

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 774 029**

51 Int. Cl.:

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 255/02 (2006.01)

C10L 1/196 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2016 PCT/EP2016/079357**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.06.2017 WO17108361**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2016 E 16808591 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020 EP 3394122**

54 Título: **Composiciones de polímero con capacidad de manipulación mejorada**

30 Prioridad:

23.12.2015 DE 102015226635

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

16.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FEUSTEL, MICHAEL;
KRULL, MATTHIAS;
SIGGELKOW, BETTINA;
MÖRSCHER, MICHAEL;
GREGER, INGO y
HAFERKAMP, SEBASTIAN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 774 029 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

Composiciones de polímero con capacidad de manipulación mejorada

El objeto de la presente invención son composiciones de polímero de poli((met)acrilatos de alquilo) y copolímeros de etileno-éster vinílico con capacidad de manipulación mejorada a bajas temperaturas y su uso para la mejora de las propiedades de flujo en frío de aceites crudos así como destilados preparados a partir de esto y aceites residuales.

Los aceites crudos como también los destilados y residuos de destilación preparados a partir de éstos son mezclas complejas de sustancias de distinto tipo tal como por ejemplo hidrocarburos saturados e insaturados, compuestos aromáticos, resinas y asfaltenos. En el enfriamiento de los aceites por ejemplo durante la producción, el transporte, el almacenamiento y/o el procesamiento pueden causar distintos problemas las sustancias contenidas en el aceite crudo. En particular, las n-parafinas de cadena larga pueden precipitar tras quedar por debajo de una temperatura específica de aceite y pueden formar una red tridimensional de escamas y/o finas agujas, en la que se han introducido cantidades más grandes de partes constituyentes líquidas y se retienen. Aunque la mayor parte del aceite aún es líquida, pierde el aceite debido a ello su capacidad de flujo, de manera que por ejemplo puede paralizarse el transporte en tuberías y en tanques de almacenamiento pueden incluirse cantidades considerables de aceite entre las parafinas que van a cristalizarse en particular en las paredes del tanque. Esta problemática se refiere, además de aceites crudos, también a los productos más pesados preparados a partir de esto tal como por ejemplo destilados centrales, aceite de calentamiento pesado, diésel para uso marítimo, combustible para buques y aceites residuales, que contienen cantidades más grandes de n-parafinas.

Por tanto, a los aceites minerales que contienen parafina para el transporte y el almacenamiento se añaden con frecuencia aditivos, que deben mejorar la capacidad de flujo del aceite a bajas temperaturas. En el caso de estos denominados inhibidores de parafina se trata predominantemente de compuestos poliméricos sintéticos, solubles en aceite. Éstos modifican la estructura cristalina de las parafinas que precipitan durante el enfriamiento e impiden la formación de una red tridimensional de cristales de parafina. Parcialmente, los aditivos fomentan también la formación de cristales de parafina finos, bien cristalizados y que no se aglomeran. Dado que los aditivos de este tipo disminuyen el *pour point* (punto de fluidez) del aceite, se designan éstos también como *pour point depressant* (PPD) o bien agentes reductores del punto de fluidez. Como *pour point* se designa la temperatura más baja a la que una muestra de un aceite fluye aún precisamente durante el enfriamiento. El punto de fluidez de aceites puede determinarse por ejemplo por medio de las normas DIN ISO 3016 y ASTM D97.

Los principios activos usados con frecuencia para la inhibición de parafina son copolímeros del etileno con ésteres vinílicos y/o (met)acrilatos de alquilo así como poli((met)acrilatos de alquilo), que tienen distintos mecanismos de acción. En el caso de los copolímeros de etileno se realiza la cocrystalización con parafinas a través de las secuencias de poli(etileno) de la cadena principal, cuya longitud promedio puede controlarse a través del contenido en comonomeros. En el caso de los poli((met)acrilatos de alquilo), por el contrario, es esencial la longitud de sus cadenas laterales que debe adaptarse a la longitud de cadena promedio y con ello al comportamiento de cristalización de los n-alcanos en el aceite al que va a añadirse aditivos. Especialmente eficaces son a este respecto restos alquilo lineales con 18 y más átomos de C. Los poli(acrilatos de alquilo) con restos alquilo ramificados tal como por ejemplo el resto 2-tetradeciloctadecilo no tienen de acuerdo con el documento WO 2010/003892 ninguna actividad como PPD.

Para la combinación de los perfiles de propiedades de ambas clases de polímero se proponen también mezclas de los dos polímeros. En la manipulación de concentrados de aditivo de este tipo, que se preparan mediante mezclado de los dos polímeros, se producen con frecuencia problemas con separación de fases debido a las incompatibilidades de polímero.

Para la solución del problema de la separación de fases se propuso realizar la polimerización del acrilato de alquilo en solución y en presencia del copolímero de etileno-éster vinílico. Según la teoría generalmente aceptada se injerta a este respecto al menos una parte de los monómeros de acrilato de alquilo en el copolímero de etileno-éster vinílico, mientras que otra parte polimeriza sin injertar y por consiguiente forma homopolímeros o bien copolímeros con el uso de varios monómeros. El injerto al menos parcial impide como consecuencia que se separen los polímeros en el concentrado de aditivos y permite por consiguiente el tratamiento del aceite con un aditivo siempre combinado.

El documento US 4608411 da a conocer polímeros de injerto de poli(acrilatos de alquilo) en copolímeros de etileno. Los acrilatos de alquilo usados para el injerto se derivan de mezclas de alcohol, que presentan al menos el 20 % en peso de restos alquilo con 22 o más átomos de C y una proporción de alcoholes C₁₂-C₁₆ inferior al 10 % en peso.

El documento EP 0384367 da a conocer mezclas de polímeros de injerto de alto y bajo peso molecular de entre otros (met)acrilatos de alquilo en copolímeros de etileno-éster vinílico como PPD para aceites combustibles. Para la preparación del acrilato de alquilo usado para el injerto se usa a modo de ejemplo una mezcla de alcohol del 20 % en peso de alcoholes C₁₆, del 40 % en peso de alcoholes C₁₈, del 10 % en peso de alcoholes C₂₀ y del 30 % en peso de alcoholes C₂₂. De acuerdo con la descripción general puede estar ramificado hasta el 20 % en peso de las cadenas de alquilo del (met)acrilato, sin que se hubieran mostrado para esta forma de realización sin embargo

ejemplos o ventajas.

5 El documento EP 0406684 A da a conocer aditivos para destilados centrales, que contienen al menos dos copolímeros de etileno-acetato de vinilo distintos y dado el caso un poli((met)acrilato de alquilo). En el ejemplo se prepara un poli(metacrilato de iso-decilo) en presencia de una mezcla de dos copolímeros de EVA, que supuestamente conduce a una mezcla de EVA y un poli(metacrilato de alquilo).

10 El documento EP 0486836 A1 da a conocer destilados centrales de petróleo, por ejemplo gasóleos, combustibles diésel o aceites de calefacción, que contienen aditivos poliméricos para la mejora de las propiedades de flujo en el frío. En el caso de los aditivos poliméricos se trata de combinaciones de agentes mejoradores del flujo habituales a base de etileno, tal como por ejemplo copolímeros de etileno y acetato de vinilo, propionato de vinilo o acrilato de etilhexilo así como copolímeros de (met)acrilatos de alquilo C₈ a C₁₈ lineales o ramificados y alquilviniléteres C₁₈ a C₂₈ lineales o ramificados en la relación en peso de 40 : 60 a 95 : 5. Los copolímeros de (met)acrilatos de alquilo y alquilviniléteres y los agentes mejoradores de flujo convencionales pueden encontrarse como mezcla o los copolímeros de los (met)acrilatos de alquilo y/o alquilviniléteres pueden estar injertados total o parcialmente en los agentes mejoradores de flujo convencionales. Los restos alquilo son a este respecto preferentemente de cadena lineal y no ramificados; sin embargo pueden estar contenidos hasta el 20 % en peso de proporciones cíclicas y/o ramificadas. En el único ejemplo para la preparación de un copolímero de injerto se injertan acrilato de n-dodecilo y n-octadecilviniléter en un copolímero de etileno y propionato de vinilo con un peso molecular promedio de aprox. 2.500.

20 El documento WO 2005/023907 da a conocer agentes reductores del punto de fluidez que contienen un copolímero de etileno-acetato de vinilo, un copolímero de etileno injertado con acrilatos de alquilo y/o un poli(acrilato de alquilo). Los (met)acrilatos de alquilo tienen de 6 a 40 y preferentemente de 14 a 30 átomos de C en el resto alquilo. Estas mezclas se formulan como dispersiones en agua.

25 El documento WO 2005/097953 da a conocer agentes reductores del punto de fluidez a base de copolímeros de anhídrido de ácido maleico y olefinas, que se han hecho reaccionar con aminas y dado el caso alcoholes. En la lista de alcoholes adecuados se mencionan a este respecto también alcoholes de Guerbet C₁₂-C₃₆, sin que éstos se hayan documentado a modo de ejemplo.

El documento EP 1808450 A da a conocer copolímeros injertados con acrilatos de alquilo de etileno, acetato de vinilo y otro éster vinílico y su uso para la mejora de las propiedades de flujo en frío de aceites combustibles. Las bases de injerto preferentes son ésteres del ácido acrílico con n- o iso-alcoholes C₈-C₂₂.

30 El documento WO 2011/035947 da a conocer composiciones que comprenden un poli((met)acrilato de alquilo) y un copolímero de etileno-acetato de vinilo que contiene unidades estructurales derivadas (met)acrilatos de alquilo C₁-C₃₀ así como su uso como agentes mejoradores del flujo en aceites combustibles. A modo de ejemplo se documentan copolímeros de EVA injertados metacrilato de alquilo C₁₂/C₁₅ o bien con metacrilato de alquilo C₆-C₁₈.

35 El documento WO 2014/095412 da a conocer composiciones poliméricas que pueden obtenerse mediante polimerización por radicales de (met)acrilatos de alquilo en presencia al menos de un copolímero de EVA. En el caso de los (met)acrilatos de alquilo se trata a este respecto de una mezcla de (A1a) del 50 - 99 % en mol al menos de un (met)acrilato de alquilo con un resto alquilo C₁₂-C₆₀ lineal y (A1b) del 1 al 49 % en mol al menos de un (met)acrilato de alquilo con un resto alquilo C₁-C₁₁ lineal, un resto alquilo C₄-C₆₀ ramificado y/o un resto alquilo C₅-C₂₀ cíclico. Estas composiciones son líquidas como ajustes al 48 % en tolueno a temperatura ambiente sin que muestren una separación de fases. El documento US 2014/165457 A1 da a conocer otras composiciones de polímero, que pueden obtenerse mediante polimerización por radicales de al menos dos (met)acrilatos de alquilo distintos en presencia de al menos un copolímero de etileno-éster vinílico (B). Las composiciones se usan como agentes reductores del punto de fluidez para aceites crudos, aceites minerales o productos de aceite mineral.

