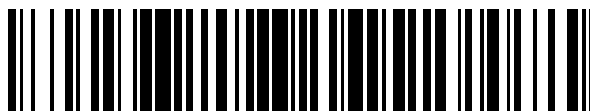


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 310**

51 Int. Cl.:

C10L 1/197 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.02.2015** **PCT/EP2015/053212**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.08.2015** **WO15124529**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2015** **E 15704557 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2017** **EP 3107984**

54 Título: **Copolímeros que comprenden etileno, ésteres vinílicos y ésteres de ácido (met)acrílico, sus formulaciones y uso como depresor del punto de fluidez, inhibidor de ceras y potenciador de flujo para petróleos crudos**

30 Prioridad:

18.02.2014 EP 14155611

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

21.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GARCIA CASTRO, IVETTE;
FRENZEL, STEFAN;
HEUKEN, MARIA y
JACKSON, JENNIFER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 660 310 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

Copolímeros que comprenden etileno, ésteres vinílicos y ésteres de ácido (met)acrílico, sus formulaciones y uso como depresor del punto de fluidez, inhibidor de ceras y potenciador de flujo para petróleos crudos

5 La presente invención se refiere a copolímeros que comprenden etileno, ésteres vinílicos, en particular acetato de vinilo y ésteres de ácido (met)acrílico, seleccionados de ésteres que comprenden alquilo ramificado, alquilo cíclico o restos arilo opcionalmente sustituidos con alquilo y que tienen un peso molecular promedio en peso de 35.000 g/mol a 150.000 g/mol, formulaciones de tales copolímeros en disolventes orgánicos y su uso como depresor del punto de fluidez, inhibidor de ceras y potenciador de flujo para petróleos crudos.

10 Las formaciones subterráneas de petróleo mineral normalmente tienen temperaturas relativamente altas. Después de la producción del petróleo crudo a la superficie, el petróleo crudo producido, por tanto, se enfría a un mayor o menor grado según la temperatura de producción y las condiciones de almacenamiento o transporte.

15 Según su origen, los petróleos crudos tienen diferentes proporciones de ceras, que consisten esencialmente en n-parafinas de cadena larga. Según el tipo de petróleo crudo, la proporción de tales parafinas normalmente puede ser 1 al 30 % en peso del petróleo crudo. Cuando la temperatura disminuye por debajo de un nivel particular en el transcurso del enfriamiento, las parafinas pueden cristalizar, normalmente en forma de plaquetas. Las parafinas precipitadas alteran considerablemente la fluidez del petróleo. Los cristales de n-parafina formados de plaquetas pueden formar un tipo de estructura de casita de cartas que encierra el petróleo crudo, de forma que el petróleo crudo deja de fluir, aún cuando la porción predominante esté todavía líquida. La temperatura más baja a la que una muestra de un petróleo todavía fluye realmente en el transcurso del enfriamiento se denomina el "punto de fluidez".
20 Para la medición del punto de fluidez, se usan procedimientos de prueba normalizados. Las parafinas precipitadas pueden bloquear filtros, bombas, tuberías y otras instalaciones, o depositarse en tanques, que conlleva así un alto nivel de limpieza.

25 La temperatura de depósito de depósitos de petróleo está generalmente por encima de la temperatura ambiente, por ejemplo 40 °C a 100 °C. El petróleo crudo se produce a partir de tales depósitos cuando todavía están calientes, y se enfría naturalmente más o menos rápidamente hasta temperatura ambiente en el transcurso de o después de la producción, o incluso a temperaturas más bajas en condiciones climáticas correspondientes. Los petróleos crudos pueden tener puntos de fluidez por encima de la temperatura ambiente, de forma que los petróleos crudos de este tipo puedan solidificar en el transcurso de o después de la producción.

30 Se sabe que el punto de fluidez de los petróleos crudos puede ser reducido por aditivos adecuados. Esto puede prevenir que las parafinas precipiten en el transcurso del enfriamiento del petróleo crudo producido. Aditivos adecuados en primer lugar previenen la formación de dichas estructuras de tipo casitas de cartas y así reducen la temperatura a la que el petróleo crudo solidifica. Además, los aditivos pueden promover la formación de cristales de parafina finos, bien cristalizados, no aglomerantes, de forma que se garantiza el transporte de petróleo no alterado. Tales aditivos se denominan depresores del punto de fluidez o potenciadores de flujo.

35 Se conoce en la técnica usar copolímeros de etileno y acetato de vinilo como depresor del punto de fluidez para mejorar las propiedades de flujo en frío de los productos de petróleo crudo y de petróleo mineral tal como se desvela, por ejemplo, en los documentos GB 900.202 A, GB 1.147.904 A, GB 1.403.782 A y EP 003 489 A1.

40 Sin embargo, el rendimiento de los copolímeros de etileno-acetato de vinilo solos frecuentemente no es suficiente y la solubilidad de tales polímeros en hidrocarburos frecuentemente no es suficiente. Por tanto, se han hecho muchos intentos con el fin de mejorar el rendimiento de tales copolímeros de etileno-acetato de vinilo.

El documento DE 20 47 448 A desvela aditivos para reducir la viscosidad en los petróleos crudos basados en parafina. Los aditivos son mezclas de polivinil éteres y copolímeros de etileno-acetato de vinilo.

45 Se conoce además modificar los copolímeros de etileno-acetato de vinilo por copolimerización por acrilatos, en particular acrilatos de cadena larga en presencia de copolímeros de etileno-acetato de vinilo, dando así polímeros de injerto en los que al menos una parte del poliacrilato ha sido injertado en el copolímero de etileno-acetato de vinilo. Ejemplos de tal técnica se desvelan en los documentos EP 486 836 A1 y US 4.608.411.

Sin embargo, la producción de polímeros de injerto necesita una etapa de fabricación adicional. Se desea evitar una etapa adicional tal.

50 Se conoce además usar comonomeros adicionales, además de etileno y acetato de vinilo, en particular (met)acrilatos y ésteres vinílicos diferentes de acetato de vinilo.

55 El documento DE 19 02 925 A desvela copolímeros de 40 % al 89 % en peso de etileno, 10 % al 40 % en peso de ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos que tienen 2 a 4 átomos de carbono y 1 al 30 % en peso de ésteres de alquilo C₁₀ a C₂₂ de ácido (met)acrílico o ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos que tienen 10 a 22 átomos de carbono que tienen un peso molecular promedio en número de 1.000 a 50.000, preferentemente 1.500 a 5.000. El documento DE 190 29 25 A desvela además el uso de tales copolímeros como depresores del punto de fluidez para

destilados de petróleo crudo.

El documento US 4.156.434 desvela un terpolímero de 60 % al 89 % en peso de etileno, 8 % al 25 % en peso de acetato de vinilo y 3 % al 15 % en peso de un éster de alquilo C₁₂ a C₂₂ lineal o ramificado de ácido (met)acrílico que tiene un peso molecular promedio en número de 12.000 a 37.000. La publicación no desvela ningún éster de alquilo C₁₂ a C₂₂ específico usado. El documento US 4.156.434 desvela además el uso de tales terpolímeros como depresor del punto de fluidez para gasoil.

El documento EP 493 769 A1 desvela terpolímeros de 40 % al 94 % en peso de etileno, 5 al 35 % de acetato de vinilo y 1 % al 25 % de ésteres vinílicos de ácido neononanocarboxílico o ésteres vinílicos de ácido neodecanocarboxílico (es decir, ésteres vinílicos de ácido carboxílico C₉ o C₁₀ ramificado) que tienen un peso molecular promedio en número de 500 a 5.000 g/mol y su uso como aditivos para destilados de petróleo mineral.

El documento WO 96/07718 A1 desvela una composición de petróleo que comprende un terpolímero de etileno y dos ésteres vinílicos de ácido carboxílico diferentes, teniendo uno de ellos el éster vinílico de un ácido carboxílico C₁ a C₅ y siendo el otro un ácido carboxílico C₉ a C₁₅ ramificado.

