

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 864**

51 Int. Cl.:

C08F 2/06 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C10L 1/196 (2006.01)

C08L 31/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.12.2013 PCT/EP2013/075746**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14095412**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2013 E 13799601 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017 EP 2935346**

54 Título: **Composiciones poliméricas de copolímeros de etileno-éster vinílico y (met)acrilato de alquilo, procedimiento para su preparación y uso como depresor del punto de fluidez [pour-point depressant] para crudos de petróleo, aceites minerales o productos de aceite mineral**

30 Prioridad:

18.12.2012 EP 12197726

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

29.09.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**GARCIA CASTRO, IVETTE;
GUMLICH, KAI;
FRENZEL, STEFAN;
HEUKEN, MARIA;
KONRAD, ROUVEN y
NEUBECKER, KARIN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 634 864 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 poliméricas de copolímeros de etileno-éster vinílico y (met)acrilato de alquilo, procedimiento para su preparación y uso como depresor del punto de fluidez [pour-point depressant] para crudos de petróleo, aceites minerales o productos de aceite mineral

- 5 La presente invención se refiere a composiciones poliméricas que pueden obtenerse mediante polimerización por radicales libres de al menos dos diferentes (met)acrilatos de alquilo en presencia de al menos un copolímero de etileno-éster vinílico, en las cuales como (met)acrilatos de alquilo se emplea una mezcla que comprende (met)acrilatos de alquilo con residuos lineales de alquilo de C₁₂ a C₆₀ así como (met)acrilato de alquilo diferentes de estos con residuos lineales de alquilo de C₁ a C₁₁ y/o residuos ramificados de alquilo de C₄ a C₆₀ y/o residuos cíclicos de alquilo de C₅ a C₂₀. La invención se refiere además al uso de composiciones poliméricas de este tipo como depresores del punto de fluidez para crudos de petróleo, aceites minerales o productos de aceite mineral.

Las formaciones petrolíferas subterráneas habitualmente presentan temperaturas elevadas. Por lo tanto, después de extraer el petróleo crudo a la superficie de la tierra, el petróleo extraído se enfría más o menos rápidamente según la temperatura de extracción así como las condiciones de almacenamiento y de transporte.

- 15 Dependiendo de su procedencia, los crudos de petróleo presentan diferentes fracciones de las llamadas ceras, las cuales se componen esencialmente de n-parafinas de cadena larga. Dependiendo del tipo del crudo de petróleo, la fracción de parafinas de este tipo normalmente puede ser de 1 a 30 % en peso del crudo de petróleo. Durante el enfriamiento, las parafinas pueden cristalizarse habitualmente en forma de plaquitas al estar por debajo de una temperatura determinada. Debido a las parafinas precipitadas, disminuye considerablemente la fluidez del aceite.
- 20 Los cristales de n-parafinas en forma de plaquitas pueden construir una especie de estructura de castillo de naipes que incluye el crudo de petróleo de modo que el crudo de petróleo se coagula a pesar de que la mayor parte todavía es líquida. La temperatura más baja a la cual una muestra de un aceite todavía fluye durante el enfriamiento, se denomina punto de fluidez (pour-point). Para la medición del punto de fluidez se emplean procedimientos de medición estandarizados. Las parafinas precipitadas pueden taponar filtros, bombas, oleoductos y otras
- 25 instalaciones o se depositan en tanques y causan de esta manera un alto coste de limpieza.

- La temperatura de los yacimientos petrolíferos por lo regular se encuentra por encima de la temperatura ambiente, por ejemplo a 40 °C hasta 100 °C. De tales yacimientos se extrae crudo de petróleo todavía caliente, y naturalmente se enfría durante o después de la extracción más o menos rápidamente a temperatura ambiente o en circunstancias climáticas correspondientes a temperaturas por debajo de la misma. Los crudos de petróleo pueden presentar puntos de fluidez por encima de la temperatura ambiente de modo que tales crudos de petróleo pueden solidificarse durante o después de la extracción.
- 30

- Se conoce cómo disminuir el punto de fluidez de crudos de petróleo mediante aditivos adecuados. Por medio de estos pueden impedirse que se precipiten las parafinas al enfriarse el crudo de petróleo extraído. Los aditivos adecuados impiden por una parte la formación de las llamadas estructuras similares a castillo de naipes y, por lo tanto, bajan la temperatura a la cual se solidifica el crudo de petróleo. Además, los aditivos pueden mejorar la formación de cristales de parafina más finos, bien cristalizados, que no se aglomeran, de modo que se asegure un transporte de crudo sin obstáculos. Aditivos de este tipo también se denominan depresores de punto de fluidez o mejoradores de flujo.
- 35

- Como inhibidores de parafina o inhibidores de cera se denominan aquellas sustancias que impiden que las parafinas o las ceras de parafina se depositen sobre superficies que están en contacto con crudo de petróleo u otros aceites que contienen cera y/o productos a base de aceite mineral
- 40

Se conoce el uso de copolímeros de etileno, principalmente copolímeros de etileno y ésteres insaturados, como mejoradores de flujo. Ejemplos de estos se describen en las publicaciones DE-A-21 02 469 o EP 84 148 A2.

- 45 La publicación DE-A-16 45 785 divulga mezclas de gasóleo de calefacción con punto de fluidez disminuido. Las mezclas contienen al menos 3 % en peso de polímeros con cadenas laterales no ramificadas, saturadas, que tienen al menos 18 átomos de carbono, por ejemplo homo- o copolímeros de ésteres de alquilo de ácidos mono- y dicarboxílicos insaturados, así como homo- o copolímeros de diferentes ésteres de alquil-vinilo.

La publicación DE-A-20 47 448 divulga aditivos para la disminución de viscosidad en crudos petrolíferos a base de parafina. Estos aditivos son mezclas de éteres polivinílicos y copolímeros de etileno-acetato de vinilo.

- 50 La publicación EP 486 836 A1 divulga destilados medios de petróleo, tales como gasóleos, aceites diesel o aceites de calefacción, los cuales contienen aditivos poliméricos para mejorar las propiedades de flujo en el frío. Los aditivos poliméricos son una combinación de mejoradores de flujo habituales a base de etileno tales 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 lineales o ramificados de C₈ a C₁₈ y/o ésteres de alquilvinilo lineales o ramificados de C₁₈ a C₂₈ en proporción de peso de 40 : 60 a 95 : 5, en cuyo caso los polímeros de los (met)acrilatos de alquilo y/o ésteres
- 55

de alquilo vinilo y los mejoradores convencionales de flujo pueden estar presentes como mezcla; o los copolímeros de los (met)acrilatos de alquilo y/o éteres de alquilvinilo pueden estar injertados total o parcialmente en los mejoradores convencionales de flujo. Los residuos de alquilo preferiblemente no están ramificados; pero fracciones cíclicas y/o ramificadas pueden estar presentes hasta en un 20 % en peso en peso. En un único ejemplo para la preparación de un copolímero injertado, se injertan acrilato de n-dodecilo y éter de n-octadecilovinilo en un copolímero de etileno y propionato de vinilo, con una masa molecular media M_n de aproximadamente 2500 g/mol. Como disolvente para la preparación se usa isoundecano y posteriormente se diluye con disolventes aromáticos.

La publicación US 4,608,411 divulga copolímeros injertados para impedir secreciones de cera de los crudos de petróleo. La cadena principal se compone de un copolímero de etileno y/o monómeros seleccionado del grupo de ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos de C_2 a C_{18} , ésteres de C_1 a C_{12} de ácidos monocarboxílicos insaturados o ácidos α,β -dicarboxílicos insaturados, sus ésteres y anhídridos. En estos se injertan homo- o copolímeros de acrilato de alquilo, en cuyo caso su grupo alquilo presenta al menos 12 átomos de carbono y al menos 20 % de los grupos alquilo presentan al menos 22 átomos de carbono. Como disolventes se proponen diferentes hidrocarburos. La publicación EP 1 808 450 divulga un copolímero injertado que puede obtenerse mediante injerto de un éster de un alcohol de C_8 a C_{22} y ácido acrílico en un copolímero que contiene acetato de vinilo y otro éster de vinilo además de etileno.