45 Los inhibidores de parafina poliméricos habituales se preparan habitualmente mediante polimerización en solución en disolventes orgánicos, predominantemente aromáticos. Debido a los elementos estructurales a modo de parafina necesarios para una buena actividad y con frecuencia también a altos pesos moleculares de estos polímeros tienen sus soluciones concentradas puntos de fluidez propios que se encuentran con frecuencia por encima de las temperaturas ambiente que imperan durante su uso. Para el uso deben diluirse mucho estos aditivos en consecuencia y/o deben manipularse a temperaturas elevadas, lo que conduce ambos a gasto múltiple indeseado. Como alternativa se propusieron formulaciones de dos fases, en las que el inhibidor de parafina se encuentra dispersado o bien suspendido en un no disolvente polar tal como por ejemplo agua y/o alcohol. Para la obtención de la inhibición de parafina deseada debe transferirse el polímero con estos aditivos desde su matriz polar al aceite no polar, lo que en particular a bajas temperaturas causa con frecuencia dificultades y se vuelve notable en una actividad debilitada.

55 En el caso de los polímeros de injerto del estado de la técnica es problemática una capacidad de flujo con frecuencia insuficiente de los concentrados a temperaturas muy bajas tal como por ejemplo a 10 °C, a 5 °C o también a 0 °C, lo que requiere por ejemplo en el almacenamiento en tanques de almacenamiento no calentados, tal como pueden encontrarse con frecuencia en campos de extracción alejados, una fuerte dilución de los aditivos. También en el

5 caso del uso de los aditivos a bajas temperaturas, tal como por ejemplo en extracciones en mar profundo o también en terminales son necesarios para el uso libre de interrupciones una fuerte dilución de los aditivos y/o un calentamiento de los conductos de extracción. Además, los aditivos durante almacenamiento durante más tiempo, por ejemplo durante varios días a semanas, con frecuencia también por encima del punto de fluidez forman fases de gel que conducen a una pérdida de su capacidad de flujo. En algunos casos no es suficiente tampoco la actividad en aceites especiales.

10 En consecuencia se buscaron aditivos que fueran adecuados como inhibidores de parafina y especialmente como agentes reductores del punto de fluidez para aceites minerales que contienen parafina y que pudieran fluir y pudieran bombearse como concentrados a bajas temperaturas inferiores a 10 °C, especialmente inferiores a 5 °C y en particular inferiores a 0 °C. Estos aditivos deben conservar sus propiedades técnicas de aplicación así como físicas, tal como en particular su capacidad de flujo, durante un espacio de tiempo más largo de varios días a semanas también a bajas temperaturas de almacenamiento. Además deben mostrar una gran actividad amplia en distintos aceites.

15 Sorprendentemente se encontró que las composiciones de polímero que son accesibles mediante polimerización por radicales de mezclas de (met)acrilatos de alquilo, que se derivan de alcoholes grasos C₁₆-C₄₀ lineales por un lado y de alcoholes C₁₂-C₄₀ monorramificados, que llevan en la posición 2 un resto alquilo C₈-C₂₀, por otro lado, en presencia de copolímeros de etileno y ésteres insaturados provocan una excelente reducción del punto de fluidez en aceites crudos y aceites residuales que contienen parafina, como también en distintos otros productos preparados a partir de aceites crudos. Sus concentrados en hidrocarburos pueden fluir también a temperaturas por debajo de 10 °C, a menudo por debajo de 5 °C y con frecuencia por debajo de 0 °C. por consiguiente, éstos pueden usarse también a bajas temperaturas sin que se requiera recipientes de almacenamiento /o tuberías de extracción calentados.

20 Son objeto de la invención composiciones de polímero, de acuerdo con las reivindicaciones, que pueden obtenerse mediante polimerización por radicales de

- 25 A) del 95 -40 % en peso de (met)acrilato de alquilo, que contiene
- Ai) del 20 - 95 % en peso al menos de un (met)acrilato de alquilo con 16 a 30 40 átomos de C en el resto alquilo y
 - Aii) del 5 - 80 % en peso al menos de un éster de ácido (met)acrílico de un alcohol C₈-C₂₂ que lleva en la posición 2 con respecto al grupo hidroxilo un resto alquilo C₆-C₂₀, en presencia de
- 30 B) del 5 - 60 % en peso al menos de un copolímero de etileno.

En una forma de realización preferente de la invención comprende la composición de polímero además hidrocarburos como disolventes o bien agentes dispersantes. Los disolventes o bien agentes dispersantes especialmente preferentes son hidrocarburos aromáticos.

35 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de las composiciones de polímero, en el que la mezcla de A y B, dado el caso en presencia de un disolvente, se polimeriza mediante adición de un iniciador de cadena de radicales.

40 Otro objeto de la invención es el uso de las composiciones de polímero, preferentemente como solución o dispersión en hidrocarburos, para la mejora de las propiedades en frío tal como por ejemplo la reducción del punto de fluidez y/o el límite elástico o también la mejora de la dispersión de parafina en aceites crudos, aceites residuales y también productos de aceite mineral.

La formulación de (met)acrilatos de alquilo comprende a este respecto en todos los casos ésteres del ácido acrílico como también del ácido metacrílico.

Los monómeros Ai) presentan la fórmula general (1)



45 en la que

R² representa H o un grupo metilo y preferentemente representa H y

R³ representa un resto alquilo lineal con 16 a 40 átomos de carbono, preferentemente de 18 a 36 átomos de carbono, de manera especialmente preferente de 18 a 30 átomos de carbono, tal como por ejemplo de 18 a 26 átomos de carbono.

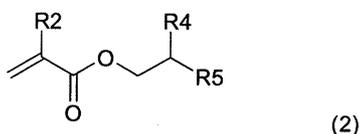
50 Los monómeros preferentes Ai) son ésteres del ácido acrílico, en los que R² representa hidrógeno.

Ejemplos de restos preferentes R³ son el resto 1-hexadecilo, 1-octadecilo, 1-nonadecilo, 1-eicosilo, 1-heneicosilo, 1-

docosilo, 1-tetracosilo, 1-hexacosilo, 1-octacosilo y el resto 1-tricontilo. Ejemplos de monómeros preferentes Ai) son acrilato de hexadecilo, acrilato de octadecilo, acrilato de nonadecilo, acrilato de eicosilo, acrilato de heneicosilo, acrilato de docosilo, acrilato de tetracosilo y acrilato de hexacosilo.

De manera especialmente preferente se usan mezclas de distintos (met)acrilatos de alquilo Ai). Por ejemplo pueden usarse mezclas en las que R³ representa restos C₁₆ y C₁₈ o representa restos C₁₈, C₂₀ y C₂₂. En una forma de realización preferente, en el caso de al menos uno de los (met)acrilatos de alquilo Ai) usados se trata de (met)acrilato de 1-docosilo y en particular de acrilato de 1-docosilo, es decir R³ representa un resto alquilo lineal con 22 átomos de carbono. En una forma de realización especialmente preferente de la invención, en el caso de al menos el 25 % en peso de los (met)acrilatos de alquilo Ai) usados se trata de acrilato de 1-docosilo. Ventajosamente pueden usarse mezclas que comprenden (met)acrilato de 1-octadecilo, (met)acrilato de 1-eicosilo y (met)acrilato de 1-docosilo. Las mezclas de este tipo de distintos (met)acrilatos son accesibles por ejemplo mediante esterificación de correspondientes mezclas de alcohol graso con ácido acrílico o bien ácido metacrílico. Parcialmente éstas pueden obtenerse también comercialmente. Éstas pueden comprender además de los (met)acrilatos C₁₈/C₂₀/C₂₂ mencionados aún bajas cantidades de (met)acrilatos con número de carbono más alto o más bajo como productos secundarios. Por ejemplo puede tratarse de mezclas que comprenden del 30 al 50 % en peso de (met)acrilato de 1-octadecilo, del 10 al 20 % en peso de (met)acrilato de 1-eicosilo así como del 30 al 60 % en peso de (met)acrilato de 1-docosilo. Se prefieren especialmente mezclas de los acrilatos anteriormente mencionados.

Los (met)acrilatos de alquilo Aii) preferentes presentan la fórmula general (2)



en la que

R² tiene el significado ya definido y

R⁴ y R⁵ independientemente entre sí representan un resto alquilo lineal, saturado con 6 a 20 átomos de C y la suma de los átomos de carbono en R⁴ y R⁵ se encuentra entre 16 y 40.

Preferentemente se derivan los (met)acrilatos de alquilo Aii) de alcoholes C₈ a C₂₂, que llevan en la posición 2 con respecto al grupo hidroxilo un resto alquilo con 6 a 20 átomos de C. Los alcoholes preferentes para la preparación de los ésteres de fórmula (2) tienen en total de 18 a 36 y especialmente de 18 a 32 átomos de C, es decir la suma de los átomos de carbono en los restos R⁴ y R⁵ asciende preferentemente a de 16 a 34 y especialmente a de 16 a 30. Preferentemente llevan los restos alquilo R⁴ y R⁵ de los (met)acrilatos de alquilo Aii) un número distinto de átomos de C. En una forma de realización especialmente preferente tiene uno de los restos R⁴ y R⁵ cuatro átomos de C más que el otro. Estos 2-alquil-1-alcoholes se designan también como alcoholes de Guerbet. Se prefieren especialmente los acrilatos de alquilo Aii) mencionados anteriormente.

Los (met)acrilatos de alquilo Aii) son distintos de los (met)acrilatos de alquilo Ai) y dado el caso Aiii).

Los (met)acrilatos de alquilo A) contienen del 20 al 95 % en peso, preferentemente del 25 al 90 % en peso, y en particular del 30 al 60 % en peso, tal como por ejemplo del 20 al 90 % en peso, del 20 al 60 % en peso, del 25 al 95 % en peso, del 25 al 60 % en peso, del 30 al 95 % en peso o del 30 al 90 % en peso al menos de un (met)acrilato de alquilo Ai). Además éstos contienen del 5 al 80 % en peso, de manera especialmente preferente del 10 al 60 % en peso y en particular del 20 al 55 % en peso, tal como por ejemplo del 5 al 60 % en peso, del 5 al 55 % en peso, del 10 al 80 % en peso, del 10 al 55 % en peso al menos de un (met)acrilato de alquilo Aii). En una forma de realización especial se complementan las cantidades de (met)acrilato de alquilo Ai) y (met)acrilato de alquilo Aii) hasta el 100 %.

Dado el caso pueden contener los (met)acrilatos de alquilo A) del 0 al 40 % en peso, preferentemente del 2 al 35 % en peso y especialmente del 5 al 30 % en peso, tal como por ejemplo del 0 al 35 % en peso, del 0 al 30 % en peso, del 2 al 40 % en peso, del 2 al 30 % en peso, del 5 al 40 % en peso o también del 5 al 35 % en peso de una o varias unidades estructurales adicionales, que se derivan de otros compuestos etilénicamente insaturados Aiii).