El documento WO 96/17905 A1 desvela un aditivo soluble en petróleo que comprende un terpolímero de etileno y ésteres vinílicos H₂C=CHOOR o acrilatos H₂C=CH-COOR, en los que R es un grupo alquilo C₁ a C₄ y ésteres vinílicos H₂C=CHOOR' o acrilatos H₂C=CH-COOR' en los que R' es un grupo alquilo terciario que tiene 8 o más átomos de carbono.

El documento WO 2005/054314 A2 desvela el uso de polímeros que comprenden 60 al 98 % en moles de α-olefinas, preferentemente etileno, 1 al 20 % en moles de ésteres vinílicos, preferentemente acetato de vinilo y 1 al 20 % en moles de ésteres de ácidos carboxílicos α,β-insaturados, preferentemente ésteres C₁ a C₂₀ como aditivos para petróleos combustibles y lubricantes. El peso molecular promedio en número es 1.000 a 20.000, preferentemente 1.500 a 5.000. El peso molecular promedio en peso puede ser 1.000 a 30.000 y M_w/M_n puede ser a 1,5 a 5. Un copolímero de etileno, acetato de vinilo y acrilato de 2-etilhexilo es el más preferido.

El documento WO 2009/106744 A2 desvela el uso de un terpolímero que comprende 78 % al 87 % en moles de etileno, 12 % al 18 % en moles de acetato de vinilo y 1 % al 4 % en moles de acrilatos, preferentemente acrilato de 2-etilhexilo como aditivo para petróleos combustibles. Preferentemente, la masa molecular promedio en peso es 3.000 a 30.000.

Los documentos citados se basan en el uso de terpolímeros de etileno, acetato de vinilo y además comonómeros como aditivos para petróleos combustibles, petróleos minerales y/o destilados de petróleo crudo. Fue deseable usar tal clase de polímeros también como aditivos para petróleo crudo, en particular como depresor del punto de fluidez para petróleo crudo, inhibidores de ceras para petróleo crudo o modificadores de la reología para petróleo crudo.

Sin embargo, son los diferentes requisitos a tales aditivos para petróleo crudo en comparación con aditivos para petróleos combustibles, petróleos minerales y/o destilados de petróleo crudo los que dificultan el uso de tales aditivos conocidos sin modificaciones para el petróleo crudo.

Los aditivos para petróleo crudo se usan necesariamente en los sitios de producción de petróleo crudo. Tales sitios de producción también pueden ser plataformas marinas que, además, pueden estar situadas en regiones frías, por ejemplo, regiones árticas. Los depresores del punto de fluidez son generalmente suministrados como soluciones concentradas y pueden formularse para su uso en el modo deseado por los usuarios en el sitio. Los productos suministrados deben ser líquidos con el fin de evitar la fusión en el sitio, y las soluciones también deben permanecer estables durante un largo periodo y no tener una tendencia a la separación de fases, de forma que puedan almacenarse con gran simplicidad.

Fue, por tanto, un objeto de la presente invención proporcionar un copolímero que comprendiera etileno, un éster vinílico y un (met)acrilato que pudiera ser fácilmente proporcionado como formulaciones en disolventes no polares que tuvieran una estabilidad suficiente durante el transporte, almacenamiento y uso incluso en entornos fríos y que tuvieran un buen rendimiento como depresor del punto de fluidez, inhibidores de ceras y modificadores de la reología para petróleo crudo.

Por consiguiente, se ha encontrado el copolímero (A) que comprende al menos etileno, un éster vinílico y un (met)acrilato, en el que el copolímero (A) comprende al menos

(M1) 83,5 % en moles al 96,5 % en moles de etileno,

(M2) 3 % en moles al 11,5 % en moles de al menos un éster vinílico de la fórmula general H₂C=CH-O-(O)C-R¹ (I) donde R¹ es H o un resto alquilo C₁ a C₄, y

(M3) 0,5 % en moles al 5 % en moles de un (met)acrilato de la fórmula general H₂C=C(R²)-COOR³ en la que R² es H o metilo, y R³ está seleccionado del grupo de

R^{3a}: restos alquilo ramificados que tienen 4 a 18 átomos de carbono,

R^{3b}: restos alquilo cíclicos que tienen 5 a 12 átomos de carbono, y

R^{3c}: restos arilo opcionalmente sustituidos con alquilo que tienen 6 a 12 átomos de carbono,

y en el que el peso molecular promedio en peso M_w del copolímero (A) es 35.000 g/mol a 150.000 g/mol.

En un segundo aspecto de la invención, se ha encontrado una composición de polímero (X) que comprende al menos

- al menos un copolímero (A) como se ha definido anteriormente, y
- al menos un disolvente orgánico (B),

en la que la concentración del copolímero (A) es 5 al 25 % en peso con respecto a la suma de todos los componentes de la composición de polímero (X).

En un tercer aspecto de la invención se ha encontrado usar los copolímeros (A) como se han definido anteriormente como depresores del punto de fluidez, inhibidores de ceras y modificadores de la reología para petróleo crudo.

10 Detalles específicos de la invención son los siguientes:

Copolímero (A)

El copolímero (A) según la invención comprende como monómeros al menos etileno (monómero M1), un éster vinílico (monómero M2) y un (met)acrilato (monómero M3).

15 El copolímero (A) comprende 83,5 % en moles al 96,5 % en moles de etileno (monómero M1), preferentemente 85 % en moles al 95 % en moles, más preferentemente 86 % en moles al 93 % en moles, y lo más preferentemente 88 % en moles al 92 % en moles.

20 El copolímero (A) comprende además 3 % en moles al 11,5 % en moles de al menos un éster vinílico (monómero M2) de la fórmula general $H_2C=CH-O-(O)C-R^1$ (I) donde R^1 es H o resto alquilo C_1 a C_4 . Preferentemente, R^1 es metilo y/o etilo y más preferentemente R^1 es metilo. Preferentemente, la cantidad del (de los) éster(es) vinílico(s) es 4 % en moles al 10,5 % en moles.

El copolímero (A) comprende además 0,5 % en moles al 5 % en moles de al menos un (met)acrilato (monómero M3) de la fórmula general $H_2C=C(R^2)-COOR^3$ en la que R^2 es H o metilo, y R^3 es al menos un grupo seleccionado del grupo de R^{3a} , R^{3b} y R^{3c} . Preferentemente, la cantidad de (met)acrilatos es 0,5 % en moles al 4 % en moles.

25 Los restos R^{3a} son restos alquilo ramificados que tienen 4 a 18 átomos de carbono, preferentemente 5 a 11 átomos de carbono y más preferentemente 8 a 10 átomos de carbono. Ejemplos de restos alquilo ramificados R^{3a} comprenden restos 2-metilpropilo, t-butilo, 3-metilbutilo, 2,2'-dimetilpropilo, 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, i-nonilo, i-decilo, i-undecilo, i-dodecilo, y i-heptadecilo, dándose preferencia a restos 2-etilhexilo y 2-propilheptil. Lo más preferentemente, R^{3a} es un resto 2-propilheptilo.

30 Los restos R^{3b} son restos alquilo cíclicos que tienen 5 a 12 átomos de carbono, preferentemente 6 a 10 átomos de carbono. Los restos alquilo cíclicos pueden ser monocíclicos o policíclicos, por ejemplo bicíclicos. Pueden estar además sustituidos con restos alquilo lineales y/o ramificados. Ejemplos de restos alquilo cíclicos R^{3b} comprenden ciclopentilo, ciclohexilo, 4-metilciclohexilo, cicloheptilo, biciclo[2.2.1]heptilo, biciclo[2.2.2]octilo o 2-(1,7,7-trimetil)biciclo[2.2.1]heptilo. Preferentemente, R^{3b} es un resto ciclohexilo.

35 Los restos R^{3c} son restos arilo opcionalmente sustituidos con alquilo que tienen 6 a 12 átomos de carbono. Ejemplos comprenden restos fenilo, bencilo o 2-feniletilo.