La preparación de copolímeros injertados de este tipo para usar como depresores de punto de fluidez se efectúa habitualmente en plantas químicas de producción y los productos se transportan desde allí hasta el lugar de empleo, por ejemplo a un campo de petróleo o a una plataforma de alta mar. Puntos de empleo de este tipo pueden encontrarse en regiones frías de la tierra. Con el fin de ahorrar costes de transporte habitualmente se preparan concentrados de los copolímeros injertados en hidrocarburos, por ejemplo concentrados con un contenido de polímero de 50 a 80 % en peso de polímeros. Concentrados de este tipo pueden emplearse como tales o pueden formularse por los usuarios en el sitio de manera y tipo conocidos para obtener formulaciones listas para el uso. Por ejemplo, pueden diluirse con disolvente y/o pueden agregarse otros aditivos. Depresores del punto de fluidez particularmente ventajosos pueden obtenerse usando (met)acrilatos de alquilo con residuos de hidrocarburo de C_{18} a C_{22} para la preparación de dichos copolímeros injertados a base de copolímeros de etileno-éster de vinilo. Productos de este tipo tienen, sin embargo, la desventaja de que sus soluciones en hidrocarburos, principalmente los concentrados mencionados, se vuelven sólidos al enfriarse a temperatura ambiente. Por consiguiente, para emplearse tienen que fundirse primero, lo cual significa un coste adicional para el usuario. Por lo tanto, es objeto de la presente invención proporcionar depresores mejorados de punto de fluidez para crudos de petróleo, en cuyo caso estos deban ser obtenidos de manera análoga a los productos conocidos mediante polimerización por radicales libres de (met)acrilatos de alquilo en presencia de copolímeros de etileno-éster de vinilo. Los productos mejorados debe poseer el mismo efecto en el punto de fluidez que los productos conocidos. Pero además, en solución concentrada en hidrocarburos deben ser líquidos a temperatura ambiente y, por lo tanto, deben poder agregarse a los crudos de petróleo de una manera simple.

Por consiguiente, han sido encontradas composiciones poliméricas que pueden obtenerse mediante polimerización por radicales libres de monómeros (A) monoetilénicamente insaturados en presencia de al menos un copolímero (B) de etileno-éster de vinilo, y en cuyo caso

- los monómeros (A) comprenden al menos 70 % en peso de (met)acrilatos de alquilo (A1) respecto de la cantidad de todos los monómeros (A)
- los copolímeros (B) de etileno-éster de vinilo comprenden 55 a 85 % en peso de etileno y 15 a 45 % en peso de éster de vinilo de la fórmula general $H_2C=CH-O-(O)C-R^1$ (III), en cuyo caso R^1 representa H o un residuo de hidrocarburo de C_1 a C_4 , y
- la cantidad de los monómeros (A) es de 70 a 90 % en peso y la de los copolímeros (B) de etileno-éster de vinilo es de 10 a 30 % en peso respecto de la suma de los monómeros (A) y los copolímeros (B) de etileno-éster de vinilo juntos.

y los (met)acrilatos de alquilo (A1) son una mezcla de

(A1a) 50 a 99 % molar de al menos un (met)acrilato de alquilo (A1a) de la fórmula general $H_2C=C(R^2)-COOR^3$, en la cual R^2 representa H o un grupo metilo y R^3 representa un residuo de alquilo lineal con 18 a 24 átomos de carbono, y

(A1b) 1 a 49 % molar de al menos un (met)acrilato de alquilo (A1b) de la fórmula general $H_2C=C(R^2)-COOR^4$, en la cual R^2 tienen el significado ya definido y R^4 representa un residuo de hidrocarburo alifático, saturado, seleccionado del grupo de residuos R^{4a} , R^{4b} y R^{4c} y los residuos se definen tal como sigue:

R^{4a} : residuos alquilo lineales con 1 a 11 átomos de carbono,

R^{4b} : residuos alquilo ramificados con 4 a 60 átomos de carbono, y

R^{4c} : residuos alquilo cíclicos con 5 a 20 átomos de carbono,

con la condición de que la suma de las cantidades de (A1 a) y (A1 b) dé como resultado 100 % molar.

En una forma de realización preferida de la invención, la composición polimérica comprende además hidrocarburos en calidad de disolventes, de modo particularmente preferido hidrocarburos con un punto de inflamación ≥ 60 °C.

- 5 En otro aspecto de la invención ha sido encontrado el uso de la composición polimérica mencionada, preferiblemente disuelta en hidrocarburos, como depresor de punto de fluidez para crudo de petróleo, aceite mineral y/o productos de aceite mineral, añadiendo al crudo de petróleo, al aceite mineral y/o a los productos de aceite mineral al menos una composición polimérica del tipo mencionado.

Particularmente puede explicarse lo siguiente respecto de la invención:

Materiales de partida empleados

10 Monómeros (A)

Los monómeros (A) empleados son monómeros monoetilénicamente insaturados, con la condición de que al menos 70 % en peso de los monómeros (A) son (met)acrilatos de alquilo (A1). Los (met)acrilatos de alquilo (A1) son, de acuerdo con la invención, una mezcla de al menos un (met)acrilato de alquilo (A1a) y al menos un (met)acrilato de alquilo (A1b).

15 (Met)acrilatos de alquilo (A1)

(Met)acrilatos de alquilo (A1a)

- 20 Los (met)acrilatos de alquilo (A1a) presentan la fórmula general $H_2C=C(R^2)-COOR^3$, en la cual R^2 representa H o un grupo metilo y R^3 representa un residuo lineal alquilo con 18 a 24 átomos de carbono y por ejemplo 18 a 22 átomos de carbono. R^3 puede ser un residuo de 1-octadecilo, 1-nonadecilo, 1-eicosilo, 1-heneicosilo, 1-docosilo o de 1-tetracosilo. Obviamente también puede emplearse una mezcla de varios (met)acrilatos de alquilo (A1a) diferentes. Por ejemplo pueden emplearse mezclas en las cuales R^3 representa residuos de C_{18} , C_{20} y C_{22} .

- 25 En una forma preferida de realización, al menos uno de los (met)acrilatos de alquilo (A1a) empleados es (met)acrilato de 1-docosilo (acrilato de behenilo), es decir que R^3 representa un alquilo lineal con 22 átomos de carbono. En una forma de realización particularmente preferida de la invención, al menos el 40 % en peso de los (met)acrilatos de alquilo (A1a) empleados es (met)acrilato de 1-docosilo. De manera ventajosa pueden emplearse mezclas que comprenden (met)acrilato de 1-octadecilo, (met)acrilato de 1-eicosilo y (met)acrilato de 1-docosilo. Mezclas de este tipo de diferentes (met)acrilatos también se encuentran disponibles en el comercio. Además de los (met)acrilatos de $C_{18}/C_{20}/C_{22}$ mencionados, todavía pueden abarcar cantidades pequeñas de (met)acrilatos con un número más alto o más bajo de carbono en calidad de subproductos. Por ejemplo, pueden ser mezclas que comprenden 40 a 55 % en peso de (met)acrilato de 1-octadecilo, 10 a 15 % en peso de (met)metacrilato de 1-eicosilo así como 35 a 45 % en peso (met)acrilato de 1-docosilo.

