamente por introducción de sitios de iniciación halogenados antes de la reacción de polimerización de un monómero de vinilo sustituido. En este caso, esta polimerización se puede efectuar mediante un procedimiento de transferencia de átomos (ATRP) en presencia de un sistema catalítico, o bien mediante un procedimiento clásico de polimerización radicalica en presencia de iniciadores de radicales.

- 30 El procedimiento mediante ATRP se realiza en presencia de un sistema catalítico que comprende un metal de transición y un ligando nitrogenado. En este caso, se puede obtener un copolímero injertado con restos polietileno sustituidos, y eventualmente portador de un halógeno.

Para efectuar el injerto del monómero éster de vinilo por ATRP, es necesario formar en primer lugar un copolímero activado creando en el copolímero sitios de iniciación.

- 35 Este copolímero activado se obtiene hidrolizando parcialmente los grupos $OCOR_1$ de la unidad B presentes en la cadena del polímero en un primer momento, y luego esterificándolos totalmente.

Este modo de operación de hidrólisis y luego esterificación es análogo al descrito por García F.G. et al en *Eur Polym J.* 2002, 38, 759.

- 40 De esta forma, el copolímero de etileno y de éster de vinilo activado se obtiene mediante una primera etapa de hidrólisis parcial de los ésteres en la unidad B de un copolímero etileno-éster de vinilo de partida tal como se ha descrito anteriormente. La hidrólisis se efectúa por metanolisis básica, y el índice de conversión de los grupos éster de vinilo en grupo alcohol vinílico se controla por el volumen de disolución básica introducido. Así, haciendo variar la tasa de hidrólisis de la etapa a) del procedimiento, se hace variar por lo tanto el número de injertos Q conectados sobre el copolímero final.

- 45 Esta etapa de hidrólisis va seguida de una esterificación total o parcial de los grupos alcohol vinílico formados en la etapa anterior por un halogenuro de ácido alfa halogenado preferentemente el cloruro de 2-cloro-propionato o según una variante con un halogenuro de ácido alfa dihalogenado tal como el cloruro de dicloroacetilo.

- 50 Para obtener el polímero injertado de la invención por reacción de polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP), se trata de adaptar el procedimiento descrito en Garcia F.G. et al en *Eur Polym J.* 2002, 38, 759 al problema particular de los copolímeros de etileno y de éster de vinilo de partida generalmente utilizados en los carburantes diesel, cuya masa molecular varía aproximadamente de 5.000 a 20.000.

Debido a esto, el sistema catalítico utilizado en la invención comprende un halogenuro de un metal que pertenece al grupo de los metales de transición, preferentemente un halogenuro de cobre, o incluso

preferentemente el CuBr. En efecto, se ha podido observar que la polimerización es más rápida con el CuBr que con el CuCl.

5 El sistema catalítico utilizado en la invención comprende también un ligando nitrogenado, preferentemente una polialquilamina de fórmula $H-[NR-(CH_2)_i-]_j-NH_2(l)$, en la que R es el hidrógeno o un radical hidrocarbonado que comprende de 1 a 10 átomos de carbono, i y j son números enteros que varían de 2 a 10, preferentemente de 2 a 5. Preferentemente, la poliamina es la pentametildietilentiamina (PMEDTA).

Así la combinación CuBr/PMEDTA da los mejores resultados y permite obtener una mejor iniciación y un mejor control de la polimerización, principalmente una distribución de tamaño más fina.

10 El injerto en el copolímero activado se efectúa a continuación mediante ATRP (Polimerización Radicálica Por Transferencia de Átomo) en presencia de un sistema catalítico que comprende un metal de transición y un ligando nitrogenado. Durante esta etapa, se efectúa la polimerización controlada de un monómero de éster de vinilo que contiene de 1 a 30 carbonos en su cadena, preferentemente acrílico al nivel de sitios de iniciación portadores de halógeno. Esta polimerización en los sitios de iniciación permite el injerto de los restos poliésteres o más particularmente de los restos poliácridatos. Esta etapa se ha optimizado y se ha adaptado en relación a la
15 descrita por García para tener en consideración estructuras y propiedades de los poliácridatos utilizados en la invención.

20 De esta forma el sistema catalítico utiliza preferentemente CuBr para incrementar la velocidad de reacción y facilitar los intercambios. El sistema catalítico utiliza también preferentemente la pentametildietilentiamina (PMEDTA) para obtener una mejor iniciación y un mejor control de la polimerización, principalmente una distribución de tamaño más pequeña. Esta reacción se efectúa ventajosamente en un disolvente aromático, preferentemente el tolueno, a una temperatura comprendida entre 30°C y 120°C, durante 1 a 10 horas, preferentemente 3 horas a 80°C, variando la razón molar iniciador/CuBr/ligando en torno a la estequiometría.

25 Según una variante, se pueden obtener también los polímeros injertados según la invención utilizando un procedimiento clásico de polimerización por vía radicálica en presencia de un iniciador de radicales sobre el copolímero activado y portador de sitios de iniciación. Esta variante es particularmente interesante en caso de realización a escala industrial aunque el control de la polimerización y de las longitudes de cadenas sea más difícil de controlar que en el procedimiento ATRP.

30 Según otra variante, también se pueden obtener los polímeros injertados según la invención efectuando un acoplamiento directo, sobre los grupos alcohol de un copolímero parcialmente hidrolizado tal como se ha descrito anteriormente, de un poliácridato funcionalizado de fórmula $TOC-(CH_2-CHCOOR)_{p1}-$ en la que p1 y R son tal como se ha definido anteriormente y T representa un halógeno en particular el Cl o un grupo OH. Se trata de una esterificación a temperatura ambiente en presencia de una amina de tipo piridina en una relación estequiométrica.

Descripción de los monómeros de vinilo sustituidos

35 La polimerización a nivel de los sitios de iniciación portadores bien de un radical libre, bien de un halógeno, se efectúa con monómeros de vinilo sustituidos de dos tipos:

Se utiliza preferentemente un monómero de fórmula M1 $CH_2=CZCOOR$, en el que Z representa un hidrógeno o un CH_3 , el grupo R representa un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado de C_1-C_{30} , es decir ésteres metacrílicos y/o acrílicos que, una vez polimerizados, darán polimetacrilatos o poliácridatos.

40 El monómero M1 éster metacrílico y/o acrílico se elige entre los compuestos cuyo grupo R comprende de 1 a 30 átomos de carbono pudiendo contener restos mono o poliaromáticos, preferentemente de 2 a 20 átomos de carbono, todavía más preferentemente de 4 a 18 átomos de carbono, o incluso de 6 a 15 átomos de carbono, o incluso de 6 a 12 átomos de carbono. Los monómeros M1 de ésteres preferidos se eligen entre el poli(acrilato de 2-etilhexilo), el poliácridato de laurilo, siendo el poli(acrilato de 2-etilhexilo) particularmente preferido.

