

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 431**

51 Int. Cl.:

C08L 31/04 (2006.01)

C10L 1/10 (2006.01)

C10L 1/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.12.2014 PCT/IB2014/066638**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.06.2015 WO15083131**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2014 E 14812661 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 3077459**

54 Título: **Composiciones a base de copolímeros de etileno-acetato de vinilo y su uso como aditivos antigelificantes de petróleos crudos parafínicos**

30 Prioridad:

06.12.2013 IT MI20132043

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

10.05.2018

73 Titular/es:

**VERSALIS S.P.A. (50.0%)
Piazza Boldrini 1
20097 San Donato Milanese (MI), IT y
ENI S.P.A. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MARIANI, PAOLO;
AGNOLI, MICHELA;
CASALINI, ALESSANDRO y
MERLINI, MASSIMO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 667 431 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 a base de copolímeros de etileno-acetato de vinilo y su uso como aditivos antigelificantes de petróleos crudos parafínicos

5 La presente invención se refiere a composiciones a base de copolímeros de etileno-acetato de vinilo y su uso como aditivos antigelificantes de petróleos crudos.

10 Más específicamente, la presente invención se refiere a mezclas sinérgicas de copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) y a un proceso para disminuir de forma significativa el punto de gelificación (en lo sucesivo Punto de Vertido o PV) de petróleos crudos parafínicos, en particular petróleos crudos parafínicos que tienen un contenido promedio en parafinas, principalmente lineales, que varía de 5 a 35% e peso y caracterizados por un Punto de Vertido mayor de 10°C.

La presente invención puede aplicarse por tanto a lo que se denomina el campo de los "Reductores del punto de vertido" (en lo sucesivo RPV), es decir, sustancias de naturaleza fundamentalmente polimérica que pueden reducir la temperatura del punto de vertido de los fluidos tratados y, en particular, para llevar la misma por debajo de la temperatura considerada adecuada para un determinado uso del fluido o para su transporte.

15 En particular, la presente invención se refiere al campo de aplicación de sustancias adecuadas para reducir el PV de petróleos crudos, que inicialmente tienen un PV mayor de 10°C, y en los que dicha característica puede ser atribuida sustancialmente a la formación incontrolada de cristales de ceras de petróleo cuando se produce el enfriamiento del petróleo crudo con respecto a la temperatura de extracción desde su formación geológica original, o a su variación en composición asociada con los procedimientos normales de estabilización de petróleo crudo adecuados para permitir su transporte y comercialización.

20 En la presente invención, todos los detalles de la solución técnica propuesta se considerarán como preferidos, incluso si no se declara de forma específica, y el uso del término "que comprende" puede sustituirse, cuando sea requerido y en cualquier parte del texto y las reivindicaciones, por el término "que consiste en".

25 Dichas sustancias RPV deben disolverse generalmente en el fluido a tratar a una temperatura adecuada, denominada convencionalmente temperatura de activación (es decir, tal como para que permita la fusión de los cristales de cera antes citados, presentes en el fluido considerado), y bajo condiciones (por ejemplo, tiempo) adecuadas para obtener una buena mezcla del aditivo en el propio fluido.

30 Después del tratamiento apropiado, puede observarse cómo el petróleo crudo muestra un comportamiento sustancialmente diferente, revelando, en particular, una reducción significativa en el PV, que lo hace adecuado para la comercialización o en cualquier caso para su uso posterior deseado.

Los comportamientos de los aditivos, también de aquellos objeto de la presente invención, son evaluados generalmente con antelación con métodos de laboratorio, que requieren el uso de equipo normalizado específico de acuerdo con los métodos ASTM D97 y ASTM D5853 y se hará referencia a estos métodos más adelante.

35 Como es conocido, el problema de la gelificación de petróleos crudos con la disminución en la temperatura, debida a la cristalización de los componentes parafínicos, es extremadamente importante para el transporte de petróleos crudos en oleoductos. Se pueden adoptar varias soluciones para la manipulación de petróleos crudos caracterizados por un alto contenido de ceras o parafinas, entre las cuales: (i) dilución mediante la adición de fracciones ligeras de bajo punto de ebullición (gasóleo o queroseno), (ii) mantenimiento de los depósitos y oleoductos a unas temperaturas suficientemente altas de modo que se evite la cristalización de las parafinas, (iii) adición de aditivos capaces de reducir la temperatura de gelificación (aditivos Reductores del Punto de Vertido). Las dos primeras soluciones son poco ventajosas desde un punto de vista económico y/o energético y, por consiguiente, no están entre las preferidas. Por el contrario, el uso de aditivos a bajas concentraciones, capaces de ocultar la cristalización de las parafinas modificando la morfología de los cristales, es una práctica común.

45 Emulsiones, suspensiones o soluciones que contienen polímeros dispersados/disueltos en disolventes acuosos y/u orgánicos se usan actualmente como Reductores del Punto de Vertido. Estos polímeros pueden ser también extremadamente complejos, basados generalmente en el uso de monómeros (y/o comonómeros) con partes que tienen una polaridad diferente y en cualquier caso generalmente con la presencia de secuencias parafínicas importantes, tanto laterales como en la cadena principal (estructura principal).