30 (Met)acrilatos de alquilo (A1b)

- 35 Los (met)acrilatos de alquilo (A1b) presentan la fórmula general $H_2C=C(R^2)-COOR^4$ en la cual R^2 tiene el significado ya definido y R^4 representa un residuo de hidrocarburo alifático, saturado, seleccionado del grupo de los residuos R^{4a} , R^{4b} y R^{4c} y los residuos se definen tal como sigue:

R^{4a} : residuos de alquilo lineales con 1 a 11, preferiblemente 2 a 10 y de modo particularmente preferido 2 a 6 átomos de carbono,

R^{4b} : residuos de alquilo ramificados con 4 a 60, preferiblemente 4 a 30, de modo particularmente preferido 4 a 17 átomos de carbono, y

- 40 R^{4c} : residuos de alquilo cíclicos con 5 a 20, preferiblemente 6 a 12, de modo particularmente preferido 6 a 10 y por ejemplo 10 átomos de carbono.

- 45 Ejemplos de residuos lineales de alquilo R^{4a} comprenden residuos de etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo y de n-undecilo; se prefieren residuos de n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo y de n-decilo; particularmente se prefieren residuos de etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo y n-hexilo y muy particularmente se prefieren residuos de n-butilo.

Residuos ramificados de alquilo R^{4b} pueden ramificarse una o varias veces. Ejemplos de residuos ramificados de alquilo R^{4b} comprenden residuos de i-butilo, t-butilo, 2,2'-dimetilpropilo, 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, i-nonano, i-decilo, i-tridecilo, i-heptadecilo; se prefieren residuos de t-butilo, 2-etilhexilo y de 2-propilheptilo.

Residuos cíclicos de alquilo R^{4c} pueden ser monocíclicos o policíclicos, principalmente bicíclicos. Además, pueden estar sustituidos con residuos lineales y/o ramificado de alquilo. Ejemplos de residuos cíclicos de alquilo R^{4c} comprenden residuos de ciclopentilo, ciclohexilo, 4-metilciclohexilo, cicloheptilo, biciclo[2.2.1]heptilo, biciclo[2.2.2]octil- o 2-(1,7,7-trimetilbiciclo[2.2.1]heptilo.

5 En una forma de realización de la invención, los residuos R⁴ son los residuos R^{4a} y R^{4b}.

En una forma preferida de realización los residuos R⁴ son los residuos R^{4b}, preferiblemente los residuos R^{4b} con 4 a 30 átomos de carbono, de modo particularmente preferido los residuos R^{4b} con 4 a 17 átomos de carbono.

En otra forma de realización preferida de la invención, los residuos R⁴ son residuos R^{4c}, preferiblemente los residuos R^{4c} con 6 a 10 átomos de carbono.

10 Obviamente también puede emplearse una mezcla de varios (met)acrilatos de alquilo (A1b) diferentes.

Otros monómeros (A)

Además de los monómeros (A1) pueden emplearse opcionalmente también otros monómeros (A2) monoetilénicamente insaturados, diferentes de los monómeros (A1), es decir de los monómeros (A1a) y (A1b). Con ayuda de otros monómeros (A) junto con los (met)acrilatos de alquilo (A1) pueden modificarse las propiedades de las composiciones poliméricas de la invención y adaptarlas a las propiedades deseadas. El experto en la materia elige una selección adecuada.

15

Los otros monómeros (A2) puede ser principalmente (met)acrilatos que comprenden residuos de hidrocarburos, los cuales no corresponden a la definición anterior para los monómeros (A1a) y (A1b).

Pueden nombrarse principalmente (met)acrilatos (A2a) de la fórmula general H₂C=CHR²-COOR⁵, en la cual R² es tal como se ha definido antes y R⁵ representa un residuo de hidrocarburo aromático, no sustituido o sustituido con alquilo, que tiene 6 a 30, preferiblemente 6 a 18 átomos de carbono. Ejemplos de residuos de hidrocarburo aromático R⁵ comprenden residuos de fenilo, 4-metilfenilo, bencilo o de 2-feniletilo.

20

Los otros monómeros (A2) también pueden ser (met)acrilatos de la fórmula general H₂C=C(R²)-COOR⁶ (A2b), en la cual R² representa H o metilo y R⁶ representa un residuo de hidrocarburo alifático, lineal o ramificado, y/o aromático de 1 a 60, preferiblemente 2 a 30 átomos de carbono, el cual puede estar sustituido con grupos OH y/o en el cual pueden reemplazarse átomos de carbono o no adyacentes por átomos de oxígeno. En otras palabras, los residuos R³ pueden comprender entonces grupos OH y/o grupos de éter -O-. Ejemplos de (met)acrilatos (A2b) comprenden (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, acrilato de fenoxietilo o mono(met)acrilato de polipropilenglicol.

25

Otros monómeros (A2) también pueden ser (met)acrilatos de la fórmula general H₂C=C(R²)-COOR⁷ (A2c) en la cual R² representa H o metilo y R⁷ representa un residuo de hidrocarburo alifáticos, no sustituidos o sustituidos con alquilo, saturados, con 5 a 30, preferiblemente 6 a 17 átomos de carbono. Un ejemplo de un residuo R⁷ es un ciclohexilo.

30

Otros monómeros (A2) también pueden ser ésteres de vinilo de la fórmula general H₂C=CH-O-(O)C-R⁷ (A2d), en la cual R⁷ representa un alquilo lineal o ramificado, con 1 a 60 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 30 átomos de carbono. Ejemplos de residuos R⁷ comprenden residuos de metilo, etilo, n-propilo o n-butilo.

35

Cantidades de los monómeros (A)

De acuerdo con la invención 50 a 99 % molar de los monómeros (A1) son monómeros (A1a) y 1 a 50 % molar de los monómeros (A1) son monómeros (A1b), con la condición de que la suma de (A1a) y (A1b) de como resultado 100 % molar. Dicho en otras palabras, los monómeros (A1) son entonces exclusivamente una mezcla de los monómeros (A1 a) y (A1 b). Se emplean preferiblemente 50 a 90 % molar de los monómeros (A1a) y 10 a 50 % molar de los monómeros (A1b), de modo particularmente preferido 70 a 90 % molar de los monómeros (A1a) y 10 a 30 % molar de los monómeros (A1b).

40

Al usar residuos cíclicos de alquilo R^{4c} ha dado particularmente buen resultado emplear 50 a 80 % molar de los monómeros (A1a) y 20 a 50 % molar de los monómeros (A1b), preferiblemente 55 a 75 % molar de los monómeros (A1a) y 25 a 45 % molar de los monómeros (A1b).

45

De acuerdo con la invención, la cantidad de los (met)acrilatos de alquilo (A1) es de al menos 70 % en peso, preferiblemente de al menos 80 % en peso, de modo particularmente preferido de al menos 95 % en peso respecto de la cantidad total de todos los monómeros (A). De modo muy particularmente preferido como monómeros (A) se emplean exclusivamente (met)acrilatos de alquilo (A1).

50

Copolímeros de etileno-éster de vinilo (B)

5 Los copolímeros de etileno-ésteres de vinilo empleados comprenden etileno y ésteres de vinilo de la fórmula general $H_2C=CH-O-(O)C-R^1$. En este caso R^1 representa H o un residuo de hidrocarburo de C_1 - a C_4 , por ejemplo un residuo de metilo, etilo, n-propilo o n-butilo. R^1 representa preferiblemente H, metilo o etilo y de modo particularmente preferido metilo.

Además de etileno y de los ésteres de vinilo, pueden estar presentes opcionalmente además otros monómeros. Pero, la cantidad de otros monómeros de este tipo no debe exceder 20 % en peso, preferiblemente 10 % en peso respecto de la cantidad de todos los monómeros, y de modo particularmente preferido además de etileno y de los ésteres de vinilo no se encuentran presentes otros monómeros.