45 También se utiliza un monómero de fórmula M2 $CH_2=CZOCOR$, en el que Z representa un hidrógeno o un CH_3 , el grupo R representa un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado de C_1-C_{30} . Preferentemente, el grupo R representa aquí en M2 un grupo alquilo ramificado de C_5 a C_{15} en el que la ramificación está situada en cualquier punto del radical alquilo, preferentemente en posición 2 ó 3 de la cadena alquilo, preferentemente de forma que se obtenga un carbono terciario. Preferentemente el grupo OCOR se elige entre los grupos pivalato,
50 isopentanoato, isohexanoato, 2-etilhexanoato, isononanoato, isodecanoato, isotridecanoato, neononanoato, neodecanoato y neoundecanoato.

55 Gracias a la presencia de grupos polares, estos monómeros van a crear injertos poliméricos capaces de bloquear el crecimiento de los cristales de parafina. Por otra parte, estos injertos también pueden favorecer la formación de nuevos gérmenes y también aportar un efecto dispersante, propiedades interesantes para la resistencia al frío.

Se han elegido estos monómeros de ésteres ya que conducen a polímeros de baja temperatura de transición vítrea T_g superior a -80°C , preferentemente comprendida de -80°C a -50°C . Su grupo alquilo no es demasiado largo y va de 1 a 15 carbonos. Debido a ello pueden contribuir a bajar la viscosidad del copolímero final.

Estructura y propiedades de los polímeros de etileno y de éster de vinilo injertados obtenidos

- 5 El número de injertos introducidos depende del número de sitios de iniciación generado antes de la etapa de injerto.

10 El tamaño o la longitud de los injertos definido por el valor de p (p_1 en la unidad Q1 o p_2 en la unidad Q2), está controlado por el número de sitios de iniciación presentes en el polímero activado y la tasa de monómero de éster introducido en la etapa de injerto. A tasa constante de monómeros de éster, cuanto mayor es el número de sitios, más pequeño será el tamaño del injerto e inversamente cuanto menor es el número de sitios, mayor será el tamaño del injerto.

Las masas molares, medidas por GPC, de los copolímeros según la invención son superiores a $10.000 \text{ g.mol}^{-1}$, preferentemente comprendidas entre 10.000 y $40.000 \text{ g.mol}^{-1}$ o incluso comprendida de 10.500 a $30.000 \text{ g.mol}^{-1}$, preferentemente todavía comprendida entre 12.000 y $20.000 \text{ g.mol}^{-1}$.

- 15 Según la invención, los copolímeros de etileno y de éster de vinilo injertados, de masa molar superior a $10.000 \text{ g.mol}^{-1}$ comprenden:

a) una unidad derivada del etileno de fórmula A $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$;

b) al menos una unidad de fórmula B: $-(\text{CH}_2-\text{CHOCOR}_1)_{m-x}-$ en la que R_1 es al menos un grupo elegido entre los grupos alquilo lineal o ramificado de C_1-C_{15} ;

- 20 c) una unidad de fórmula C: $-(\text{CH}_2-\text{CHOH})_{x_1}-$;

d) al menos una unidad de fórmula D: $-(\text{CH}_2-\text{CHG})_{x_2}-$ o de fórmula D': $-\text{CH}_2\text{C}(\text{OCOCH}_3)\text{Q})_{x_2}-$ en la que G representa un grupo de fórmula G1 o G2 o G3 donde:

G1 está representado por la fórmula - $\text{OCOCHCH}_3\text{Q}-$

G2 está representado por la fórmula - $\text{OCOCH}_2\text{Q}-$

- 25 G3 está representado por la fórmula - $\text{OCOCH}_2\text{SQ}-$

en los que Q representa

- bien una unidad de fórmula Q1 $-(\text{CH}_2\text{CZCOOR})_{p_1}-\text{X}_q$ donde;

- o bien una unidad de fórmula Q2 $-(\text{CH}_2-\text{CZOCOR})_{p_2}-\text{X}_q$ donde;

- 30 donde X representa un halógeno, preferentemente Br o I, q varía de 0 a 1, Z representa un hidrógeno o un CH_3 , R representa un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado de C_1-C_{30} , preferentemente de C_4-C_{15} , ventajosamente de C_6-C_{15} y todavía más ventajosamente de C_6-C_{12} , y más particularmente el acrilato 2-etilhexilo;

copolímero en el que:

n está comprendido entre 48 y 643, y preferentemente entre 79 y 515

- 35 m está comprendido entre 5 y 105, y preferentemente entre 10 y 71

x ($x = x_1 + x_2$) está comprendido entre 0,25 y 52, y preferentemente entre 0,5 y 36

x_1 está comprendido entre 0 y $0,95x$, preferentemente $x_1 = 0$

x_2 está comprendido entre $0,05x$ y x , preferentemente $x_2 = x$

p_1 varía de 1 a 800, y preferentemente entre 1 y 50.

- 40 p_2 varía de 1 a 100, y preferentemente de 1 a 6.

El % de moles de unidades A en el polímero es de 29 a 97% molar, preferentemente de 54 a 90% molar o bien de forma equivalente el % en peso de unidades A en el polímero es de 7 a 81% en masa, preferentemente de 20 a 62% en masa.

El % en moles de unidades B en el polímero es de 1 a 20% molar, preferentemente de 3,5 a 11% molar o bien de forma equivalente el % en peso de unidades B en el polímero es de 1 a 64% en masa, preferentemente de 4 a 25% en masa;

5 El % en moles de unidades C en el polímero es de 0 a 10% molar, preferentemente 0 % molar o bien de forma equivalente el % en peso de unidades C en el polímero es de 0 a 7% en masa, preferentemente 0% en masa.

El % en moles de unidades D en el polímero es de 0,6 a 64% molar, preferentemente 2,3 a 42% molar o bien de forma equivalente el % en masa de unidades D en el polímero es de 10 a 85% en masa, preferentemente de 16 a 75% en masa.

10 El % en moles de unidades Q en D: de 8,2 a 99,9% molar, preferentemente 35 a 98,7% molar o bien de forma equivalente el % en masa de unidades Q en D: de 30 a 99,9% en masa, preferentemente de 50 a 99,3% en masa.

Propiedades

15 El injerto facilita la solubilidad de los copolímeros en los hidrocarburos. En el caso de los destilados medios aditivados con los copolímeros de la invención, este permite mejorar las características de filtrabilidad TLF medida según el procedimiento IP387. En efecto la mejor solubilidad del polímero injertado evita que la parte insoluble del copolímero colmate el filtro (en general de diámetro 1,6 micrones) y permite medir valores de FBT (*Filter Blocking Tendency*) inferiores a las del copolímero inicial. Se constata esta mejora de la FBT sea cual sea la cantidad de polímero injertado (sea cual sea el % en moles de la unidad Q en la unidad D).