Otros compuestos etilénicamente insaturados Aiii) adecuados son por ejemplo ésteres etilénicamente insaturados de fórmula general (3)



en la que

R² tiene el significado ya definido y

R⁶ representa un resto alquilo lineal con 1 a 11, preferentemente de 2 a 10 y en particular de 2 a 6 átomos de C, representa un resto alquilo ramificado con 4 a 17, preferentemente de 4 a 16, de manera especialmente preferente de 4 a 15 átomos de carbono o representa un resto alquilo cíclico con 5 a 20, preferentemente de 6 a 12, de manera especialmente preferente de 6 a 10 átomos de carbono.

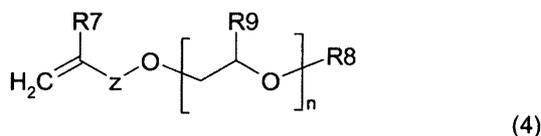
5 Ejemplos de restos alquilo lineales R⁶ comprenden restos metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo y n-undecilo, preferentemente son restos n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo y n-decilo, de manera especialmente preferente son restos etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo y n-hexilo y de manera muy especialmente preferente son restos n-butilo. Ejemplos de (met)acrilatos de alquilo adecuados con resto alquilo lineal son (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de pentilo y (met)acrilato de hexilo.

10 Los restos alquilo ramificados R⁶ pueden estar monorramificados o polirramificados. Ejemplos de restos alquilo ramificados R⁶ comprenden restos i-butilo, t-butilo, 2,2'-dimetilpropilo, 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, i-nonilo, i-decilo, i-tridecilo, i-heptadecilo así como los restos alquilo derivados de oligómeros del propeno, n-buteno e isobuteno tal como restos tripropenilo, tetrapropenilo, pentapropenilo, tributenilo y tetrabutenilo. Se prefieren restos t-butilo, 2-etilhexilo, 2-propilheptilo así como restos tetrapropenilo y tributenilo. Ejemplos de (met)acrilatos de alquilo adecuados con resto alquilo ramificado son (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de 2-propilheptilo así como (met)acrilato de tetrapropenilo y (met)acrilato de tributenilo.

15 Los restos alquilo cíclicos R⁶ pueden ser monocíclicos o policíclicos, preferentemente son éstos bicíclicos. Pueden estar sustituidos además con restos alquilo lineales y/o ramificados. Ejemplos de restos alquilo cíclicos R⁶ comprenden restos ciclohexilo, cicloheptilo, 4-metilciclohexilo, cicloheptilo, biciclo[2.2.1]heptilo, biciclo[2.2.2]octilo o 2-(1,7,7-trimetilbicyclo[2.2.1]heptilo). Ejemplos de (met)acrilatos de alquilo adecuados con resto alquilo cíclico son (met)acrilato de ciclohexilo y (met)acrilato de biciclo[2.2.1]heptilo.

20 Otros ejemplos de compuestos etilénicamente insaturados Aiii) son ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C, α-olefinas con 6 a 40 átomos de C, compuestos aromáticos vinílicos, ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados así como sus anhídridos y ésteres con alcoholes grasos C₁₀-C₃₀, ácido acrílico, ácido metacrílico y en particular otros compuestos etilénicamente insaturados que llevan grupos funcionales, tal como por ejemplo acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, p-acetoxiestireno, éster bencílico de ácido acrílico, éster vinílico de ácido metoxiacético, acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de perfluoroalquilo, los isómeros de la vinilpiridina y sus derivados, N-vinilpirrolidona así como (met)acrilamida y sus derivados tal como N-alquil(met)acrilamidas con restos alquilo C₁-C₂₀.

25 También los vinil- y alilpoliglicoles de fórmula (4) son adecuados como otros compuestos etilénicamente insaturados Aiii),



en la que

35 R⁷ representa hidrógeno o metilo,

Z representa alquileo C₁-C₃ o un enlace sencillo entre el átomo de carbono que lleva R⁷ y el átomo de oxígeno,

R⁸ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₃₀, cicloalquilo, arilo o -C(O)-R¹⁰,

R⁹ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₂₀,

40 R¹⁰ representa alquilo C₁-C₃₀, alqueno C₃-C₃₀, cicloalquilo o arilo y

m significa un número de 1 a 50, preferentemente 1 a 30.

El término "arilo" representa, siempre que no se indique lo contrario, un resto aromático carbocíclico de uno o dos núcleos.

45 El término "cicloalquilo", siempre que no se indique lo contrario, representa un resto cicloalquilo con 4 a 8 átomos de carbono.

También mezclas de varios compuestos etilénicamente insaturados Aiii) distintos pueden usarse. Siempre que se usen mezclas de distintos monómeros Aiii), se encuentra su cantidad total en el intervalo descrito anteriormente para Aiii).

En una forma de realización preferente de la invención contienen los (met)acrilatos de alquilo A) el monómero Aiii). Siempre que estén contenidos los (met)acrilatos de alquilo A) en los (met)acrilatos de alquilo A), pueden estar contenidos los (met)acrilatos de alquilo Ai), Aii) y Aiii) individuales en los intervalos de cantidad en cada caso preferentes.

5 En presencia de un (met)acrilato de alquilo Aiii) contienen los (met)acrilatos de alquilo A) preferentemente del 20 al 93, en particular del 25 al 85 y especialmente del 30 al 65 % en peso, tal como por ejemplo del 20 al 85 % en peso, del 20 al 65 % en peso, del 25 al 93 % en peso, del 20 al 65 % en peso, del 30 al 93 % en peso o del 30 al 85 % en peso de Ai).

10 En presencia de un (met)acrilato de alquilo Aiii) contienen los (met)acrilatos de alquilo A) preferentemente del 5 al 78, en particular del 10 al 65 y especialmente del 15 al 55 % en peso, tal como por ejemplo del 5 al 65 % en peso, del 5 al 55 % en peso, del 10 al 78 % en peso, del 10 al 55 % en peso, del 15 al 78 % en peso o del 15 al 65 % en peso de Aii).

En presencia de un (met)acrilato de alquilo Aiii) contienen los (met)acrilatos de alquilo A) preferentemente del 2 al 40, en particular del 5 al 40 y especialmente del 5 al 30 % en peso, tal como por ejemplo del 2 al 30 % en peso de Aiii).

15 En una forma de realización especialmente preferente contienen los (met)acrilatos de alquilo A) del 20 al 93 % en peso de Ai), del 5 al 78 % en peso de Aii) y del 2 al 40 % en peso, especialmente del 5 al 40 % en peso y en particular del 5 al 30 % en peso de Aiii),

del 20 al 93 % en peso de Ai), del 10 al 65 % en peso de Aii) y del 2 al 40 % en peso, especialmente del 5 al 40 % en peso y en particular del 5 al 30 % en peso de Aiii),

20 del 20 al 93 % en peso de Ai), del 15 al 55 % en peso de Aii) y del 2 al 40 % en peso, especialmente del 5 al 40 % en peso y en particular del 5 al 30 % en peso de Aiii),

del 25 al 85 % en peso de Ai), del 5 al 78 % en peso de Aii) y del 2 al 40 % en peso, especialmente del 5 al 40 % en peso y en particular del 5 al 30 % en peso de Aiii),

25 del 25 al 85 % en peso de Ai), del 10 a 65 % en peso de Aii) y 2 a 40 % en peso, especialmente del 5 a 40 % en peso y en particular del 5 al 30 % en peso de Aiii),

del 25 al 85 % en peso Ai), del 15 al 55 % en peso de Aii) y del 2 al 40 % en peso, especialmente del 5 al 40 % en peso y en particular del 5 al 30 % en peso de Aiii),

del 30 al 65 % en peso de Ai), del 5 al 78 % en peso de Aii) y del 2 al 40 % en peso, especialmente del 5 al 40 % en peso y en particular del 5 al 30 % en peso de Aiii),

30 del 30 al 65 % en peso de Ai), del 10 al 65 % en peso de Aii) y del 2 al 40 % en peso, especialmente del 5 a 40 % en peso y en particular del 5 al 30 % en peso de Aiii) y

del 30 al 65 % en peso de Ai), del 15 al 55 % en peso de Aii) y del 2 al 40 % en peso, especialmente del 5 al 40 % en peso y en particular del 5 al 30 % en peso de Aiii).

35 Como copolímeros de etileno y ésteres etilénicamente insaturados, éteres o alquenos (B) son adecuados en particular aquéllos que además de etileno contienen del 4 al 18 % en mol, en particular del 7 a 15 % en mol y especialmente del 8 a 14 % en mol, tal como por ejemplo del 4 al 17 % en mol, del 4 al 14 % en mol, del 7 al 18 % en mol, del 7 al 14 % en mol, del 8 al 18 % en mol o del 8 al 15 % en mol al menos de un éster vinílico, éster de ácido acrílico, éster de ácido metacrílico, alquilviniléter y/o alqueno. Se prefieren los comonómeros de éster vinílico, éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico. Si el copolímero de etileno debía contener dos (terpolímero) o más, tal como por ejemplo tres (tetrapolímero) o cuatro (pentapolímero) comonómeros distintos, entonces se refieren los contenidos en comonómero molares anteriormente especificados a la suma de todos los contenidos en comonómero.

En el caso de los ésteres vinílicos preferentes para la copolimerización con etileno se trata de aquéllos de fórmula (6)



45 en la que

R¹¹ significa alquilo C₁ a C₃₀, preferentemente alquilo C₄ a C₁₆, especialmente alquilo C₆ a C₁₂.

Los restos alquilo pueden ser lineales o ramificados. En una forma de realización preferente se trata de restos alquilo lineales con 1 a 18 átomos de C, tal como por ejemplo alquilo C₁ a C₁₆ o restos alquilo C₁ a C₁₂. En otra forma de realización preferente, R¹¹ representa un resto alquilo ramificado con 3 a 30 átomos de C y preferentemente con 5 a 16 átomos de C, tal como por ejemplo con 5 a 30 o de 3 a 16 átomos de C. Los ésteres

5 vinílicos especialmente preferentes se derivan de ácidos carboxílicos secundarios y en particular terciarios, cuya ramificación se encuentra en la posición alfa con respecto al grupo carbonilo. Especialmente preferentemente son a este respecto los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos terciarios, designados también como versatatos de vinilo, que tienen restos neoalquilo con 5 a 11 átomos de carbono, en particular con 8, 9 o 10 átomos de carbono. En otra forma de realización pueden estar sustituidos los grupos alquilo mencionados con uno o varios grupos hidroxilo.