10 La cantidad de etileno en los copolímeros de etileno-ésteres de vinilo (B) es de 55 a 85 % en peso y la cantidad de ésteres de vinilo es de 15 a 45 % en peso respecto de la cantidad de todos los monómeros.

La cantidad de etileno es preferiblemente de 55 a 75 % en peso y la cantidad de ésteres de vinilo es preferiblemente de 25 a 45 % en peso, de modo particularmente preferido de 30 a 40 % en peso y de modo muy particularmente preferido la cantidad de etileno es de 60 a 70 % en peso y la cantidad de ésteres de vinilo es de 30 a 40 % en peso.

15 El peso molecular M_w medio en número de los copolímeros (B) de etileno-ésteres de vinilo empleados es preferiblemente de al menos 30000 g/mol, por ejemplo de 30000 g/mol a 200000 g/mol, preferiblemente de 50000 g/mol a 150000 g/mol.

La composición polimérica y su preparación

20 Las composiciones poliméricas de la invención pueden obtenerse mediante polimerización por radicales libres de los monómeros (A) en presencia de los copolímeros (B) de etileno-ésteres de vinilo.

25 La proporción de mezcla de los monómeros (A) y los copolímeros (B) de etileno-ésteres de vinilo se selecciona según las características deseadas de la composición polimérica que va a sintetizarse, en cuyo caso la cantidad de los monómeros (A) debería ser de al menos 50 % en peso respecto de la suma de los monómeros (A) y de los copolímeros de etileno-ésteres de vinilo (B). Por lo regular, la cantidad de los monómeros (A) es de 70 a 90 % en peso y la cantidad de los copolímeros (B) de etileno-ésteres de vinilo (B) es de 10 a 30 % en peso. La cantidad de los monómeros (A) es preferiblemente de 75 a 85 % en peso y la cantidad de los copolímeros (B) de etileno-ésteres de etileno es de 15 a 25 % en peso.

Disolventes

30 En una forma preferida de realización de la invención, la composición polimérica comprende además disolventes adecuados. La composición polimérica debe encontrarse dispersada de manera homogénea, preferiblemente disuelta en los mismos. En teoría son adecuados todos los disolventes que cumplen estos requisitos. Obviamente, también pueden emplearse mezclas de diferentes disolventes.

35 La concentración de la composición polimérica en los disolventes se selecciona por parte del experto en la materia de manera correspondiente a las propiedades deseadas de la formulación que va a prepararse. En una forma preferida de realización de la invención, la concentración es de 20 a 80 % en peso, preferiblemente de 30 % en peso a 70 % en peso y por ejemplo 40 a 55 % en peso de la composición polimérica respecto de la suma de todos los componentes de la composición, incluidos los disolventes usados. El uso de un concentrado tiene la ventaja de que los costes de transporte desde el sitio de la preparación hasta el sitio de empleo, por ejemplo una planta de extracción de petróleo, pueden mantenerse bajos. Los disolventes pueden ser, por ejemplo, grupos de hidrocarburos alifáticos, saturados, que comprenden disolventes no polares, preferiblemente aquellos que presentan un punto de inflamación ≥ 60 °C. Ejemplos de disolventes de este tipo comprenden hidrocarburos alifáticos saturados, alcoholes alifáticos saturados o ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos saturados y alcoholes alifáticos saturados, con la condición de que los disolventes presenten respectivamente un punto de inflamación ≥ 60 °C. Ejemplos de alcoholes comprenden alcoholes alifáticos con al menos 8 átomos de carbono tales como 1-octanol, 1-decanol o 1-dodecanol.

45 Ejemplos de ésteres comprenden ésteres de ácidos grasos saturados que tienen al menos 8 átomos de carbono con alcoholes alifáticos saturados tales como, por ejemplo, éster etílico de ácido láurico o éster etílico de ácido esteárico. Mezclas industriales de diferentes ésteres alifáticos se encuentran disponibles en el comercio. En otra forma de realización de la invención, pueden emplearse ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos, como por ejemplo ésteres dialquílicos de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico tales como ésteres de diisononilo de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico.

50

En una forma preferida de realización de la invención, los disolventes usados son hidrocarburos. Pueden ser hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos. Preferiblemente son hidrocarburos o mezclas de hidrocarburos que presentan un punto de inflamación ≥ 60 °C.

Los hidrocarburos pueden ser, por ejemplo, disolventes alifáticos saturados o mezclas de disolventes. Pueden ser hidrocarburos tanto parafínicos como también nafténicos, es decir hidrocarburos cíclicos saturados. Preferiblemente son hidrocarburos alifáticos con alto punto de ebullición, que tienen un punto de ebullición de al menos 175 °C y preferiblemente un punto de inflamación ≥ 60 °C. Hidrocarburos adecuados con un punto de inflamación ≥ 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). Preferiblemente pueden emplearse mezclas industriales de hidrocarburos, por ejemplo mezclas de hidrocarburos de parafínicos y nafténicos o mezclas de isoparafinas. Para el experto en la materia es claro que las mezclas industriales pueden contener aún residuos pequeños de hidrocarburos aromáticos o insaturados. Pero el contenido de hidrocarburos aromáticos y/o insaturados debe ser por lo regular < 1 % en peso, preferiblemente $< 0,5$ % en peso y de modo particularmente preferido $< 0,1$ % en peso. Mezclas industriales de disolventes alifáticos saturados se encuentran comercialmente disponibles, por ejemplo mezclas industriales de la serie Shellsol® D o de la serie Exxsol® D.

Los hidrocarburos pueden ser además de disolventes aromáticos o mezclas de estos disolventes. En una forma de realización de la invención los hidrocarburos son tolueno o una mezcla de disolventes que comprende tolueno. En otra forma de realización son hidrocarburos aromáticos con alto punto de ebullición, que tienen un punto de ebullición de al menos 175 °C y preferiblemente un punto de inflamación ≥ 60 °C. Hidrocarburos aromáticos adecuados que tienen un punto de inflamación ≥ 60 °C comprenden, por ejemplo, naftalina. Preferiblemente pueden emplearse mezclas industriales de hidrocarburos aromáticos. Las mezclas industriales de disolventes aromáticos se encuentran comercialmente disponibles, por ejemplo mezclas industriales de la serie Shellsol® A o de la serie Solvesso®.

De modo particularmente ventajoso pueden emplearse mezclas de hidrocarburos alifáticos con un punto de inflamación ≥ 60 °C e hidrocarburos aromáticos con un punto de inflamación ≥ 60 °C.

Polimerización por radicales libres

La realización de la polimerización por radicales libres es conocida básicamente por el experto en la materia. La polimerización por radicales libres puede realizarse en teoría por medio de una polimerización en masa, polimerizando los monómeros (A) en presencia de los copolímeros (B) de etileno-ésteres de etileno y un iniciador para la polimerización por radicales libres y en ausencia de disolventes. Las particularidades sobre esto se describen en la publicación EP 486 836 A1, página 4, renglones 38 a 46.

En una forma preferida de realización de la invención, la preparación se efectúa por medio de una polimerización en solución. Para esto teóricamente son adecuados todos los disolventes en los cuales los monómeros (A), los copolímeros (B) de etileno-acetato de vinilo así como la composición polimérica formada, incluso en la alta concentración deseada, son suficientemente solubles o al menos se encuentran dispersados homogéneamente y que en el transcurso de la polimerización no intervienen en reacciones no deseadas. Principalmente, ellos mismos no deben ser polimerizables y no deben tener un efecto de control excesivo.

Los disolventes son preferiblemente hidrocarburos, preferiblemente los hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos descritos antes, principalmente aquellos con un punto de inflamación ≥ 60 °C. En el caso de un procedimiento tal ventajosamente se obtiene una composición polimérica que contiene disolvente, lista para usarse, la cual puede usarse como depresor del punto de fluidez sin que se requieran otros pasos de tratamiento después de la polimerización.