20 En el caso de los EVA de baja tasa de VA (inferior a 32% en masa), su injerto permite modificar su comportamiento reológico en disolución concentrada, por ejemplo en disolución al 70% en masa de polímero, en una fracción aromática de petróleo. En efecto esta disolución concentrada de EVA presenta un comportamiento tixotrópico a 40°C con valores de viscosidad elevada a bajos gradientes de cizallamiento es decir un umbral de fluidez elevado. El injerto confiere a este tipo de disolución concentrada de copolímero EVA un comportamiento newtoniano con valores de viscosidad inferiores con relación al EVA inicial, sobre todo para tasas de cizallamiento bajas ($\leq 10 \text{ s}^{-1}$).

25 Cuando la tasa de VA sobrepasa 32% en masa, el copolímero de partida en disolución al 70% en masa de polímero, en una fracción aromática de petróleo recobra un comportamiento newtoniano y el injerto no mejora más la reología del copolímero.

30 En todos los casos, independientemente de las variaciones del comportamiento reológico, el injerto aporta una mejora de las propiedades de solubilidad de los polímeros que son favorables para la manipulación.

Esto también es favorable para la preparación de disoluciones de polímero más concentradas.

Descripción de las disoluciones concentradas de aditivos según la invención

35 A partir de los copolímeros injertados según la invención, se pueden preparar disoluciones concentradas de polímero, en particular disoluciones que contienen de 50 a 80% en peso, preferentemente de 60 a 70% en peso de polímero en un disolvente, tal como los hidrocarburos alifáticos o aromáticos. A pesar de su gran concentración, estas disoluciones conservan una viscosidad aceptable en los rangos necesarios para las manipulaciones usuales de los aditivos de hidrocarburos.

Descripción de los destilados, carburantes y fueloil que comprenden los aditivos según la invención

Los copolímeros según la invención se añaden como aditivos de filtrabilidad a destilados, carburantes y fueloil.

40 Así, los destilados comprenden al menos una parte principal de una fracción hidrocarbonada de tipo destilado medio de contenido en azufre inferior a 5.000 ppm, preferentemente inferior a 500 ppm, y más preferentemente inferior a 50 ppm, y de una parte menor de al menos un aditivo bifuncional de filtrabilidad y de fluidez según la invención.

45 Estos destilados están representados por los destilados de temperatura de ebullición comprendida entre 150 y 450°C, de temperatura de cristalización de comienzo Tcc superior o igual a -5°C, preferentemente comprendida entre -5°C y +10°C, y comprenden los destilados de destilación directa, los destilados a vacío, los destilados hidrotratados, los destilados procedentes del craqueo catalítico y/o del hidrocraqueo de destilados a vacío, los destilados obtenidos por procedimientos de conversión tipo ARDS (por desulfuración de residuo atmosférico) y/o de viscorreducción, los destilados procedentes de la valorización de las fracciones Fischer Tropsch, los destilados procedentes de la conversión BTL (biomasa a líquido) de la biomasa vegetal y/o animal, tomada sola o en combinación, y los ésteres de aceites vegetales y animales o sus mezclas.

50

Por supuesto, la presente invención no está limitada a los ejemplos y a los modos de realización descritos y representados, sino que es susceptible de numerosas variantes accesibles al experto en la técnica.

Ejemplo de preparación de los polímeros injertados:

5 Se han ensayado dos grados de copolímero de etileno y de acetato de vinilo EVA de partida y figuran a continuación como P1 y P2:

P1 corresponde al polímero de partida que comprende las unidades A en la que $n = 130$ y B está representada por la fórmula $-(CH_2-CHOCOR_1)_m-$ en la que $m = 16$ y R_1 es CH_3 .

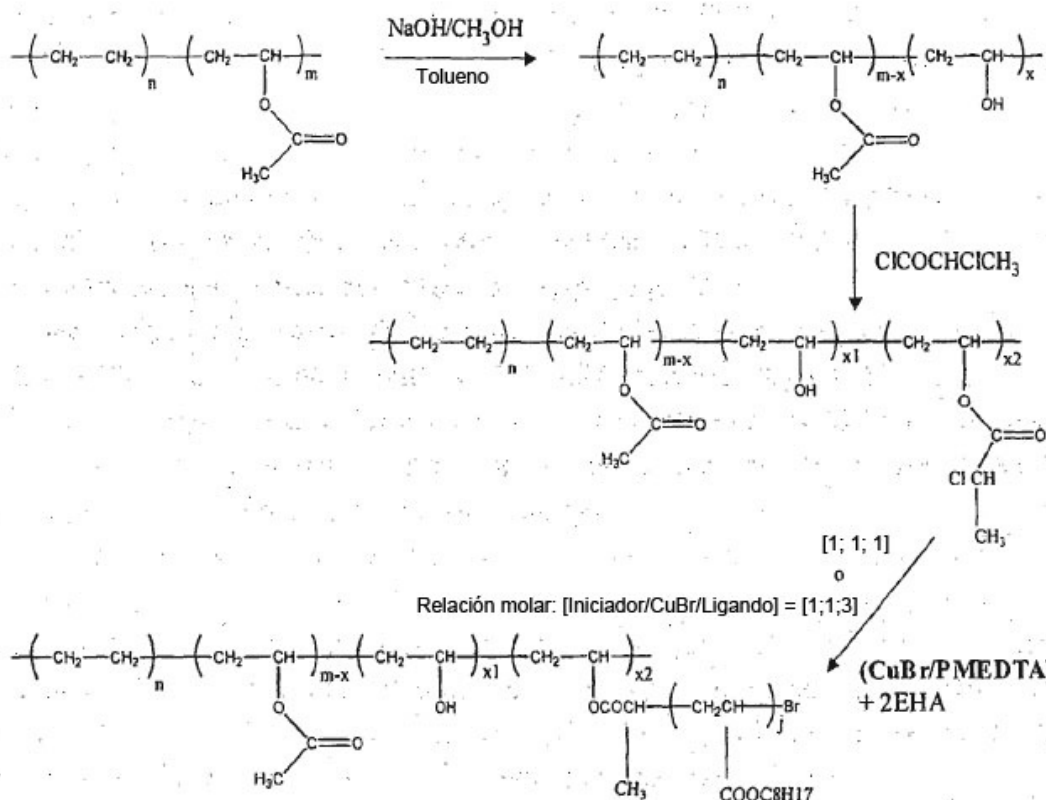
P2 corresponde al polímero de partida que comprende las unidades A en la que $n = 125$ y B está representada por la fórmula $-(CH_2-CHOCOR_1)_m-$ en la que $m = 18$ y R_1 es CH_3 .

10 Procedimiento por ATRP:

Se opera como en las dos primeras etapas como en el modo operatorio de las dos primeras etapas descritas por García F.G. et al en *Eur Polym J.* 2002, 38, 759, correspondiente a la hidrólisis y la esterificación de los sitios OH. Pero para la polimerización ATRP, en lugar de utilizar el par catalítico CuCl/Bipiridina, se utiliza el par CuBr/PMDETA.

15 Ejemplo 1

Según el procedimiento descrito en el esquema siguiente, el injerto se ha realizado a partir del EVA. El seguimiento del injerto se ha realizado mediante RMN del protón.