Preferentemente, R^3 está seleccionado de R^{3a} y R^{3b} , más preferentemente, R^3 es R^{3a} .

Además de los monómeros M1, M2 y M3, el copolímero (A) puede comprender además monómeros M4. Monómeros M4 adecuados son monómeros etilénicamente insaturados que son copolimerizables con los monómeros M1, M2 y M3. Tales monómeros M4 adicionales puede usarse para ajustar las propiedades del polímero.

40 Ejemplos de monómeros M4 comprenden olefinas, en particular α -olefinas distintas de etileno, por ejemplo, propeno, 1-buteno o isobuteno, ésteres vinílicos $H_2C=CH-O-(O)C-R^4$ (IV), en los que R^4 es un resto de hidrocarburo que tiene más de 4 átomos de carbono, en particular 5 a 20 átomos de carbono, y (met)acrilatos $H_2C=C(R^2)-COOR^5$ (V), en los que R^2 tiene el significado como se ha definido anteriormente y R^5 es un resto distinto de R^3 , por ejemplo restos alquilo lineales que tienen 1 a 22 átomos de carbono, restos alquilo ramificados que tienen más de 12 átomos de carbono, en particular 12 a 22 átomos de carbono, y/o restos arilo opcionalmente sustituidos con alquilo que tienen más de 12 átomos de carbono, en particular 12 a 22 átomos de carbono.

La cantidad de tales monómeros M4 adicionales es del 0 % al 12,5 % en moles, preferentemente del 0 al 10 % en moles, más preferentemente 0 al 5 % en moles, y en la realización más preferida no están presentes monómeros M4 adicionales.

50 Los copolímeros (A) según la invención tienen un peso molecular promedio en peso M_w de 35.000 g/mol a 150.000 g/mol, preferentemente 50.000 g/mol a 120.000 g/mol, y más preferentemente 60.000 g/mol a 110.000 g/mol, y por

ejemplo 70.000 g/mol a 100.000 g/mol.

La polidispersidad M_w/M_n (M_n : peso molecular promedio en número) puede ser de 2 a 9, preferentemente de 3 a 7.

En una realización de la invención, el copolímero (A) comprende 87 % en moles al 93 % en moles de etileno, 4 % en moles al 10 % en moles de acetato de vinilo y 1 % en moles al 4 % en moles de (met)acrilato de 2-propilheptilo. Más preferentemente, el copolímero (A) consiste en tales monómeros. En una realización preferida, un polímero tal puede tener un peso molecular promedio en peso M_w de 60.000 g/mol a 150.000 g/mol, preferentemente 60.000 g/mol a 120.000 g/mol, más preferentemente de 65.000 g/mol a 100.000 g/mol y por ejemplo de 70.000 g/mol a 90.000 g/mol. La polidispersidad M_w/M_n de tales copolímeros (A) específicos puede ser preferentemente de 3 a 7.

En otra realización de la invención, el copolímero (A) comprende 87 % en moles al 93 % en moles de etileno, 4 % en moles al 10 % en moles de acetato de vinilo y 1 % en moles al 4 % en moles de (met)acrilato de 2-etilhexilo. Más preferentemente, el copolímero (A) consiste en tales monómeros.

En otra realización de la invención, el copolímero (A) comprende 87 % en moles al 93 % en moles de etileno, 4 % en moles al 10 % en moles de acetato de vinilo y 0,5 % en moles al 4 % en moles de (met)acrilato de ciclohexilo. Más preferentemente, el copolímero (A) consiste en tales monómeros.

Fabricación de copolímeros (A)

Los copolímeros (A) según la invención pueden fabricarse por polimerización por radicales bajo condiciones de alta presión usando iniciadores adecuados para la polimerización por radicales, por ejemplo, en autoclaves a alta presión con agitación o en reactores tubulares a alta presión tales como los procedimientos descritos en el documento WO 2005/054314 A2. Se prefiere la preparación del copolímero (A) en autoclaves a alta presión con agitación. Los autoclaves a alta presión con agitación son en sí conocidos y puede encontrarse una descripción en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, palabras clave: ceras, Vol. A 28, p. 146 ff., Verlag Chemie Weinheim, Basel, Cambridge, Nueva York, Tokio, 1996. Normalmente tienen una relación longitud/diámetro en el intervalo de 5:1 a 30:1, preferentemente de 10:1 a 20:1. Los reactores tubulares a alta presión que también pueden emplearse son asimismo descritos en dicha cita.

Condiciones de presión adecuadas para la polimerización son de 1000 a 3000 bar, preferentemente de 1500 a 2500 bar. Las temperaturas de reacción están, por ejemplo, en el intervalo de 160 °C a 320 °C, preferentemente en el intervalo de 180 a 260 °C.

Iniciadores útiles para la polimerización libre de radicales son iniciadores libres de radicales habituales tales como peróxidos orgánicos, oxígeno o compuestos azoicos. También son adecuadas mezclas de una pluralidad de iniciadores libres de radicales también son útiles. Peróxidos adecuados se desvelan en el documento US 2007/0094920 A1, párrafos [0068], [0069] y [0070]. Peróxidos particularmente útiles son peróxido de di-terc-butilo, peroxipivalato de terc-butilo, peroxiisononanoato de terc-butilo, peroxipivalato de terc-amilo y peróxido de dibenzoilo y mezclas de los mismos. Un compuesto azoico que puede mencionarse a modo de ejemplo es azobisisobutironitrilo ("AIBN"). Se introducen iniciadores libres de radicales en cantidades habituales para las polimerizaciones.

Opcionalmente, la polimerización puede llevarse a cabo en presencia de uno o más reguladores (agentes de transferencia de cadenas) para controlar el peso molecular de los copolímeros (A). Reguladores adecuados se desvelan en el documento US 2007/0094920 A1, párrafos [0056] a [0065]. Reguladores particularmente útiles son H_2 , propeno, buteno, propionaldehído, o metiletilcetona.

La cantidad del regulador usado puede ser elegida por el experto según sus necesidades. Con el fin de lograr el peso molecular promedio en peso deseado M_w 30.000 g/mol a 150.000 g/mol, es frecuentemente aconsejable limitar la cantidad de regulador a una cantidad no superior al 0,6 % en peso referente a la cantidad total de todos los comonómeros usados.

En una realización de la invención, la cantidad de regulador es del 0 al 0,2 % en peso referente a la cantidad total de todos los comonómeros usados. En otra realización de la invención no se usa regulador.

En un procedimiento preferido, los copolímeros (A) inventivos se preparan de tal manera que el etileno sea comprimido por un compresor de gases a aproximadamente 250 bar y en paralelo una mezcla de los comonómeros M2, M3, y opcionalmente M4 y opcionalmente al menos un regulador, también se compriman por separado por una bomba a aproximadamente 250 bar.

Ambos, el etileno y la mezcla de comonómeros, se mezclan a una presión de aproximadamente 250 bar y a partir de aquí la mezcla se comprime por un hipercompresor a una presión de aproximadamente 1.700 a 2.200 bar. Los monómeros y el regulador están ahora disueltos en el etileno supercrítico. Se pasa la mezcla que tiene una temperatura de 20 °C a 50 °C, preferentemente 25 °C a 35 °C, preferentemente continuamente, a través de un autoclave con agitación que se mantiene a una presión de 1.500 a 2.500 bar, por ejemplo 1.600 a 2.200 bar.

También se alimenta el iniciador que generalmente se disuelve en un disolvente adecuado, por ejemplo isododecano o metiletilcetona - preferentemente continuamente - en el autoclave con agitación, a través del cual están pasando

los comonómeros a través, manteniéndose así la temperatura en este autoclave con agitación elegido por el experto, por ejemplo, a 180 °C a 260 °C como se indica anteriormente.

El polímero obtenido después de la descompresión del reactor puede aislarse de una manera habitual. Ejemplos de técnicas de aislamiento incluyen peletización bajo agua del fundido o el fundido puede disolverse directamente en un disolvente adecuado.