10 Los ésteres vinílicos adecuados comprenden acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, hexanoato de vinilo, heptanoato de vinilo, octanoato de vinilo, éster vinílico de ácido piválico, éster vinílico del ácido 2-etilhexanoico, laurato de vinilo, estearato de vinilo así como ésteres de ácido versático, tal como éster vinílico de ácido neononanoico, éster vinílico de ácido neodecanoico, éster vinílico de ácido neoundecanoico. Se prefiere en particular acetato de vinilo como éster vinílico.

15 En otra forma de realización preferente contienen los copolímeros de etileno B) acetato de vinilo y al menos otro éster vinílico de fórmula 6, en la que R¹¹ representa alquilo C₄ a C₃₀, preferentemente alquilo C₄ a C₁₆, especialmente alquilo C₆ a C₁₂, tal como por ejemplo alquilo C₄ a C₁₂. Como otros ésteres vinílicos se prefieren a este respecto los ésteres vinílicos descritos anteriormente de este intervalo de longitud de onda, tal como por ejemplo butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, hexanoato de vinilo, heptanoato de vinilo, octanoato de vinilo, éster vinílico de ácido piválico, éster vinílico de ácido 2-etilhexanoico, laurato de vinilo, estearato de vinilo así como éster de ácido versático tal como éster vinílico de ácido neononanoico, éster vinílico de ácido neodecanoico, éster vinílico de ácido neoundecanoico.

20 En el caso de los ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico preferentes para la copolimerización con etileno se trata de aquéllos de fórmula (7)



en la que

R¹² significa hidrógeno o metilo y

R¹³ significa alquilo C₁ a C₃₀, preferentemente alquilo C₄ a C₁₆, especialmente alquilo C₆ a C₁₂.

25 Los restos alquilo R¹³ pueden ser lineales o ramificados. En una forma de realización preferente son éstos lineales. En otra forma de realización preferente tienen éstos una ramificación en el átomo de carbono adyacente a la agrupación éster. Los ésteres acrílicos adecuados comprenden por ejemplo (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n- e iso-butilo, (met)acrilato de hexilo, octilo, 2-etilhexilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo así como mezclas de estos comonomeros.

30 En el caso de los alquilviniléteres preferentes para la copolimerización con etileno se trata de compuestos de fórmula (8)



en la que

R¹⁴ significa alquilo C₁ a C₃₀, preferentemente alquilo C₄ a C₁₆, especialmente alquilo C₆ a C₁₂.

35 Los restos alquilo R¹⁴ pueden ser lineales o ramificados. Por ejemplo se mencionan metilviniléter, etilviniléter, iso-butilviniléter.

40 En el caso de los alquenos preferentes para la copolimerización con etileno se trata de hidrocarburos monoinsaturados con 3 a 30 átomos de carbono, en particular de 4 a 16 átomos de carbono y especialmente de 5 a 12, tal como por ejemplo con 3 a 16 o de 3 a 12 átomos de carbono. Los alquenos adecuados comprenden propeno, buteno, isobuteno, penteno, hexeno, 4-metilpenteno-1, hepteno, octeno, deceno, diisobutileno así como norborneno y sus derivados tal como metilnorborneno y vinilnorborneno. Se prefieren especialmente propeno, 4-metilpenteno-1 y diisobutileno.

45 Los restos alquilo R¹¹, R¹³ y R¹⁴ pueden llevar en cantidades subordinadas grupos funcionales tal como por ejemplo grupos amino, amido, nitro, ciano, hidroxilo, ceto, carbonilo, carboxi, éster, sulfuro y/o átomos de halógeno, siempre que éstos no influyan esencialmente en el carácter de hidrocarburo de los restos mencionados. De manera especialmente preferente llevan los restos alquilo R¹¹, R¹³ y R¹⁴ independientemente entre sí como máximo uno de los grupos funcionales mencionados. En una forma de realización especialmente preferente, los restos alquilo R¹¹, R¹³ y R¹⁴ sin embargo no llevan ningún grupo funcional que reaccione de manera básica y en particular ningún grupo funcional que contenga nitrógeno.

50 Los terpolímeros especialmente preferentes contienen además de etileno del 3 al 15 % en mol, en particular del 5 al 13 % en mol, tal como por ejemplo del 3 al 13 % en mol o del 3 al 15 % en mol de acetato de vinilo y del 0,1 al 12 % en mol, en particular del 0,2 al 10 % en mol y especialmente del 0,5 al 8 % en mol, tal como por ejemplo del 0,1 al 10 % en mol, del 0,1 al 8 % en mol, del 0,2 al 12 % en mol, del 0,2 al 8 % en mol, del 0,5 al 12 % en mol o del 0,5 al 10 % en mol al menos de un éster vinílico de cadena larga, éster (met)acrílico y/o alqueno (termonómero),

encontrándose el contenido en comonomero total entre el 4 y el 18 % en mol, preferentemente entre el 7 y el 15 % en mol, tal como por ejemplo del 4 al 17 % en mol, del 4 al 14 % en mol, del 7 al 18 % en mol, del 7 al 14 % en mol, del 8 al 18 % en mol o del 8 al 15 % en mol. Los termonómeros especialmente preferentes son a este respecto éster vinílico de ácido 2-etilhexanoico, éster vinílico de ácido neononanoico, éster vinílico de ácido neodecanoico, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-propilheptilo y acrilato de 4-metil-2-propilhexilo.

Otros copolímeros especialmente preferentes contienen además de etileno y del 3 al 15 % en mol, en particular del 5 al 13 % en mol, tal como por ejemplo del 3 al 13 % en mol o del 5 al 15 % en mol de ésteres vinílicos del 0,1 al 6 % en mol, preferentemente del 0,2 al 5 % en mol, tal como por ejemplo del 0,1 al 5 % en mol, o del 0,2 al 6 % en mol al menos de una olefina con 3 a 8 átomos de C tal como propeno, buteno, isobuteno, hexeno, 4-metilpenteno, octeno, diisobutileno, norborneno y/o estireno.

Ejemplos de terpolímeros adecuados contienen además de etileno dos ésteres vinílicos distintos, dos (met)acrilatos de alquilo distintos, un éster vinílico y un (met)acrilato de alquilo, un éster vinílico y una olefina o un (met)acrilato de alquilo y una olefina.

El peso molecular promediado en número de los copolímeros de etileno B) se encuentra preferentemente entre 100 y 100.000 y especialmente entre 250 y 20.000 tal como por ejemplo entre 100 y 20.000 o entre 250 y 100.000 g/mol. Los valores MF190 medidos de acuerdo con la norma DIN 53735 a 190 °C y una fuerza de apoyo de 2,16 kg de los copolímeros de etileno B) se encuentran preferentemente entre 0,1 y 1.200 g/10 min y especialmente entre 1 y 900 g/min, tal como por ejemplo entre 0,1 y 900 g/10 min o entre 1 y 1.200 g/10 min. Los grados de ramificación determinados por medio de espectroscopía de RMN-¹H se encuentran preferentemente entre 1 y 9 grupos CH₃/100 grupos CH₂, en particular entre 2 y 6 grupos CH₃/100 grupos CH₂, tal como por ejemplo entre 1 y 6 grupos CH₃/100 grupos CH₂ o entre 2 y 9 grupos CH₃/100 grupos CH₂, que no proceden de los comonomeros.

Preferentemente se usan mezclas de dos o más de los copolímeros de etileno anteriormente mencionados. De manera especialmente preferente se diferencian los polímeros en los que se basan las mezclas en al menos una característica. Por ejemplo, éstos pueden contener distintos comonomeros, pueden presentar distintos contenidos en comonomero, pesos moleculares y/o grados de ramificación. En mezclas preferentes tiene cada copolímero de etileno individual una proporción en masa de al menos el 5 % en peso, con respecto a la masa total de B).

La preparación de los copolímeros B) se realiza según procedimientos conocidos (véase para ello por ejemplo Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 5ª edición, vol. A 21, páginas 305 a 413). Son adecuadas la polimerización en solución, en suspensión, en la fase gaseosa y la polimerización en masa a alta presión. Preferentemente se usa la polimerización en masa a alta presión, que se realiza con presiones de 50 a 400 MPa, preferentemente de 100 a 300 MPa y temperaturas de 50 a 350 °C, preferentemente de 100 a 300 °C. La reacción de los comonomeros se inicia mediante iniciadores que forman radicales (iniciadores de cadena de radicales). A esta clase de sustancias pertenecen por ejemplo oxígeno, hidroperóxidos, peróxidos y compuestos azoicos tal como por ejemplo hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de dilauroilo, peróxido de dibenzoilo, peroxidicarbonato de bis(2-etilhexilo), permaleinato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de t-butilcumilo, peróxido de di-(t-butilo), 2,2'-azo-bis(2-metilpropanonitrilo), 2,2'-azo-bis(2-metilbutironitrilo). Los iniciadores se usan de manera individual o como mezcla de dos o más sustancias en cantidades del 0,01 al 20 % en peso, preferentemente del 0,05 al 10 % en peso, con respecto a la mezcla de comonomeros.

El peso molecular deseado, habitualmente medido a través del índice de flujo en masa fundida MFI (190 °C / 2,16 kg) de los copolímeros B) se ajusta con composición dada de la mezcla de comonomeros mediante variación de los parámetros de reacción presión y temperatura y dado el caso mediante adición de moderadores. Como moderadores han dado buen resultado hidrógeno, hidrocarburos saturados o insaturados, tal como por ejemplo propano y propeno, aldehídos, tal como por ejemplo propionaldehído, n-butiraldehído e isobutiraldehído, cetonas, tal como por ejemplo acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona y ciclohexanona o alcoholes tal como por ejemplo butanol. Dependiendo de la viscosidad pretendida se usan los moderadores en cantidades de hasta el 20 % en peso, preferentemente del 0,05 al 10 % en peso, con respecto a la mezcla de comonomeros.

La polimerización en masa a alta presión se realiza en reactores a alta presión conocidos, por ejemplo autoclaves o reactores tubulares de manera discontinua o de manera continua, habiendo dado buen resultado especialmente los reactores tubulares. Los disolventes tal como hidrocarburos o mezclas de hidrocarburos alifáticos, tolueno o xileno, pueden estar contenidos en la mezcla de reacción, aunque ha dado buen resultado especialmente el modo de trabajo libre de disolventes. Según una forma de realización preferente de la polimerización se alimenta la mezcla de los comonomeros, el iniciador y, siempre que se usen, el moderador, a un reactor tubular a través de la entrada del reactor así como a través de una o varias ramas laterales. Según esto pueden estar compuestos los flujos de comonomeros de manera distinta (documento EP-B-0 271 738).

Las composiciones de polímero de acuerdo con la invención pueden obtenerse mediante copolimerización por radicales de los monómeros A) en presencia de los copolímeros de etileno B). La realización de polimerizaciones por radicales la conoce el experto básicamente.