50 Los copolímeros de etileno-acetato de vinilo, EVA, o más generalmente, etileno-éster de alquil vinilo y polímeros de ésteres acrílicos (o sus copolímeros con etileno) que se derivan de alcoholes de cadena larga se usan habitualmente como aditivos Reductores del Punto de Vertido para petróleos crudos en concentraciones que varían desde 50 ppm hasta 1000 ppm de aditivo en el petróleo crudo. Debe hacerse referencia, por ejemplo, al documento EP 186.009, patentes canadienses 1.231.659 y 2.008.986, patentes alemanas 2.048.308 y 3.613.247.

55 También se proponen en la bibliografía resinas poliméricas sintetizadas mediante la copolimerización de etileno con acrilonitrilo o caracterizadas por composiciones más complejas, tales como terpolímeros o tetrapolímeros con

anhídrido maleico, monóxido de carbono, estireno, haluros de vinilo, acrilamida o ácido (met)acrílico. Debe hacerse referencia, por ejemplo, al documento EP 034.008, patente china 1.141.372, solicitud de patente china 2010/1845299 y patente canadiense 2.008.986.

5 La acción principal de estos aditivos consiste en la cristalización junto con las parafinas presentes en el petróleo, alterando/debilitando su estructura cristalina.

Estos también actúan como promotores de nucleación sobre los cuales pueden crecer los cristales, dando así lugar a numerosos cristales de tamaño pequeño y por tanto menos críticos.

10 El aditivo es transportado normalmente al interior del petróleo por disolución en disolventes o la preparación de emulsiones usando un emulsionante apropiado (patente alemana 3.613.247). Como se describe en la patente alemana 2.048.308, para mejorar o prolongar la eficacia del aditivo Reductor del Punto de Vertido en el petróleo crudo de interés normalmente se usan calidades individuales o mezclas de aditivos que tienen diferente peso molecular/composición. A veces se usan tensoactivos, por ejemplo, sulfonatos de petróleo, polioxietileno-alquilaminas, que se adsorben sobre las superficies de los cristales de parafina, comprometiendo el posterior crecimiento de los cristales.

15 En particular, entre otros documentos del estado de la técnica, se citan los siguientes documentos:

i. Patente de Estados Unidos 4.045.360. Este documento describe el uso de mezclas sinérgicas (1:2/5) de un copolímero de etileno con monoésteres de etileno insaturados (acetato de vinilo, por ejemplo) y uno o más "derivados grasos, tales como un alcohol de cadena larga.

20 ii. Patente de Estados Unidos 4.905.762. Este documento describe el uso de un copolímero EVA individual que tiene una composición que varía de 62 a 66% en peso de etileno y de 34 a 38% en peso de acetato de vinilo, con un peso molecular menor de 35.000 Dalton.

25 iii. Patente de Estados Unidos 7.541.315. Este documento describe el uso de mezclas adecuadas de disolventes, seleccionados de una lista de "buenos disolventes" y "disolventes menos buenos", que permiten la concentración de fase activa de la solución a maximizar con respecto a propiedades tales como punto de turbidez y punto de vertido de la solución de tratamiento, que permite, por ejemplo, un uso sencillo en climas fríos.

iv. Patente de Estados Unidos 4.156.434. Este documento describe el uso de formulaciones en "gasóleo a vacío" de cantidades prescritas de petróleo crudo de asfalteno unidas con una formulación basada en un copolímero EVA ($M_w = 17.000-30.000$ Dalton y 10-45% en peso de acetato de vinilo) y copolímeros de bloque ABA a base de ésteres de cadena larga de acrilatos o metacrilatos con una selección adecuada de bloques.

30 v. Patente de Estados Unidos 5.078.917. Este documento describe el uso de formulaciones en "petróleo blanco" a base de EVA ($M_n = 500-10.000$ Dalton y 25-55% en peso de acetato de vinilo) en el intervalo de 100 a 10.000 ppm en peso. También se citan terpolímeros con acrilatos y alfa-olefinas.

35 El documento EP 0406684 se refiere a aditivos para destilados intermedios y, en particular, combustibles de gasóleo, aditivos que impiden la sedimentación de cristales de parafina en los combustibles y mejoran su capacidad de filtrado. En particular, el documento EP 0406684 describe aditivos para destilados intermedios y en particular, combustibles de gasóleo, teniendo dicho aditivo un efecto antisedimentación de la cera sobre los cristales de parafina y un efecto de mejora del flujo en destilados intermedios, que comprende:

40 A) 20 - 95 partes en peso de un copolímero de etileno-acetato de vinilo o de un terpolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene una viscosidad específica de $\eta_{\text{spec}}/C = 6-50$ ml/g (medida a 25°C en xileno), un contenido de acetato de vinilo de 25 - 35 por ciento en peso de un grado de ramificación de 3 a 15 grupos CH3 por 100 grupos CH2, y

B) 1 - 80 partes en peso de un copolímero de etileno-acetato de vinilo que tiene un índice de viscosidad en estado fundido de 20 a 1000 g/10 min y un contenido de acetato de vinilo de 15 - 35 por ciento en peso,

45 C) 0 - 75, preferiblemente 1 - 70, y particularmente 5 - 66, partes en peso de un poli(met)acrilato de alquilo que tiene de 6 a 26, preferiblemente 8 - 24 átomos de carbono en el grupo alquilo.