Modificaciones a este procedimiento son, por supuesto, posibles y pueden ser realizadas por aquellos expertos en la materia sin esfuerzo irrazonable. Por ejemplo, los comonómeros y el regulador pueden ser dosificados por separado en el reactor o la temperatura de reacción puede variarse durante el procedimiento. Por ejemplo, también puede usarse un reactor tubular en lugar de un autoclave con agitación en el procedimiento descrito anteriormente.

Composición de polímero (X)

La composición de polímero (X) según la invención comprende al menos un copolímero (A) como se ha descrito anteriormente y al menos un disolvente orgánico (B). Los copolímeros (A) deben estar homogéneamente dispersos, preferentemente disueltos en el disolvente orgánico (B). Es, por supuesto, también posible usar mezclas de diferentes disolventes orgánicos (B).

Los disolventes orgánicos (B) pueden ser, por ejemplo, disolventes no polares que comprenden grupos hidrocarbilo alifático saturados, preferentemente aquellos que tienen un punto de inflamación ≥ 60 °C. Ejemplos de tales disolventes comprenden hidrocarburos alifáticos saturados, alcoholes alifáticos saturados o ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos saturados y alcoholes alifáticos saturados, teniendo preferentemente cada uno un punto de inflamación ≥ 60 °C. Ejemplos de alcoholes comprenden alcoholes alifáticos que tienen al menos 8 átomos de carbono, tales como 1-octanol, 1-decanol o 1-dodecanol. Ejemplos de ésteres comprenden ésteres de ácidos grasos saturados que tienen al menos 8 átomos de carbono con alcoholes alifáticos saturados, por ejemplo laurato de metilo o estearato de metilo. Están comercialmente disponibles mezclas técnicas de diversos ésteres alifáticos. En una realización adicional de la invención, es posible usar ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos, por ejemplo, ésteres dialquílicos de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico, tales como ciclohexano-1,2-dicarboxilato de diisobutanol.

En una realización preferida de la invención, los disolventes orgánicos (B) comprenden hidrocarburos o una mezcla de hidrocarburos. Estos pueden ser hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos. Se da preferencia a hidrocarburos o mezclas de hidrocarburos que tienen un punto de inflamación ≥ 60 °C. Los hidrocarburos pueden usarse como una mezcla de hidrocarburos con otros disolventes orgánicos como se explica resumidamente anteriormente. Tales mezclas comprenden preferentemente al menos 50 % en peso de hidrocarburos. Lo más preferentemente, solo se usan hidrocarburos o una mezcla de hidrocarburos como disolvente orgánico (B).

Los hidrocarburos pueden, por ejemplo, ser disolventes alifáticos saturados o mezclas de disolventes. Estos pueden ser o bien parafínicos o bien nafténicos, es decir, hidrocarburos cíclicos saturados. Se da preferencia a hidrocarburos alifáticos de alto punto de ebullición que tienen un punto de ebullición de al menos 175 °C y preferentemente un punto de inflamación ≥ 60 °C. Hidrocarburos adecuados que tienen 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). Es posible con preferencia usar mezclas técnicas de hidrocarburos, por ejemplo, mezclas de hidrocarburos parafínicos, mezclas de hidrocarburos parafínicos y nafténicos, o mezclas de isoparafinas. Será evidente para aquellos expertos en la materia que las mezclas técnicas pueden todavía comprender pequeños residuos de hidrocarburos aromáticos o insaturados.

Los hidrocarburos también pueden ser disolventes aromáticos o mezclas de disolventes. En una realización de la invención, los hidrocarburos son tolueno o una mezcla de disolventes que comprenden tolueno. En una realización adicional, los hidrocarburos son hidrocarburos aromáticos de alto punto de ebullición que tienen un punto de ebullición de al menos 175 °C y preferentemente un punto de inflamación ≥ 60 °C. Es posible con preferencia usar mezclas técnicas de hidrocarburos aromáticos. Están comercialmente disponibles mezclas técnicas de disolventes aromáticos, por ejemplo, mezclas técnicas de la serie Shellsol® A o la serie Solvesso®.

La composición de polímero (X) se prepara de la manera usual dispersando o disolviendo al menos un copolímero (A) en al menos un disolvente orgánico (B). Esto puede hacerse disolviendo el copolímero sólido (A), por ejemplo gránulos de copolímero (A), en al menos un disolvente orgánico (B). En una realización, el fundido de polímero obtenido de la polimerización puede ser directamente disuelto en al menos un disolvente orgánico (B).

Además del (de los) copolímero(s) (A) y el (los) disolvente(s) orgánico(s) (B), la composición de polímero (X) puede, por supuesto, comprender componentes adicionales.

Ejemplos de tales componentes adicionales incluyen aditivos que pueden usar la formulación lista para uso tal como los inhibidores de ceras como se describen a continuación.

Ejemplos específicos de componentes adicionales incluyen poli(met)acrilatos, polímeros que comprenden isobuteno, α -olefinas, por ejemplo copolímeros de anhídrido de ácido maleico y estireno, copolímeros de anhídrido de ácido

maleico y acetato de vinilo, que pueden opcionalmente hacerse reaccionar además con alcoholes y aminas, copolímeros de anhídrido de ácido maleico y copolímeros de (met)acrilatos, copolímeros de ésteres de ácido fumárico y acetato de vinilo, copolímeros basados en estireno-butadieno, o resinas de alquilfenolformaldehído.

- 5 La concentración de copolímero (A) puede ser del 5 al 35 % en peso, preferentemente 10 al 30 % en peso con respecto a la suma de todos los componentes de la composición de polímero (X).

Uso de los copolímeros (A)

Los copolímeros (A) y/o las composiciones de polímero (X) pueden usarse en diversas aplicaciones del campo petrolífero añadiéndolos y/o formulaciones adecuadas de los mismos a petróleo crudo.

Uso como depresores del punto de fluidez

- 10 En una realización de la invención, los copolímeros (A) pueden usarse como depresores del punto de fluidez para petróleo crudo añadiendo al menos un copolímero (A) al petróleo crudo.

Los depresores del punto de fluidez reducen el punto de fluidez de los petróleos crudos. El punto de fluidez se refiere a la temperatura más baja a la que una muestra de un petróleo, en el transcurso del enfriamiento, todavía fluye realmente. Para la medición del punto de fluidez, se usan procedimientos de prueba normalizados.

- 15 Preferentemente, se añade una formulación adecuada que comprende al menos un copolímero (A) y al menos un disolvente al petróleo crudo. Disolventes adecuados pueden seleccionarse de agua, disolventes orgánicos polares o no polares. El (Los) copolímero(s) (A) puede(n) disolverse o dispersarse en el disolvente. Las formulaciones pueden, por supuesto, comprender además componentes tales como, por ejemplo, tensioactivos.

- 20 En una realización, los copolímeros (A) pueden usarse como depresores del punto de fluidez para petróleo crudo añadiendo una formulación adecuada que comprende al menos un copolímero (A) y un disolvente orgánico capaz de disolver el (los) copolímero(s) (A) al petróleo crudo.

- 25 El experto puede seleccionar disolventes orgánicos adecuados según sus necesidades. Preferentemente, pueden usarse disolventes orgánicos no polares, en particular disolventes orgánicos (B), como se ha definido anteriormente. La concentración de los copolímeros (A) también puede ser seleccionada por el experto y puede ser del 0,1 % en peso al 35 % en peso de copolímeros (A) en la formulación lista para uso.

La formulación que va a usarse puede comprender adicionalmente componentes adicionales. Por ejemplo, pueden añadirse dispersantes de cera adicionales a la formulación. Los dispersantes de cera estabilizan cristales de parafina que se han formado y previenen que sedimenten. Los dispersantes de cera usados pueden, por ejemplo, ser alquilfenoles, resinas de alquilfenol-formaldehído o ácido dodecibencenosulfónico.