La polimerización por radicales puede realizarse, por ejemplo, como polimerización en masa, polimerizándose la

mezcla de los (met)acrilatos de alquilo A) con el copolímero de etileno B) mediante adición de un iniciador de cadena de radicales. Debido a la viscosidad de los copolímeros de etileno se realiza la polimerización en masa preferentemente a temperaturas por encima del punto de fusión del copolímero de etileno B) tal como por ejemplo por encima de 60 °C, especialmente por encima de 80 °C y en particular entre 90 y 150 °C.

5 En una forma de realización preferente de la invención, la preparación de la composición de polímero de acuerdo con la invención se realiza por medio de polimerización por radicales en solución (polimerización en solución). Para ello son adecuados en principio todos los disolventes, en los que los monómeros A), los copolímeros de etileno-acetato de vinilo B) así como la composición de polímero formada se encuentran suficientemente disueltos o bien dispersos al menos de manera homogénea a la temperatura prevista para la polimerización, también en la
10 concentración alta deseada. Además, éstos no deben contraer ninguna reacción indeseada en el transcurso de la polimerización. Los disolventes adecuados en particular no debían poder polimerizarse por ellos mismos y en las condiciones de polimerización seleccionadas debían tener una acción de moderación / de transferencia de cadena a ser posible baja.

15 En la polimerización en solución asciende la cantidad de disolvente habitualmente a de 0,1 a 10 veces, preferentemente a de 0,5 a 5 veces la cantidad total de A) y B). De manera especialmente preferente se encuentra la proporción del disolvente en la cantidad total de A), B) y disolvente así como dado el caso otros coadyuvantes presentes entre el 35 y el 80 % en peso y especialmente entre el 40 y el 70 % en peso, tal como por ejemplo entre el 35 y el 70 % en peso o entre el 40 y el 80 % en peso.

20 Preferentemente, en el caso de los disolventes adecuados para la polimerización en solución se trata de hidrocarburos, preferentemente de hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos y sus mezclas. Ejemplos de disolventes adecuados son tolueno, xileno, compuestos aromáticos superiores así como mezclas de compuestos aromáticos de punto de ebullición más alto y/o disolventes isoalifáticos o bien mezclas de disolventes. En la polimerización en solución se obtiene una composición de polímero lista para su uso, que contiene disolvente, que puede usarse directamente o también tras la dilución con otro disolvente como agente reductor del punto de fluidez,
25 sin que sean necesarias otras etapas de procesamiento tras la polimerización.

Para la polimerización en solución se prepara en una forma de realización preferente en primer lugar una solución de los (met)acrilatos de alquilo Ai), Aii) usados y opcionalmente otros monómeros Aiii) así como del copolímero (B) en el disolvente seleccionado. La disolución se realiza mediante mezclado intensivo de los componentes, por ejemplo mediante agitación. Pueden disolverse por ejemplo en primer lugar los monómeros (A) y entonces se añade a la solución copolímero de etileno-éster vinílico (B) sólido o puede disolverse en primer lugar el copolímero de etileno-éster vinílico (B) y pueden añadirse los monómeros (A). La disolución puede acelerarse mediante un aumento de la temperatura, por ejemplo hasta aprox. 50 a 80 °C.

30 En una forma de realización especialmente preferente se prepara una solución de los (met)acrilatos de alquilo Ai) y Aii) y opcionalmente otros monómeros Aiii) en un disolvente adecuado también para la polimerización posterior, tal como se ha descrito anteriormente, esterificándose el ácido (met)acrílico con alcoholes de fórmula R^3-OH y $R^4R^6CH-CH_2-OH$ en este disolvente y usándose la solución obtenida tras el mezclado con el copolímero de etileno B) para la polimerización. La esterificación puede realizarse según métodos conocidos en principio por el experto. Los monómeros de éster de fórmula (3) pueden prepararse de manera conjunta con los monómeros Ai) y Aii) y opcionalmente otros monómeros Aiii), esterificándose un alcohol de fórmula R^6-OH junto con los alcoholes de fórmulas R^3-OH y $R^4R^6CH-CH_2-OH$ con ácido (met)acrílico. Éstos pueden prepararse también de manera separada y pueden añadirse entonces a la mezcla de reacción de polimerización.

35 En otra forma de realización especialmente preferente se realizan la preparación de los (met)acrilatos de alquilo Ai) y Aii) y opcionalmente otros monómeros Aiii) así como su polimerización posterior en presencia del copolímero de etileno B) en un hidrocarburo o mezcla de hidrocarburos alifáticos con baja acción de moderación tal como por ejemplo un disolvente isoparafínico o mezcla de disolventes con un inicio de la ebullición por encima de 150 °C y especialmente por encima de 180 °C y un punto de inflamación de al menos 60 °C. Por consiguiente se simplifican el transporte y el almacenamiento de las composiciones de polímero.

40 La polimerización por radicales se realiza usando iniciadores que se descomponen térmicamente para la polimerización por radicales. Aunque habitualmente se usa sólo un iniciador ha dado buen resultado en distintos casos usar una mezcla de dos o más iniciadores distintos, por ejemplo, con distintas vidas medias. Preferentemente se seleccionan los iniciadores usados de modo que sean solubles en el medio de polimerización. Iniciadores de polimerización preferentes comprenden peróxidos solubles en aceite y compuestos azoicos, en particular aquéllos con una vida media de 10 h inferior a 70 °C y preferentemente inferior a 50 °C. Los iniciadores de este tipo se conocen en principio y pueden obtenerse comercialmente. Con respecto a los monómeros A) se usan éstos preferentemente en cantidades del 0,1 al 2,0 % en peso, tal como por ejemplo en cantidades del 0,2 al 1,5 % en peso.
45

Además pueden añadirse de manera en principio conocida agentes reguladores del peso molecular. Ejemplos de agentes reguladores comprenden alcoholes tal como isopropanol, alcohol alílico o buten-2-ol, tioles tal como etanotiol o dodecanotiol o aldehídos tal como crotonaldehído. La cantidad de los agentes reguladores del peso

molecular asciende por regla general a del 1 al 4 % en peso, preferentemente del 1,5 al 3 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros A).

5 La polimerización por radicales se desencadena de manera en principio conocida mediante calentamiento de la mezcla de reacción. La temperatura de polimerización debía encontrarse por encima de la vida medida de 10 h del iniciador y asciende por regla general a al menos 50 °C. Ha dado buen resultado especialmente una temperatura de polimerización de 50 a 120 °C, en particular de 55 a 100 °C. Por regla general se realiza la polimerización de manera en principio conocida bajo un gas protector tal como por ejemplo nitrógeno. La polimerización en solución puede realizarse, disponiéndose la solución de las sustancias de partida en un recipiente de reacción adecuado, preferentemente agitado. A la solución se añade en el caso deseado uno o varios agentes reguladores del peso molecular. Tras conseguir la temperatura de polimerización deseada se añade una solución del iniciador a la mezcla que va a polimerizarse. A este respecto puede añadirse la cantidad total del iniciador al inicio de la polimerización, preferentemente se añade sin embargo el iniciador durante un espacio de tiempo de 10 minutos a 5 horas, preferentemente de 30 minutos a 2 horas. La adición puede realizarse en porciones definidas o de manera continua. Tras la adición completa del iniciador debía seguir en el caso regular aún un tiempo de polimerización posterior. Éste puede ascender por ejemplo a de 0,5 a 5 h.

10 La relación de cantidad de monómeros A) con respecto a copolímeros de etileno-éster vinílico B) se selecciona dependiendo de las propiedades deseadas de la composición de polímero que va a sintetizarse, ascendiendo la proporción de los monómeros A) a del 40 al 95 % en peso, preferentemente a del 50 al 90 % en peso, de manera especialmente preferente a del 60 al 80 % en peso, tal como por ejemplo a del 40 al 90 % en peso, a del 40 al 80 % en peso, a del 50 al 95 % en peso, a del 50 al 80 % en peso, a del 60 al 95 % en peso o a del 60 al 90 % en peso y ascendiendo la cantidad de copolímeros de etileno B) a del 5 al 60 % en peso, preferentemente a del 10 al 50 % en peso y de manera especialmente preferente a del 20 al 40 % en peso, tal como por ejemplo a del 50 al 50 % en peso, a del 5 al 40 % en peso, a del 10 al 60 % en peso, a del 10 al 40 % en peso, a del 20 al 60 % en peso o a del 20 al 50 % en peso, en cada caso con respecto a la suma de (met)acrilatos de alquilo A) y copolímeros de etileno-éster vinílico B). En una forma de realización especial se añaden las cantidades de A) y B) para dar el 100 % en peso. Las cantidades de A y B indicadas anteriormente, que dan como resultado la composición de acuerdo con la invención, se entienden en sustancia, o sea sin disolvente.

15 Las composiciones de polímero de acuerdo con la invención son adecuadas en particular para la mejora de las propiedades en frío de aceites crudos y productos que contienen parafina preparados a partir de éstos tal como por ejemplo destilados centrales, aceites de calefacción, aceites para buques y aceites residuales. Éstas tienen acción especialmente ventajosa sobre aceites crudos y residuales. Éstas modifican la estructura de la parafina que precipita a bajas temperaturas, de manera que se reduce el punto de fluidez de los aceites crudos como también de los productos preparados a partir de éstos. Para ello se añaden al aceite crudo que va a tratarse o bien a los productos que contienen parafina, derivados de éstos, las composiciones de polímero de acuerdo con la invención. Los polímeros de acuerdo con la invención pueden usarse lógicamente también para otros fines.

20 El uso de las composiciones de polímero como aditivo de aceite mineral se realiza añadiendo al aceite crudo o bien al producto que contiene parafina preparado a partir de esto al menos una de las composiciones de polímero. Las cantidades de adición habituales ascienden a de 10 a 10.000 ppm en peso, preferentemente a de 50 a 2.000 ppm en peso tal como por ejemplo a de 10 a 2.000 ppm en peso o a de 50 a 10.000 ppm en peso de la composición de polímero.

25 Para el uso de acuerdo con la invención puede usarse la composición de polímero como tal. Ventajosamente se usan las composiciones de polímero de acuerdo con la invención como concentrados en disolventes orgánicos. Además del concentrado que se produce directamente durante la polimerización en solución puede debilitarse la composición de polímero también tras su preparación con otro disolvente. A este respecto debe encontrarse la composición de polímero dispersa de manera homogénea, preferentemente disuelta. Son adecuados en principio todos los disolventes que cumplen estos requerimientos. También pueden usarse mezclas de distintos disolventes.

30 Los disolventes preferentes para la preparación de concentrados de las composiciones de polímero de acuerdo con la invención son, además de los disolventes que pueden usarse para la polimerización en solución, descritos anteriormente, en particular hidrocarburos y mezclas de hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos. En particular se prefieren disolventes con un punto de inflamación por encima de 60 °C, dado que con el uso de disolventes de este tipo ha de tenerse en cuenta menos limitaciones para el transporte y el almacenamiento de los concentrados.