50 El documento EP 0254284 se refiere a un proceso para mejorar la capacidad de flujo de aceites minerales y destilados de aceites minerales. En particular el documento EP 0254284 describe un proceso para mejorar la capacidad de flujo de aceites minerales y destilados de aceites minerales, estando dicho proceso caracterizado por añadir a dichos aceites minerales y destilados de aceites minerales un terpolímero de etileno-acetato de vinilo-diisobutileno y un copolímero de etileno-acetato de vinilo.

Basándose en lo anterior, es por tanto evidente que el enfriamiento del aceite provoca la cristalización gradual de las parafinas contenidas en el mismo, con la consiguiente formación de una red tridimensional capaz de soportar la porción de petróleo crudo todavía líquido. Esto supone un aumento en la viscosidad del petróleo hasta que alcanza la completa gelificación, generando graves problemas durante el transporte del petróleo crudo en el oleoducto, sobre

todo después de días prolongados de inactividad. Incluso un pequeño porcentaje de fracciones parafínicas en petróleos crudos puede ser suficiente para generar estos problemas. Finalmente, los cristales de parafina tienden a precipitar sobre las paredes de los oleoductos, reduciendo de este modo progresivamente su sección eficaz.

5 El principal problema relacionado con la formulación y uso de aditivos Reductores del Punto de Vertido se refiere a la eficacia del aditivo, es decir, obtener una disminución significativa del punto de gelificación en el petróleo crudo de interés.

10 El solicitante ha encontrado ahora que los aditivos Reductores del Punto de Vertido de la presente invención, que comprenden determinadas mezclas o soluciones de mezclas de copolímeros de Etileno-Acetato de Vinilo (EVA), teniendo cada uno de ellos un contenido diferente de comonomero de acetato de vinilo, garantizan una mejor efectividad en la disminución del punto de gelificación de petróleos crudos que tienen un alto contenido de parafinas con respecto a los aditivos de la técnica anterior.

15 De hecho, se ha observado un potente efecto sinérgico entre los componentes de las mezclas usadas con respecto a las calidades de EVA individuales (copolímeros), en la disminución del punto de vertido de dichos petróleos crudos. El uso de calidades de EVA caracterizadas por diferentes porcentajes de comonomero de Acetato de Vinilo (VA, de sus iniciales en inglés, Vinyl Acetate), seleccionados adecuadamente, y por tanto por fracciones de polietileno que tienen una longitud promedio diferente, permite ampliar el rango de acción del aditivo Reductor del Punto de Vertido, haciendo posible actuar sobre una mayor fracción de parafinas presente en el petróleo crudo de interés y reducir el punto de gelificación del petróleo crudo de forma más eficaz. En particular, se han obtenido mejores resultados combinando la mezcla de copolímeros EVA con un agente dispersante (tensoactivo) que tiene un HLB > 10. La adición del agente dispersante permite reducir o prevenir la deposición de residuos parafínicos, mientras que se ha demostrado que es totalmente ineficaz si se usa solo.

20 Un objeto de la presente invención se refiere por tanto a una composición sinérgica, también descrita en las reivindicaciones adjuntas, adecuada para reducir el punto de vertido de petróleos crudos parafínicos, también por debajo de 10°C, que comprende (o que consiste en) al menos dos copolímeros de etileno-acetato de vinilo, posiblemente disueltos en un disolvente, que tienen respectivamente un peso molecular promedio en peso M_w que varía de 25.000 a 100.000 Dalton (medido por GPC), un contenido de monómero de acetato de vinilo que varía de 15 a 50% en peso, con la condición de que el contenido de monómero de acetato de vinilo en los respectivos copolímeros difiera, uno con respecto al otro, en más de un 5% en una base en peso. En otras palabras, la diferencia en la concentración del comonomero de VA, entre un copolímero EVA y otro, es mayor de 5% en peso.

25 De forma alternativa, la mezcla sinérgica que comprende al menos dos copolímeros de etileno-acetato de vinilo que tienen diferente concentración de monómero de acetato de vinilo, puede sustituirse por una mezcla, también sinérgica, que comprende o que consiste en uno o más copolímeros de etileno-acetato de vinilo, como antes, y al menos un polímero de (met)acrilato de alquilo donde el grupo alquilo o cadena lateral alquilo contiene de 8 a 25 átomos de carbono. La concentración de polímero de (met)acrilato de alquilo en esta segunda composición sinérgica, que es otro objeto de la presente invención, varía de 1 a 50% en peso.

30 Los copolímeros EVA son resinas poliméricas semicristalinas sintetizadas mediante la copolimerización de etileno con el segundo monómero de VA polar, por medio de un proceso a alta presión a través de síntesis de radicales. Durante el proceso de síntesis, el comonomero es insertado de un modo totalmente al azar en las cadenas poliméricas. Como la cinética de reacción del etileno y el acetato de vinilo son muy similares, el contenido de comonomero en los copolímeros EVA es en cualquier caso igual a la concentración de VA en la mezcla de reacción, también bajo las condiciones experimentales adoptadas. Como el comonomero es insertado al azar y no de forma regular en las cadenas, sin embargo, los copolímeros EVA están caracterizados por secciones de polietileno, entre una molécula de VA y la siguiente, que tienen una longitud diferente, es decir, por una distribución de fracciones de "polietileno" compuestas de un número diferente de átomos de carbono. La longitud más probable de las secciones de polietileno, sobre la cual se centra la distribución, depende directamente del contenido de VA (Salyer, Kenyon, Journal of Polymer Science: Parte A-1, Vol. 9 (1997), 3083-3103). Numerosas propiedades de copolímeros EVA dependen del porcentaje de comonomero de VA y, entre estas, por ejemplo, también el punto de cristalización que disminuye linealmente con el aumento en el contenido de VA en las cadenas.