- 30 En una realización preferida, la formulación que comprende disolventes orgánicos comprende una composición (X). La composición de polímero (X) puede usarse como tal o pueden añadirse componentes adicionales como se explica resumidamente anteriormente y/o disolventes orgánicos adicionales, en particular disolventes orgánicos (B) adicionales antes de uso.

- 35 La formulación que va a usarse puede formularse en o próxima al sitio de uso, es decir, en o próxima al campo petrolífero, o puede formularse en una planta química alejada del sitio de uso y entonces proporcionarse al sitio de uso. En una realización, el sitio de uso es una plataforma marítima.

- 40 En una realización preferida de la invención, se proporciona una composición de polímero (X) al sitio de uso, opcionalmente se formula adicionalmente y luego se usa. Es la ventaja de la composición de polímero (X) que sea un concentrado, minimizando así los costes de transporte, pero sigue, sin embargo, líquida incluso a bajas temperaturas de manera que pueda usarse sin la necesidad de fundirla antes de uso.

El uso inventivo se efectúa añadiendo las formulaciones que comprenden copolímero (A) y opcionalmente que comprenden componentes adicionales al petróleo crudo. La formulación debe añadirse en tanto que el petróleo crudo tenga una temperatura mayor o igual a su punto de fluidez.

- 45 Las formulaciones normalmente se usan en una cantidad tal que la cantidad de todos los copolímeros (A) juntos añadidos sea de 50 a 3000 ppm basadas en el petróleo. La cantidad es preferentemente 100 a 1500 ppm, más preferentemente 250 a 600 ppm y, por ejemplo, 300 a 600 ppm.

- 50 En una realización preferida de la invención, la formulación se inyecta en una tubería de petróleo crudo. La inyección puede efectuarse preferentemente en el campo petrolífero, es decir, al inicio de la tubería de petróleo crudo, pero la inyección puede por supuesto también efectuarse en otro sitio. Más particularmente, la tubería puede ser una que conduzca a tierra adentro de una plataforma marítima. La protección de explosiones es particularmente importante en plataformas marítimas, por tanto, las formulaciones basadas en disolventes orgánicos que tienen un punto de inflamación ≥ 60 °C simplifican, por consiguiente, el trabajo bastante considerablemente. Además, el enfriamiento de petróleo crudo en tuberías subterráneas que conducen tierra adentro desde una plataforma marítima es

naturalmente particularmente rápido, especialmente cuando las tuberías están en agua fría, por ejemplo, que tiene una temperatura del agua inferior a 10 °C.

En una realización preferida adicional de la invención, la formulación se inyecta en un pozo de producción. Aquí también, el pozo de producción puede ser especialmente un pozo de producción que conduce a una plataforma marítima. La inyección se efectúa preferentemente aproximadamente en el sitio donde el petróleo de la formación fluye en el pozo de producción. De esta forma, puede prevenirse la solidificación del petróleo crudo en el pozo de producción o un excesivo aumento en su viscosidad.

En otra realización de la invención, los copolímeros (A) se usan como depresor del punto de fluidez y/o inhibidor de parafinas para el petróleo crudo añadiendo emulsiones y/o dispersiones de al menos un copolímero (A) en un disolvente adecuado o mezcla de disolventes al petróleo crudo.

Ejemplos de disolventes adecuados para tales emulsiones o dispersiones incluyen agua, disolventes orgánicos polares miscibles con agua, que incluyen, pero no se limitan a, alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, etilenglicol, propilenglicol. Por supuesto, pueden usarse mezclas de dos o más o más disolventes, por ejemplo, una mezcla que comprende agua y un disolvente orgánico miscible con agua.

En una dispersión, el copolímero (A) se dispersa en un disolvente adecuado o mezcla de disolventes. En una emulsión, una mezcla, preferentemente una solución de copolímero(s) (A) en un disolvente adecuado, se emulsiona en otro disolvente que no es miscible con el primer disolvente. Como un ejemplo, el (los) copolímero(s) (A) puede(n) disolverse en un disolvente orgánico no polar y la solución se emulsiona en agua y/o un disolvente orgánico polar. En una realización, una composición de polímero (X) como se ha descrito anteriormente puede emulsionarse en agua y/o un disolvente orgánico polar.

Además, dichas emulsiones y/o dispersiones de al menos un copolímero (A) comprenden al menos un emulsionante o una mezcla de emulsionantes. Preferentemente, la cantidad de emulsionantes en una formulación lista para usar es al menos al menos el 10 % en peso con respecto al total de todos los componentes, por ejemplo 10 - 20 % en peso. Ejemplos de emulsionantes adecuados comprenden tensioactivos aniónicos o no iónicos que incluyen, pero no se limitan a, alcoholes grasos etoxilados tales como $C_{16/18}-(EO)_xH$ con x de 5 a 50 o alcoholes etoxilados sintéticos tales como $C_{13}-(EO)_yH$ con y de 5 a 50.

La concentración de los copolímeros (A) en las emulsiones o dispersiones puede ser del 5 al 40 % en peso en una formulación lista para usar.

Tales emulsiones y/o dispersiones de al menos un copolímero (A) en un disolvente adecuado o mezcla de disolventes pueden prepararse fundiendo al menos el (los) copolímero(s) (A), el (los) emulsionante(s) y -si está presente- un disolvente orgánico en un recipiente hasta que todos los componentes formen un fundido claro homogéneo. Con agitación, se añade agua y/o un disolvente orgánico polar a 90 °C y la agitación continúa hasta que la formulación se haya enfriado a temperatura ambiente.

En otra realización, tales formulaciones acuosas pueden prepararse fundiendo al menos el (los) copolímero(s) (A), al menos un emulsionante y -si está presente- un disolvente orgánico en un recipiente hasta que todos los componentes formen un fundido claro homogéneo. Mientras se agita lentamente con una baja velocidad de cizallamiento, se añade agua o un disolvente orgánico polar a 90 °C y la agitación continúa. Durante el procedimiento de enfriamiento, se añade al menos un emulsionante adicional a la formulación, luego se enfría a temperatura ambiente.

Uso como inhibidores de ceras

En una realización adicional de la invención, los copolímeros (A), en particular las formulaciones anteriormente detalladas, especialmente las formulaciones que comprenden composiciones de polímero (X), se usan para prevenir los depósitos de cera sobre superficies en contacto con petróleo crudo. El uso se efectúa añadiendo al menos una de las formulaciones detalladas anteriormente al petróleo crudo. Formulaciones preferidas han sido ya mencionadas, y el modo de uso también es análogo al uso como un depresor del punto de fluidez. Además, también es, por supuesto, posible usar formulaciones adicionales que actúan de inhibidores de ceras.

Es una ventaja de los copolímeros (A) según la presente invención que sean adecuados para su uso como depresores del punto de fluidez y también para su uso como inhibidores de ceras. Por tanto, no es necesario mezclar depresores del punto de fluidez e inhibidores de ceras si ambos efectos son deseados por el experto, sino que es suficiente usar solo un componente.

Uso como modificadores de la reología

En una realización adicional de la invención, los copolímeros (A), en particular las formulaciones anteriormente detalladas, especialmente las formulaciones que comprenden composiciones de polímero (X), se usan como modificadores de la reología con el fin de mejorar las propiedades de flujo del petróleo crudo, por ejemplo de petróleo que circula a través de tuberías para reducir su viscosidad, facilitando así su transporte. Para este fin, los

copolímeros, preferentemente una formulación de los copolímeros como se detalló anteriormente, pueden añadirse al petróleo crudo.