20 1) La primera etapa es una hidrólisis efectuada por metanolisis básica con una disolución de sosa al 10% en masa de sosa en metanol. La tasa de conversión de los grupos acetato de vinilo en grupo alcohol vinílico se controla por el volumen de disolución básica introducido.

Así, haciendo variar la tasa de hidrólisis se hace variar por lo tanto el número de injertos de poliacrilato.

25 2) La segunda etapa es una esterificación de los grupos OH con el cloruro de cloracetilo. La tasa de esterificación de las funciones OH está controlada por la cantidad de derivado clorado introducida y siendo el objetivo la limitación de la concentración de función OH se introducirá al menos un equivalente de cloruro de cloracetilo por función OH: así cuando se introducen dos equivalentes de derivado la esterificación es total en

presencia de trietilamina (sin trietilamina o con una cantidad de derivado clorado inferior a la estequiometría, la reacción es parcial).

5 3) La etapa ATRP de polimerización radicalica por transferencia de átomo se ha optimizado y adaptado en relación a la descrita por Garcia para aumentar la tasa de conversión de los monómeros y obtener una distribución de los tamaños más estrecha.

Esta etapa, que utiliza la reacción del sistema CuBr y PMEDTA con el macroiniciador obtenido en la etapa 2) permite obtener reacciones de intercambio con tasas de conversión del monómero de 84,5% en 5 horas (medidas por CPV = cromatografía en fase vapor), y distribuciones de los tamaños de los polímeros obtenidos de 1,18 (medidas en CPV).

10 Un ensayo comparativo con el sistema catalítico descrito por Garcia (CuCl/bipy) ha mostrado que las tasas de conversión de los monómeros son más pequeñas (61,5% en 22 horas) y las distribuciones de los tamaños de los polímeros obtenidos son más amplios (1,59).

15 El modo operatorio anterior efectuado con acrilato de 2-etilhexilo (2 EHA) como monómero de vinilo sustituido de fórmula M1 CH₂=CZCOOR en la que R es el grupo 2-etilhexilo se ha reproducido con los monómeros de vinilo sustituidos M1 en los que el grupo R es el butilo, el laurilo, o diferentes mezclas que contienen grupos tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, eicosilo o esterarilo.

20 Cuando se opera por vía radicalica simple, el polímero de partida se solubiliza en un disolvente aromático (fracción queroseno por ejemplo) a una temperatura de 90°C con agitación. A continuación teniendo en cuenta la temperatura de descomposición del iniciador utilizado y manteniendo el medio de reacción con gas inerte (nitrógeno o argón) se introducen el monómero y el iniciador (peróxido) a una velocidad constante. En general la proporción de peróxido es de 0,5 a 5% en masa en relación al monómero que se va a polimerizar.

25 Cuando se opera por vía radicalica con un macroagente de transferencia de tipo derivado azufrado, se hidrolizan parcialmente los grupos VA, y luego se esterifica con ácido mercapto acético: se obtiene un EVA modificado mercapto que se utiliza como un agente de transferencia de cadena en la polimerización del acrilato inicializado por el AIBN.

30 Cuando se opera por vía radicalica con un macroagente de transferencia con derivado halogenado se efectúa primero la preparación de un etileno-cloroacetato de vinilo por transesterificación del EVA y el ácido cloroacético en presencia de sulfato de mercurio a temperatura ambiente. Luego, se obtiene etileno-yodoacetato de vinilo haciendo reaccionar el etileno-cloroacetato de vinilo con el yoduro de potasio (KI).

Finalmente se efectúa la polimerización del monómero de acrilato inicializado por el AIBN.

También se podrá referir a los procedimientos descritos por Garcia F.G. et al, *Polym. Int.* 2002, 51, 1340-1347 o por Teodorescu M. et al, *Reactive & Functional Polymers* 2004, 61, 387-395.

Ejemplo 2: Productos preparados

35 Las masas molares de los productos preparados se miden por GPC calibrado con estándar de poliestireno y todas están comprendidas entre 10.000 y 30.000 g.mol⁻¹.

Las características de los productos preparados se recogen en la tabla 1.

Tabla 1

Ref.	Polímero de partida	Naturaleza del injerto	Polímero injertado				
			% mol unidad A (n)	% mol unidad B (m-x)	% mol unidad C (x1)	% mol unidad D (x2)	% mol unidad Q1 en D (p1)
1	P1	Ninguno	88,8 (130)	11,2 (16)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
2	P1	2EHA	79,7 (130)	8,9 (14,2)	0 (0)	11,4 (1,8)	94,9 (22)
3	P1	2EHA	81,4 (130)	5,6 (8,7)	0 (0)	12,9 (7,3)	83,4 (6)
4	P1	2EHA	84 (130)	9,2 (14)	0 (0)	6,7 (2)	88 (7,4)
5	P1	2EHA	86,9 (130)	8,2 (12)	0 (0)	4,95 (4)	69,4 (3)
6	P1	2EHA	80,4 (130)	7,6 (12)	0 (0)	12 (4)	87,4 (8,4)

ES 2 593 803 T3

7	P1	2EHA	80,5 (130)	5,6 (8)	2,3 (4)	11,6 (4)	87,9 (8)
8	P1	Acrilato de butilo	82,8 (130)	8,8 (13,4)	0 (0)	8,45 (2,6)	89,1 (8)
9	P1	Acrilato de laurilo	85,2 (130)	9 (13,4)	0 (0)	5,8 (2,6)	81,3 (4,4)
10	P1	Metacrilato de C12-C-15	87 (130)	9,6 (14)	0 (0)	3,4 (2)	75,2 (2,9)
11	P1	Metacrilato de C16-C18	86,3 (130)	9,2 (13,4)	0 (0)	4,6 (2,6)	75,8 (3,1)
12	P1	Acrilato de C18-C22	84,9 (130)	10,8 (13,4)	0 (0)	4,3 (2,6)	76,3 (3)
13	P1	Copo (2EHA/MA) C12-C15	77,7 (130)	8,6 (14)	0 (0)	13,7 (2)	91,5 (11)
14	P1	Veova10	86,6 (130)	9,5 (13,7)	0 (0)	3,9 (2,3)	78,6 (3,8)
15	P2	ninguno	87,5 (124)	12,5 (18)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
16	P2	2EHA	81,6 (124)	9,9 (15,3)	0 (0)	8,4 (2,7)	87,2 (7)
17	P2	2EHA	74,4 (124)	9,1 (15,3)	0 (0)	16,5 (2,7)	93,9 (15)
18	P2	2EHA	77,5 (124)	7,5 (12,2)	0 (0)	15 (5,8)	85,7 (5,9)
19	P2	2EHA	80,5 (124)	7,8 (12,2)	0 (0)	11,7 (5,8)	81,3 (3,3)

$$x = x_1 + x_2$$

El valor de p1 corresponde al grado de polimerización de la unidad Q1 en D.

Las muestras 1 y 15 son las muestras de referencia para cada uno de los grados de EVA ensayados P1 o P2.