35 La parte de polietileno de los copolímeros EVA puede cristalizar junto con las fracciones de parafina presentes en los petróleos crudos, mientras que el grupo acetato polar previene el crecimiento excesivo de los cristales al alterar o trastornar la estructura cristalina. La cristalización conjunta mejorará cuando las secciones de parafinas y polietileno de los copolímeros EVA tengan una longitud comparable.

40 Puesto que los petróleos crudos están caracterizados por diversas fracciones parafínicas que tienen diferentes longitudes, la ventaja de usar las mezclas de calidades de EVA que tienen un contenido diferente de VA, en lugar de calidades individuales, radica en el hecho de que se incrementa la distribución de las secciones de polietileno que pueden cristalizar junto con una mayor gama de parafinas, disminuyendo de este modo el PV de forma más efectiva. Basándose en lo que se especifica antes, el uso de EVA con contenidos de VA que son tales que son al menos parcialmente inmiscibles entre sí, es decir, que cada uno mantiene un punto de cristalización diferente cuando se mezclan entre sí, demuestra ser particularmente efectivo.

- De acuerdo con un aspecto preferido de la composición sinérgica objeto de la presente invención, el número de copolímeros EVA varía de 2 a 6, más preferiblemente de 3 a 5. Se prefieren los copolímeros EVA que tienen un peso molecular promedio en peso M_w que varía de 25.000 a 100.000 Dalton, más preferiblemente de 25.000 a 80.000 Dalton. La concentración mínima de un copolímero EVA genérico en la mezcla sinérgica es al menos 5% en peso, preferiblemente de 10 a 60% en peso.
- Además, de acuerdo con la presente invención, el contenido de monómero de acetato de vinilo en el copolímero EVA varía preferiblemente de 18 a 45% en peso, más preferiblemente de 20 a 40% en peso, dicho contenido, en una base en peso, difiere entre un copolímero y otro en más de un 5%, preferiblemente de 7 a 22%.
- Las mezclas de copolímeros EVA objeto de la presente invención, pueden aplicarse a una concentración muy baja, por ejemplo, de 50 a 1.500 ppm (peso) del copolímero total con respecto al petróleo crudo, preferiblemente de 100 a 1000 ppm, después de disolverse, por ejemplo, en una solución de un disolvente o vehículo adecuado.
- En particular, se considera que son particularmente preferidas mezclas de 3 copolímeros EVA con un contenido de VA de 20-30-40% o 24-33-40% respectivamente, por ejemplo. Preferiblemente, la proporción en peso de los copolímeros de la mezcla puede definirse sustancialmente de forma empírica con referencia a la distribución de peso molecular de las ceras/parafinas del petróleo crudo (con referencia a las cadenas parafínicas lineales que tienen un alto contenido de átomos de carbono (C) de entre 18 y 50). También es efectivo seleccionar los aditivos probando los mismos con antelación de forma individual en una cantidad predeterminada (por ejemplo, 1000 ppm (peso) cada uno), y a continuación, una vez identificado el intervalo de VA que más interfiere con el PV, añadir los otros dos aditivos vecinos (con ΔVA igual a aproximadamente 7 en una cantidad de aproximadamente 1/4 del aditivo más efectivo). La mezcla así formada puede volver a usarse a 1000 ppm (peso), por ejemplo, obteniendo un resultado mejorado. Puede ser también conveniente usar dos aditivos vecinos que tengan un contenido de VA que es tal que comprende el que es el aditivo más efectivo en cantidades equivalentes, obteniendo un efecto mejorado junto con un tercer aditivo con un contenido igual a 1/4 de los dos primeros. Cada uno de los copolímeros antes citados puede sustituirse por una mezcla de dos copolímeros que tengan un VA promedio igual al que se desea y con un VA de los componentes individuales que no difiere en más de un 5% (por tanto, por ejemplo, 20-(28-33)-40%).
- La presencia de diversos copolímeros EVA que cristalizan junto con las n-parafinas presentes en el petróleo crudo, también altera los elementos a introducir durante toda la fase de cristalización de las mismas ceras de petróleo, obteniendo la modificación de los cristales de n-parafinas así formados en el intervalo completo de temperaturas de cristalización para petróleos crudos caracterizados por un alto contenido de ceras y un alto punto de vertido.
- La mezcla sinérgica de copolímeros EVA objeto de la presente invención puede usarse de forma ventajosa junto con un tensioactivo con un Equilibrio Hidrófilo Lipófilo (HLB) ≥ 10 , preferiblemente que varía de 10 a 15, tal como, por ejemplo, un alquil C_8 - C_{18} -fenol etoxilado, alcoholes C_8 - C_{18} etoxilados o propoxilados, alquilatos C_2 - C_6 de sorbitol y mezclas de los mismos.
- La mezcla sinérgica de copolímeros EVA objeto de la presente invención, también puede asociarse con el uso de un tipo diferente de RPV, tal como un polímero de (met)acrilato de alquilo (adyuvante) donde el grupo alquilo o cadena lateral alquilo contiene de 8 a 25 átomos de carbono, preferiblemente de 12 a 22, con el fin de obtener PV particularmente bajos, menores de 0°C. En particular, adyuvantes que consisten en mezclas de dichos polímeros acrílicos son adecuados, donde de 10 a 40% en peso consiste en polímeros caracterizados por cadenas laterales alquilo C_{12} - C_{14} (radicales alquilo), de 40 a 80% en peso de cadenas laterales alquilo C_{16} - C_{18} (radicales alquilo) y de 0 a 30% en peso de cadenas laterales alquilo C_{18} - C_{22} (radicales alquilo).
- El adyuvante del RPV, cuando está presente, se usa en una cantidad que varía de 1 a 50% en peso, preferiblemente de 7 a 35% en peso de la mezcla sinérgica total con los copolímeros EVA. Se prefieren particularmente mezclas sinérgicas que contienen de 10% a 30% en peso de adyuvante de poli(met)acrilato de alquilo.
- Otro objeto de la presente invención, como se describe en las reivindicaciones adjuntas, se refiere a un proceso para reducir el punto de vertido de petróleos crudos parafínicos que tienen un contenido de parafinas $> C_5$, por ejemplo, C_5 - C_{100} , que varía de 5 a 35% en peso, preferiblemente de 10 a 25% en peso, comprendiendo dicho proceso (o consistiendo en) añadir, al petróleo bruto, la mezcla sinérgica de copolímeros EVA, también objeto de la presente invención y descrita previamente, posiblemente diluida con anterioridad, de acuerdo con métodos bien conocidos por los expertos en el campo técnico, en un disolvente orgánico, preferiblemente aromático, tal como tolueno, xileno, etilbenceno, "disolvente nafta 100", "disolvente nafta 150"; disolvente alifático tal como hexano, ciclohexano, decalina; disolventes polares tales como, por ejemplo, acetofenona, ciclohexanona; o mezclas de los mismos, preferiblemente la mezcla de acetofenona/aromático, en una mezcla 30/70 (partes en peso).
- Un tercer objeto de la presente invención, también descrito en las reivindicaciones adjuntas, se refiere a un petróleo crudo parafínico caracterizado por un punto de vertido también menor de 10°C que comprende (o que consiste en):
- i. un petróleo crudo parafínico con un contenido promedio de parafinas mayor de 5% en peso; y
 - ii. 50-1.500 ppm (en peso) con respecto al petróleo crudo, de una composición sinérgica que comprende (o que consiste en) al menos dos copolímeros de etileno-acetato de vinilo, posiblemente disueltos en un disolvente, que