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la invención en detalle:

Parte A: Fabricación de los copolímeros (A) y copolímeros comparativos

- 5 Se fabricaron los copolímeros (A) y copolímeros comparativos por polimerización de radicales de etileno, acetato de vinilo y los (met)acrilatos respectivos bajo alta presión en un autoclave a alta presión con agitación en un procedimiento continuo. Se presurizó etileno (12,0 kg/h) a 250 bar por un pre-compresor. Se presurizaron el acetato de vinilo, el (met)acrilato respectivo usado y el propionaldehído como regulador por bombas de presión media también hasta 260 bar. Las cantidades de los comonómeros y propionaldehído se proporcionan por la Tabla 1. La alimentación de etileno y la mezcla de comonómeros se comprimieron juntos con un hipercompresor a aproximadamente 1.700 bar y la mezcla se alimentó al autoclave. Por separado, también se presurizó peroxipivalato de terc-amilo disuelto en isododecano con otra bomba de alta presión a 1.700 bar y también se alimentó en el autoclave. La temperatura en el autoclave se mantuvo constantemente a aproximadamente 220 °C. Después de la polimerización, el polímero se separa de los monómeros libres reduciendo la presión muy rápidamente a 1 a 20 bar. El copolímero resultante se recoge como un fundido en un tanque de producto calentado (200 °C). Para su uso puede sacarse y solidificarse.

Las propiedades de los copolímeros recogidos se resumen en la Tabla 2.

Tabla 1: Alimentación de monómeros y reguladores en la polimerización en reactor, los restos de i-pentilo, i-nonilo, i-tridecilo e i-heptadecilo son grupos alquilo ramificados.

N.º	acetato de vinilo [l/h]	(met)acrilato		propionaldehído [ml/h]	Rendimiento %
		tipo	[l/h]		
C1	6,5	-	-	-	20
C2	7,2	-	-	-	20
C3	6,33	-	-	102	21
C4	5,4	acrilato de 2-propilheptilo	0,9	910	21
C5	7,5	acrilato de 2-propilheptilo	1,5	0	20
C6	2,57	acrilato de metilo	0,42	27	20
C7	5,13	acrilato de n-octilo	0,27	50	20
C8	4,67	acrilato de n-dodecilo	1,3	67	25
C9	5,21	acrilato de n-dodecilo	0,125	0	19
C10	5,2	metacrilato de n-dodecilo	0,135	0	18
C11	4,12	metacrilato de n-dodecilo	0,46	74	25
C12	3,1	acrilato de n-octadecilo	0,2	0	20
C13	3,2	acrilato de n-docosilo	0,2	0	21
1	5,1	acrilato de 2-propilheptilo	0,34	0	21
2	4,9	acrilato de 2-propilheptilo	0,30	0	24
3	4,45	acrilato de 2-propilheptilo	1,15	82	21
4	4,54	metacrilato de ciclohexilo	0,26	39	20
5	5,52	metacrilato de ciclohexilo	0,45	0	24
6	4,41	acrilato de ciclohexilo	0,72	98	21
7	5,13	acrilato de 2-etilhexilo	0,27	43	22

(continuación)

N.º	acetato de vinilo [l/h]	(met)acrilato		propionaldehído [ml/h]	Rendimiento %
		tipo	[l/h]		
8	3,38	acrilato de 2-etilhexilo	0,91	105	21
9	5,1	acrilato de i-pentilo	0,25	0	20
10	4,4	acrilato de i-nonilo	1,2	0	21
11	4,6	acrilato de i-tridecilo	1,3	0	21
12	3,2	acrilato de i-heptadecilo	0,2	0	23

Tabla 1: Composición de los copolímeros sintetizados, ejemplos comparativos

N.º	Etileno	acetato de vinilo	acrilato 2-propilheptilo	acrilato de metilo	acrilato de n-octilo	acrilato de n-dodecilo	metacrilato de n-dodecilo	acrilato de n-octadecilo	acrilato de n-docosilo	M _w [g/mol]	M _n [g/mol]	M _w /M _n
C1	88,8	11,2	-	-	-	-	-	-	-	45700	8380	5,5
C2	86,2	13,8	-	-	-	-	-	-	-	118000	20300	5,8
C3	89,4	10,4	-	-	-	-	-	-	-	35000	6500	5,4
C4	86,2	10,5	3,3	-	-	-	-	-	-	7300	3000	2,4
C5	80	14	6	-	-	-	-	-	-	41000	8200	5,0
C6	90,5	4,8	-	4,6	-	-	-	-	-	75000	9000	8,3
C7	91,4	7,4	-	-	1	-	-	-	-	45000	8500	5,3
C8	89,1	7,3	-	-	-	3,4	-	-	-	49600	7710	6,4
C9	88,9	10,4	-	-	-	0,5	-	-	-	81400	9780	8,3
C10	88,9	10,3	-	-	-	-	0,5	-	-	102400	17120	6,0
C11	92,2	6,4	-	-	-	-	1,3	-	-	38000	5900	6,4
C12	90	9,4	-	-	-	-	-	0,3	-	76000	9030	8,4
C13	89,6	9,5	-	-	-	-	-	-	0,6	75600	9040	8,4

Tabla 2 (cont.): Composición de los copolímeros sintetizados, ejemplos según la invención

N.º	Etileno	acetato de vinilo	acrilato de 2-propilheptilo	metacrilato de ciclohexilo	acrilato de ciclohexilo	acrilato de 2-etilhexilo	acrilato de i-pentilo	acrilato de i-nonilo	acrilato de i-tridecilo	acrilato de i-heptadecilo	Mw [g/mol]	Mn [g/mol]	Mw/Mn
1	89,1	9,4	1,3	-	-	-	-	-	-	-	73000	10500	7,0
2	90	9	1	-	-	-	-	-	-	-	66700	21200	3,1
3	89,8	6,9	3,2	-	-	-	-	-	-	-	48600	7390	6,6
4	90,6	7,4	-	1,8	-	-	-	-	-	-	34700	5880	5,9
5	88,1	8,7	-	2,9	-	-	-	-	-	-	66700	7860	8,5
6	90,2	7,4	-	-	2,3	-	-	-	-	-	38800	6820	5,7
7	91,5	7,3	-	-	-	1	-	-	-	-	54900	7460	7,4
8	91,6	4,7	-	-	-	3,6	-	-	-	-	39000	6660	5,9
9	91,5	7,2	-	-	-	-	1,1	-	-	-	75000	9035	8,3
10	90,5	6,3	-	-	-	-	-	3,2	-	-	65000	10430	6,2
11	89,2	7,4	-	-	-	-	-	-	3,3	-	50000	8200	6,1
12	90	9,4	-	-	-	-	-	-	-	0,3	76900	9520	8,1

Fabricación de composiciones de polímero (X)

- Se disuelven 100 kg de gránulos de copolímero (A) N.º 2 en 900 kg de Solvesso® 150 (una mezcla de hidrocarburos aromáticos de alto punto de ebullición de ExxonMobil Chemical Company, contenido de aromáticos > 99 % en vol., punto de ebullición inicial 184 °C, punto de inflamación según ASTM D93 >61 °C) en un recipiente (1,5 m³). La mezcla se calienta a 80 °C y se agita con 60 rpm durante 4 horas.
- Después de 4 horas la solución se ha disuelto de forma completamente homogénea. Contenido de polímero: 9,8 % en peso. Viscosidad de la solución a 25 °C: 57 mPas (véase la Tabla 3).
- Se obtuvieron soluciones de los otros copolímeros (A) y soluciones de copolímeros comparativos de modo similar.

Parte B: Prueba de las propiedades de los polímeros obtenidos

10 Determinación del peso molecular

Se determinaron el peso molecular promedio en número M_n y el peso molecular promedio en peso M_w de cada uno de los copolímeros obtenidos por medio de cromatografía de exclusión molecular en tetrahidrofurano como disolvente usando patrones de poliestireno. Los valores están compilados en la Tabla 2 y 3.

Determinación de la viscosidad en disolvente aromático

- 15 Se midieron la viscosidad de soluciones de 10 % en peso de los copolímeros (A) y polímeros comparativos en Solvesso® 150 a 25 °C usando un reómetro Brookfield DV 111+ usando una velocidad de cizallamiento constante y husillo N.º 21. Los resultados se resumen en la Tabla 3.