Para la polimerización en solución primero se prepara una solución de los (met)acrilatos de alquilo (A1a) usados, de los (met)acrilatos de alquilo (A1b), opcionalmente de otros monómeros (A) y de los copolímeros (B) en el disolventes seleccionado, preferiblemente en hidrocarburos. El hidrocarburo puede ser, por ejemplo, tolueno.

La disolución se efectúa mezclando de modo intenso los componentes, ejemplo mediante agitación. Primero pueden disolverse los monómeros (A), por ejemplo, y luego a la solución se añade copolímero (B) sólido de etileno-éster de vinilo o primero pueden disolverse los copolímeros (B) de etileno-éster de vinilo y adicionar los monómeros (A). La disolución puede acelerarse incrementando la temperatura a aproximadamente 50 a 80 °C, por ejemplo.

En una variante de la invención, puede prepararse una solución de los (met)acrilatos de alquilo (A1a) en hidrocarburos, preferiblemente hidrocarburos alifáticos con un punto de inflamación ≥ 60 °C, esterificando el ácido (met)acrílico con alcoholes R^3OH en hidrocarburos y la solución obtenida después de mezclar con los otros componentes se emplea para la polimerización. La esterificación puede realizarse de acuerdo con procedimientos conocidos en teoría por el experto en la materia, por ejemplo de acuerdo con los procedimientos descritos en la publicación EP 486 836 A1.

La polimerización por radicales libres se efectúa usando iniciadores que se descomponen térmicamente para la polimerización por radicales libres. De modo natural, los iniciadores empleados se seleccionan de tal modo que sean solubles en el medio de polimerización. Los iniciadores de polimerización preferidos comprenden compuestos azoicos solubles en aceite, principalmente aquellos con un tiempo medio de vida de 10 horas de 50 °C a 70 °C.

Ejemplos de iniciadores adecuados comprenden dimetil-2,2'-azobis(2-metilpropionato) (10 h -tiempo medio de vida aproximadamente 66 °C), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) (10 h -tiempo medio de vida aproximadamente 67 °C o 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) (10 h -tiempo medio de vida aproximadamente 51 °C). Iniciadores de este tipo se encuentran comercialmente disponibles (Wako). La proporción en peso de los monómeros A a los iniciadores por lo regular es de aproximadamente 100:1 a 150:1, preferiblemente de 125:1 a 140:1. Al inicio de la polimerización puede estar presente la cantidad total de los iniciadores, pero preferiblemente se va añadiendo poco a poco. La adición puede efectuarse por porciones o de manera continua, preferiblemente de manera continua.

Además, pueden adicionarse reguladores de peso molecular de una manera conocida teóricamente. Ejemplos de reguladores comprenden alcoholes como isopropanol, alcohol alílico o buten-2-ol, tioles tales como etantiool o aldehídos tales como aldehído crotónico. La cantidad de los reguladores de peso molecular por lo regular es de 1 a 4 % en peso respecto de los monómeros (A), preferiblemente de 2 a 3 % en peso respecto de los monómeros (A).

La polimerización por radicales libres se producen en teoría de manera conocida calentando la mezcla de reacción. La temperatura de polimerización debe encontrarse por encima del tiempo de vida media de 10 horas del iniciador y por lo regular es de al menos 50 °C. Una temperatura de polimerización de 50 a 90 °C ha mostrado buenos resultados. Por lo regular, la polimerización se efectúa de manera conocida en teoría bajo un gas protector tal como nitrógeno o argón.

La polimerización en solución puede efectuarse colocando la solución de las sustancias de partida en un recipiente de reacción adecuado, habitualmente con agitación, y de manera conveniente la disolución también se realiza ya en el mismo aparato. El experto en la materia selecciona la concentración de los monómeros (A) en los disolventes de manera correspondiente a las propiedades deseadas de la mezcla que va a prepararse. En una forma preferida de realización de la invención, la concentración es de 40 a 80 % en peso, por ejemplo de 45 % en peso a 55 % en peso. Si se desea se añade a la solución uno o varios reguladores de peso molecular. Después de alcanzar la temperatura de polimerización deseada se añade poco a poco una solución del iniciador de polimerización a la mezcla que va a polimerizarse. La duración de la adición puede ser de 0,5 h a 10 h, sin que la invención deba restringirse a este intervalo. Después de la adición completa del iniciador, por lo regular debe seguir un tiempo de polimerización posterior. Este puede ser, por ejemplo, de 0,5 a 5 h. Se obtiene una solución de la mezcla polimérica de la invención.

Por medio del procedimiento de producción descrito, es posible obtener una composición polimérica, preferiblemente una composición polimérica en disolventes, preferiblemente hidrocarburos. La polimerización de los monómeros (A) en presencia de los copolímeros (B) de etileno-ésteres de vinilo impide que los componentes del polímero se separen unos de otros en la solución. El resultado de la reacción de polimerización es uno diferente al que se obtendría si los monómeros (A), en condiciones de otro modo iguales, se polimerizaran por separado de los copolímeros (B) de etileno-ésteres de vinilo y se unieran la soluciones de un polímero de los monómeros (A) y una solución de los copolímeros (B) de etileno-ésteres de vinilo después de la polimerización. Mezclas de este tipo pueden volver a separarse.

Sin querer apearse a una teoría determinada, este efecto puede explicarse de modo que en el transcurso de la polimerización de los monómeros (A) hacer un injerto al menos parcialmente en el copolímero (B) de etileno-ésteres de vinilo. Otra parte de los monómeros pueden polimerizarse sin injertar. De esta manera se forman los copolímeros injertados de etileno-ésteres de vinilo con grupos laterales que comprenden monómeros (A) y homo- o copolímeros que comprenden monómeros (A). La formación parcial de injerto impide de modo teóricamente conocido que se separen los dos componentes del polímero. Pero también es posible que no ocurra un injerto de manera determinante, sino que se forme un "complejo interyacente" a partir de los copolímeros (B) de etileno-ésteres de vinilo y los homo- o copolímeros de monómeros (A). En un complejo así, los polímeros están unidos mayoritariamente de manera física y, sin embargo, estable tal como se describe a manera de ejemplo en la publicación US 7,001,903 B2.

Uso de las formulaciones como depresores de punto de fluidez

Las composiciones poliméricas obtenidas, principalmente las composiciones poliméricas en hidrocarburos, preferiblemente aquellos con un punto de inflamación ≥ 60 °C, pueden usarse de acuerdo con la invención como depresores de punto de fluidez para crudo de petróleo, aceite mineral y/o productos de aceite mineral, agregando al crudo de petróleo, al aceite mineral y/o a los productos de aceite mineral al menos una de las formulaciones poliméricas descritas. Además, obviamente pueden emplearse otras formulaciones que actúan como depresores del punto de fluidez.

Los depresores del punto de fluidez disminuyen el punto de fluidez de crudo de petróleo, aceites minerales y/o productos de aceites minerales. Como punto de fluidez se denomina la temperatura más baja a la cual, al enfriarse, una muestra de un aceite todavía fluye. Para la medición del punto de fluidez se emplean procedimientos de medida estandarizados.

Para el uso según la invención puede emplearse la composición polimérica como tal.

Pero se emplean preferiblemente formulaciones de las composiciones poliméricas en disolventes adecuados, los cuales pueden contener otros componentes además de los disolventes.

5 Puede emplearse un concentrado; por ejemplo, un concentrado con un contenido total de polímero D 50 % en peso a 80 % en peso en el disolvente. Un concentrado de este tipo puede prepararse por medio del procedimiento antes mencionado. Pero también puede diluirse además con otro disolvente, preferiblemente se formulan con hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos y/o con otros componentes.

