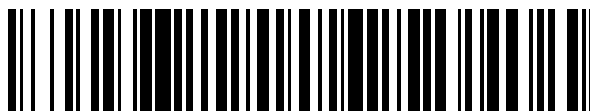


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 264**

51 Int. Cl.:

C08F 2/00 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 222/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2015 PCT/EP2015/080074**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2016 WO16097039**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2015 E 15813368 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 3233930**

54 Título: **Método para preparar copolímeros de metacrilatos de alquilo y anhídrido maleico**

30 Prioridad:

18.12.2014 EP 14198787

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

23.10.2019

73 Titular/es:

**EVONIK OIL ADDITIVES GMBH (100.0%)
Kirschenallee
64293 Darmstadt , DE**

72 Inventor/es:

**GOKHALE, RHISHIKESH;
MÜHLING, SANDRA;
STIHULKA, MIRIAM KATHRIN;
SCHIMOSSEK, KLAUS y
MÄHLING, FRANK-OLAF**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 728 264 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

Método para preparar copolímeros de metacrilatos de alquilo y anhídrido maleico

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar copolímeros de metacrilatos de alquilo y anhídrido maleico que tienen un peso molecular medio numérico de 3000 a 9000 g/mol, por polimerización en disolución en presencia de un iniciador de radicales.

Se sabe que los copolímeros de (met)acrilato de alquilo / anhídrido maleico actúan como los llamados mejoradores de la fluidez para aceites hidrocarbonados tales como gasóleos, diésel, fueloiles, aceites lubricantes y petróleo crudo. Estos aceites contienen una gran proporción de n-parafinas de cadena larga, que cristalizan tras el enfriamiento y conducen a una mayor viscosidad del aceite y menor capacidad de fluidez del aceite a bajas temperaturas. Los copolímeros de (met)acrilato de alquilo / anhídrido maleico pueden inhibir la cristalización de n-parafinas de cadena larga y por lo tanto pueden mejorar las propiedades de flujo de los aceites hidrocarbonados a bajas temperaturas.

Los copolímeros de (met)acrilato de alquilo / anhídrido maleico se pueden preparar por polimerización en disolución en presencia de un iniciador de radicales libres. Este método requiere un disolvente, en el que sean solubles ambos monómeros. Los disolventes adecuados son, por ejemplo, tolueno, xileno, metilbenceno, cumeno, mezclas de alto punto de ebullición de hidrocarburos aromáticos, alifáticos y alifáticos cíclicos, aceites de parafina, tetrahidrofurano y dioxano. En la técnica se describen varios ejemplos de procedimientos de polimerización en disolución.

El documento CN 1328392 C describe un procedimiento de polimerización en disolución, en el que se proporciona una disolución inicial de anhídrido maleico en xileno que contiene el agente de transferencia de cadena n-dodecilmercaptano a una temperatura de reacción de 140°C. Después se añaden gota a gota dos disoluciones separadas que contienen un iniciador de radicales (peróxido de di-terc-butilo) y metacrilato de octadecilo, respectivamente, a la disolución de anhídrido maleico. Aquí, la adición de metacrilato de octadecilo continúa incluso después de que se haya completado la adición del iniciador. El copolímero resultante comprende azufre como resultado del agente de transferencia de cadena, que no es deseable para muchas aplicaciones que necesitan aditivos con bajo contenido en azufre o incluso exentos de azufre.

El documento CN 1302031 C describe un procedimiento de copolimerización, en el que se proporciona una disolución inicial de anhídrido maleico y metacrilato de tetradecilo en tolueno a una temperatura de reacción de 60°C. Después se añade el iniciador (AIBN) a esta disolución en una sola etapa para iniciar la reacción.

El documento EP 0673990 A1 describe composiciones de aceite hidrocarbonado que comprenden copolímeros formados por al menos uno de unidades de acrilato de alquilo de C₈ a C₄₀ y unidades de anhídrido maleico, junto con al menos un aditivo seleccionado del grupo que consiste en un homopolímero o copolímero derivado de un monómero hidrocarbonado insaturado, un éster y un aditivo antisedimentación de cera, para mejorar las propiedades de fluencia en frío de un aceite hidrocarbonado. Todos los copolímeros descritos en el documento EP0673990 A1 están compuestos de anhídrido maleico y acrilato de alquilo. Para el procedimiento de polimerización, se hace referencia al procedimiento descrito en el documento EP 0636637 A2.

El documento EP 0636637 A2 describe un procedimiento de polimerización en disolución, en el que se proporciona una primera disolución inicial de anhídrido maleico en tolueno a una temperatura de reacción de 80°C y después se complementa con el iniciador (AIBN). Después de la adición del iniciador, se añade lentamente una disolución de un acrilato de alquilo en tolueno a lo largo de 100 minutos. En una etapa final, los copolímeros de acrilato de alquilo - anhídrido maleico se purifican por diálisis con el fin de separar los monómeros que no han reaccionado. Todos los ejemplos proporcionados en el documento EP 0636637 A2 se dirigen a la polimerización de acrilato de alquilo con anhídrido maleico.

El documento US 5178641 A describe un procedimiento de polimerización en disolución, en el que se proporciona una primera disolución de acrilato de laurilo y anhídrido maleico en una mezcla de alto punto de ebullición de compuestos aromáticos (solvesso 150) a una temperatura de reacción de 100°C. Después se añaden lentamente dos disoluciones separadas que comprenden un iniciador de radicales (per-2-etilhexanoato de terc-butilo) en solvesso 150 y acrilato de laurilo en solvesso 150, respectivamente, a la primera disolución. Aquí, la adición del iniciador continúa después de que se haya completado la adición del acrilato de laurilo. Todos los ejemplos proporcionados en el documento US 5178641 A se dirigen a la polimerización de acrilato de laurilo con anhídrido maleico.

Es bien conocido en la técnica que los acrilatos reaccionan de forma diferente que los metacrilatos (p. ej., *J. Phys. Chem. A* 2008, 112, 6772-6782) y por lo tanto es un reto descubrir las condiciones de reacción adecuadas con el fin de mejorar los rendimientos de reacción y las conversiones de los monómeros en una reacción de copolimerización con metacrilatos de alquilo y comonómeros, a la vez que se mantiene el control sobre el peso molecular medio numérico.

En el caso especial donde el comonomero es el anhídrido maleico, el reto es incluso mayor porque se sabe que el comonomero anhídrido maleico tiene una reactividad baja, y normalmente se usa un exceso de anhídrido maleico en la disolución de la reacción como se muestra en el documento CN 1302031 C, puesto que los procedimientos de polimerización en disolución conocidos tienen una conversión baja de anhídrido maleico en el copolímero resultante.

5 Sin embargo, el uso de un exceso de anhídrido maleico conduce al problema de que el crecimiento de la cadena de polímero está dificultada, en cuanto los monómeros de metacrilato de alquilo se han consumido, y dichos procedimientos necesitan una etapa de purificación adicional para deshacerse del anhídrido maleico que no ha reaccionado. Esta también es la razón por la que es difícil obtener copolímeros de metacrilato de alquilo - anhídrido maleico con peso molecular medio ponderado alto, debido a que el exceso de anhídrido maleico puede detener el

10 crecimiento de la cadena.
Un objeto de la presente invención era por lo tanto desarrollar un procedimiento para preparar copolímeros de metacrilato de alquilo - anhídrido maleico que conducen a altos rendimientos y altas conversiones de monómero tanto para el monómero metacrilato de alquilo como el anhídrido maleico, sin ninguna etapa de purificación. En particular, sería deseable preparar, con altos rendimientos y altas conversiones de monómeros, copolímeros exentos

15 de azufre con contenidos equimolares de metacrilato de alquilo y anhídrido maleico, que tengan los pesos moleculares medios numéricos requeridos.
Un reto adicional era encontrar las condiciones de reacción que permitieran controlar el peso molecular medio numérico del copolímero a la vez que se mantiene la alta tasa de conversión de anhídrido maleico en el copolímero, lo que significa un peso molecular medio numérico que está en el intervalo de 3000 a 9000 g/mol, junto con baja