Determinación del punto de fluidez

- 20 La determinación del punto de fluidez se realizó según ASTM D97 "Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products". El punto de fluidez es la temperatura mínima a la que una muestra del petróleo usada para las pruebas es todavía realmente fluida. Según ASTM D97, para este fin, se enfría una muestra del petróleo en etapas de 3 °C cada una y la fluidez se prueba después de cada etapa. Para las pruebas, se usó un petróleo crudo del campo petrolífero "Landau" en el suroeste de Alemania (Wintershall Holding GmbH) que tiene una gravedad API de 37 y un punto de fluidez de 27 °C. Para determinar la reducción del punto de fluidez, se usaron los copolímeros de injerto que iban a probarse para el petróleo en una concentración de 100 ppm, 300 ppm o 1500 ppm, en cada caso de polímero basado en el petróleo crudo. Los valores están compilados en la Tabla 1. Se realizaron determinaciones dobles o triples en algunas muestras. En estos casos, todas las mediciones se informan en la tabla. Los resultados se resumen en la Tabla 3.

Determinación de la viscosidad del petróleo crudo

- 30 Para las pruebas, se usó un petróleo crudo del campo petrolífero "Landau" en el suroeste de Alemania (Wintershall Holding GmbH) que tenía una gravedad API de 37 y un punto de fluidez de 27 °C. La viscosidad en petróleo crudo se midió por el reómetro HAAKE RheoStress 6000 para cada muestra usando un adaptador de muestras de cono y plato. La velocidad de cizallamiento es constante.
- 35 La viscosidad del petróleo crudo a 9 °C es 2500 mPas. Además, se midieron la viscosidad del petróleo crudo que comprende 100 ppm de los copolímeros C1 a C13 y 1 a 12 (añadidos como solución al 10 % en xileno) y la viscosidad del petróleo crudo que comprende 300 ppm de copolímeros C1 a C13 y 1 a 12, respectivamente, bajo las mismas condiciones con el fin de estudiar la influencia de los copolímeros sobre las propiedades reológicas del petróleo. Los resultados se resumen en la Tabla 3.

Inhibición de ceras

- 40 Se utilizó la prueba de deposición con dedo frío para determinar las propiedades de inhibición de ceras de los terpolímeros. La inhibición de ceras se determinó exponiendo el petróleo crudo a una superficie de dedo metálico frío en presencia y ausencia del inhibidor. La cantidad y tipo de cera depositada sobre el dedo metálico frío se usó para determinar la tendencia a la formación de ceras.
- 45 Para las pruebas, se usó un petróleo crudo del campo petrolífero "Landau" en el suroeste de Alemania (Wintershall Holding GmbH) que tenía una gravedad API de 37 y un punto de fluidez de 27 °C. La prueba se empezó acondicionando la muestra de petróleo calentando a 80 °C y manteniendo durante 30 minutos para eliminar la historia térmica. Se ajustó un baño de agua sobre el aparato de dedo frío de manera que la temperatura del petróleo se mantuviera a 35 °C. El dedo frío se mantuvo a 4 °C y el dedo frío se insertó en la muestra de petróleo. La prueba se realizó durante 4 horas. El dedo frío eliminó el depósito de cera con una toalla de papel. Se pesó el depósito de cera. La prueba de cera se repitió en presencia y ausencia de los copolímeros C1 a C13 y 1 a 12. La cantidad de copolímeros usada fue 1000 ppm (añadida como solución de 10 % de copolímero en xileno) con respecto al petróleo crudo. Se calculó el porcentaje de eficacia sobre el rendimiento del inhibidor de parafina en comparación con el nivel inicial (es decir, la medición sin inhibidor de ceras). Los resultados se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3: Sumario de resultados, *la viscosidad del aceite crudo sin aditivos es 2500 mPas

N.º	Composición de polímero [% en moles]				Viscosidad en solución [mPas]	M _w [g/mol]	Punto de congelación [°C] cantidad de polímero [ppm]			viscosidad en aceite crudo a 9 °C* [mPas] cantidad de polímero [ppm]		Prueba del dedo frío Deposición de cera [g]	Inhibición de cera [%]
	E	Vac	(met)acrilato				100	300	1500	100	300		
			tipo	cantidad									
C1	88,8	11,2	-	-	79,5	45700	14	7,5	11	2000	1800	4,01	58
C2	86,2	13,8	-	-	102	118000	12	9	9	2100	1500	3,8	60
C3	89,4	10,4	-	-	20	35000	18	18	12	2500	2334	3,5	58
C4	86,2	10,5	C10, ramificado	3,3	3	7300	27	26	19	2238	2679	7,9	18
C5	80	14	C10, ramificado	6	35	41000	25	24	23	2200	2100	3,5	58
C6	90,5	4,8	C1	4,6	45	75000	17	16	12	2233	1356	4,7	51
C7	91,4	7,4	C8, lineal	1	50	45000	18	18	12	2450	1500	4	57
C8	89,1	7,3	C12, lineal	3,4	20	49600	21	18	18	2499	1690	6	37
C9	88,9	10,4	C12, lineal	0,5	50	81400	9	9	9	2139	1522	2,57	73
C10	88,9	10,3	C12, lineal	0,5	130	102400	9	9	9	2400	1538	2,73	72
C11	92,2	6,4	C12, lineal	1,3	270	38000	15	13,5	13,5	2500	1010	3,8	60
C12	90	9,4	C18, lineal	0,3	75	76000	12	9	9	2300	1300	3,5	62
C13	89,6	9,5	C22, lineal	0,6	80	75600	12	9	9	2350	1710	3,6	57

(continuación)

N.º	Composición de polímero [% en moles de]			Viscosidad en solución [mPas]	M _w [g/mol]	Punto de congelación [°C] cantidad de polímero [ppm]			viscosidad en aceite crudo a 9 °C [mPas] cantidad de polímero [ppm]		Prueba del dedo frío Deposition de cera [g]	Inhibición de cera [%]
	E	Vac	(met)acrilato									
			tipo	cantidad					100	300		
1	89,1	9,4	C10, ramificada	1,3	73000	9	9	6	1798	1346	1,88	80
2	90	9	C10, ramificada	1	66700	9	9	6	1500	1200	1,89	78
3	89,8	6,9	C10, ramificada	3,2	48600	18	12	12	1800	1805	1,87	80
4	90,6	7,4	C6, cíclico	1,8	34700	18	15	12	1992	1555	1,56	84
5	88,1	8,7	C6, cíclico	2,9	66700	17,5	12	9	1455	1448	1,23	87
6	90,2	7,4	C6, cíclico	2,3	38800	19,5	16,5	15	1850	1259	1,36	86
7	91,5	7,3	C8, ramificada	1	54900	16,5	15	13,5	1768	838	1,86	81
8	91,6	4,7	C8, ramificada	3,6	39000	18	12	12	1582	1475	2,01	80
9	91,5	7,2	C5, ramificada	1,1	75000	15	12	9	1553	1200	2,7	72
10	90,5	6,3	C9, ramificada	3,2	65000	16	12	9	1420	1150	2,5	73
11	89,2	7,4	C13, ramificada	3,3	50000	17	12	9	1512	1300	2,5	74
12	90	9,4	C17, ramificada	0,3	76900	12	12	9	1581	1567	2,3	77

Comentarios sobre los resultados obtenidos:

- La presente solicitud se refiere a copolímeros que comprenden etileno, ésteres vinílicos y ciertos ésteres de ácido (met)acrílico que están específicamente adaptados para su uso en aplicaciones de campos petrolíferos, en particular como depresores del punto de fluidez, inhibidores de ceras y modificadores de la reología. Aunque se conocen copolímeros similares (pero no los mismos) para su uso en las aplicaciones de petróleo combustible, los ejemplos de los presentes inventores demuestran que necesitan cumplirse ciertas condiciones con el fin de proporcionar resultados satisfactorios en aplicaciones de campos petrolíferos.
- 5 Todos los copolímeros (A) según la invención muestran una inhibición de ceras superior al 70 %, que incluye los Ejemplos 1 a 8 que muestran una inhibición de ceras de al menos el 80 %. Solo dos de los ejemplos comparativos tienen una inhibición de ceras del 72 %, resp. 73 %, mientras que los otros ejemplos comparativos muestran una inhibición de ceras no superior al 62 %, en el peor de los casos solo del 18 %.
- 10 De una manera similar, ninguno de los polímeros comparativos añadidos a una concentración de 100 ppm a petróleo crudo disminuye la viscosidad de dicho petróleo crudo a 9 °C (2500 mPas) a números inferiores a 2000 mPas mientras que todos los copolímeros inventivos dan menos de 1850 mPas. El copolímero que comprende acrilato de 2-propilheptilo (Ejemplos 1, 2 y 3) muestra el mejor rendimiento como depresor del punto de fluidez.
- 15 Una comparación de los Ejemplos 1 y 2 con el Ejemplo 3 y con el Ejemplo comparativo 4 muestra la importancia de un peso molecular suficiente. El Ejemplo comparativo 1 también comprende acrilato de 2-propilheptilo, pero tiene un peso molecular M_w de solo 7.300 g/mol (que está muy por debajo del límite inferior de 35.000 g/mol según se requiere por la invención de los presentes inventores). Su rendimiento como depresor del punto de fluidez, inhibidor de ceras y modificador de la reología es el peor de todos los ejemplos, pero también ejemplos comparativos. Los mejores Ejemplos 1 y 2 tienen un peso molecular M_w de 73.000 g/mol y 66.700 g/mol, respectivamente. El Ejemplo 3 que también comprende acrilato de 2-propilheptilo tiene un peso molecular algo más bajo de 48.600 g/mol. Aunque su rendimiento como inhibidor de ceras y modificador de la reología todavía es muy satisfactorio, su rendimiento ya no es tan bueno como el de los Ejemplos 1 y 2.
- 20 El Ejemplo comparativo 4 demuestra la necesidad de una cantidad suficiente de etileno. El polímero comprende solo 80 % en moles de etileno (que está por debajo del límite inferior del 84 % en moles de etileno requerido por nuestra invención) y su rendimiento como depresor del punto de fluidez es tan malo como el del Ejemplo comparativo 4.
- 25 El Ejemplo comparativo C7 muestra que restos alquilo lineales son inferiores en comparación con los ramificados de restos alquilo cíclicos de la presente invención. El copolímero C7 comprende 1 % de acrilato de n-octilo mientras que el copolímero 7 comprende 1 % de acrilato de 2-etilhexilo. Aunque el rendimiento como depresor del punto de fluidez es aproximadamente el mismo para ambos polímeros, C7 añadido a una concentración de 100 ppm casi no reduce la viscosidad del petróleo en absoluto, mientras que el copolímero 7 ya la reduce significativamente. También a una concentración de 300 ppm el rendimiento de copolímero es mucho mejor que el de C7. Además, el copolímero C7 no tiene un buen rendimiento como inhibidor de ceras (57 %), mientras que el polímero 7 tiene un excelente rendimiento (81 %).
- 30 Pueden hacerse observaciones similares comparando un acrilato C_{12} lineal (copolímero C8) con un acrilato C_{13} ramificado (copolímero 11). El copolímero 11 muestra un mejor rendimiento como depresor del punto de fluidez, pero también como inhibidor de ceras y modificador de la reología.
- 35 Es la ventaja de los copolímeros (A) según la invención que no solo actúan de depresores del punto de fluidez para petróleo crudo, sino simultáneamente como inhibidores de ceras y reología
- 40

REIVINDICACIONES

1. Copolímero (A) que comprende al menos etileno, un éster vinílico y un (met)acrilato, en el que el copolímero (A) comprende al menos
 - (M1) 83,5 % en moles al 96,5 % en moles de etileno,
 - (M2) 3 % en moles al 11,5 % en moles de al menos un éster vinílico de la fórmula general $H_2C=CH-O-(O)C-R^1$ (I) en el que R^1 es H o un resto alquilo C_1 a C_4 , y
 - (M3) 0,5 % en moles al 5 % en moles de un (met)acrilato de la fórmula general $H_2C=C(R^2)-COOR^3$ en la que R^2 es H o metilo, y R^3 está seleccionado del grupo de
 - R^{3a} : restos alquilo ramificados que tienen 4 a 18 átomos de carbono,
 - R^{3b} : restos alquilo cíclicos que tienen 5 a 12 átomos de carbono, y
 - R^{3c} : restos arilo opcionalmente sustituidos con alquilo que tienen 6 a 12 átomos de carbono,
 y en el que el peso molecular promedio en peso M_w del copolímero (A) es 35.000 g/mol a 150.000 g/mol.
2. Copolímero (A) según la reivindicación 1, en el que R^1 es un resto metilo.
3. Copolímero (A) según la reivindicación 1 o 2, en el que R^{3a} tiene 5 a 11 átomos de carbono.
4. Copolímero (A) según la reivindicación 1 o 2, en el que R^{3a} tiene 8 a 10 átomos de carbono.
5. Copolímero (A) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que R^{3b} tiene 6 a 10 átomos de carbono.
6. Copolímero (A) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que R^3 está seleccionado de R^{3a} y R^{3b} .
7. Copolímero (A) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que R^3 es R^{3a} .
8. Copolímero (A) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el peso molecular promedio en peso M_w del copolímero (A) es 50.000 g/mol a 120.000 g/mol.
9. Una composición de polímero (X) que comprende al menos
 - al menos un copolímero (A) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,
 - al menos un disolvente orgánico (B),
 en la que la concentración del copolímero (A) es 5 al 25 % en peso con respecto a la suma de todos los componentes de la composición de polímero (X).
10. La composición (X) según la reivindicación 9, en la que el disolvente orgánico (B) comprende un hidrocarburo o una mezcla de hidrocarburos.
11. La composición (X) según la reivindicación 9, en la que el disolvente (B) comprende hidrocarburos alifáticos saturados que tienen un punto de inflamación ≥ 60 °C.
12. La composición (X) según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en la que la concentración del copolímero (A) es del 10 al 20 % en peso.
13. El uso de un copolímero (A) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 como un depresor del punto de fluidez para petróleo crudo añadiendo al menos un copolímero (A) al petróleo crudo.
14. El uso según la reivindicación 13, en el que una formulación que comprende al menos un copolímero (A) y un disolvente orgánico se añade al petróleo crudo.
15. El uso según la reivindicación 14, en el que la formulación comprende una composición (X) según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12.
16. El uso según las reivindicaciones 14 o 15, en el que la formulación usada comprende adicionalmente al menos un dispersante de ceras.
17. Uso según la reivindicación 16, en el que el dispersante de ceras es al menos uno seleccionado de alquilfenoles, resinas de alquilfenol-formaldehído o ácido dodecibencenosulfónico.
18. El uso según la reivindicación 13, en el que una emulsión o dispersión de al menos un copolímero (A) en un disolvente adecuado o mezcla de disolventes al petróleo crudo.
19. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, en el que la cantidad de copolímero (A) añadida es 50 a 3000 ppm del copolímero (A) basado en el petróleo crudo.

20. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, en el que la formulación se inyecta en una tubería de petróleo crudo.
21. El uso según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, en el que la formulación se inyecta en un pozo de producción.
- 5 22. El uso de un copolímero (A) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para la prevención de depósitos de cera sobre superficies en contacto con petróleo crudo, añadiendo al menos una formulación del copolímero (A) en un disolvente orgánico al petróleo crudo.
23. El uso según la reivindicación 22, en el que la formulación comprende una composición (X) según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12.
- 10 24. El uso de un copolímero (A) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 como modificador de la reología para petróleo crudo añadiendo al menos una formulación del copolímero (A) en un disolvente orgánico al petróleo crudo.
25. El uso según la reivindicación 24, en el que la formulación comprende una composición (X) según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12.