35 Los disolventes o bien mezclas de disolventes adecuados son por ejemplo hidrocarburos alifáticos saturados. A este respecto puede tratarse tanto de hidrocarburos parafínicos como también de hidrocarburos nafténicos, o sea cíclicos saturados. Preferentemente se trata de hidrocarburos alifáticos de alto punto de ebullición con un punto de ebullición de al menos 175 °C y preferentemente un punto de inflamación por encima de 60 °C. Los hidrocarburos adecuados con un punto de inflamación por encima de 60 °C comprenden por ejemplo n-undecano (punto de inflamación 60 °C, punto de ebullición 196 °C) o n-dodecano (punto de inflamación 71 °C, punto de ebullición 216 °C). Preferentemente se usan mezclas técnicas de hidrocarburos, por ejemplo mezclas de hidrocarburos parafínicos, mezclas de hidrocarburos parafínicos y nafténicos o mezclas de isoparafinas. Para el experto está claro que las mezclas

técnicas pueden contener aún proporciones subordinadas de hidrocarburos aromáticos o insaturados. El contenido en hidrocarburos aromáticos y/o insaturados se encuentra preferentemente por debajo del 20 % en peso, con frecuencia por debajo del 10 % en peso y parcialmente por debajo del 1 % en peso. Las mezclas técnicas de disolventes alifáticos saturados pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo mezclas técnicas de la serie Shellsol® D, de la serie Isopark o de la serie Exxsol® D. También es adecuado queroseno como mezcla de hidrocarburos alifáticos.

En el caso de los hidrocarburos adecuados para la preparación de concentrados puede tratarse además de disolventes aromáticos o bien mezclas de disolventes. En una forma de realización de la invención se trata de hidrocarburos aromáticos de alto punto de ebullición con un punto de ebullición de al menos 175 °C y preferentemente un punto de inflamación por encima de 60 °C. Los hidrocarburos aromáticos adecuados con un punto de inflamación por encima de 60 °C comprenden por ejemplo compuestos aromáticos alquilados y naftaleno. Preferentemente se usan mezclas técnicas de hidrocarburos aromáticos. Las mezclas técnicas de disolventes aromáticos pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo mezclas técnicas de la serie Shellsol® A o de la serie Solvesso®.

Otros ejemplos de disolventes adecuados son hidrocarburos alifáticos saturados, alcoholes alifáticos saturados y ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos saturados y alcoholes alifáticos saturados. Ejemplos de alcoholes adecuados comprenden alcoholes alifáticos con al menos ocho átomos de carbono tal como 1-octanol, 2-etilhexanol, 1-decanol, 1-dodecanol e isotridecanol. Ejemplos de ésteres adecuados comprenden ésteres de ácidos grasos saturados con al menos ocho átomos de carbono con alcoholes alifáticos saturados, tal como por ejemplo éster metílico de ácido láurico o éster metílico de ácido esteárico.

Las mezclas técnicas de distintos ésteres alifáticos pueden obtenerse comercialmente. En otra forma de realización de la invención pueden usarse ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos, tal como por ejemplo éster dialquílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico tal como éster diisononílico de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico. Los disolventes especialmente preferentes presentan un punto de inflamación por encima de 60 °C.

La concentración de la composición de polímero en el concentrado se selecciona por el experto de manera correspondiente a las propiedades deseadas de la formulación que va a prepararse. Los concentrados preferentes tienen un contenido de la composición de polímero de acuerdo con la invención del 20 al 60 % en peso, de manera especialmente preferente del 25 al 50 % en peso y especialmente del 25 al 40 % en peso tal como por ejemplo del 20 al 50 % en peso, del 20 al 40 % en peso o del 25 al 60 % en peso, con respecto a la suma de la composición de polímero y el disolvente usado. Las formulaciones de este tipo se caracterizan por un punto de fluidez propio muy bajo y con ello una manipulación simplificada a temperaturas de almacenamiento y transporte bajas. Los concentrados adecuados pueden prepararse directamente por medio del procedimiento mencionado anteriormente de la polimerización en solución. Con frecuencia ha dado buen resultado realizar la polimerización de manera libre de disolventes o la polimerización en solución con una concentración más alta y diluir a continuación con otro disolvente, preferentemente con los hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos descritos anteriormente. También pueden formularse las composiciones de polímero de acuerdo con la invención junto con otros principios activos para los mismos u otros fines.

Los alcoholes ramificados Aii) confieren a las composiciones de polímero de acuerdo con la invención y en particular a sus concentrados sorprendentemente bajos puntos de fluidez propios, sin que se vea alterada de manera excesiva la actividad como *pour point depressant* (agente reductor del punto de fluidez), tal como había de esperarse de acuerdo con la enseñanza del documento WO 2010/003892. Esto permite su uso también a bajas temperaturas de por ejemplo por debajo de 10 °C, con frecuencia por debajo de 5 °C y parcialmente por debajo de 0 °C sin calentamiento de recipientes de almacenamiento y/o conducciones. También permanecen homogéneos los concentrados líquidos, de baja viscosidad durante espacios de tiempo más largos tal como por ejemplo durante varios días a varias semanas, es decir no tiene lugar ninguna separación de fases típica para mezclas de poli((met)acrilatos de alquilo) y copolímeros de etileno o gelificación. Esto puede atribuirse supuestamente a un injerto al menos parcial de los (met)acrilatos de alquilo Ai) y Aii) en el copolímero de etileno B).

Las composiciones de polímero de acuerdo con la invención y en particular sus concentrados en hidrocarburos son líquidos de baja viscosidad a pesar de un alto contenido en principios activos de hasta el 50 % en peso. Sus viscosidades a 20 °C se encuentran por debajo de 1 Pas. Su punto de fluidez propio se encuentra habitualmente por debajo de 10 °C, con frecuencia también por debajo de 0 °C, tal como por ejemplo por debajo de -10 °C. Pueden usarse por consiguiente también en condiciones climáticas desfavorables, tal como por ejemplo en zonas árticas como también en aplicaciones *off-shore* sin medidas preventivas adicionales frente a la coagulación de los aditivos. También una aplicación *down-the-hole* es posible sin dilución previa de los aditivos y sin calentamiento de las conducciones de extracción. Además muestran éstas también a temperaturas elevadas de más de 30 °C, tal como por ejemplo de más de 45 °C, una estabilidad a largo plazo excelente, es decir también tras almacenamiento de varias semanas y parcialmente de varios meses, las suspensiones de acuerdo con la invención no muestran ninguna cantidad o sólo cantidades despreciables de coagulado o bien disolvente depositado. Las inhomogeneidades que se producen eventualmente pueden homogeneizarse de nuevo además mediante agitación sencilla.

Además del uso de las composiciones de polímero de acuerdo con la invención como tales o como concentrado pueden formularse éstas también con otros componentes. Por ejemplo pueden añadirse a la formulación agentes dispersantes de cera adicionales, que se diferencian en su naturaleza química de las composiciones de polímero de acuerdo con la invención, que estabilizan los cristales de parafina formados e impiden que éstos sedimenten. Como agentes dispersantes de cera pueden usarse por ejemplo alquifenoles, resinas de alquifenol-formaldehído y/o ácido dodecibencenosulfónico. Además pueden usarse las composiciones de polímero de acuerdo con la invención junto con agentes dispersantes de asfalto, que impiden una precipitación de hidrocarburos policíclicos.

Las composiciones de polímero muestran en el intervalo reivindicado tanto un punto de fluidez propio bajo como también una reducción muy buena del punto de fluidez de aceites minerales que contienen parafina. Esto no se había esperado en particular en vista de la enseñanza del documento WO 2010/003892, dado que allí los alcoholes ramificados no muestran actividad de aplicación técnica.

Ejemplos

Preparación de los polímeros

Las composiciones de polímero de acuerdo con la invención como también los ejemplos de comparación se prepararon mediante esterificación de una mezcla de alcohol lineal y alcohol ramificado con ácido acrílico o bien ácido metacrílico en xileno con separación azeotrópica del agua de reacción. A continuación se disolvió el copolímero de EVA con adición de otro disolvente (xileno) en el acrilato, de modo que se produjo una solución en total al 60 % en peso. Tras la inertización con nitrógeno se polimerizó por radicales con 2,2'-azobis-2-metilbutironitrilo (AMBN) a 80 °C. En la tabla 1 se han enumerado las materias primas usadas para la preparación de las distintas composiciones de polímero.

Tabla 1: Materias primas usadas para la preparación de las composiciones de polímero

EVA 1	Copolímero de etileno-acetato de vinilo constituido por el 72 % en peso de etileno y el 28 % en peso de acetato de vinilo; índice de flujo en masa fundida MFI (@190 °C/2,16 kg) de 8 g/10 min.
EVA 2	Copolímero de etileno-acetato de vinilo constituido por el 81 % en peso de etileno y el 19 % en peso de acetato de vinilo; índice de flujo en masa fundida MFI (@190 °C/2,16 kg) de 12 g/10 min.
EVA 3	Terpolímero constituido por el 69 % en peso de etileno; el 16 % en peso de acetato de vinilo y el 15 % en peso de acrilato de 2-etilhexilo; índice de flujo en masa fundida MFI (@190 °C/2,16 kg) de 32 g/10 min.
BA 1	Acrilato de behenilo: mezcla técnica constituida por el 39 % en peso de acrilatos C ₁₈ , el 13 % en peso de acrilatos C ₂₀ y el 48 % en peso de acrilatos C ₂₂ con resto alquilo lineal
BA 2	Acrilato de behenilo: mezcla técnica constituida por el 43 % en peso de acrilatos C ₁₈ , el 11 % en peso de acrilatos C ₂₀ y el 44 % en peso de acrilatos C ₂₂ con resto alquilo lineal
BA 3	Metacrilato de behenilo: mezcla técnica constituida por el 48 % en peso de acrilatos de C ₁₈ , el 9 % en peso de acrilatos C ₂₀ y el 43 % en peso de acrilatos C ₂₂ con resto alquilo lineal
GA 1	Acrilato de 2-dodecil-hexadecilo
GA 2	Acrilato de 2-octil-dodecilo
GA 3	Acrilato de 2-tetradecil-octadecilo
tBA	Acrilato de terc-butilo
IDTA	Acrilato de iso-tridecilo
OA	Acrilato de oleílo
2-EHA	Acrilato de 2-etilhexilo

Ejemplo 1: Preparación de un copolímero de acrilato de behenilo y acrilato de 2-dodecilhexadecilo (1:1) en presencia de EVA 1

En un recipiente de polimerización con agitador de teflón, refrigerador intensivo, termómetro, tubo de entrada de gas y embudo de adición se disolvieron 182,9 g de acrilato de behenilo (BA 1) y 237,7 g de acrilato de 2-dodecil-hexadecilo (GA 1) en 188 g de xileno a 90 °C. Con agitación se añadieron 141,6 g del copolímero de etileno-acetato de vinilo EVA 1 y otros 108,1 g de xileno hasta que hubo una solución homogénea. A 70 °C se dosificaron 1,78 g del iniciador 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (Peroxan AIVN) disueltos en 80,0 g de xileno durante 1 hora. Tras un tiempo de reacción de otras 4 horas a 70 °C se agitó posteriormente durante una hora a 90 °C para la destrucción de los restos de iniciador.