Las muestras 2 y 3 tienen la misma cantidad de poliacrilato pero no el mismo número de injertos:

- 5 La muestra 3 tiene cuatro veces más injertos que la muestra 2, por lo tanto injertos 4 veces más cortos, ya que se está en tasas de poliacrilato constante.

Entre las muestras injertadas con 2EHA (2 a 7), las muestras 4 y 5 contienen menos poliacrilato 2EHA que las otras (cf. columna % mol unidad D).

Las muestras 8 y 12 tienen injertos de poliacrilatos con una cadena alquilo que difiere.

- 10 La muestra 8 tiene injertos de poli(acrilato de butilo).

La muestra 9 tiene injertos de poli(acrilato de laurilo).

La muestra 10 tiene injertos que son una mezcla de {poli(metacrilato de laurilo)(20-30%), poli(metacrilato de tridecilo) (25-35%), poli(metacrilato de tetradecilo) (25-35%), y de poli(metacrilato de pentadecilo)(15-25%)}

- 15 La muestra 11 tiene injertos que son una mezcla de {poli(metacrilato de estearilo) (60-75%), poli(metacrilato de hexadecilo) (22-35%), poli(metacrilato de eicosilo) (<2%)}

La muestra 12 tiene injertos que son una mezcla de {poli(acrilato de estearilo) (40-46%), poli(acrilato de eicosilo) (8-14%), poli(acrilato de behenilo) (42-48%)}

- 20 La muestra 13 tiene injertos mixtos 2EHA + mezcla de metacrilato de C12-C15 = mezcla de {poli(metacrilato de laurilo) (20-30%), poli(metacrilato de tridecilo) (25-35%), poli(metacrilato de tetradecilo) (25-35%), y de poli(metacrilato de pentadecilo) (15-25%)}

La muestra 14 está injertada con vinilneodecanoato.

Las muestras 16 a 19 corresponden a modificaciones del polímero P2.

La muestra 18 tiene el mismo número de injertos comparado con la muestra 19, pero los injertos son más largos (ya que la tasa de poliacrilato es mayor en la muestra 18 que en la muestra 19).

Resultados

Los ensayos de eficacia en TLF, filtrabilidad (FBT) y viscosidad se han efectuado en dos tipos de gasóleos Gz1 y Gz2 cuyas características se recogen en la tabla 2.

5 El polímero P2 por su estructura presenta una mejor eficacia en el Gz1 mientras que el polímero P1 es más eficaz en el Gz2.

Tabla 2

Referencia	Gz1	Gz2
Tasa de parafinas medida por LC/GC		
< C13	4,53	2,05
C13-C17	8,61	4,58
C18-C23	5,47	4,64
> C24	0,66	0,94
Total n-parafinas (% en masa)	19,27	12,21
TLF (°C)	-4	1
PTE (°C) temperatura de punto de fluidez	-12	-6
PT (°C) punto de turbidez	-4	2
MV15	0,8327	0,8541
Contenido en azufre ppm	39,8	930
Viscosidad a 40°C mm2/s	2,725	2,6348
Cetano calculado D4737	50,1	44,8
Contenido en compuestos aromáticos IP391		
Monoaromáticos %	22,7	26,6
Diaromáticos %	6,2	9,1
Poliaromáticos %	0,6	1,9
TCC (°C) temperatura de cristalización de comienzo	-7/-6,2	-1,2
Destilación D 86 (°C)		
Punto inicial	167,6	156,4
T10	203	189,8
T20	224,7	203,5
T50	274,5	271,9
T80	317,1	331,3
T90	337,4	354,3
T95	353,9	371,1
Punto final	356	373,4

10 Gz1 es un gasóleo cuya tasa de azufre es inferior a 50 ppm, contiene menos de 0,7% en peso de n-parafinas cuyo número de carbono es superior a 24 y una concentración de parafinas C18-C23 superior a 5%, y presenta también una TCC inferior a -5°C.

Gz2 es un gasóleo cuya tasa de azufre es inferior a 5.000 ppm, contiene más de 0,7% en peso de n-parafinas cuyo número de carbono es superior a 24 y presenta una TCC superior a -5°C.

La TLF se mide según la norma NF EN116.

Los polímeros P1 y P2 presentan niveles de eficacia TLF para concentraciones cercanas a 140 ppm para el Gz2 y cercana a 210 ppm para el Gz1. Las características TLF de los polímeros modificados se han medido a esas dos concentraciones de referencia y se han comparado a las características de los polímeros de partida.

- 5 La viscosidad de los polímeros se mide en una disolución de polímero diluida con 30%p de Solvarex 10 (fracción aromática de petróleo) a 40°C, con un reómetro extensional con geometría cono plano (20 mm/2°) de titanio, con un dispositivo de captación de disolvente.

La FBT (*Filter Blocking Tendency*) se mide por el método IP 387 que equivale a la "medida de la solubilidad" del aditivo en el gasóleo.

El aditivo se solubiliza bien si FBT < 1,41.

- 10 Los resultados se recogen en la tabla 3.

Tabla 3

Referencia	Destilados	TLF (a 140 ppm) (°C)	TLF (a 210 ppm) (°C)	FBT	Viscosidad (a 10 s-1) (Pa.s)
1	Gz1	-14	-16	10,05	5,9
2	Gz1	-17	-18	1,05	3,6
3	Gz1	-15	-16	1,05	0,98
4	Gz1	-14	-16	1,11	5
5	Gz1	-15	-16	1,06	2,5
6	Gz1	-17	-18	1,05	2
7	Gz1	-13	-18		
8	Gz1	-8	-13	1,18	3,7
9	Gz1	-12	-15	1,01	0,8
10	Gz1	-13	-14	1,03	
11	Gz1	-3	-3	1,02	12,4
12	Gz1	-3	-3	3,48	15,3
13	Gz1	-17	-16	1,01	
14	Gz1	-8	-12		10
15	Gz1	-14	-17	3,88	1,9
16	Gz1	-15	-17	1,06	2,5
17	Gz1	-13	-17	1,05	
18	Gz1	-8	-8	1,05	5
19	Gz1	-14	-14	1,05	1,9
1	Gz2	-11	-12		
2	Gz2	-13	-12		
3	Gz2	0	-2		
4	Gz2	-10	-10		
5	Gz2	-1	-10		
6	Gz2	-2	-10		
7	Gz2	0	-3		
9	Gz2	-3	-10		

ES 2 593 803 T3

13	Gz2	-9	-10		
14	Gz2	-6	-9		

Las muestras 1 y 15 son las muestras de referencia para cada uno de los grados de EVA ensayados P1 o P2.

Hay que señalar que el Gz2 habida cuenta de sus características es mucho más "discriminante" que el Gz1 a nivel de eficacia en TLF.

- 5 Las muestras 2 y 3 tienen la misma cantidad de poliacrilato pero no el mismo número de injertos.

La muestra 3 tiene cuatro veces más injertos que la muestra 2, por lo tanto injertos 4 veces más cortos, ya que se trabaja con tasas de poliacrilato constante.