20 cantidad de anhídrido maleico residual o sin reaccionar en la mezcla de reacción de copolimerización.
Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar un método para la preparación de copolímeros de metacrilato de alquilo / anhídrido maleico exentos de azufre, que tengan un peso molecular medio numérico de 3000 a 9000 g/mol, determinándose el peso molecular medio numérico por cromatografía de permeación en gel frente a

25 patrones de poli(metacrilato de metilo), en donde se pueda lograr una alta conversión del anhídrido maleico. La distribución de tamaños de los copolímeros debe caracterizarse por un índice de polidispersidad (definido como la relación del peso molecular medio ponderado al peso molecular medio numérico) de 1 a 5, determinándose el índice de polidispersidad por cromatografía de permeación en gel frente a patrones de poli(metacrilato de metilo). De acuerdo con el procedimiento reivindicado, la relación molar de uno o más metacrilatos de alquilo al anhídrido maleico en el copolímero resultante está en el intervalo de 10:1 a 1:1, más preferiblemente de 2:1 a 1:1, basado en las cantidades molares totales de estos monómeros usados para la preparación del copolímero. Incluso más preferiblemente, el método debe permitir la síntesis de copolímeros con una relación molar de metacrilato de alquilo a anhídrido maleico en la mezcla de monómeros cercana a 1:1.

30 Se ha encontrado sorprendentemente que se pueden preparar copolímeros del peso molecular deseado en un procedimiento de polimerización en disolución, en el que se añaden lentamente dos disoluciones de alimentación separadas a una disolución inicial que comprende metacrilato de alquilo y anhídrido maleico, en donde la primera disolución de alimentación comprende metacrilato de alquilo y un iniciador de radicales, y la segunda disolución de alimentación comprende anhídrido maleico sin ningún iniciador de radicales. Es esencial que las adiciones tanto de la primera como de la segunda disoluciones de alimentación se inicien al mismo tiempo, y la duración de las adiciones de la primera y segunda disoluciones de alimentación se ajusten de modo que la adición de la primera

35 disolución de alimentación se complete más rápido que la adición de la segunda disolución de alimentación. Como se muestra en los ejemplos proporcionados en la presente memoria más adelante, los copolímeros preparados de acuerdo con el procedimiento reivindicado tienen todos un peso molecular medio numérico comprendido en el intervalo deseado y el contenido residual de cada monómero, anhídrido maleico y metacrilato de alquilo, está en un nivel excepcionalmente bajo.

40 Por consiguiente, la presente invención se refiere a un método para preparar un copolímero exento de azufre que comprende unidades del monómero metacrilato de alquilo y unidades del monómero anhídrido maleico, por polimerización en disolución de uno o más metacrilatos de alquilo y anhídrido maleico en un disolvente en presencia de un iniciador de radicales, comprendiendo dicho método las etapas de

45 a) proporcionar una disolución de reacción inicial que comprende una parte del uno o más metacrilatos de alquilo, una parte del anhídrido maleico, una parte del iniciador y una parte del disolvente;

50 b) añadir una primera disolución de alimentación que comprende una parte adicional del anhídrido maleico y una parte adicional del disolvente, a la disolución de reacción inicial, y sin ningún iniciador; y

c) añadir una segunda disolución de alimentación que comprende una parte adicional del uno o más metacrilatos de alquilo y una parte adicional del iniciador de radicales

55 en donde las adiciones tanto de la primera como de la segunda disoluciones de alimentación se inician al mismo tiempo, y la duración de las adiciones de la primera y segunda disoluciones de alimentación se ajustan de modo que

la adición de la primera disolución de alimentación se completa más rápido que la adición de la segunda disolución de alimentación, y

5 en donde el copolímero exento de azufre tiene un peso molecular medio numérico de 3000 a 9000 g/mol, determinándose el peso molecular medio numérico por cromatografía de permeación en gel frente a patrones de poli(metacrilato de metilo) y un índice de polidispersidad en el intervalo de 1 a 5, determinándose el índice de polidispersidad por cromatografía de permeación en gel frente a patrones de poli(metacrilato de metilo), y

en donde la relación molar de uno o más metacrilatos de alquilo al anhídrido maleico en el copolímero está en el intervalo de 10:1 a 1:1, basado en las cantidades molares totales de estos monómeros, en concreto, el uno o más metacrilatos de alquilo y el anhídrido maleico, usados para la preparación del copolímero.

10 Los autores de la presente invención han encontrado que combinando el iniciador de radicales y una parte adicional del segundo monómero en una sola disolución de alimentación, en lugar de usar dos disoluciones de alimentación separadas como en la técnica anterior, y añadiendo una parte adicional del anhídrido maleico por una segunda disolución de alimentación, el peso molecular medio numérico de los copolímeros se puede controlar eficazmente y se puede aumentar la tasa de conversión del anhídrido maleico en el copolímero resultante.

15 La reacción se puede llevar a cabo a una temperatura de reacción que está limitada por el punto de ebullición de los reaccionantes. Preferiblemente, la temperatura de reacción está en el intervalo de 40 a 200°C, más preferiblemente de 60 a 140°C, incluso más preferiblemente de 80 a 120°C, lo más preferiblemente de 90 a 110°C. Típicamente, la disolución de reacción inicial se calienta a la temperatura de reacción deseada antes de añadir las disoluciones de alimentación.

20 Una característica importante del presente método es que la primera disolución de alimentación se añade gradualmente a la disolución de reacción inicial. Igualmente, la segunda disolución de alimentación se añade gradualmente a la disolución de reacción inicial.

25 En una realización, la primera disolución de alimentación se añade preferiblemente a lo largo del transcurso de 30 minutos a 12 horas, más preferiblemente de 1 a 6 horas, incluso más preferiblemente de 2 a 4 horas, lo más preferiblemente de 2,5 a 3,5 horas.

La segunda disolución de alimentación se añade preferiblemente a lo largo del transcurso de 30 minutos a 12 horas, más preferiblemente de 2 a 10 horas, incluso más preferiblemente de 5 a 7 horas, lo más preferiblemente de 5,5 a 6,5 horas.

30 Las adiciones de ambas disoluciones de alimentación se inician al mismo tiempo, mientras que la duración de las alimentaciones puede diferir. La adición del iniciador y de uno o más metacrilatos de alquilo continúa después de que se haya añadido todo el anhídrido maleico a la disolución de la reacción. Esto asegura una conversión completa del anhídrido maleico. Por lo tanto, la duración de la adición de la primera y segunda disoluciones de alimentación se ajusta de modo que la adición de la primera disolución de alimentación se completa más rápido que la adición de la segunda disolución de alimentación.

35 Típicamente, la disolución de reacción se agita continuamente durante la adición de las disoluciones de alimentación.

40 Tanto la disolución de reacción inicial como la segunda disolución de alimentación contienen una parte del uno o más metacrilatos de alquilo. Preferiblemente, la parte del uno o más metacrilatos de alquilo en la disolución de reacción inicial es 5-25% en peso basado en la cantidad total del uno o más metacrilatos de alquilo, más preferiblemente 7-20% en peso, lo más preferiblemente 8-14% en peso. Preferiblemente, la parte del uno o más metacrilatos de alquilo en la segunda disolución de alimentación es de 75 a 95% en peso basado en la cantidad total del uno o más metacrilatos de alquilo, más preferiblemente de 80 a 93% en peso, incluso más preferiblemente de 86 a 92% en peso, basado en la cantidad total del uno o más metacrilatos de alquilo. Preferiblemente, la suma de las partes del uno o más metacrilatos de alquilo en la disolución de reacción inicial y la segunda disolución de alimentación es de 50 a 100% en peso basado en la cantidad total del uno o más metacrilatos de alquilo, más preferiblemente de 90 a 100% en peso, incluso más preferiblemente de 100% en peso, basado en la cantidad total del uno o más metacrilatos de alquilo.