10 Por ejemplo, a la formulación pueden agregarse dispersores de cera adicionales. Los dispersores de cera estabilizan los cristales de parafina formados e impiden que estos experimenten. Como dispersores de cera pueden emplearse, por ejemplo, alquilfenoles, alquilfenol-resinas de formaldehído o ácido dodecilbencenosulfónico. La concentración de una formulación apropiada para usarse puede ser, por ejemplo, de 20 a 50 % en peso, preferiblemente de 25 a 40 % en peso de polímeros preparados de acuerdo con la invención, así como opcionalmente otros componentes con excepción de los disolventes; este dato se refiere a la cantidad total de todos los componentes incluidos los disolventes. Mientras que la preparación de las formulaciones habitualmente se efectúa en una planta química de acuerdo con la naturaleza, la preparación de la formulación lista para uso se efectúa ventajosamente en el sitio, es decir por ejemplo directamente en un lugar de extracción de petróleo.

15 El uso de acuerdo con la invención se efectúa añadiendo las composiciones poliméricas de la invención o formulaciones que contienen las composiciones poliméricas al crudo de petróleo, al aceite mineral y/o a los productos de aceite mineral, preferiblemente al crudo de petróleo.

20 La ventaja de la composición polimérica de la invención que se prepara usando una combinación de al menos un (met)acrilato de alquilo (A1a) y al menos un (met)acrilato de alquilo (A1b), es que sus soluciones en hidrocarburos son líquidas incluso a temperatura ambiente, todavía a una concentración de aproximadamente 45 % en peso a 70 % en peso. Concentrado de este tipo pueden usarse sin que se requiera fundir los concentrados antes del uso. Esto facilita el trabajo con los productos de una manera muy considerable.

25 Las formulaciones se emplean habitualmente en una cantidad tal que la cantidad añadida de la composición polimérica es de 50 a 1500 ppm respecto del aceite. La cantidad es preferiblemente de 100 a 1000 ppm, de modo particularmente preferible de 250 a 600 ppm y por ejemplo de 300 a 600 ppm. Las cantidades se refieren a la composición polimérica sola sin tomar en cuenta los disolventes eventualmente presentes, y opcionalmente los otros componentes de la formulación.

30 En una forma preferida de realización de la invención, se trata de un crudo de petróleo y la formulación se inyecta en un oleoducto. La inyección se efectúa preferiblemente en el campo petrolífero, es decir al inicio del oleoducto, pero la inyección también puede efectuarse obviamente en otro lugar. Principalmente puede ser un oleoducto que conduzca de una plataforma en alta mar a tierra firme. La protección contra explosiones es particularmente importante en plataformas de alta mar y en las refinerías y por consiguiente las formulaciones de acuerdo con la invención a base de disolventes con un punto de inflamación ≥ 60 °C simplifican la manipulación muy considerablemente. Además, el enfriamiento del crudo de petróleo en los oleoductos que conducen bajo el agua desde una plataforma en alta mar a la tierra firme, se efectúa de acuerdo con la naturaleza de modo particularmente rápido, principalmente si se trata de oleoductos en aguas frías, por ejemplo con una temperatura del agua de menos de 10 °C.

40 En otra forma de realización preferida de la invención se trata de crudo de petróleo y la formulación se inyecta en una perforación de producción. Aquí también puede tratarse principalmente de una perforación de producción que conduzca a una plataforma de alta mar. La inyección se efectúa preferiblemente aproximadamente en el lugar en el cual fluye petróleo desde la formación a la perforación de producción. De esta manera puede impedirse la solidificación del crudo de petróleo en la perforación de producción o un incremento demasiado fuerte de su viscosidad.

45 Otros usos de las formulaciones

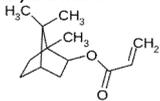
La composición polimérica de la invención también puede usarse obviamente para otros propósitos.

50 En otra forma de realización de la invención, las composiciones poliméricas descritas antes, principalmente las formulaciones en los disolventes, principalmente en hidrocarburos, se usan para impedir que se deposite la cera en las superficies que se encuentran en contacto con el crudo de petróleo, el aceite mineral y/o los productos de aceite mineral. El uso se efectúa añadiendo al crudo de petróleo, al aceite mineral y/o a los productos de aceite mineral al menos una de las formulaciones poliméricas antes descritas. Ya fueron mencionadas las formulaciones preferidas y también el tipo de empleo es análogo al uso como depresor del punto de fluidez. Además de las formulaciones según la invención, obviamente pueden emplearse además otras formulaciones que actúan como inhibidores de cera.

55 Los siguientes ejemplos deben ilustrar más detalladamente la invención:

A Preparación de las mezclas poliméricas

Materiales de partida empleados:

Copolímero de etileno-acetato de vinilo	Copolímero de etileno-acetato de vinilo de 67 % en peso de etileno y 33 % en peso de acetato de vinilo, índice de flujo de fusión 21 g/10 min (medido de acuerdo con ASTM D 1238), M_n de aproximadamente 34000 g/mol, M_w de aproximadamente 134000 g/mol.
Wako V-601	2,2'-Azobisobutirato de dimetilo, tiempo de vida media-10 h aproximadamente 66 °C (en tolueno)
Acrilato de behenilo	Mezcla industrial de acrilatos de C_{18} , C_{20} y C_{22} con residuo lineal de alquilo, 40 a 55 % en peso de acrilato de C_{18} , máximo 15 % en peso de acrilato de C_{20} y 35 a 45 % en peso de acrilato de C_{22}
Acrilato de butilo	
Acrilato de t-butilo	
Acrilato de 2-propilheptilo	
Metacrilato de 2-propilheptilo	
Metacrilato de ciclohexilo	
Acrilato de i-tridecilo	Acrilato con un residuo ramificado o tridecilo; el residuo presenta en promedio aproximadamente 3 ramificaciones.
Acrilato de i-heptadecilo	Acrilato con un residuo ramificado de heptadecilo, el residuo presenta en promedio aproximadamente 3 ramificaciones
Acrilato de i-nonilo	Acrilato con un residuo nonilo, el residuo es una mezcla de diferentes isómeros
Acrilato de 2-hidroxietilo	
Acrilato de hidroxipropilo	
Monoacrilato de polipropilenglicol	Acrilato con residuo de polipropileno, en promedio con 6 unidades de óxido de propileno
Metacrilato de $C_{16/18}$ -O-(EO) ₁₁	Metacrilato de un alcohol graso de $C_{16/18}$ (mezcla de n-hexadecanol (aproximadamente 30 %) y n-octadecanol (aproximadamente 70 %), que es alcoxilado en promedio con 11 unidades de óxido de etileno.
Acrilato de fenoxietilo	$H_2C=CH-COO-CH_2-CH_2O-C_6H_5$
Acrilato de isobornilo	2-(1,7,7-Trimetilbicyclo[2.2.1]heptil)acrilato 

Instrucciones de ensayo para el ejemplo 3 en la tabla 1:

5 Copolímero de 80:20 (p/p) acrilato de behenilo / acrilato de 2-propilheptilo

En un matraz de cuatro bocas con agitador de teflón, condensador intenso y un sistema dosificador Dosimat se añaden 216,8 g de acrilato de behenilo y 54,2 g de acrilato de propilheptilo en 217 g de tolueno a 75 °C, luego se añaden agitando 66,4 g del copolímero de etileno-acetato de vinilo antes mencionado, y se disuelven. A 78 - 80 °C se disuelven 8,2 g de alcohol alílico en 3,2 g de tolueno, después se añaden dosificando 1,15 g del iniciador 2,2'-azobisobutirato de dimetilo (Wako V-601) disueltos en 31,4 g de tolueno durante 4 horas. Después de 2,5 horas de polimerización posterior a 82 °C se diluye con 106,3 g de tolueno y se enfría a 40 °C, antes de adicionar 0,42 g de trietanolamina. Después de otros 30 min de agitación, se filtra por un tamiz de filtración rápido de 280 µm.

