

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 760 350**

51 Int. Cl.:

**C08F 212/08** (2006.01)

**C08F 222/12** (2006.01)

**C10M 145/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.07.2016 PCT/EP2016/001276**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.01.2017 WO17012716**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2016 E 16744664 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 3325525**

54 Título: **Uso de aditivos poliméricos para fluidos que contienen parafina**

30 Prioridad:

**23.07.2015 EP 15178148**

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

**13.05.2020**

73 Titular/es:

**SASOL PERFORMANCE CHEMICALS GMBH  
(100.0%)  
Anckelmannsplatz 1  
20537 Hamburg, DE**

72 Inventor/es:

**HERZOG, OLIVER;  
SCHERF, SABINE;  
RUFFMANN, MICHAEL y  
BREUER, WOLFGANG**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 760 350 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**

Uso de aditivos poliméricos para fluidos que contienen parafina

5 La presente invención se refiere al uso de aditivos poliméricos en fluidos que contienen parafina como depresores del punto de fluidez y/o mejoradores del flujo a baja temperatura, comprendiendo los aditivos poliméricos elementos estructurales de estireno y éster dialquílico de ácido maleico, y a un método de reducción del punto de fluidez y mejora de las propiedades de flujo a baja temperatura de mejoradores de fluidos que contienen parafina. Según otro aspecto, los aditivos poliméricos se usan en un método de reducción del punto de fluidez y/o de reducción de las propiedades de flujo en frío de un fluido que contiene parafina.

15 La temperatura más baja a la que los fluidos todavía pueden fluir, en general, se conoce como el punto de fluidez. Si, por ejemplo, la temperatura del crudo alcanza la temperatura de aparición de cera (WAT) o se encontrará por debajo de dicha temperatura, pueden precipitar cristales de cera en la solución, que puede provocar la obstrucción de las tuberías y el equipo, acompañado de graves problemas operacionales. Estos problemas tienen que ser tratados de un modo eficiente para la producción de crudo. Se han desarrollado diversos depresores del punto de fluidez y mejoradores del flujo para añadir en bajas concentraciones a las composiciones de crudo, para afectar el crecimiento de cristales de cera y mejorar así las propiedades de flujo del crudo. Los depresores del punto de fluidez están normalmente estructurados en esas partes de las moléculas que están interaccionando con los cristales de cera de parafina, y co-cristalizarían con las ceras de parafina. Otros objetos de los depresores del punto de fluidez son reducir las fuerzas cohesivas entre los cristales de cera y prevenir el crecimiento de las matrices de cera.

25 Varios compuestos han demostrado ser eficientes depresores del punto de fluidez y mejoradores del flujo. Por ejemplo, los copolímeros producidos haciendo reaccionar amidas cíclicas, tales como vinilpirrolidona, con monómeros de alfa-olefina de cadena de carbonos larga han demostrado ser eficientes depresores del punto de fluidez. Otros ejemplos incluyen ésteres de poli(metacrilato de alquilo) que se han preparado por la transesterificación de poli(acrilato de metilo) y alcoholes de cadena larga lineal (documento de patente US 2011/0190438).

30 El copolímero de poliestireno-anhídrido maleico (PSMA) también se ha usado ampliamente como un depresor del punto de fluidez debido a sus buenas propiedades y bajo coste. El PSMA es básicamente insoluble en petróleo. La esterificación de PSMA con alcoholes grasos lineales de cadena larga produce compuestos que son solubles en petróleo.

35 Además, estos compuestos pueden tener propiedades tensioactivas (es decir, contienen un grupo hidrófilo polar y un grupo hidrófobo). [Al-Sabagh A. M. et al, Journal of Petroleum Science and Engineering 65 (2009) 139-146]. El documento de patente US 3.574.575 describe la síntesis de ésteres de copolímeros de estireno-anhídrido maleico que se pueden usar como mejoradores de la fluidez en composiciones de petróleo de hidrocarburos líquidos.

40 La memoria descriptiva resume la síntesis de ésteres usando alcoholes lineales de diferentes longitudes de cadena de carbono (normalmente desde 20 hasta 24 átomos de carbono en la porción de alquilo). Los ésteres se añaden a crudos en cantidades variables entre 50 y 10000 ppm, en peso, para demostrar la eficacia. Los puntos de fluidez se redujeron normalmente en 25 °C, dependiendo de la combinación de los depresores del punto de fluidez (PPDs) específicos y la composición de petróleo usada para demostrar la elevada fluidez.