En eficacia TLF, se ve que la muestra 2 es eficaz en los dos tipos de destilados (Gz1 y Gz2) mientras que la muestra 3 no es eficaz más que en Gz1.

- 10 En efecto, una tasa de injertos demasiado elevada (% moles unidad B > 7,5% mol) en P1 modifica mucho la estructura inicial del polímero de partida y genera una degradación de su eficacia que es más visible en Gz2.

Son los dos muy solubles (FBT < 1,41).

La muestra 3 presenta la ventaja, gracias a sus numerosos injertos, de ser mucho más fluida que el polímero de partida P1.

- 15 Entre las muestras injertadas con 2EHA (2 a 7), las muestras 4 y 5 contienen menos poliacrilato que los otros (cf. columna % mol unidad D): se ve que incluso con una tasa de poliacrilato más pequeña, las muestras siguen siendo eficaces en TLF, en solubilidad (FBT < 1,41) y en viscosidad.

Si se mira el efecto de la presencia de las unidades C = muestra 7, que se puede comparar con la muestra 6 (ya que tienen el mismo número de injertos y la misma cantidad de poliacrilato): se constata que la presencia de estas unidades C retarda la eficacia en TLF, en el Gz1 (muestra 6 eficaz desde 140 ppm mientras que la 7 es eficaz a 210 ppm) y sobre todo degrada la eficacia en el Gz2.

- 20 Las muestras 8 a 12 tienen injertos de poliacrilatos con una cadena alquilo que difiere

Se pueden comparar con la muestra 2 que tiene injertos de poli(acrilato de 2-etilhexilo).

- 25 Se constata que la muestra 8 tiene una eficacia retardada en TLF en el Gz1 y que las muestras 11 y 12 no son en absoluto eficaces en el Gz1. Estas muestras cuya cadena alquilo de los acrilatos injertados comprende más de 15 átomos de carbono, no actúan como "nucleantes" y más bien van a actuar como aditivos de punto de turbidez solubilizando las parafinas.

Así las muestras más eficaces en TLF son las que tienen injertos poli(met)acrilato de alquilo con una cadena alquilo comprendida entre C6 y C15. Además, todos están bien solubilizados (FBT < 1,41) salvo la muestra 12.

- 30 La viscosidad del polímero injertado es la más pequeña con los injertos de poliacrilato de 2-etilhexilo y el poliacrilato de laurilo. Las muestras 11 y 12 que contienen injertos de poli(met)acrilato de n-alquilo más cristalinos son más viscosos. El injerto de poli(met)acrilato de C16-C22 no permite reducir la viscosidad del copolímero de partida.

La muestra 13 es muy eficaz en TLF en el Gz1 y en el Gz2. También está bien solubilizada (FBT < 1,41).

- 35 La muestra 14 está injertada con vinilneodecanoato: tiene una eficacia retardada en TLF en el Gz1 pero funciona bien en el Gz2. Por el contrario es más viscosa que el P1.

Entre las muestras 16 a 19, solamente la muestra 18 no funciona en TLF en el Gz1: si se compara con la muestra 19, tiene el mismo número de injertos, pero tiene injertos más largos (ya que la tasa de poliacrilato es mayor en la 18 que en la 19). Por lo tanto hay un tamaño de injertos que no hay que sobrepasar (es decir una tasa de poliacrilato que no hay que sobrepasar) para un número de injertos dado.

- 40 Todas las muestras son muy solubles (FBT < 1,41), por el contrario no se gana en viscosidad con relación a P2.

Se gana en viscosidad solamente para tasas de cizallamiento < 10 s⁻¹ con la muestra 19 por ejemplo, que es newtoniana, contrariamente a P2 que es tixotrópico (Señalar que esta noción de tixotrópico es menos pronunciada en los polímeros P1).

REIVINDICACIONES

1. Copolímero de etileno y de éster de vinilo injertado, de masa molar superior a $10.000 \text{ g.mol}^{-1}$ que comprende:

a) una unidad derivada del etileno de fórmula A $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ en la que n es un número entero que varía de 45 a 650;

5 b) al menos una unidad de fórmula B: $-(\text{CH}_2-\text{CHOCOR}_1)_{m-x}-$ en la que m es un número entero que varía de 5 a 110, y R_1 es al menos un grupo elegido entre los grupos alquilo lineal o ramificado de C_1-C_{15} ;

c) una unidad de fórmula C: $-(\text{CH}_2-\text{CHOH})_{x_1}-$ en la que x_1 va de 0 a $0,95x$;

10 d) al menos una unidad de fórmula D: $-(\text{CH}_2-\text{CHG})_{x_2}-$ o de fórmula D': $-\text{CH}_2\text{C}(\text{OCOCH}_3\text{Q})_{x_2}-$ en la que x_2 siempre es diferente de 0 y varía de $0,05x$ a x , preferentemente x_2 vale x y G representa un grupo de fórmula G1 o G2 o G3 donde

G1 está representado por la fórmula $-\text{OCOCHCH}_3\text{Q}-$

G2 está representado por la fórmula $-\text{OCOCH}_2\text{Q}-$

G3 está representado por la fórmula $-\text{OCOCH}_2\text{SQ}-$

en las que Q representa:

15 - bien una unidad de fórmula Q1 $-(\text{CH}_2-\text{CZCOOR}_{q_1})_{p_1}-\text{X}_q$ donde p_1 varía de 1 a 800;

- bien una unidad de fórmula Q2 $-(\text{CH}_2-\text{CZOCOR}_{q_2})_{p_2}-\text{X}_q$ donde p_2 varía de 1 a 100;

20 donde X representa un halógeno, preferentemente Br o I, q varía de 0 a 1, Z representa un hidrógeno o un CH_3 , R_{q_1} o R_{q_2} representa un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado de C_1-C_{30} , preferentemente de C_4-C_{15} ; ventajosamente de C_6-C_{15} y más ventajosamente aún de C_6-C_{12} , y más particularmente el acrilato de 2-etilhexilo,

copolímero en el que:

$x = x_1 + x_2$ y x varía de 0,25 a 55;

el % en moles de unidades A en el polímero es de 29 a 97% en moles;

el % en moles de unidades B en el polímero es de 1 a 20% en moles;

25 el % en moles de unidades C en el polímero es de 0 a 10% en moles;

el % en moles de unidades D o D' en el polímero es de 0,6 a 64% en moles y el % en moles de unidades Q en D o D' es de 8,2 a 99,9% en moles.