La solución obtenida presentó una concentración de 48 % en peso de la composición polimérica.

15 Otros ejemplos así como los ejemplos comparativos fueron realizados de acuerdo con la misma instrucción, sólo cambió el tipo del segundo acrilato y la proporción de cantidad de acrilato de behenilo al segundo acrilato. Los monómeros y las proporciones de cantidades seleccionados se recopilan respectivamente en la tabla 1. La concentración obtenida de la composición polimérica fue en todos los experimentos de 48 % en peso.

B Ensayos de las propiedades de las composiciones poliméricas obtenidas

Con las soluciones obtenidas de los copolímeros se realizaron respectivamente los siguientes ensayos:

20 Determinación de los valores K de los copolímeros

De los copolímeros obtenidos fueron determinados los valores K (de acuerdo con H. Fikentscher, Cellulosechemie volumen 13, páginas 58 a 64 y 71 a 74 (1932)) en solución al 2 % (peso/volumen) en tolueno. Los valores se recopilan en la tabla 1.

Determinación del peso molecular

- 5 Respectivamente se determinaron el peso molecular medio de número M_n y el peso molecular medio de peso M_w de los copolímeros obtenidos por medio de cromatografía de permeación en gel en tetrahidrofurano como disolvente. Los valores se recopilan en la tabla 1.

Determinación de la viscosidad:

- 10 Respectivamente fue medida la viscosidad cinemática de las soluciones de los copolímeros injertados que se obtuvieron en los experimentos antes descritos con un viscosímetro Ubbelohde a 50 °C. Los valores se recopilan en la tabla 1.

Evaluación de la estabilidad

- 15 Respectivamente fue determinada la estabilidad de la solución polimérica y más precisamente en cuanto a si a largo plazo se mantiene estable una solución que no tienda a la separación de fases. Para este propósito se almacenaron las formulaciones preparadas después de la síntesis a temperatura ambiente. Si en el transcurso de 24 horas después del inicio del almacenamiento se muestra una separación de fases reconocible, entonces la evaluación es negativa (-), de otra manera (+). Los valores se recopilan en la tabla 1.

Determinación del punto de fluidez

- 20 La determinación del punto de fluidez fue realizada de acuerdo con ASTM D 5853 "Test Method for Pour Point of Crude Oils" [Método de ensayo para el punto de fluidez de crudo de petróleo]. El punto de fluidez esta temperatura mínima a la cual una muestra de un petróleo ensayado todavía es capaz de fluir. De acuerdo con la ASTM D 5853, para este fin, se enfría una muestra del petróleo en pasos respectivamente de 3 °C y después de cada paso se ensaya respectivamente la capacidad de fluido. Para los ensayos se usó un crudo de petróleo del campo petrolífero "Landau" en el sudoeste de Alemania (compañía Wintershall Holding GmbH) con un grado API de 37 y un punto de fluidez de 27 °C. Para la determinación de la disminución del punto de fluidez, al petróleo fueron adicionados los copolímeros injertados que iban ensayarse en una concentración de 100 ppm, 300 ppm o 1500 ppm, del respectivo polímero respecto del crudo de petróleo. Los valores se recopilan en la tabla 1.

De algunas muestras se realizaron determinaciones por duplicado o triplicado. En estos casos se indican todos los valores de medición en la tabla.

30

Tabla 1: Resultados de los ejemplos y de los ejemplos comparativos

Nr.	2. Acrilato	Acrilato de Behenilo/2. Acrilato		Viscosidad a 50°C [mm ² /s]	Estabilidad a RT	Mn Mw [g/mol]	Valor K	Punto de fluidez [°C]			
		Proporción de masa						Proporción molar	100 ppm	300 ppm	1500 ppm
√1	-	100 / 0	100 / 0	+ 179	- sólida	2230 57000		6/6/6		3/0/0	9/6/6
5	acrilato de n-butilo	90 / 10	77 / 23	269	+ líquida	7330 10600	41.3	6/6/12		6/6/6	9/0/9
6	acrilato de n-butilo	80 / 20	60 / 40	315	+ líquida	8290 132000	43.3	12/12		9/6/0	9/6/9
7	acrilato de ter-butilo	90 / 10	77 / 23	258	+ líquida	7110 102000	40.2	12/12/12		6/3/6/6	12/12/9
8	acrilato de ter-butilo	85 / 15	67 / 33	296	líquida	6930 107800	42.8	6/6		6/6	9/6
9	acrilato de ter-butilo	80 / 20	60 / 40	324	+ líquida	8280 130000	43.2	6/6/3		3/0/9	0/6/0
10	acrilato de ter-butilo	75 / 25	52 / 48	341	+ líquida	7920 123700	44.8	6/6		9/6	3/0
√3	acrilato de ter-butilo	50 / 50	27 / 73	218	+ líquida	14640 219800	47.2	27/24		27/27	24/24
1	acrilato de 2-propilo	90 / 10	85 / 15	+ 163	+ líquida	4170 65300	36.7	6/6/6		6/0/6	0/6/6
2	acrilato de 2-propilo	85 / 15	77 / 23	+ 296	+ líquida	6100 110800	42.4	9/6		6/6	6/6
3	acrilato de 2-propilo	80 / 20	71 / 29	+ 227	+ líquida	9700 96800	39.2	6/6		6/0/0	6/3/3

Nº.	2. Acrilato	Acrilato de behenil o/ 2. Acrilato		Viscosidad a 50°C [mm²/s]	Estabilidad a RT	Mn Mn _w [g/mol]	Valor K	Punto de fluidez [°C]		
		Proporción de masa						Proporción molar	100 ppm	300 ppm
4	acrilato de 2-propilo	75 / 25	64 / 36	+ 223	+ líquida	7500 79800	39,4	3,6	3,3	6/6
10	acrilato de 2-propilo	50 / 50	38 / 62	+ 211	+ líquida	10900 90900	38,8	12,8/8	12,8/8	6/6
11	metacrilato de 2-propilheptilo	90 / 10	85/14	227	- tipo gel	5590 87700	40	9,6	9,6	12,6
12	metacrilato de 2-propilheptilo	80 / 20	72 / 28	283	+ líquida	6030 104000	40,8	9,6	6,6	6/6
13	acrilato de i-nonamilo	90/10	84/16	232	+ líquida	6290 88030	39,2	6,6	0,3	9/9
14	acrilato de i-nonamilo	80/20	71/29	237	+ líquida	6740 92000	39,6	6,6	3,3	9/9
15	acrilato de i-tridecilo	90/10	87/13	222	+ líquida	5640 81600	38,2	9,6	6,6	9/9
16	acrilato de i-tridecilo	80/20	75 / 25	220	+ líquida	6940 83000	39,0	9,6	9,6	15/18
17	acrilato de i-heptadecilo	90/10	89 / 11	197	+ líquida	4880 78300	39,7	6,6	3,6	6/6
18	acrilato de i-heptadecilo	80/20	78 / 22	302	+ líquida	5460 88390	40,3	9,6	6,6	6/6
19	Metacrilato de ciclohexilo	75/25	59/41	743	+ líquida	9490 199000	47,3	3,3	-3/-3	0/0
20	Acrilato de isobornilo	80/20	70/30	244	+ líquida	7350 80100	38	9,6	6,6	9/12