tienen respectivamente un peso molecular promedio en peso M_w que varía de 25.000 a 100.000 Dalton (medido por GPC), un contenido de monómero de acetato de vinilo que varía de 15 a 50% en peso, con la condición de que el contenido de monómero de acetato de vinilo en los respectivos copolímeros difiera entre sí en más de un 5% en una base en peso.

- 5 La presente invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos que representan una forma de realización ilustrativa y no limitante de la presente invención.

Se usaron mezclas de calidades de EVA, caracterizadas por porcentajes de VA que varían de 12 a 45% en peso, un índice de fluidez (ISO 1133) que varía de 3 g/10' a 800 g/10' un peso molecular promedio en peso (medido por GPC a alta temperatura) que varía de 25.000 a 100.000 Dalton.

- 10 Se prepararon soluciones de copolímeros EVA en disolventes aromáticos (xileno, mezclas de xileno/acetofenona 70/30) en concentraciones que varían de 1% a 10% de la parte polimérica; la mezcla de calidades de EVA usadas (el porcentaje de VA y las proporciones entre los componentes) se crea en relación con el contenido y composición de la fracción parafínica del petróleo crudo. La mezcla de copolímeros EVA se diluyó en el disolvente mediante mezcla en caliente (70-85°C) durante al menos 30-60 minutos. El aditivo y tensioactivo de nonilfenol etoxilado se añadieron al petróleo crudo a temperatura ambiente, calendando el petróleo crudo solo hasta la temperatura suficiente para hacerlo fluido ($T = 30-40^\circ\text{C}$), o después de su temperatura de activación, o a una temperatura intermedia. La mezcla se mezcló a continuación por agitación manual vigorosa. El tensioactivo puede añadirse al petróleo crudo bien individualmente o disuelto en solución con los copolímeros EVA.

- 20 En particular, el petróleo crudo sometido a la prueba es un petróleo crudo parafínico que tiene un PV de 27°C, caracterizado por una fracción parafínica elevada (21% m/m, concentración medida aplicando el método BP237).

El punto de vertido del petróleo crudo como tal y que contiene aditivos se midió de acuerdo con las condiciones de la norma ASTM D5853 y ASTM D97, después de la "activación" del petróleo crudo por tratamiento térmico a una temperatura de aproximadamente 85°C.

- 25 Los resultados obtenidos se proporcionan a continuación. Se llevaron a cabo pruebas en blanco para verificar que el disolvente no influía en el resultado.