La solución obtenida presentaba una concentración del 60 % en peso de la composición de polímero. Para la evaluación de la capacidad de flujo se diluyó el producto de reacción con disolvente nafta, una mezcla de

ES 2 774 029 T3

hidrocarburos aromáticos de alto punto de ebullición con intervalo de ebullición de 185 a 215 °C hasta obtener un contenido en polímero del 35 % en peso y se homogenizó a 90 °C. En este ajuste se determinaron la viscosidad dinámica a 40 °C de acuerdo con la norma DIN ISO 3219 y el punto de fluidez propio del producto de acuerdo con la norma DIN ISO 3016. Los valores determinados están reproducidos en la tabla 2.

- 5 Los otros ejemplos así como los ejemplos de comparación se realizaron de acuerdo con las mismas instrucciones con las materias primas y relaciones de cantidad expuestas en la tabla 2. Las indicaciones de porcentaje se refieren, siempre que no indique lo contrario, a proporciones en peso.

Tabla 2: Caracterización de las composiciones de polímero usadas

Polímero	EVA(B) [% en peso]	Acrilato total [% en peso]	Acrilato, composición		Visk. @40 °C [mPas]	Punto de fluidez [°C]
			lineal (Ai) [% en mol]	ramificado en 2 (Aii) [% en mol]		
P1	25 % de EVA1	75 %	50 % de BA 1	50 % de GA1	167	-9
P2	25 % de EVA1	75 %	70 % de BA 1	30 % de GA1	207	6
P3	25 % de EVA1	75%	90 % de BA 1	10 % de GA1	288	21
P4	25 % de EVA1	75%	25 % de BA 1	75 % de GA1	131	-27
P5	25 % de EVA1	75%	50 % de BA 1	50 % de GA2	172	-6
P6	25 % de EVA1	75 %	50 % de BA 1	50 % de GA3	161	-3
P7	25 % de EVA1	75 %	50 % de BA 1	25 % de GA1	169	-6
P8	25 % de EVA1	75 %	50 % de BA 1	25 % de GA1	167	-3
P9	25 % de EVA1	75 %	45 % de BA 1	25 % de GA1	158	-9
P10	25 % de EVA1	75 %	50 % de BA 1	25 % de GA1	145	-3
P11	20 % de EVA1	80 %	45 % de BA 1	25 % de GA 1	125	-6
P12	25 % de EVA1	75 %	34 % de BA 2	33 % de GA 1	99	-18
P13	25 % de EVA1	75 %	50 % de BA 2	25 % de GA 1	124	-6
P14	25 % de EVA1	75 %	50 % de BA 2	25 % de GA 1	112	-6
P15	25 % de EVA1	75 %	45 % de BA 2	25 % de GA 1	227	-9
P16	35 % de EVA1	65 %	50 % de BA 2	25 % de GA 1	391	0
P17	25 % de EVA1	75 %	45 % de BA 2	25 % de GA 1	187	-12
P18	25 % de EVA1	75 %	50 % de BA 2	50 % de GA 1	157	-9
P19	25 % de EVA1	75 %	50 % de BA 3	50 % de GA3	620	-12
P20	25 % EVA2	75 %	50% de BA 1	50% de GA 1	234	-3
P21	20 % EVA3	80 %	50 % de BA 3	50 % de GA3	187	-9
Comp. 1	25 % de EVA1	75 %	100 % de BA 1	-	206	24
Comp. 2	20 % de EVA1	80 %	100 % de BA 2	-	132	27
Comp. 3	25 % de EVA1	75 %	50 % de BA 1	-	106	-6
Comp. 4	20 % de EVA1	80 %	45 % de BA 1	-	118	-12
Comp. 5	25 % de EVA1	75 %	70 % de BA 1	-	232	12
Comp. 6	25 % EVA1	7 5%	100 % de BA 3	-	666	0
Comp. 7	25 % de EVA1	75 %	-	100 % de GA1	94	-39

5 Para la determinación de su actividad se añadieron las composiciones de polímero a aceites crudos o bien aceites residuales y se determinó la reducción del punto de fluidez conseguida debido a ello (punto de fluidez de acuerdo con la norma ASTM 097) del aceite. En el caso de los aceites de ensayo O1, O2 y O4 se trataba de aceites crudos de proveniencia de África occidental, en el caso de O3 se trataba de un aceite crudo de proveniencia de África del norte. En el caso del aceite de ensayo 5 se trataba de un residuo de la destilación de aceite crudo. La caracterización de los aceites crudos usados está reproducida en la tabla 3. La composición de los aceites se realizó por medio del análisis SARA de acuerdo con IP 469-01. A este respecto se determinaron las proporciones de los aceites crudos de hidrocarburos saturados (Sat.), compuestos aromáticos (Arom.), resinas 10 (Res.) y asfaltenos (Asph.). La determinación de la temperatura de aparición de la cera, *wax appearance temperature* (WAT) se realizó por medio de calorimetría diferencial dinámica (DSC). La temperatura de inicio de las mediciones se seleccionó a este respecto de modo que ésta se encontraba al menos 10 °C por encima de la WAT. Las muestras se enfriaron con una velocidad de enfriamiento de -2,5 K/min. El inicio de la cristalización de parafina exotérmica indica la WAT. Las reducciones del punto de fluidez conseguidas en los aceites crudos O1 a O4 están reproducidas en las tablas 4 a 7.

15 Tabla 3: Caracterización de los aceites de ensayo O1 a O5

Aceite de ensayo	Punto de fluidez (blanco) [°C]	Análisis SARA				WAT [°C]
		Sat. [%]	Arom. [%]	Res. [%]	Asph [A]	
O1	15	53	22	24	1	30
O2	15	50	24	25	1	24
O3	30	71	18	5	6	36
O4	12	60	29	10	1	20
O5	18	29	50	13	8	16

Tabla 4: Reducción del punto de fluidez en el aceite de ensayo O1; punto de fluidez blanco +15 °C

Ejemplo	Polímero	100 ppm
1	P1	-3
2	P2	-6
3	P3	-6
4	P4	9
5	P5	0
6	P6	-6
7	P7	0
8	P8	-3
9	P9	-3
10	P10	-3
11	P11	6
12	P12	9
13	P13	6
14	P14	0
15	P15	0
16	P16	-3
17	P17	0
18	P18	0
19	P19	-6
20 (V)	Comp. 1	-6
21(V)	Comp. 2	-3
22 (V)	Comp. 3	6
23 (V)	Comp. 4	6
24 (V)	Comp. 5	0
25 (V)	Comp. 6	-6
26(V)	Comp. 7	15

ES 2 774 029 T3

Tabla 5: Reducción del punto de fluidez en el aceite de ensayo O2; punto de fluidez blanco +15

Ejemplo	Polímero	100 ppm
27	P1	-15
28	P2	-18
29	P3	-12
30	P4	-6
31	P5	-15
32	P6	-15
33	P9	-18
34	P13	-15
35	P14	-12
36	P15	-12
37	P16	-21
38	P17	-15
39	P18	-18
40	P19	-18
41	P20	-18
42 (V)	Comp. 1	-24
43 (V)	Comp. 2	-21
44 (V)	Comp. 6	-21

Tabla 6: Reducción del punto de fluidez en el aceite de ensayo O3; punto de fluidez blanco +30

Ejemplo	Polímero	1.000 ppm
45	P1	15
46	P5	12
47	P8	18
48	P11	15
49	P12	15
50	P13	18
51	P14	12
52	P18	12
53	P20	18
54(V)	Comp. 1	15
55 (V)	Comp. 2	9
56 (V)	Comp. 3	21
57 (V)	Comp. 7	27

Tabla 7: Reducción del punto de fluidez en el aceite de ensayo O4; punto de fluidez blanco +12

Ejemplo	Polímero	100 ppm	200 ppm
58	P1	3	-6
59	P2	0	-12
60	P3	-3	-15
61	P4	9	3
62	P5	6	0
63	P6	0	-12
64	P10	0	-12

(continuación)

Ejemplo	Polímero	100 ppm	200 ppm
65	P13	-9	-12
66	P15	3	-6
67	P16	-3	-9
68	P17	9	3
69	P18	9	0
70	P19	6	-6
71	P21	3	-9
72(V)	Comp. 1	-9	-15
73(V)	Comp. 2	-6	-15
74(V)	Comp. 3	9	6
75 (V)	Comp. 5	3	-3
76 (V)	Comp. 6	6	-3
77(V)	Comp. 7	9	9

Tabla 8: Reducción del punto de fluidez en el residuo de refinado O5; punto de fluidez blanco +18

Ejemplo	Polímero	1500 ppm
78	P1	-9
79	P2	0
80	P3	-3
81	P4	3
82	P5	-6
83	P6	0
84	P7	6
85	P8	3
86	P9	-9
87	P11	-3
88	P12	3
89	P14	-6
90	P15	-6
91	P16	9
92	P17	-9
93	P18	-12
94	P21	-9
95 (V)	Comp. 1	-3
96 (V)	Comp. 2	-6
97 (V)	Comp. 4	-3

5 Para la evaluación de la capacidad de flujo de concentrados de las nuevas composiciones de polímero durante un almacenamiento más largo a temperaturas bajas se disolvieron las composiciones de polímero a 50 °C en disolvente nafta (mezcla de compuestos aromáticos de alto punto de ebullición con intervalo de ebullición de 185 -215 °C) con un contenido en polímero del 35 % en peso y se dejaron enfriar lentamente hasta temperatura ambiente. Tras un almacenamiento de 15 horas de una muestra de 100 ml a temperatura ambiente se comprobó la capacidad de flujo de acuerdo con la norma ASTM D79 volcando el recipiente de muestra. Un movimiento de la superficie al volcar el vaso de muestra mostró la capacidad de flujo de la muestra y se protocoló con "OK", la presencia de estructuras de gel se protocoló adicionalmente con "gel". Los productos se almacenaron a continuación a 0 °C en una cámara climatizada. La primera evaluación de la capacidad de flujo se realizó tras almacenamiento de 6 horas a 0 °C, la evaluación de la capacidad de flujo/capacidad de bombeo a largo plazo se realizó tras almacenamiento durante otros 10 días a 0 °C según los mismos principios de comprobación y evaluación. En la evaluación de la capacidad de flujo se sometió a prueba además para determinar una posible formación de gel / inhomogeneidad.