En una realización preferida, la primera disolución de alimentación no comprende ningún metacrilato de alquilo.

50 Preferiblemente, el uno o más metacrilatos de alquilo se añaden a la reacción solo como parte de la disolución de reacción inicial y la segunda disolución de alimentación. En una realización preferida, la parte del uno o más metacrilatos de alquilo en la disolución de reacción inicial es, por lo tanto, 5-25% en peso basado en la cantidad total del uno o más metacrilatos de alquilo, más preferiblemente de 7-20% en peso, más preferiblemente 8-14% en peso, mientras que la suma de las partes del uno o más metacrilatos de alquilo en la disolución de reacción inicial y la

segunda disolución de alimentación es 100% en peso, basado en la cantidad total del uno o más metacrilatos de alquilo.

5 Igualmente, la disolución de reacción inicial y la primera disolución de reacción inicial contienen ambas una parte de anhídrido maleico. En una realización preferida, la parte de anhídrido maleico en la disolución de reacción inicial es, por lo tanto, 5-25% en peso basado en la cantidad total de anhídrido maleico, más preferiblemente 7-20% en peso, incluso más preferiblemente 8-14% en peso. La parte de anhídrido maleico en la primera disolución de alimentación es preferiblemente de 75 a 95% en peso basado en la cantidad total de anhídrido maleico, más preferiblemente de 80 a 93% en peso, incluso más preferiblemente de 86 a 92% en peso, basado en la cantidad total de anhídrido maleico. Preferiblemente, la suma de las partes de anhídrido maleico en la disolución de reacción inicial y la primera disolución de alimentación es de 50 a 100% en peso basado en la cantidad total de anhídrido maleico, más preferiblemente de 90 a 100% en peso, incluso más preferiblemente de 100% en peso, basado en la cantidad total de anhídrido maleico.

En una realización preferida, la segunda disolución de alimentación no comprende nada de anhídrido maleico.

15 Preferiblemente, el anhídrido maleico se añade a la reacción solo como parte de la disolución de reacción inicial y la primera disolución de alimentación. En una realización preferida, la parte de anhídrido maleico en la disolución de reacción inicial es, por lo tanto, 5-25% en peso basado en la cantidad total de anhídrido maleico, más preferiblemente 7-20% en peso, lo más preferiblemente 8-14% en peso, mientras que la suma de las partes de anhídrido maleico en la disolución de reacción inicial y la primera disolución de alimentación es 100% en peso.

20 La relación molar de uno o más metacrilatos de alquilo al anhídrido maleico en las cantidades molares totales de estos monómeros usados para preparar el copolímero, preferiblemente está en el intervalo de 10:1 a 1:1, más preferiblemente de 5:1 a 1:1, incluso más preferiblemente de 3:1 a 1:1.

25 En el contexto de la presente invención, el término "metacrilato" se refiere a ésteres de ácido metacrílico. La expresión "metacrilato de alquilo" se refiere a ésteres del ácido metacrílico y alcoholes que tienen la fórmula general $C_nH_{2n+1}OH$. El grupo alquilo puede ser ramificado o lineal. Los metacrilatos de alquilo se pueden preparar convenientemente por un procedimiento de esterificación, en el que el ácido metacrílico se calienta junto con uno o más alcoholes en un disolvente tal como tolueno en presencia de un catalizador de esterificación tal como, p. ej., acetato de cobre (II), con eliminación de agua.

30 Los metacrilatos de alquilo preferidos son los preparados a partir de alcoholes que tienen de 1 a 22 átomos de carbono (en lo sucesivo denominados metacrilatos de alquilo C_1 - C_{22}), más preferiblemente metacrilatos de alquilo C_6 - C_{22} , incluso más preferiblemente metacrilatos de alquilo C_8 - C_{20} , lo más preferiblemente metacrilatos C_{10} - C_{18} .

35 Los ejemplos de metacrilatos de alquilo adecuados son met)acrilato de metilo, metacrilato de propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de terc-butilo, metacrilato de pentilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de heptilo, metacrilato de octilo, metacrilato de nonilo, metacrilato de n-decilo, metacrilato de isodecilo, metacrilato de undecilo, metacrilato de dodecilo, metacrilato de tridecilo, metacrilato de tetradecilo, metacrilato de pentadecilo, metacrilato de hexadecilo, metacrilato de heptadecilo, metacrilato de octadecilo, metacrilato de nonadecilo y metacrilato de eicosilo.

El presente método puede usar metacrilatos de alquilo individuales o mezclas de metacrilatos de alquilo, preferiblemente mezclas de los metacrilatos de alquilo mencionados antes.

40 En una realización preferida del presente método, al menos 80% en moles, más preferiblemente al menos 90% en moles, lo más preferiblemente todos los uno o más metacrilatos de alquilo se seleccionan del grupo que consiste en metacrilato C_6 lineal, metacrilato C_8 lineal, metacrilato C_{10} lineal, metacrilato de alquilo C_{10} ramificado, metacrilato de alquilo C_{12} lineal, metacrilato de alquilo C_{14} lineal, metacrilato de alquilo C_{16} lineal, metacrilato de alquilo C_{18} lineal, y mezclas de los mismos.

45 Es particularmente preferido el grupo que consiste en metacrilato de alquilo C_{10} ramificado, metacrilato de alquilo C_{14} lineal, metacrilato de alquilo C_{16} lineal, metacrilato de alquilo C_{18} lineal, y mezclas de los mismos.

50 La presente invención permite usar una alta concentración de metacrilato de alquilo y anhídrido maleico de hasta 60% en peso con respecto al peso total de la disolución de reacción inicial y la primera y segunda disoluciones de alimentación. Preferiblemente, la cantidad total del uno o más metacrilatos de alquilo y el anhídrido maleico está, por lo tanto, en el intervalo de 10 a 60% en peso con respecto al peso total de la disolución de reacción inicial y la primera y segunda disoluciones de alimentación, más preferiblemente en el intervalo de 30 a 60% en peso, incluso más preferiblemente en el intervalo de 50 a 60% en peso.

El presente método también puede usar monómeros etilénicamente insaturados adicionales además de los metacrilatos de alquilo y anhídrido maleico mencionados antes. Los polímeros que resultan de la incorporación de estos monómeros adicionales también se consideran como copolímeros de acuerdo con la presente invención. Los

5 monómeros adicionales se pueden añadir como parte de la disolución de reacción inicial, la primera disolución de reacción inicial o la segunda disolución de alimentación, o una disolución de alimentación adicional separada. Si se añaden monómeros adicionales, la cantidad de monómeros adicionales preferiblemente está restringida a 80% en peso basado en el peso total de los monómeros usados, más preferiblemente a 40% en peso, incluso más preferiblemente a 10% en peso.

Los monómeros etilénicamente insaturados adicionales adecuados incluyen, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, compuestos (met)acrílicos con grupos funcionales amida o hidroxilo, por ejemplo, metacrilamida o metacrilato de hidroxietilo, vinilpirrolidona, ácido vinilmalónico, alcohol vinílico, acetato de vinilo y/o sus derivados.

En una realización alternativa, no se usan monómeros etilénicamente insaturados adicionales.

10 Después de añadir la primera disolución de alimentación y la segunda disolución de alimentación, la mezcla de reacción preferiblemente se mantiene a la temperatura de reacción deseada mientras se agita para facilitar la incorporación completa de todos los monómeros. Típicamente, la mezcla de reacción se deja reaccionar durante hasta 24 horas después de la adición de la primera disolución de alimentación y la segunda disolución de alimentación antes de detener la reacción, preferiblemente durante 6 a 24 horas, más preferiblemente durante 6 a 18 horas.