Los valores del punto de vertido medidos para los aditivos de EVA añadidos individualmente también se indican (ejemplos comparativos A-N y P) en dos concentraciones diferentes en el petróleo crudo (500 ppm y 1.000 ppm en peso).

Tabla 1 (resultados comparativos)

			Aditivo (ppm)	Tensioactivo (ppm)	PV (°C)	
	Petróleo crudo parafínico	%	0	0	27	
A	1% de Aditivo en Xileno	EVA (18% VA, 150 g/10')	100	500	0	27
				1000	0	21
B	1% de Aditivo en Xileno	EVA (20% VA, 20 g/10')	100	500	0	24
				1000	0	27
C	1% de Aditivo en Xileno	EVA (23% VA, 5,5 g/10')	100	500	0	15
				1000	0	12
D	1% de Aditivo en Xileno	EVA (28% VA, 25 g/10')	100	500	0	18
				1000	0	15
E	1% de Aditivo en Xileno	EVA (28% VA, 40 g/10')	100	500	0	18
				1000	0	15

			Aditivo (ppm)	Tensioactivo (ppm)	PV (°C)	
F	1% de Aditivo en Xileno	EVA (28% VA, 150 g/10')	100	500	0	15
				1000	0	12
G	1% de Aditivo en Xileno	EVA (28% VA, 800 g/10')	100	500	0	18
				1000	0	12
H	1% de Aditivo en Xileno	EVA (33% VA, 45 g/10')	100	500	0	18
				1000	0	27
I	1% de Aditivo en Xileno	EVA (39% VA, 60 g/10')	100	500	0	24
				1000	0	27
L	1% de Aditivo en Xileno	Poliacrilato C ₁₂ -C ₁₈	100	500	0	27
				1000	0	21
M	1% de Aditivo en Xileno	Poliacrilato C ₁₂ -C ₂₂	100	500	0	21
				1000	0	21
N	1% de Aditivo en Xileno	Poliacrilato C ₁₈ -C ₂₂	100	500	0	24
				1000	0	24
P	1% de Aditivo en Xileno	Poliacrilato C ₁₂ -C ₂₂	50	1000	200	18
		EVA (28% VA, 800 g/10')	50			

Tabla 2 (Resultados de acuerdo con la invención)

			Aditivo (ppm)	Tensioactivo (ppm)	PV (°C)	
	Petróleo crudo parafínico		0	0	27	
	Tensioactivo		0	1000	27	
1	5% de Aditivo en Xileno/Acetofenona 70/30	EVA (20% VA, 20 g/10')	25%	50	1000	18
		EVA (28% VA, 40 g/10')	25%			
		EVA (33% VA, 45 g/10')	25%	1000	1000	9
		EVA (40% VA, 60 g/10')	25%			
2	8% de Aditivo en Xileno/Acetofenona 70/30	EVA (20% VA, 20 g/10')	25%	1000	1000	9
		EVA (28% VA, 40 g/10')	25%			

				Aditivo (ppm)	Tensioactivo (ppm)	PV (°C)
		EVA (33% VA, 45 g/10')	25%			
		EVA (40% VA, 60 g/10')	25%			
3	10% de Aditivo en Xileno/Acetofenona 70/30	EVA (20% VA, 20 g/10')	25%	1000	0	9
		EVA (28% VA, 40 g/10')	25%			
		EVA (33% VA, 45 g/10')	25%	1000	1000	9
		EVA (40% VA, 60 g/10')	25%			
4	5% de Aditivo en Xileno	EVA (20% VA, 20 g/10')	25%	200	1000	18
		EVA (28% VA, 40 g/10')	25%	500	1000	12
		EVA (33% VA, 45 g/10')	25%	1000	1000	9
		EVA (40% VA, 60 g/10')	25%	1500	1000	9
5	5% de Aditivo en Xileno/Acetofenona 70/30	EVA (18% VA, 150 g/10')	25%	50	1000	12
		EVA (28% VA, 800 g/10')	25%			
		EVA (33% VA, 45 g/10')	25%	1000	1000	9
		EVA (39% VA, 60 g/10')	25%			
6	5% de Aditivo en Xileno	EVA (18% VA, 150 g/10')	25%	200	1000	12
		EVA (28% VA, 800 g/10')	25%	500	1000	12
		EVA (33% VA, 45 g/10')	25%	1000	1000	9
		EVA (39% VA, 60 g/10')	25%	1000	200	9
7	5% de Aditivo en Xileno	EVA (20% VA, 20 g/10')	17%	1000	1000	9
		EVA (28% VA, 800 g/10')	35%			
		EVA (39% VA, 60 g/10')	48%			
8	5% de Aditivo en Xileno	EVA (20% VA, 20 g/10')	17%	1000	1000	6
		EVA (28% VA, 800 g/10')	33%			
		EVA (39% VA, 60 g/10')	17%			
		Poliacrilato C ₁₈ -C ₂₂	33%			
9	5% de Aditivo en Xileno	EVA (20% VA, 20 g/10')	17%	1000	1000	3
		EVA (28% VA, 800 g/10')	33%			