Tabla 9: Evaluación de la estabilidad en almacenamiento y capacidad de flujo

Ejemplo	Polímero	Capacidad de flujo TA	Capacidad de flujo 0 °C 6 h de almacenamiento	Capacidad de flujo 0 °C 10 días de almacenamiento
98	P1	OK	OK	OK
99	P2	OK	sólido	sólido
100	P3	OK	sólido	sólido
101	P4	OK	OK	OK
102	P5	OK	OK	OK
103	P5	OK	OK	OK
104	P6	OK	OK	OK
105	P7	OK	OK	OK
106	P8	OK	OK	OK
107	P9	OK	OK	OK
108	P10	OK	OK	OK
109	P11	OK	OK	OK
110	P19	OK	OK	OK
111	P20	OK	OK	OK
112	P21	OK	OK	OK
113 (V)	Comp. 1	capacidad de flujo / Gel	sólido	sólido
114 (V)	Comp. 2	sólido	sólido	sólido
115 (V)	Comp. 3	OK	OK	viscoso / gel
116(V)	Comp. 4	OK	sólido	sólido
117 (V)	Comp. 5	OK	sólido	sólido
118 (V)	Comp. 6	OK	viscoso / gel	sólido

5 Los aditivos de acuerdo con la invención tienen como concentrados una capacidad de flujo muy buena a bajas temperaturas y al mismo tiempo una actividad superior sobre el punto de fluidez de aceites crudos. Los acrilatos de alquilo de cadena corta o bien ramificados del documento WO 2014/095412, propuestos en igual contexto, reducen el punto de fluidez propio de los aditivos sólo de manera insignificante, sin embargo no pueden co-cristalizar con las parafinas que precipitan del aceite al que se ha añadido aditivos y debilitan por consiguiente la actividad de los aditivos en medida más fuerte.

REIVINDICACIONES

1. Composición de polímero que puede obtenerse mediante polimerización por radicales de

A) del 95 - 40 % en peso de (met)acrilato de alquilo que contiene

5 Ai) del 20 - 95 % en peso al menos de un (met)acrilato de alquilo con 16 a 40 átomos de C en el resto alquilo y

Aii) del 5 - 80 % en peso al menos de un éster de ácido (met)acrílico de un alcohol C₈-C₂₂ que lleva en la posición 2 con respecto al grupo hidroxilo un resto alquilo C₆-C₂₀, en la que Ai) y Aii) son distintos uno de otro, en presencia de

10 B) del 5 - 60 % en peso de un copolímero de etileno, en la que los (met)acrilatos de alquilo Ai) presentan la fórmula general (1)



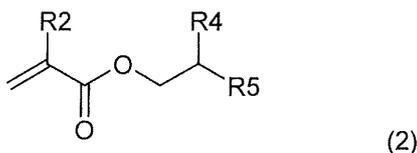
en la que

R² representa hidrógeno o un grupo metilo,

R³ representa un resto alquilo lineal con 16 a 40 átomos de carbono.

15 2. Composición de polímero según la reivindicación 1, en la que R³ representa un resto alquilo lineal con 18 a 36 átomos de carbono.

3. Composición de polímero de acuerdo con la reivindicación 1 y/o 2, **caracterizada por que** los (met)acrilatos de alquilo Aii) presentan la fórmula general (2)



20 en la que

R² representa hidrógeno o un grupo metilo,

R⁴ y R⁵ independientemente entre sí representan un resto alquilo lineal, saturado con 6 a 20 átomos de C y la suma de los átomos de carbono en R⁴ y R⁵ se encuentra entre 16 y 40.

25 4. Composición de polímero de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** el (met)acrilato de alquilo A) contienen del 25 al 90 % en peso, preferentemente del 30 al 60 % en peso al menos de un (met)acrilato de alquilo Ai) con respecto al peso total de A).

5. Composición de polímero de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada por que** el (met)acrilato de alquilo A) contiene del 10 al 60 % en peso, preferentemente del 20 al 55 % en peso al menos de un (met)acrilato de alquilo Aii) con respecto al peso total de A).

30 6. Composición de polímero de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada por que** el (met)acrilato de alquilo A) contiene hasta el 40 % en peso, de uno o varios otros monómeros Aiii).

35 7. Composición de polímero de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizada por que** los otros monómeros Aiii) se seleccionan de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C, α-olefinas con 6 a 40 átomos de C, compuestos aromáticos vinílicos, ácidos dicarboxílicos etilénicamente insaturados así como sus anhídridos y ésteres con alcoholes grasos C₁₀-C₃₀, ácido acrílico, ácido metacrílico, otros compuestos etilénicamente insaturados que llevan grupos funcionales así como vinil- y alilpoliglicoles.

8. Composición de polímero de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizada por que** los otros monómeros Aiii) corresponden a la fórmula (3)

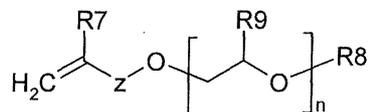


40 en la que

R² representa hidrógeno o un grupo metilo,

R⁶ representa un resto alquilo lineal con 1 a 11 átomos de C, representa un resto alquilo ramificado con 4 a 17 átomos de carbono o representa un resto alquilo cíclico con 5 a 20 átomos de carbono.

9. Composición de polímero de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizada por que** en el caso de los otros monómeros Aiii) se trata de vinil- o alilpoliglicoles de fórmula (4)



(4)

5

en la que

R⁷ representa hidrógeno o metilo,

Z representa alquileo C₁-C₃ o un enlace sencillo entre el átomo de carbono que lleva R⁷ y el átomo de oxígeno,

10 R⁸ representa hidrógeno, alquilo C₁-C₃₀, cicloalquilo, arilo o -C(O)-R¹⁰,

R⁹ representa hidrógeno o alquilo C₁-C₂₀,

R¹⁰ representa alquilo C₁-C₃₀, alqueno C₃-C₃₀, cicloalquilo o arilo y

m significa un número de 1 a 50, preferentemente de 1 a 30.

15 10. Composición de polímero de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el copolímero de etileno además de etileno contiene del 4 al 18 % en mol al menos de un éster vinílico, éster de ácido acrílico, éster de ácido metacrílico, alquilviniléter y/o alqueno.

11. Composición de polímero de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, en la que el copolímero de etileno es un copolímero de etileno y el éster vinílico de un ácido carboxílico C₁-C₂₄, un (met)acrilato de alquilo C₁-C₂₂ y/o una olefina C₃-C₂₄.

20 12. Composición de polímero de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, en la que el copolímero de etileno es un copolímero de etileno y al menos un éster vinílico de fórmula (6)



en la que

R¹¹ significa alquilo C₁ a C₃₀, preferentemente alquilo C₄ a C₁₆, especialmente alquilo C₆ a C₁₂.

25 13. Composición de polímero de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, en la que el copolímero de etileno contiene como comonómero acetato de vinilo.

14. Composición de polímero de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, en la que el copolímero de etileno es un copolímero de etileno y al menos un éster de ácido acrílico o de ácido metacrílico de fórmula (7)



30 en la que

R¹² significa hidrógeno o metilo y

R¹³ significa alquilo C₁ a C₃₀, preferentemente alquilo C₄ a C₁₆, especialmente alquilo C₆ a C₁₂.

35 15. Composición de polímero de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 14, en la que el copolímero de etileno presenta un valor de MFI₁₉₀ medido de acuerdo con la norma DIN 53735 a 190 °C y una fuerza de apoyo de 2,16 kg entre 0,1 y 1.200 g/10 min y preferentemente entre 1 y 900 g/min.

16. Composición de polímero de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 15, que puede obtenerse mediante polimerización por radicales de A y B en presencia de un disolvente, en la que su proporción en la cantidad total de A, B y disolvente así como dado el caso otros coadyuvantes se encuentra entre el 35 y el 80 % en peso.

40 17. Composición de polímero de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 6 a 16, en la que los (met)acrilatos de alquilo A) contienen del 20 al 93, en particular del 25 al 85 y especialmente del 30 al 65 % en peso de

monómeros Ai).

18. Composición de polímero de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 6 a 17, en la que los (met)acrilatos de alquilo A) contienen del 5 al 78, en particular del 10 al 65 y especialmente del 15 al 55 % en peso de monómeros Aii).

5 19. Composición de polímero de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 6 a 18, en la que los (met)acrilatos de alquilo A) contienen del 2 al 40, en particular del 5 al 40 y especialmente del 5 al 30 % en peso de monómeros Aiii).

20. Procedimiento para la preparación de composiciones de polímero de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 19, en el que se copolimeriza una mezcla de

10 A) del 95 - 40 % en peso de (met)acrilato de alquilo (A) que contiene
 Ai) del 20 - 95 % en peso al menos de un (met)acrilato de alquilo con 16 a 40 átomos de C en el resto alquilo y

15 Aii) del 5 - 80 % en peso al menos de un éster de ácido (met)acrílico de un alcohol C₈-C₂₂ que lleva en la posición 2 con respecto al grupo hidroxilo un resto alquilo C₆-C₂₀, en la que Ai) y Aii) son distintos uno de otro, en presencia de

B) del 5 - 60 % en peso de un copolímero de etileno

mediante adición de un iniciador de cadena de radicales, en el que los (met)acrilatos de alquilo Ai) presentan la fórmula general (1)



20 en la que

R² representa hidrógeno o un grupo metilo,

R³ representa un resto alquilo lineal con 16 a 40 átomos de carbono, preferentemente con 18 a 36 átomos de carbono.

25 21. Procedimiento según la reivindicación 20, en el que la polimerización se realiza en presencia de 0,1 a 10 veces la cantidad de disolvente con respecto a la cantidad de A) y B).

22. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 20 y/o 21, en el que el disolvente es un hidrocarburo alifático o una mezcla de hidrocarburos alifáticos con un punto de inflamación de al menos 60 °C.

23. Concentrado que contiene del 10 al 80 % en peso de la composición de polímero de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 19 y del 90 al 20 % en peso de disolvente orgánico.

30 24. Concentrado según la reivindicación 23, en el que el disolvente orgánico es una mezcla de hidrocarburos alifáticos y aromáticos.

25. Concentrado de acuerdo con la reivindicación 23 y/o 24, en el que el disolvente orgánico contiene al menos el 20 % en peso de hidrocarburos aromáticos.

35 26. Concentrado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 23 a 25, que contiene adicionalmente a la composición de polímero un agente dispersante de cera y/o un agente dispersante de asfalto.

27. Uso de composiciones de polímero o concentrados de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 19 y 23 a 26 para la mejora de las propiedades en frío de aceites minerales que contienen parafina, seleccionados de aceites crudos, aceites residuales y productos de la destilación de aceite mineral.

28. Uso de acuerdo con la reivindicación 27, en el que el aceite mineral que contiene parafina es aceite crudo.

40 29. Uso de acuerdo con la reivindicación 27 y/o 28, **caracterizado por que** al aceite mineral que contiene parafina se añaden de 10 a 10.000 ppm en peso de la composición de polímero de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 19.