2. Copolímero de etileno y de éster de vinilo injertado según la reivindicación 1, de masas molares comprendidas entre 10.500 a $30.000 \text{ g.mol}^{-1}$, que comprenden:

30 a) una unidad derivada del etileno de fórmula A $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ en la que n es un número entero que varía de 45 a 650, preferentemente de 75 a 520,

b) al menos una unidad de fórmula B: $-(\text{CH}_2-\text{CHOCOR}_1)_{m-x}-$ en la que m es un número entero que varía de 5 a 110, preferentemente de 10 a 75, y R_1 es al menos un grupo elegido entre los grupos alquilo lineal o ramificado de C_1-C_{15} ;

35 c) una unidad de fórmula C: $-(\text{CH}_2-\text{CHOH})_{x_1}-$ en la que x_1 va de 0 a $0,95x$, preferentemente x_1 vale 0;

d) al menos una unidad de fórmula D: $-(\text{CH}_2-\text{CHG})_{x_2}-$ en la que x_2 siempre es diferente de 0 y varía de $0,05x$ a x , preferentemente x_2 vale x y G representa un grupo de fórmula G1 $-\text{OCOCHCH}_3\text{Q}-$ en el que Q representa:

40 - bien una unidad de fórmula Q1 $-(\text{CH}_2-\text{CZCOOR}_{q_1})_{p_1}-\text{X}_q$ donde p_1 varía de 1 a 800, preferentemente de 1 a 50;

- bien una unidad de fórmula Q2 $-(\text{CH}_2-\text{CZOCOR}_{q_2})_{p_2}-\text{X}_q$ donde p_2 varía de 1 a 100, preferentemente de 1 a 10;

donde X representa un halógeno, preferentemente Br, q varía de 0 a 1, Z representa un hidrógeno o un CH_3 , R_{q_1} o R_{q_2} representa un grupo alquilo lineal o ramificado,

saturado o insaturado de C₁-C₃₀, preferentemente de C₄-C₁₅; ventajosamente de C₆-C₁₅ y más ventajosamente aún de C₆-C₁₂, y más particularmente el acrilato de 2-etilhexilo,

copolímero en el que:

- 5 $x = x_1 + x_2$ y x varía de 0,25 a 55, preferentemente de 0,5 a 40;
- el % en moles de unidades A en el polímero es de 29 a 97% en moles, preferentemente de 54 a 90% en moles;
- el % en moles de unidades B en el polímero es de 1 a 20% en moles, preferentemente de 3,5 a 11% en moles;
- 10 el % en moles de unidades C en el polímero es de 0 a 10% en moles, preferentemente 0% en moles;
- el % en moles de unidades D en el polímero es de 0,6 a 64% en moles, preferentemente 2,3 a 42% en moles y el % en moles de unidades Q en D va de 8,2 a 99,9% en moles, preferentemente de 35 a 98,7% en moles.
- 15 **3.** Polímero según la reivindicación 1 ó 2 en el que Q representa una unidad de fórmula Q1 $-(CH_2-CZCOOR_{q1})_{p1}-X_q$ en la que q vale 0, p₁ varía de 1 a 50, y preferentemente R_{q1} representa un grupo de alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado de C₆-C₁₅, preferentemente de C₆-C₁₂, preferentemente representa el acrilato de 2-etilhexilo y/o preferentemente Q representa una unidad de fórmula Q2 $-(CH_2-CZOCOR_{q2})_{p2}-X_q$ en la que q vale 0, p₂ varía de 1 a 10, Z es H, y R_{q2} representa un grupo alquilo ramificado de C₅ a C₂₅, preferentemente de C₅ a C₁₅ en el que la ramificación se sitúa en cualquier punto del radical alquilo, preferentemente en posición 2 ó 3 de la cadena alquilo, preferentemente de forma que se obtenga un carbono terciario.
- 20 **4.** Polímero según una de las reivindicaciones 1 a 3 en el que el grupo OCOR_{q2} se elige entre los grupos pivalato, isopentanoato, isohexanoato, 2-etilhexanoato, isononanoato, isodecanoato, isotridecanoato, neononanoato, neodecanoato y neoundecanoato y/o el radical OCOR_{q2} proviene de los ácidos grasos vegetales y/o animales en los que el grupo R_{q2} comprende cadenas alquilo saturadas o insaturadas, lineales o ramificadas de C₈ a C₂₅, preferentemente de C₁₂ a C₁₅.
- 25 **5.** Polímero según una de las reivindicaciones 1 a 4 en el que la unidad de fórmula B representa
- a) bien una unidad de fórmula B' $-(CH_2-CHOCOR'_{1})_{m'-x}$ en la que R'₁ es el grupo CH₃, m' varía de 10 a 75;
- 30 b) bien una unidad de fórmula B'' $-(CH_2-CHOCOR''_{1})_{m''-x}$ en la que R''₁ es el grupo C₂H₅, m'' varía de 10 a 75;
- c) bien una unidad de fórmula B''' $-(CH_2-CHOCOR'''_{1})_{m'''-x}$ en la que R'''₁ es un grupo alquilo ramificado de C₅ a C₁₅ en el que la ramificación se sitúa en cualquier punto del radical alquilo, preferentemente en posición 2 ó 3 de la cadena alquilo, preferentemente de forma que se obtenga un carbono terciario, m''' varía de 10 a 75;
- 35 bien una mezcla de estas, preferentemente la mezcla de las unidades B' y B'' o de las unidades B' y B''' o de las unidades B'' y B'''.
- 6.** Polímero según una de las reivindicaciones 1 a 5 en el que:
- n= 79 a 515;
- 40 la unidad de fórmula B representa una unidad de fórmula B' $-(CH_2-CHOCOR'_{1})_{m'-x}$ en la que R'₁ es el grupo CH₃, y m' varía de 10 a 71;
- x varía de 0,5 a 36 con x₁ = 0;
- Q representa una unidad de fórmula Q1 $-(CH_2-CHCOOR)_{p1}-X_q$ en la que q vale 0, p₁ varía de 1 a 50, y R representa un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado de C₁-C₃₀ o preferentemente de C₄-C₁₅;
- 45 el % en moles de unidades A en el polímero es de 54 a 90% en moles;
- el % en moles de unidades B en el polímero es de 3,5 a 11% en moles;
- el % en moles de unidades C en el polímero es de 0% en moles;

el % en moles de unidades D en el polímero es de 2,3 a 42% en moles y el % en moles de unidades Q en la unidad D es de 35% a 98,7% en moles.

7. Procedimiento de preparación de los polímeros injertados según una de las reivindicaciones 1 a 6 que comprende las siguientes etapas:

- 5 i) suministrar un polímero de etileno y de éster de vinilo de partida que comprende:
- a) unidades derivadas del etileno de fórmula A $-(CH_2-CH_2)_n-$
 - b) al menos una unidad de fórmula B $-(CH_2-CHOCOR_1)_m-$ en la que R_1 es al menos un grupo elegido entre los grupos alquilo lineales o ramificados de C_1-C_{15} ; un grupo CH_2SH o CH_2I ;
- 10 variando n y m en rangos de valor tales que las masas moleculares medias en número Mn del polímero de partida van de 3.000 a 20.000 $g.mol^{-1}$; y luego
- 15 ii) introducir un iniciador de radicales libres y reacción de polimerización radicalica a nivel de los sitios de iniciación de un monómero polimerizable de fórmula M1 $CH_2=CZCOOR$, o bien de fórmula M2 $CH_2=CZOCOR$, monómero M1 o M2 en el que Z representa un hidrógeno o un CH_3 , el grupo R representa un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado de C_1-C_{30} , reacción tal que el grado de polimerización p1 del monómero M1 para dar la unidad Q1 sobre el sitio de iniciación va de 1 a 800, o bien el grado de polimerización p2 del monómero M2 para dar la unidad Q2 sobre el sitio de iniciación va de 1 a 100.