ES 2 667 431 T3

				Aditivo (ppm)	Tensioactivo (ppm)	PV (°C)
		EVA (39% VA, 60 g/10')	17%			
		Poliacrilato C ₁₂ -C ₂₂	33%			
10	5% de Aditivo en Xileno	EVA (20% VA, 20 g/10')	10%	500	200	9
		EVA (28% VA, 800 g/10')	50%	750	200	3
		EVA (39% VA, 60 g/10')	10%	1000	200	3
		Poliacrilato C ₁₂ -C ₂₂	30%	1500	200	3
11	5% de Aditivo en Xileno	EVA (18% VA, 150 g/10')	10%	1000	200	9
		EVA (28% VA, 800 g/10')	32%			
		Poliacrilato C ₁₂ -C ₂₂	26%			
		EVA (39% VA, 60 g/10')	32%			
12	5% de Aditivo en Xileno	EVA (23% VA, 5,5 g/10')	52%	1000	200	0
		EVA (33% VA, 45 g/10')	30%			
		EVA (39% VA, 60 g/10')	18%			
13	5% de Aditivo en Xileno	Poliacrilato C ₁₂ -C ₁₈	25%	1000	200	3
		Poliacrilato C ₁₈ -C ₂₂	10%			
		EVA (18% VA, 150 g/10')	7%			
		EVA (23% VA, 5,5 g/10')	11%			
		EVA (28% VA, 150 g/10')	13%			
		EVA (33% VA, 45 g/10')	16%			
		EVA (39% VA, 60 g/10')	18%			
14	5% de Aditivo en Xileno	Poliacrilato C ₁₂ -C ₂₂	26%	1000	200	3
		EVA (18% VA, 150 g/10')	7%			
		EVA (23% VA, 5,5 g/10')	12%			
		EVA (28% VA, 150 g/10')	15%			
		EVA (33% VA, 45 g/10')	20%			
		EVA (39% VA, 60 g/10')	20%			
15	5% de Aditivo en Xileno	EVA (20% VA, 20 g/10')	10%	1000	200	3

				Aditivo (ppm)	Tensioactivo (ppm)	PV (°C)
		EVA (28% VA, 25 g/10')	50%			
		EVA (39% VA, 60 g/10')	10%			
		Poliacrilato C ₁₂ -C ₂₂	30%			
16	5% de Aditivo en Xileno	EVA (23% VA, 5,5 g/10')	47%	1000	200	-6
		EVA (33% VA, 45 g/10')	25%			
		EVA (39% VA, 60 g/10')	18%			
		Poliacrilato C ₁₂ -C ₂₂	10%			

5 Las mezclas de aditivos probados (Ejemplos 1-16), añadidas al petróleo crudo parafínico en concentraciones iguales a 1000 ppm en peso, produjeron reducciones en el punto de vertido de hasta -6°C, mientras que los productos EVA o poliacrilatos de alquilo añadidos individualmente (concentración final en el petróleo crudo de 1.000 ppm) condujeron a reducciones peores en el punto de vertido (Ejemplos A-N y P). Esto confirma el efecto sinérgico de las calidades de EVA, caracterizadas por contenidos diferentes de comonomero VA, en la reducción del punto de gelificación en el "petróleo crudo céreo" probado para la cristalización junto con un rango más amplio de n-parafinas.

10 Se apreciará que algunos de los aditivos usados demostraron ser casi totalmente ineficientes si se añaden solos, mientras que produjeron reducciones significativas en el PV cuando se mezclaron con otros productos. En particular, en los Ejemplos 1-2-3-4, puede observarse cómo la adición de tan solo 250 ppm de un aditivo que individualmente demostró ser poco efectivo (Ejemplo E), causa, cuando se mezcla con otros copolímeros EVA, una reducción adicional del PV con respecto al aditivo usado solo en una concentración igual a 1000 ppm. Se apreciará que los otros copolímeros EVA usados en las mezclas de los Ejemplos 1, 2, 3 y 4 demostraron ser no efectivos (Ejemplos B-H-I) cuando se usan individualmente.

15 Las formulaciones se concibieron de acuerdo con los criterios descritos antes, es decir, se prepararon mezclas de copolímeros EVA, que consisten en copolímeros caracterizados por diferencias en el porcentaje de VA mayores de 5% y, preferiblemente iguales a al menos 7%. Las pruebas de PV llevadas a cabo con mezclas que consisten en copolímeros que tienen contenidos más próximos de VA, de hecho, indicaron que el uso de un número mayor de copolímeros EVA que tienen porcentajes similares de comonomero ($\Delta VA \leq 5\%$) no implica una mejora significativa en la eficacia del aditivo (véanse los Ejemplos 1-7), en particular si se usan en ausencia del adyuvante de polimetacrilato de alquilo.