Los iniciadores de radicales adecuados son, por ejemplo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroctoato de terc-amilo, peróxido de benzoilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de acetilo, peróxido de acetil-benzoilo y azobisisobutironitrilo (AIBN). En una realización preferida, el iniciador de radicales se selecciona del grupo que consiste en peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroctoato de terc-amilo, o una mezcla de los mismos.

20 La cantidad total del iniciador de radicales preferiblemente es de 1 a 10% en peso basado en la cantidad total de los monómeros, más preferiblemente de 3 a 8% en peso, incluso más preferiblemente de 5 a 7% en peso.

25 Tanto la disolución de reacción inicial como la segunda disolución de alimentación comprenden una parte del iniciador de radicales. La primera disolución de alimentación preferiblemente no contiene ningún iniciador. Preferiblemente, se añade una parte final del iniciador después de que se haya completado la adición de las disoluciones de alimentación. Dicha dosis de iniciador adicional se prefiere en particular para asegurar la incorporación máxima de los monómeros residuales en la composición de copolímero. Preferiblemente, cada una de la disolución de reacción inicial, la segunda disolución de alimentación y la dosificación de iniciador final, comprende al menos 0,05% en peso de iniciador, basado en la cantidad total de monómeros.

30 El disolvente usado en la presente invención puede ser un solo disolvente o una mezcla de diferentes disolventes (una mezcla de disolventes).

Los disolventes adecuados para el presente método son, por ejemplo, hidrocarburos tales como tolueno, xileno, metilbenceno, hexano, octano, ciclohexano; aldehídos tales como acetona; cetonas tales como metiletilcetona e isobutilmetilcetona; alcoholes tales como n-butanol y etanol; aceites de parafina; éteres tales como tetrahidrofurano y dioxano; dimetilformamida y dimetilsulfóxido.

35 En una realización preferida, una parte o todo el disolvente se selecciona del grupo que consiste en metiletilcetona, isobutilmetilcetona, anisol, n-butanol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, benceno (éter de petróleo), acetona, hexano, etanol, orto-xileno, y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el disolvente tiene una solubilidad alta para los monómeros y un punto de ebullición alto. En una realización particularmente preferida, una parte o todo el disolvente se selecciona del grupo que consiste en metiletilcetona, isobutilmetilcetona, anisol, n-butanol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, y mezclas de los mismos. En una realización incluso más preferida, el disolvente es metilisobutilcetona. Preferiblemente, la parte del disolvente seleccionado de los grupos mencionados antes es al menos 50% en peso basado en la cantidad total de disolvente, más preferiblemente al menos 80% en peso, incluso más preferiblemente 100% en peso.

45 Preferiblemente, el disolvente o mezcla de disolventes es el mismo para la disolución de reacción inicial y la primera disolución de alimentación.

50 Los copolímeros preparados por el presente método tienen un peso molecular medio numérico de 3000 a 9000 g/mol y un índice de polidispersidad (definido como la relación del peso molecular medio ponderado al medio numérico) de preferiblemente hasta 5. El peso molecular medio numérico y el peso molecular medio ponderado se pueden determinar por cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a patrones de poli(metacrilato de metilo). Se usa una mezcla de 0,2% en peso de ácido trifluoroacético en tetrahidrofurano (THF) como eluyente.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un copolímero que comprende una o más unidades de monómero de metacrilato de alquilo y unidades de monómero anhídrido maleico, que se obtiene por el procedimiento como se ha descrito antes y se caracteriza por que el peso molecular medio numérico del copolímero está en el intervalo de 3000 a 9000 g/mol, en donde el peso molecular medio numérico se determina por

cromatografía de permeación en gel frente a patrones de poli(metacrilato de metilo). Los copolímeros de la presente invención tienen un índice de polidispersidad en el intervalo de 1 a 5, preferiblemente en el intervalo de 3 a 5, que se determina por cromatografía de permeación en gel frente a patrones de poli(metacrilato de metilo). También se pueden usar otros patrones de GPC bien conocidos tales como poliestireno.

5 Las unidades de monómero metacrilato de alquilo comprendidas en los copolímeros de la presente invención derivan preferiblemente del grupo de metacrilatos de alquilo mencionadas antes. En una realización particularmente preferida, las unidades de monómero metacrilato de alquilo derivan del grupo que consiste en metacrilato C₆ lineal, metacrilato C₈ lineal, metacrilato C₁₀ lineal, metacrilato de alquilo C₁₀ ramificado, metacrilato de alquilo C₁₂ lineal, metacrilato de alquilo C₁₄ lineal, metacrilato de alquilo C₁₆ lineal, metacrilato de alquilo C₁₈ lineal, y mezclas de los
10 mismos.

El método de la presente invención logra una conversión muy alta del anhídrido maleico, lo que significa que casi todo el anhídrido maleico usado para la síntesis del copolímero se incorpora en el copolímero. El anhídrido maleico tiene una tendencia baja a la homopolimerización y por lo tanto no forma secuencias de dos o más unidades del monómero anhídrido maleico en el copolímero. Por consiguiente, hay una alta probabilidad de que una secuencia de dos o más metacrilatos de alquilo esté interrumpida por incorporación de un anhídrido maleico. Si la relación molar del uno o más metacrilatos de alquilo al anhídrido maleico en la mezcla de monómeros es 1:1, el método de la presente invención entonces da un copolímero alternante que tiene una secuencia que alterna de unidades de monómero acrilato y anhídrido. Si la relación molar es mayor que 1:1, el método da un copolímero aleatorio.

El copolímero preparado de acuerdo con el método de la presente invención tiene por lo tanto una fracción en masa baja de metacrilatos de alquilo en secuencias de dos o más unidades de monómeros con respecto a la cantidad total de metacrilatos de alquilo en el copolímero. Preferiblemente, la fracción en masa de metacrilatos de alquilo en secuencias de dos o más unidades de monómeros consecutivas con respecto a la cantidad total de metacrilatos de alquilo en el copolímero es menor de 10% en peso, más preferiblemente menor de 5% en peso, incluso más preferiblemente menor de 2% en peso, lo más preferiblemente menor de 1% en peso. En otro ejemplo preferido, la fracción en masa de metacrilatos de alquilo en secuencias de tres o más unidades de monómeros consecutivas con respecto a la cantidad total de metacrilatos de alquilo en el copolímero es menor de 10% en peso, más preferiblemente menor de 5% en peso, incluso más preferiblemente menor de 2% en peso, lo más preferiblemente menor de 1% en peso.

Ejemplos

30 Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención. En estos ejemplos, se usan las siguientes abreviaturas:

MIBK	metilisobutilcetona
LMA	metacrilato de laurilo, que comprende una mezcla de metacrilatos C12, C14 y C16 lineales.
LA	acrilato de laurilo, que comprende una mezcla de acrilatos C12, C14 y C16 lineales.
SMA	metacrilato de estearilo, que comprende una mezcla de metacrilatos C14, C16 y C18 lineales.
SA	acrilato de estearilo, que comprende una mezcla de acrilatos C14, C16 y C18 lineales.
BeMA	metacrilato de behenilo, que comprende una mezcla de metacrilatos C18, C20 y C22.
BeA	acrilato de behenilo, que comprende una mezcla de acrilatos C18, C20 y C22.
IDMA	metacrilato de isodecilo
DPMA	metacrilato de dodecilo-pentadecilo, que comprende una mezcla de metacrilatos C12, C13, C14 y C15 ramificados y lineales.
DPA	acrilato de dodecilo-pentadecilo, que comprende una mezcla de acrilatos C12, C13, C14 y C15 ramificados y lineales.
MSA	anhídrido maleico

Ejemplo 1

Se prepararon varios copolímeros de metacrilato de alquilo y anhídrido maleico usando el método de la presente invención y usando diferentes metacrilatos de alquilo y diferentes relaciones molares de comonómero de acuerdo con el siguiente procedimiento general.