8. Procedimiento según la reivindicación 7 de preparación de los polímeros injertados según una de las reivindicaciones 1 a 6 que comprende las etapas de:

- 20 j) suministrar un polímero de etileno y de éster de vinilo de partida que comprende:
- a) unidades derivadas del etileno de fórmula A $-(CH_2-CH_2)_n-$
 - b) al menos una unidad de fórmula B: $-(CH_2-CHOCOR_1)_m-$ en la que R_1 es al menos un grupo elegido entre los grupos alquilo lineales o ramificados de C_1-C_{15} ;
- 25 variando n y m en rangos de valor tales que las masas moleculares medias en número Mn del polímero de partida van de 3.000 a 20.000 $g.mol^{-1}$; y luego
- 30 jj) reacción de hidrólisis parcial de los ésteres de alquilo presentes en la unidad B tal que la tasa de hidrólisis es inferior o igual al 50% de los sitios hidrolizables, preferentemente inferior al 20% de dichos sitios, y luego
- 30 jjj) reacción de esterificación al menos parcial de estos sitios mediante un halogenuro de ácido halogenado de fórmula $XOC-CH_2X_j-CH_3$ en la que j vale 1 ó 2 y X representa un halógeno preferentemente Cl, tal que la tasa de esterificación es superior al 50%, preferentemente 100%; y luego
- 35 jjjj) reacción de polimerización a nivel de los sitios de iniciación portadores de un halógeno, de un monómero de fórmula M1 $CH_2=CZCOOR$, o bien de un monómero de fórmula M2 $CH_2=CZOCOR$, monómero en el que Z representa un hidrógeno o un CH_3 , el grupo R representa un grupo alquilo lineal o ramificado, saturado o insaturado de C_1-C_{30} , reacción tal que el grado de polimerización p1 del monómero M1 para dar la unidad Q1 en el sitio de iniciación va de 1 a 50, o bien el grado de polimerización p2 del monómero M2 para dar la unidad Q2 sobre el sitio de iniciación va de 1 a 6.

9. Procedimiento de preparación según la reivindicación 8 en el que la etapa jjjj) se efectúa por polimerización radicalica por transferencia de átomos (ATRP) en presencia de un sistema catalítico que comprende un metal de transición, preferentemente un halogenuro de cobre, tal como el CuBr, y un ligando nitrogenado o la etapa jjjj) se efectúa por vía radicalica en presencia de un iniciador de radicales.

10. Procedimiento de preparación según la reivindicación 8 en el que la etapa jj) va seguida de una etapa kkk) de injerto de un poliácido funcionalizado de fórmula $TOC-(CH_2-CHCOOR)_{p1}-$ en la que p1 y R son tal como se han definido anteriormente y T representa un halógeno en particular el Cl o un grupo OH, sobre los grupos alcohol del copolímero parcialmente hidrolizado obtenido en la etapa jj).

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 10 en el que la tasa de injerto en peso de las unidades de copolímeros Q1 ó Q2 obtenidas por polimerización de los monómeros de tipo M1 o M2 en dichos sitios de iniciación es de 10 a 80% preferentemente de 15 a 70%.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 11 para la preparación de copolímeros tal como se han definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

- 13.** Disolución concentrada de un polímero según una de las reivindicaciones 1 a 6 en un destilado hidrocarbonado, preferentemente a una concentración de más del 50% en peso, preferentemente de 60 a 80% en peso.
- 5 **14.** Utilización de la disolución concentrada según la reivindicación 13 como aditivo de filtrabilidad y de fluidez para los hidrocarburos de tipo destilados medios, preferentemente en los hidrocarburos cuyo contenido de n-parafinas que contienen más de 18 átomos de carbono superior a 4% en peso o como base para los carburantes para motores diesel y fueloil para uso doméstico.
- 15.** Aditivo bifuncional para reducir la filtrabilidad y la fluidez a baja temperatura de los hidrocarburos líquidos que comprenden un polímero injertado según una de las reivindicaciones 1 a 6.
- 10 **16.** Destilado medio que comprende al menos una parte principal de una fracción hidrocarbonada de tipo destilado medio de contenido en azufre inferior a 5.000 ppm, preferentemente inferior a 500 ppm, y más preferentemente inferior a 50 ppm, y de una parte menor de al menos un aditivo bifuncional de filtrabilidad y de fluidez según la reivindicación 15, preferentemente en el que la parte mayor está constituida por los destilados de temperatura de ebullición comprendida entre 150 y 450°C, de temperatura de cristalización de comienzo Tcc superior o igual a -5°C, preferentemente comprendida entre -5°C y +10°C, que comprende los destilados de destilación directa, los destilados a vacío, los destilados hidrotratados, los destilados procedentes del craqueo catalítico y/o del hidro craqueo de destilados a vacío, los destilados obtenidos por procedimientos de conversión tipo ARDS (por desulfuración de residuo atmosférico) y/o de viscorreducción, los destilados procedentes de la valorización de las fracciones Fischer Tropsch, los destilados procedentes de la conversión BTL (biomasa a líquido) de la biomasa vegetal y/o animal, tomada sola o en combinación, y los ésteres de aceites vegetales y animales o sus mezclas.
- 15 **17.** Destilado según la reivindicación 16 cuyo contenido en n-parafinas que contienen más de 18 átomos de carbono superior a 4% en peso, preferentemente cuyo contenido en peso de n-parafinas cuyo número de carbono es superior a 24, es superior o igual a 0,7%, preferentemente cuyo contenido en peso de n-parafinas que contienen un número de carbono que varía de C24 a C40 varía de 0,7 a 2%.
- 20 **18.** Carburante diesel que comprende de 0 a 500 ppm de azufre y que comprende al menos un destilado según una de las reivindicaciones 16 ó 17, preferentemente en el que la parte menor comprende de 10 a 5.000 ppm de al menos un aditivo bifuncional de filtrabilidad y de fluidez según la reivindicación 15 eventualmente en mezcla con otros aditivos detergentes, dispersantes, desemulsificantes, antiespumantes, biocida, reodorantes, mejorantes de cetano, anticorrosión, modificadores de fricción, mejorantes de lubricación, de combustión, de punto de turbidez, punto de fluidez, de antisedimentación y de conductividad.
- 25 **19.** Fueloil de calefacción que comprende de 0 a 5.000 ppm de azufre que comprende al menos un destilado según una de las reivindicaciones 16 ó 17.
- 30 **20.** Fueloil pesado que comprende al menos un destilado según una de las reivindicaciones 16 ó 17.