25 Finalmente, los mejores resultados en la reducción del punto de vertido se obtuvieron probando mezclas de copolímeros EVA con diferentes contenidos de VA a las cuales se añadieron polimetacrilatos de alquilo caracterizados por cadenas laterales C₁₂-C₂₂. La adición de estos productos, de hecho, condujo a una ampliación adicional de la distribución de las secciones de polietileno en el aditivo, capaces de cristalizar junto con las n-parafinas presentes en el petróleo crudo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición polimérica adecuada para reducir el punto de vertido de petróleos crudos parafínicos que comprende una mezcla sinérgica que incluye al menos dos copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) que tienen un peso molecular promedio M_w que varía de 25.000 a 100.000 Dalton (medido por GPC), un contenido de monómero de acetato de vinilo (VA) que varía de 15 a 50% en peso, respectivamente, con la condición de que el contenido de monómero de acetato de vinilo en los copolímeros respectivos difiere entre sí en un valor mayor de 5% en una base en peso.
2. La composición polimérica según la reivindicación 1, donde el número de copolímeros EVA en la mezcla sinérgica varía de 2 a 6.
- 10 3. La composición polimérica según la reivindicación 1 o 2, donde los copolímeros EVA tienen un peso molecular promedio en peso M_w que varía de 25.000 a 80.000 Dalton.
4. La composición polimérica según la reivindicación 1, 2 o 3, donde el contenido de comonómeros de VA, en una base en peso, difiere de un copolímero a otro en un valor de 7 a 22%.
- 15 5. La composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la mezcla sinérgica comprende tres copolímeros EVA que tienen un contenido de comonómero de acetato de vinilo de 20, 30 y 40% en peso, respectivamente.
6. La composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores de 1 a 4, donde la mezcla sinérgica comprende tres copolímeros EVA que tienen un contenido de comonómero de acetato de vinilo de 24, 33 y 40% en peso, respectivamente.
- 20 7. La composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la concentración de un copolímero EVA individual, en la mezcla sinérgica, es igual o mayor de 5% en peso.
8. La composición polimérica según la reivindicación 7, donde la concentración de dicho copolímero EVA en la mezcla sinérgica varía de 10 a 60% en peso.
- 25 9. La composición polimérica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde está presente un polímero de (met)acrilato de alquilo en la mezcla sinérgica en una cantidad que varía de 1 a 50% en peso, donde el grupo alquilo contiene de 8 a 25 átomos de carbono.
10. La composición polimérica según la reivindicación 9, donde el grupo alquilo consiste en 10-40% en peso de cadenas laterales C_{12-14} , 40-80% en peso de cadenas laterales C_{16-18} y 0-30% en peso de cadenas laterales C_{18-22} .
- 30 11. Un proceso para reducir el punto de vertido de un petróleo crudo parafínico que tiene un contenido en parafinas mayor de 5% en peso, que comprende añadir, al petróleo crudo parafínico, de 50 a 1.500 ppm (en peso), con respecto al petróleo crudo, de una mezcla sinérgica que comprende al menos dos copolímeros de etileno-acetato de vinilo que tienen, respectivamente, un peso molecular promedio M_w que varía de 25.000 a 100.000 Dalton (medido por GPC), un contenido de monómero de acetato de vinilo que varía de 15 a 50% en peso, con la condición de que el contenido de monómero de acetato de vinilo en los copolímeros respectivos difiere en un valor mayor de 5% en una base en peso.
- 35 12. El proceso para reducir el punto de vertido de un petróleo crudo parafínico que tiene un contenido en parafinas mayor de 5% en peso, según la reivindicación 11, que comprende:
 - 40 a. disolver una mezcla sinérgica, en un disolvente orgánico, que comprende al menos dos copolímeros de etileno-acetato de vinilo que tienen un peso molecular promedio M_w que varía de 25.000 a 100.000 Dalton (medido por GPC), un contenido de monómero de acetato de vinilo que varía de 15 a 50% en peso, respectivamente, con la condición de que el contenido de monómero de acetato de vinilo en los copolímeros respectivos difiere en un valor mayor de 5% en una base en peso.
 - 45 b. añadir la mezcla sinérgica de la etapa (a) al petróleo crudo parafínico a la temperatura de fluidificación del petróleo crudo, con una concentración de la mezcla sinérgica en el petróleo crudo que varía de 50 a 1.500 ppm.
13. El proceso según la reivindicación 11 o 12, donde la mezcla sinérgica comprende de 1 a 50% en peso de un polímero de (met)acrilato de alquilo, donde el grupo alquilo contiene de 8 a 25 átomos de carbono.
14. El proceso según la reivindicación 12 o 13, donde la solución (a) comprende de 1 a 10% en peso de mezcla sinérgica (a).
- 50 15. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones de 12 a 14, donde el disolvente orgánico está seleccionado de un disolvente aromático, hidrocarburo alifático, un disolvente polar, o mezclas de los mismos.

16. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones de 11 a 15, donde la mezcla sinérgica se añade al petróleo crudo parafínico junto con un tensioactivo con un Equilibrio Hidrófilo Lipófilo (HLB), mayor o igual que 10.

17. Un petróleo crudo parafínico caracterizado por un punto de vertido incluso menor de 10°C que comprende:

- 5 i. un petróleo crudo parafínico con un contenido promedio de parafinas mayor de 5% en peso; y
- ii. 50-1.500 ppm (en peso) con respecto al petróleo crudo, de una composición sinérgica que comprende al menos dos copolímeros de etileno-acetato de vinilo, posiblemente disueltos en un disolvente, que tienen un peso molecular promedio en peso M_w que varía de 25.000 a 100.000 Dalton (medido por GPC), un contenido de monómero de acetato de vinilo que varía de 15 a 50% en peso, con la condición de que el
- 10 contenido de monómero de acetato de vinilo en los respectivos copolímeros difiere entre sí en un valor mayor de 5% en una base en peso.