Se añadieron el disolvente (MIBK), una parte del metacrilato de alquilo, una parte del anhídrido maleico y una parte de iniciador (peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo) al recipiente de reacción. La mezcla se calentó a una temperatura de 90°C para disolver los reaccionantes. Se añadió una primera disolución de alimentación que comprende el resto del anhídrido maleico al recipiente de reacción a lo largo de un periodo de 3 horas. Se añadió una segunda disolución de alimentación que comprende el resto del metacrilato de alquilo y el iniciador de radicales libres en metilisobutilcetona al recipiente de reacción a lo largo de un periodo de 6 horas, mientras se agitaba. La cantidad total de MIBK era 50% en peso, basado en la masa total de monómeros y el disolvente salvo que se indique otra cosa. La adición de la primera y segunda disoluciones de alimentación se inició al mismo tiempo. Se añadió una

dosis adicional final de iniciador 2 horas después de que se hubieran añadido completamente las disoluciones de alimentación. La mezcla de copolimerización se agitó durante la noche antes de detener la reacción.

5 El copolímero 1 se preparó a partir de una mezcla de monómeros que comprendía 51% en peso de LMA, 23% en peso de SMA y 26% en peso de MSA, basado en la cantidad total de monómeros. La disolución de reacción inicial comprendía 11,1% de los metacrilatos de alquilo, 11,1% del MSA, 53,8% del MIBK. La cantidad de iniciador usada era 1,12% en peso en la disolución de reacción inicial, 1,78% en peso en la segunda disolución de alimentación y 0,2% en peso en la disolución de la dosis de iniciador adicional final, basado en la cantidad total de monómeros.

10 El copolímero 2 se preparó a partir de una mezcla de monómeros que comprendía 56,9% en peso de SMA, 21,1% en peso de BeMA y 22% en peso de MSA, basado en la cantidad total de monómeros. La disolución de reacción inicial comprendía 8,9% de los metacrilatos de alquilo, 11,1% del MSA, 60,2% del MIBK. La cantidad de iniciador usada era 2% en peso en la disolución de reacción inicial, 3,2% en peso en la segunda disolución de alimentación y 0,2% en peso en la disolución de la dosis de iniciador adicional final, basado en la cantidad total de monómeros.

15 El copolímero 3 se preparó a partir de una mezcla de monómeros que comprendía 82% en peso de IDMA y 18% en peso de MSA, basado en la cantidad total de monómeros. La disolución de reacción inicial comprendía 10,3% de los metacrilatos de alquilo, 11,1% del MSA, 66,6% del MIBK. La cantidad de iniciador usada era 2,3% en peso en la disolución de reacción inicial, 3,6% en peso en la segunda disolución de alimentación y 0,2% en peso en la disolución de la dosis de iniciador adicional final, basado en la cantidad total de monómeros.

20 El copolímero 4 se preparó a partir de una mezcla de monómeros que comprendía 22,1% en peso de LMA, 62,9% en peso de SMA y 15% en peso de MSA, basado en la cantidad total de monómeros. La disolución de reacción inicial comprendía 11,1% de los metacrilatos de alquilo, 11,1% del MSA, 73,5% del MIBK. La cantidad de iniciador usada era 2,5% en peso en la disolución de reacción inicial, 4% en peso en la segunda disolución de alimentación y 0,2% en peso en la disolución de la dosis de iniciador adicional final, basado en la cantidad total de monómeros.

25 El copolímero 5 se preparó a partir de una mezcla de monómeros que comprendía 70% en peso de LMA y 30% en peso de MSA, basado en la cantidad total de monómeros. La disolución de reacción inicial comprendía 3,7% de los metacrilatos de alquilo, 3,7% del MSA, 11,7% del MIBK. La cantidad total de MIBK era 40% en peso, basado en la masa total de monómeros y el disolvente. La cantidad de iniciador usada era 0,1% en peso en la disolución de reacción inicial, 1,3% en peso en la segunda disolución de alimentación y 0,2% en peso en la disolución de la dosis de iniciador adicional final, basado en la cantidad total de monómeros.

30 El producto de reacción bruto que contenía los copolímeros de metacrilato de alquilo y anhídrido maleico se analizó por cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a patrones de poli(metacrilato de metilo), para determinar el peso molecular medio numérico M_n y el peso molecular medio ponderado M_w . Se usa una mezcla de 0,2% en peso de ácido trifluoroacético en tetrahidrofurano (THF) como eluyente. Para determinar la tasa de conversión del anhídrido maleico, la cantidad de anhídrido maleico residual en el producto de reacción bruto se determinó por cromatografía líquida de alta presión (HPLC). La cantidad residual de metacrilato de alquilo también se determinó por HPLC. La HPLC se llevó a cabo usando tetrahidrofurano como disolvente y una columna Nucleosil 100-7 C18 (125x4,6 mm). El eluyente era tampón de fosfato de 0,06 a 5 M a un pH de 2.

35 La siguiente tabla 1 muestra los datos de peso molecular medio numérico de varios copolímeros (copolímeros nº 1 a 5) y los contenidos de metacrilato de alquilo y anhídrido maleico residuales de los productos de reacción brutos usando diferentes relaciones molares de metacrilatos de alquilo y comonómero en la mezcla de monómeros.

40 Tabla 1

Nº	Composición de metacrilato de alquilo basada en la cadena de alquilo C	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI	Metacrilatos de alquilo residuales [% en peso, basado en el peso total de la disolución de reacción (*)]	Anhídrido maleico residual [% en peso, basado en el peso total de la disolución de reacción (*)]	Rendimiento de la reacción [%]	Relación molar de comonómeros (metacrilato de alquilo: anhídrido maleico)
1	C12, C14, C16, C18 lineal	6100	17600	2,93	< 0,05	0,25	99,4	1:1
2	C14, C16, C18, C20 lineal	6010	15200	2,52	0,08	0,004	99,8	
3	C10 ramificado	5770	14000	2,43	0,11	0,004	99,8	2:1
4	C12, C14, C16, C18 lineal	5560	15200	2,74	0,77	0,001	98,5	
5	C12, C14, C16 lineal	5430	19100	3,51	0,75	0,03	98,7	1:1

(*) el peso total de la disolución de reacción corresponde al peso total de la disolución de reacción inicial, las dos disoluciones de alimentación y la disolución de la dosis final de iniciador

5 Como se muestra en la tabla 1, el procedimiento reivindicado para la preparación específica de copolímeros de anhídrido maleico - metacrilato de alquilo da conversiones excelentes de los monómeros tanto del anhídrido maleico como del metacrilato de alquilo. De hecho, la cantidad residual de anhídrido maleico de acuerdo con el procedimiento reivindicado nunca es mayor que 0,25% en peso y la cantidad residual de metacrilato de alquilo de acuerdo con el procedimiento reivindicado nunca es mayor que 0,77% en peso, basado en el peso total de la disolución de reacción (véase la tabla 1 anterior). Por consiguiente, las composiciones de los copolímeros obtenidas por el procedimiento reivindicado corresponden a las composiciones de los respectivos monómeros en la mezcla de reacción.

10 Además, los copolímeros obtenidos de acuerdo con el procedimiento reivindicado tienen los pesos moleculares medio numérico deseados (todos inferiores a 9000 g/mol) y se obtienen con excelentes rendimientos de 98,5% mínimo.

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

15 El siguiente ejemplo ilustra un método para una polimerización en disolución de acuerdo con el documento EP 0636637 A2.

20 Se alimentó una disolución de anhídrido maleico en tolueno a un recipiente de reacción y se calentó a la temperatura de reacción de 80°C. Cuando el anhídrido maleico se había disuelto, se introdujo el iniciador de radicales (AIBN) en tolueno en el recipiente de reacción. Se añadió una disolución de metacrilato de alquilo o acrilato de alquilo al recipiente de reacción a lo largo de un periodo de 4 horas.