Nr.	2. Acrilato	Acrilato de behenil or 2. Acrilato		Viscosidad a 30°C [mPa·s]	Estabilidad a RT	Mn Mn _n [g/mol]	Valor K	Punto de fluidez [°C] Cantidades del aditivo		
		Proporción de masa	75 / 25					Proporción molar	100 ppm	300 ppm
V4	acrilato de 2-hidroxiétilo	90 / 10	75 / 25	237	-sólida	7270 98200	39,5	18/12	12/12	12/9
V5	acrilato de 2-hidroxiétilo	80 / 20	57 / 43	470	-sólida	7890 79400	37,5	12/12	6/12	12/15
V6	Acrilato de 2- hidroxipropilo	90 / 10	79/21	212	-sólida	6320 92800	40,3	9/12	6/6	6/12
V7	Monoaacrilato de polipropilenglicol	90 / 10	92/8	246	-sólida	5460 95760	39,5	9/9	6/6	9/9
V8	Monoaacrilato de polipropilenglicol	80 / 20	83/17	397	-sólida	6770 174600	40,5	6/6	6/6	9/6
V9	Metaacrilato de C ₁₆ 18-O- (EO) ₁₁	90/10	96/6	206	-sólida	7056 107800	37,7	12/12	6/6	9/9
V10	Metaacrilato de C ₁₆ 18-O- (EO) ₁₁	80/20	90/10	212	- líquida viscosa	7226 180100	37,8	12/12	6/9	3/0
V11	Acrilato de fenoxietilo	90/10	83/17	274	-sólida	8360 92500	40,1	9/9	3/3	6/9

Los ejemplos y los ejemplos comparativos muestran que usando otros (met)acrilatos de alquilo (A1b) además del acrilato de behenilo, pueden obtenerse composiciones poliméricas que incluso todavía como concentrados (48 % en peso de composición polimérica) son líquidas en solución de tolueno. La mezcla polimérica que comprende solamente acrilato de behenilo es sólida en las mismas condiciones en la solución de tolueno.

- 5 Pero no todos los (met)acrilatos de alquilo actúan bien de la misma manera. Los (met)acrilatos de alquilo presentan un efecto con residuos ramificados de alquilo o con residuos lineales de alquilo más cortos. El uso de acrilatos que comprenden grupos OH o grupos de éter no conduce a productos líquidos sino a productos sólidos. En el caso de fracciones de más del 50 % molar de los monómeros (A1b), las propiedades de aplicación industrial de las mezclas poliméricas como depresores del punto de fluidez igualmente se empeoran muy considerablemente. Si bien una composición polimérica que contiene 73 % molar de acrilato de t-butilo es líquida, ya no tiene ningún efecto como depresores del punto de fluidez.
- 10

Un efecto muy sobresaliente como depresor del punto de fluidez pudo obtenerse en el experimento 19. Para la preparación del polímero fue obtenida una mezcla de monómeros de 75 % en peso de acrilato de behenilo y 25 % en peso de metacrilato de ciclohexilo.

REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica que puede obtenerse mediante polimerización por radicales libres de monómeros (A) monoetilénicamente insaturados en presencia de al menos un copolímero (B) de etileno-ésteres de vinilo, en la cual
- 5
- los monómeros (A) comprenden al menos un 70 % en peso de (met)acrilatos de alquilo (A1) respecto de la cantidad de todos los monómeros (A),
 - los copolímeros (B) de etileno-ésteres de vinilo comprenden del 55 al 85 % en peso de etileno así como del 15 al 45 % en peso de ésteres de vinilo de la fórmula general $H_2C=CH-O-(O)C-R^1$ (III), en la cual R^1 representa H o un residuo de hidrocarburo de C_1- a C_4 , y
 - la cantidad de los monómeros (A) es del 70 al 90 % en peso y la de los copolímeros (B) de etileno-ésteres de vinilo es del 10 al 30 % en peso respecto de la suma de los monómeros (A) y de los copolímeros (B) de etileno-ésteres de vinilo juntos,
- 10
- caracterizada porque los (met)acrilatos de alquilo (A1) son una mezcla de
- (A1a) del 50 al 99 % molar de al menos un (met)acrilato de alquilo (A1a) de la fórmula general $H_2C=C(R^2)-COOR^3$, en la cual R^2 representa H o un grupo metilo y R^3 representa un alquilo lineal con 18 a 24 átomos de carbono, y
- 15
- (A1b) del 1 al 49 % molar de al menos un (met)acrilato de alquilo (A1b) de la fórmula general $H_2C=C(R^2)-COOR^4$, en la cual R^2 tiene el significado ya definido y R^4 representa un residuo de hidrocarburo seleccionado del grupo de residuos R^{4a} , R^{4b} y R^{4c} y los residuos se definen tal como sigue:
- R^{4a} : residuos lineales de alquilo con 1 a 11 átomos de carbono,
- R^{4b} : residuos ramificados de alquilo con 4 a 60 átomos de carbono, y
- 20
- R^{4c} : residuos cíclicos de alquilo con 5 a 20 átomos de carbono,
- con la condición de que la suma de las cantidades de (A1 a) y (A1 b) dé como resultado el 100 % molar.
2. Composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque R^{4a} es un residuo lineal de alquilo con 2 a 6 átomos de carbono.
- 25
3. Composición polimérica de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque R^{4b} es un residuo ramificado de alquilo con 4 a 30 átomos de carbono.
4. Composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque R^{4b} es un residuo ramificado de alquilo con 4 a 17 átomos de carbono.
5. Composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque R^{4c} es un residuo cíclico de alquilo con 6 a 10 átomos de carbono.
- 30
6. Composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el peso molecular medio M_w de los copolímeros de etileno-ésteres de vinilo empleados es de al menos 30000 g/mol.
7. Composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque los copolímeros (B) de etileno-ésteres de vinilo comprenden del 55 al 75 % en peso de etileno y del 25 al 40 % en peso de ésteres de vinilo.
- 35
8. Composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque los copolímeros (B) de etileno-ésteres de vinilo comprenden del 60 al 75 % en peso de etileno y del 25 al 40 % en peso de ésteres de vinilo.
- 40
9. Composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque la cantidad de los monómeros (A) es del 75 al 85 % en peso y la cantidad de los copolímeros (B) de etileno-ésteres de vinilo es del 15 al 25 % en peso respecto de la suma de los monómeros (A) y los copolímeros (B) de etileno-ésteres de vinilo.
10. Composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque la composición polimérica comprende además hidrocarburos como disolventes.
11. Composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizada porque los hidrocarburos presentan un punto de inflamación ≥ 60 °C.

12. Composición polimérica de acuerdo con las reivindicaciones 10 o 11, caracterizada porque la concentración de la composición polimérica en el disolvente es del 20 al 80 % en peso respecto de la suma de todos los componentes de la mezcla.
- 5 13. Uso de una composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 como depresor del punto de fluidez para crudos de petróleo, aceite mineral y/o productos de aceite mineral añadiendo al crudo de petróleo, al aceite mineral y/o a los productos de aceite mineral al menos una composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Uso de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizada porque la composición polimérica empleada comprende hidrocarburos como disolventes.
- 10 15. Uso de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizada porque los hidrocarburos presentan un punto de inflamación ≥ 60 °C.
16. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizada porque la composición polimérica empleada comprende adicionalmente al menos un dispersor de cera.
- 15 17. Uso de acuerdo con las reivindicaciones 13 a 16, caracterizada porque la cantidad añadida a la composición polimérica es de 50 a 1500 ppm respecto del petróleo.
18. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 a 17, caracterizada porque se trata de crudo de petróleo y la formulación se inyecta en un oleoducto de crudo de petróleo.
19. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 a 17, caracterizada porque se trata de un crudo de petróleo y la formulación se infecta en una perforación de producción.
- 20 20. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones 18 o 19, caracterizada porque la inyección se efectúa en una plataforma de alta mar.
21. Uso de una composición polimérica de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 para impedir que se formen depósitos de cera en superficies que están en contacto con crudo de petróleo, aceite mineral y/o productos de aceite mineral, añadiendo al crudo de petróleo, al aceite mineral y/o a los productos de aceite mineral al menos una formulación de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12.
- 25