Usando este procedimiento general, se reprodujeron los ejemplos 1, 2 y 3 del documento EP 0636637 A2, para preparar ocho copolímeros diferentes.

El copolímero 1 se preparó a partir de 72,7% en peso de DPMA y 27,3% en peso de MSA, basado en la cantidad total de monómeros.

25 El copolímero 2 se preparó a partir de 73,1% en peso de DPA y 26,9% en peso de MSA, basado en la cantidad total de monómeros.

El copolímero 3 se preparó a partir de 73,7% en peso de DPMA y 26,3% en peso de MSA, basado en la cantidad total de monómeros.

30 El copolímero 4 se preparó a partir de 76,1% en peso de SA y 23,9% en peso de MSA, basado en la cantidad total de monómeros.

El copolímero 5 se preparó a partir de 76,9% en peso de SMA y 23,1% en peso de MSA, basado en la cantidad total de monómeros.

El copolímero 6 se preparó a partir de 70% en peso de IDMA y 30% en peso de MSA, basado en la cantidad total de monómeros.

35 El copolímero 7 se preparó a partir de 78,7% en peso de BeA y 26,3% en peso de MSA, basado en la cantidad total de monómeros.

El copolímero 8 se preparó a partir de 78,2% en peso de BeMA y 21,8% en peso de MSA, basado en la cantidad total de monómeros.

40 Los copolímeros así obtenidos se analizaron usando los procedimientos descritos antes para el ejemplo 1. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 2 (véanse los copolímeros nº 1 a 8 en la siguiente tabla 2).

Tabla 2

Nº	Composición de (met)acrilato de alquilo basada en la cadena de alquilo C	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI	(Met)acrilatos de alquilo residuales [% en peso, basado en el peso total de la disolución de reacción (*)]	Anhídrido maleico residual [% en peso, basado en el peso total de la disolución de reacción (*)]	Rendimiento de la reacción [%]	Relación molar de comonómeros (metacrilato de alquilo: anhídrido maleico)
1	metacrilato C12, C13, C14, C15 lineal (ejemplo 1)	17500	61700	3,53	0,22	3,22	85,5	1:1
2	acrilato C12, C13, C14, C15 lineal (ejemplo 1)	11400	20300	1,79	4,20	5,36	60,3	
3	metacrilato C12, C13, C14, C15 lineal (ejemplo 1)	26800	54100	2,02	1,09	4,29	78,2	
4	acrilato C14, C16, C18 lineal (ejemplo 1)	16600	28100	1,69	6,48	5,44	56,1	
5	metacrilato C14, C16, C18 lineal (ejemplo 1)	28100	61000	2,17	1,08	4,31	80,8	
6	metacrilato ramificado C10 (ejemplo 2)	17800	64100	3,61	0,04	4,06	25,6	
7	acrilato C18, C20, C22 lineal (ejemplo 3)	45700	92000	2,01	0,01	4,08	89,2	
8	metacrilato C18, C20, C22 lineal (ejemplo 3)	18100	32500	1,80	3,07	5,04	78,2	

(*) el peso total de la disolución de reacción corresponde al peso total de la mezcla de reacción (disolvente, monómeros, iniciador)

- 5 Los datos mostrados en la tabla 2 demuestran que la copolimerización de metacrilato de alquilo o acrilato de alquilo y anhídrido maleico de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento EP 0636637 A2, da como resultado una cantidad residual mayor de anhídrido maleico en comparación con el procedimiento de la presente invención. De hecho, en el caso particular de los copolímeros de anhídrido maleico - metacrilato de alquilo, la cantidad residual de anhídrido maleico está en el intervalo de 3,22 a 5,04% en peso, basado en el peso total de la disolución de reacción, de acuerdo con el procedimiento del documento EP 0636637 A2, mientras que la cantidad residual de anhídrido maleico de acuerdo con el procedimiento reivindicado nunca es mayor que 0,25% en peso, basado en el peso total de la disolución de reacción (véase la tabla 1 anterior). Por lo tanto, la conversión del anhídrido maleico de acuerdo con el procedimiento reivindicado para la preparación específica de copolímeros de anhídrido maleico - metacrilato de alquilo, ha mejorado drásticamente en comparación con las conversiones obtenidas con el procedimiento de la técnica anterior.
- 10
- 15 Además, los rendimientos de reacción generales de los ejemplos comparativos 1 a 8 reproducidos de acuerdo con el procedimiento en el documento EP 0636637 A2 son bajos con valores en el intervalo de 25,6% a 89,2%, mientras que el procedimiento reivindicado produce rendimientos muy por encima de 98% (véase la tabla 1).

Ejemplo 3 (ejemplo comparativo)

- 20 En el siguiente ejemplo comparativo, se preparan copolímeros de metacrilato y anhídrido maleico en las condiciones de reacción del procedimiento de copolimerización en disolución descrito en el documento CN 1302031 C.

Se cargó una mezcla de anhídrido maleico en tolueno en un recipiente de reacción y se calentó a una temperatura de reacción de 60°C. La mezcla de reacción se purgó con nitrógeno gaseoso durante 30 minutos. Cuando el anhídrido maleico se había disuelto completamente, se añadió metacrilato de alquilo y la reacción se inició por adición del iniciador de radicales. En lugar de AIBN, se usó el iniciador de radicales 2,2'-azobis-(2-metilbutironitrilo) (AMBN). Ambos iniciadores son compuestos azo que tienen un periodo de semivida similar.

25

Se prepararon dos copolímeros diferentes (copolímeros nº 1 y nº 2 en la siguiente tabla 3). El copolímero 1 se preparó a partir de 53,3% en peso de LMA; 21,7% en peso de SMA y 26% en peso de MSA, basado en la cantidad

total de monómeros. El copolímero 2 se preparó a partir de 56,9% en peso de SMA; 21,1% en peso de BeMA y 22% en peso de MSA, basado en la cantidad total de monómeros.

Los resultados se muestran en la siguiente tabla 3.

Tabla 3

Nº	Composición de metacrilato de alquilo basada en la cadena de alquilo C	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI	Metacrilatos de alquilo residuales [% en peso, basado en el peso total de la disolución de reacción (*)]	Anhídrido maleico residual [% en peso, basado en el peso total de la disolución de reacción (*)]	Rendimiento de la reacción [%]	Relación molar de monómeros (metacrilato de alquilo: anhídrido maleico)
1	C12, C14, C16, C18 lineal	402000	729000	1,82	21,90	5,65	19,2	1:1
2	C12, C14, C16, C18 lineal	370000	796000	2,15	9,20	6,59	53,7	

5 (*) el peso total de la disolución de reacción corresponde al peso total de la mezcla de reacción (disolvente, monómeros, iniciador)

Los resultados muestran que el procedimiento de polimerización de acuerdo con el documento CN 1302031 C da como resultado mezclas de productos que contienen cantidades altas de monómeros residuales, tanto en relación con el metacrilato de alquilo como el anhídrido maleico y, por lo tanto, rendimientos muy bajos de 19,2% y 53,7%. Además, los polímeros obtenidos no comprenden pesos moleculares medios numérico en el intervalo deseado de 3000 a 9000 g/mol. En cambio, los copolímeros 1 y 2 resultantes de la tabla 3 tienen un peso molecular medio numérico muy alto.

El copolímero nº 2 de la tabla 3 se preparó de acuerdo con el documento CN 1302031 C a partir de exactamente la misma composición de monómeros que el copolímero nº 2 en la tabla 1, que se sintetizó de acuerdo con el procedimiento reivindicado. En el caso del procedimiento reivindicado, se obtuvo un peso molecular medio numérico de 6.010 g/mol frente a un peso molecular medio numérico de 370.000 g/mol en el caso del procedimiento de acuerdo con el documento CN 1302031 C. Además, las cantidades residuales de monómeros son muy bajas en el caso del copolímero 2 preparado de acuerdo con el procedimiento reivindicado con valores de 0,08% de metacrilato de alquilo residual y 0,004% de anhídrido maleico, mientras que en el caso del copolímero 2 preparado de acuerdo con el procedimiento del documento CN 1302031 C, las cantidades de monómeros residuales eran altas con valores de 9,20% de metacrilato de alquilo residual y 6,59% de anhídrido maleico. Esto también se refleja en los rendimientos: el copolímero 2 de la tabla 1, preparado de acuerdo con el procedimiento reivindicado, se obtuvo con un rendimiento de 99,8% mientras que el copolímero 2 de la tabla 3, preparado de acuerdo con el documento CN 1302031 C, se obtuvo con un rendimiento de 53,7%.

25 Ejemplo 4 (ejemplo comparativo)

El siguiente ejemplo representa un procedimiento de polimerización en disolución de acuerdo con el documento CN 1328392 C.

Una disolución de anhídrido maleico en xileno se calentó a una temperatura de reacción de 140°C. Posteriormente, se añadieron gota a gota dos disoluciones separadas de iniciador de radicales en xileno y metacrilato de alquilo en xileno, a lo largo de 3 horas. La disolución de metacrilato de alquilo también contenía n-dodecil-mercaptopano como agente de transferencia de la cadena. La mezcla se calentó a reflujo continuamente durante 2 a 4 horas para obtener el copolímero de metacrilato de alquilo / anhídrido maleico. La composición de copolímero resultante se analizó como se ha descrito antes.

Se prepararon seis copolímeros diferentes (copolímeros nº 1 a nº 6 en la siguiente tabla 4). El copolímero 1 se preparó a partir de 70% en peso de IDMA y 30% en peso de MSA, basado en la cantidad total de monómeros. El copolímero 2 se preparó a partir de 52,3% en peso de LMA; 21,7% en peso de SMA y 26% en peso de MSA, basado en la cantidad total de monómeros. El copolímero 3 se preparó a partir de 19,8% en peso de LMA; 56,2% en peso de SMA y 24% en peso de MSA, basado en la cantidad total de monómeros. El copolímero 4 se preparó a partir de 56,9% en peso de SMA; 21,1% en peso de BeMA y 22% en peso de MSA, basado en la cantidad total de monómeros. El copolímero 5 se preparó a partir de 85% en peso de IDMA y 15% en peso de MSA, basado en la cantidad total de monómeros. El copolímero 6 se preparó a partir de 22,5% en peso de LMA, 64% en peso de SMA y 13,5 de MSA, basado en la cantidad total de monómeros.

Los resultados se dan en la siguiente tabla 4.

Tabla 4

Nº	Composición de metacrilato de alquilo basada en la cadena de alquilo promedio C	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI	Metacrilatos de alquilo residuales [% en peso, basado en el peso total de la disolución de reacción (*)]	Anhídrido maleico residual [% en peso, basado en el peso total de la disolución de reacción (*)]	Rendimiento de la reacción [%]	Relación molar de comonómeros (metacrilato de alquilo : anhídrido maleico)
1	C10 ramificado	1450	2730	2,13	0,25	0,0001	99,4	1:1
2	C12, C14, C16, C18 lineal	1740	3440	1,98	0,80	0,0002	98,1	
3	C12, C14, C16, C18 lineal	2270	4950	2,18	1,10	0,0009	97,4	
4	C14, C16, C18, C20 lineal	1990	3780	2,88	0,56	0,0002	98,7	
5	C10 ramificado	1620	3550	2,19	3,20	0,0001	92,5	2:1
6	C12, C14, C16, C18 lineal	2000	5040	2,52	0,54	0,0002	98,7	

(*) el peso total de la disolución de reacción corresponde al peso total de la mezcla de reacción (disolvente, monómeros, iniciador)

5 Como muestran estos resultados, el procedimiento de acuerdo con el documento CN 1328392 C da una tasa de conversión excelente del anhídrido maleico. Sin embargo, los copolímeros no tienen el peso molecular medio numérico deseado y contienen azufre debido a la presencia de n-dodecil-mercaptano en la reacción de polimerización.

10 El copolímero nº 4 de la tabla 4 se preparó de acuerdo con el documento CN 1328392 C a partir de exactamente la misma composición de monómeros que el copolímero nº 2 en la tabla 1, que se sintetizó de acuerdo con el procedimiento reivindicado. En el caso del procedimiento reivindicado, se obtuvo un peso molecular medio numérico de 6010 g/mol frente a un peso molecular medio numérico de 2000 g/mol en el caso del procedimiento de acuerdo con el documento CN 1328392 C. Las cantidades residuales de monómeros son muy bajas, ambos casos con valores de 0,08% de metacrilato de alquilo residual y 0,004% de anhídrido maleico en el caso del procedimiento reivindicado, y de 0,54% de metacrilato de alquilo residual y 0,0002% de anhídrido maleico en el caso del procedimiento de acuerdo con el documento CN 1328392 C. Los copolímeros obtenidos con el procedimiento de acuerdo con el documento CN 1328392 C no son copolímeros exentos de azufre.

15 Sin embargo, las condiciones de reacción de acuerdo con el documento CN 1328392 C no permiten controlar el peso molecular medio numérico del copolímero para producir copolímeros con el intervalo de peso molecular medio numérico requerido, mientras se mantiene una conversión alta de anhídrido maleico en el copolímero. Los copolímeros resultantes tampoco están exentos de azufre.

20 Ejemplo 5 (ejemplo comparativo)

El siguiente ejemplo representa el procedimiento de polimerización en disolución de acuerdo con el documento US 5178641A.

25 De acuerdo con el procedimiento descrito en el documento US 5178641A, se calentó una disolución de acrilato de alquilo y anhídrido maleico en disolvente nafta 150 tras agitación a la temperatura de reacción en flujo de nitrógeno. Después de alcanzar la temperatura de reacción objetivo, se añadió la disolución de iniciador de radicales de forma continua a la mezcla de reacción en cuatro horas. Posteriormente, se añadió una parte adicional del iniciador de radicales, y la mezcla de reacción se mantuvo con agitación durante 1 hora.

30 Se prepararon cinco copolímeros diferentes de acuerdo con el procedimiento indicado antes del documento US 5178641A, usando respectivamente metacrilato de alquilo o acrilato de alquilo junto con anhídrido maleico (copolímeros nº 1 a nº 5 en la siguiente tabla 5).

Los copolímeros nº 1 a 5 se prepararon usando las condiciones de reacción del ejemplo 1 en el documento US 5178641 A, que implican una temperatura de reacción de 80°C y AIBN como iniciador.

35 El copolímero 1 se preparó a partir de 72,7% en peso de LA y 27,3% en peso de MSA, basado en la cantidad total de monómeros.

El copolímero 2 se preparó a partir de 71,6% en peso de LMA y 28,4% en peso de MSA, basado en la cantidad total de monómeros.

El copolímero 3 se preparó a partir de 86,3% en peso de LA y 13,7% en peso de MSA, basado en la cantidad total de monómeros.

- 5 El copolímero 4 se preparó a partir de 87,1% en peso de LMA y 12,9% en peso de MSA, basado en la cantidad total de monómeros.

El copolímero 5 se preparó a partir de 89,0% en peso de SA y 11,0% en peso de MSA, basado en la cantidad total de monómeros.

Los resultados se dan en la siguiente tabla 5 (véanse los copolímeros nº 1 a 5 en la siguiente tabla 5).

10 Tabla 5

Nº	Composición de (met)acrilato de alquilo basada en la cadena de alquilo promedio	M _n [g/mol]	M _w [g/mol]	PDI	(Met)acrilatos de alquilo residuales [% en peso, basado en el peso total de la disolución de reacción (*)]	Anhídrido maleico residual [% en peso, basado en el peso total de la disolución de reacción (*)]	Rendimiento de la reacción [%]	Relación molar de comonómeros (metacrilato de alquilo: anhídrido maleico)
1	acrilato C12, C14 lineal	21300	71700	3,37	0,02	6,84	84,0	1:1
2	metacrilato C12, C14 lineal	8370	17400	2,08	0,58	6,97	82,1	
3	acrilato C12, C14 lineal	21700	55100	2,54	2,20	2,73	90,1	2,5:1
4	metacrilato C12, C14 lineal	64400	324000	5,04	0,01	1,47	97,1	
5	acrilato C14, C16, C18 lineal	25900	84800	3,28	1,74	1,57	94,2	

(*) el peso total de la disolución de reacción corresponde al peso total de la mezcla de reacción (disolvente, monómeros, iniciador)

- 15 Los resultados muestran que todos los copolímeros preparados de acuerdo con el procedimiento del documento US 5178641 A no comprenden la cantidad total de cada monómero usado en la mezcla de reacción. Por ejemplo, en el caso de relaciones de monómeros equimolares entre acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo frente a anhídrido maleico como se presenta en los copolímeros 1 y 2, queda una cantidad muy alta del anhídrido maleico residual en la mezcla de productos y, por lo tanto, el rendimiento es bajo cuando se usa el procedimiento de polimerización de acuerdo con el documento US 5178641A.

- 20 Además, teniendo en cuenta, por una parte, la conversión del anhídrido maleico, y por otra parte, la cantidad residual de acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo (0,02 y 0,58% en peso para los copolímeros 1 y 2, respectivamente), se puede derivar que la composición del polímero obtenido por el procedimiento descrito en el documento US 5178641A es totalmente diferente de los copolímeros obtenidos por el procedimiento reivindicado. De hecho, los monómeros de metacrilato de alquilo reaccionan casi por completo durante la reacción de polimerización, mientras que los segundos monómeros de anhídrido maleico reaccionan solo parcialmente (como se muestra por la cantidad residual del anhídrido maleico al final de la reacción). Por lo tanto, los copolímeros obtenidos por el procedimiento descrito en el documento US 5178641 A, no comprenden una composición equimolar de ambas unidades que se repiten, anhídrido maleico frente a acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo, mientras que los copolímeros obtenidos por el procedimiento reivindicado si la tienen.

- 30 Además, los rendimientos obtenidos con el procedimiento del documento US 5178641 A son menores que los rendimientos obtenidos con el procedimiento reivindicado.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un copolímero exento de azufre que comprende unidades del monómero metacrilato de alquilo y unidades del monómero anhídrido maleico, por polimerización en disolución de uno o más metacrilatos de alquilo y anhídrido maleico en un disolvente en presencia de un iniciador de radicales, comprendiendo dicho método las etapas de
- 5 a) proporcionar una disolución de reacción inicial que comprende una parte del uno o más metacrilatos de alquilo, una parte del anhídrido maleico, una parte del iniciador y una parte del disolvente;
- b) añadir una primera disolución de alimentación que comprende una parte adicional del anhídrido maleico y una parte adicional del disolvente, a la disolución de reacción inicial, y sin ningún iniciador; y
- 10 c) añadir una segunda disolución de alimentación que comprende una parte adicional del uno o más metacrilatos de alquilo y una parte del iniciador de radicales a la disolución de reacción inicial,
- en donde las adiciones tanto de la primera como de la segunda disoluciones de alimentación se inician al mismo tiempo, y la duración de las adiciones de la primera y segunda disoluciones de alimentación se ajusten de modo que la adición de la primera disolución de alimentación se completa más rápido que la adición de la segunda disolución de alimentación, y
- 15 en donde el copolímero exento de azufre tiene un peso molecular medio numérico de 3000 a 9000 g/mol, determinándose el peso molecular medio numérico por cromatografía de permeación en gel frente a patrones de poli(metacrilato de metilo) y un índice de polidispersidad en el intervalo de 1 a 5, determinándose el índice de polidispersidad por cromatografía de permeación en gel frente a patrones de poli(metacrilato de metilo), y
- 20 en donde la relación molar del uno o más metacrilatos de alquilo al anhídrido maleico en el copolímero exento de azufre está en el intervalo de 10:1 a 1:1, basado en las cantidades molares totales del uno o más metacrilatos de alquilo y el anhídrido maleico, usados para la preparación del copolímero exento de azufre.
2. El método según la reivindicación 1, caracterizado por que la primera y segunda disoluciones de alimentación se añaden a lo largo de 30 minutos a 12 horas.
- 25 3. El método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la primera disolución de alimentación se añade a la disolución de reacción inicial a lo largo de 2 a 4 horas y la segunda disolución de alimentación se añade a la disolución inicial a lo largo de 5 a 7 horas.
4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la primera disolución de alimentación se añade a la disolución de reacción inicial a lo largo de 2,5 a 3,5 horas y la segunda disolución de alimentación se añade a la disolución inicial a lo largo de 5,5 a 6,5 horas.
- 30 5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la parte del uno o más metacrilatos de alquilo en la disolución de reacción inicial es de 5 a 25% en peso basado en la cantidad total del uno o más metacrilatos de alquilo.
6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la parte del uno o más metacrilatos de alquilo en la segunda disolución de alimentación es de 75 a 95% en peso basado en la cantidad total del uno o más metacrilatos de alquilo.
- 35 7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la suma de las partes del uno o más metacrilatos de alquilo en la disolución de reacción inicial y en la segunda disolución de alimentación es de 50 a 100% en peso basado en la cantidad total del uno o más metacrilatos de alquilo.
- 40 8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la parte del anhídrido maleico en la disolución de reacción inicial es de 5 a 25% en peso de anhídrido maleico basado en la cantidad total del anhídrido maleico.
9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la parte del anhídrido maleico en la primera disolución de alimentación es de 75 a 95% en peso de anhídrido maleico basado en la cantidad total del anhídrido maleico.
- 45 10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la suma de las partes del anhídrido maleico en la disolución de reacción inicial y en la primera disolución de alimentación es de 50 a 100% en peso basado en la cantidad total del anhídrido maleico.
11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la cantidad total del uno o más metacrilatos de alquilo y el anhídrido maleico está en el intervalo de 10 a 60% en peso con respecto al
- 50

peso total de la suma de la disolución de reacción inicial y la primera disolución de alimentación y la segunda disolución de alimentación.

5 12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que al menos 80% en moles del uno o más metacrilatos de alquilo se selecciona del grupo de metacrilatos de alquilo C₆ a C₂₂, o una mezcla de los mismos.

13. El método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde una parte o todo el disolvente se selecciona del grupo que consiste en metiletilcetona, isobutilmetilcetona, anisol, n-butanol, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, benceno (éter de petróleo), acetona, hexano, etanol, orto-xileno, y mezclas de los mismos.

10 14. Un copolímero exento de azufre obtenido por el método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que el peso molecular medio numérico del copolímero está en el intervalo de 3000 a 9000 g/mol, en donde el peso molecular medio numérico se determina por cromatografía de permeación en gel frente a patrones de poli(metacrilato de metilo), y el índice de polidispersidad del copolímero está en el intervalo de 1 a 5, en donde el índice de polidispersidad se determina por cromatografía de permeación en gel frente a patrones de poli(metacrilato de metilo), y la relación molar del uno o más metacrilatos de alquilo al anhídrido maleico en el
15 copolímero resultante está en el intervalo de 10:1 a 1:1, basado en las cantidades molares totales del uno o más metacrilatos de alquilo y anhídrido maleico usados para preparar el copolímero exento de azufre.

20 15. El copolímero exento de azufre según la reivindicación 14, caracterizado por que el copolímero exento de azufre comprende cantidades equimolares del uno o más metacrilatos de alquilo y el anhídrido maleico, basado en las cantidades molares totales del uno o más metacrilatos de alquilo y el anhídrido maleico, usados para la preparación del copolímero exento de azufre.