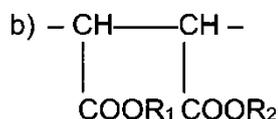
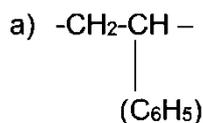
45 Los polímeros de estireno-éster alquílico de ácido maleico que tienen grupos alquilo ramificados y lineales ya se conocen de los documentos de patente US 2009/0312210 A1 y US 5703023. Pero estas referencias no pueden sugerir el uso de los aditivos poliméricos como depresores del punto de fluidez y/o mejoradores del flujo a baja temperatura.

50 Se conoce del estado de la técnica la incorporación de restos de alquilo ramificados en el esqueleto de polímero del depresor del punto de fluidez, proporcionando efectos depresores del punto de fluidez y de inhibición de ceras muy malos, si alguno, cuando se compara con el uso de solo cadenas de carbono lineales.

55 Existe una necesidad continua de desarrollar depresores del punto e inhibidores de ceras adicionales para el tratamiento de diversos fluidos parafínicos y operaciones del campo petrolífero, especialmente cuando se investiga el desarrollo de nuevos campos petrolíferos con crudos más pesados.

**Sumario de la invención**

60 El objetivo de la presente invención es proporcionar un aditivo polimérico para su uso como un inhibidor de ceras y depresor del punto de fluidez, y al mismo tiempo mejorar las propiedades de flujo en frío. En particular, la presente invención se refiere al uso de polímeros de estireno-éster dialquílico de ácido maleico. Más particularmente, la invención se refiere al uso de copolímeros de estireno-éster alquílico de ácido maleico, donde los grupos éster se preparan a partir de mezclas de alcoholes grasos lineales y ramificados de cadena larga. El polímero de estireno-éster alquílico de ácido maleico comprende los siguientes elementos estructurales:



[1]

en donde

- 5
- $R_1, -R_2$  = son, independiente entre sí, un grupo alquilo C10 a C50; siendo el grupo alquilo ramificado o lineal, la relación entre los grupos alquilo lineales y los grupos alquilo ramificados está en el intervalo desde 95:5 hasta 5:95 (% en peso), preferentemente 10:90 hasta 90:10, lo más preferentemente desde 20:80 hasta 80:20,
  - 10 - al menos 90 % del número, preferentemente más de 98 % del número, de los elementos estructurales son a) y b), con respecto al número total de todos los elementos estructurales incorporados en el polímero; y
  - los elementos estructurales a) y b) están presentes en el polímero en una relación (numérica) de desde 80 : 20 hasta 20: 80, con respecto entre sí, o según realizaciones preferidas 75 : 25 hasta 50: 50, preferentemente 60 : 40 hasta 50: 50.

15 Los grupos alquilo ramificados son preferentemente grupos 2-alquil-1-alquilo y también independientes de los mismos los grupos alquilo comprenden preferentemente 12 a 36 átomos de carbono.

20 El polímero tiene preferentemente un índice de acidez inferior a 2 mg de KOH/g, medido según DIN EN 14104.

La cadena de polímero comprende mejor en total 50 a 150 elementos estructurales a) y b) por cadena de polímero.

Según otro aspecto, los polímeros definidos anteriormente se usan en un método de reducción del punto de fluidez y/o de mejora de las propiedades de flujo en frío de un fluido que contiene parafina.

25 El polímero no es un compuesto singular, sino una mezcla de compuestos y hasta la fecha los valores anteriores se refieren a una mezcla de compuestos o en otras palabras una composición de polímeros todos definidos por los valores anteriores.

30 El polímero puede comprender elementos estructurales distintos de a) o b), por ejemplo anhídrido de ácido maleico, o monoésteres de ácido maleico.

35 Se encontró sorprendentemente que las mezclas de estireno-ésteres alquílicos de ácido maleico, donde los grupos éster están hechos de mezclas de alcoholes grasos lineales y ramificados, dan como resultado una marcada mejora referente a la reducción de los puntos de fluidez e inhibición de ceras, así como propiedades de viscosidad a baja temperatura, cuando se añaden a diversos tipos de fluidos que contienen parafina, más particularmente petróleos de alto peso molecular. Estas mezclas mostraron rendimiento mejorado significativo cuando se compararon con o los ésteres de copolímeros de estireno-anhídrido maleico producidos a partir de solo alcoholes grasos ramificados, o ésteres con cadenas alquílicas preparadas a partir de solo alcoholes grasos lineales.

40 Los ejemplos típicos del fluido que contiene parafina son petróleos sintéticos, crudos, aceites de petróleo, petróleos de esquisto o un petróleo de arenas bituminosas, así como mezclas de los mismos. Los "fluidos que contienen parafina" que son de particular interés en la presente invención se pueden caracterizar adicionalmente por una o más de las siguientes propiedades:

- 45
- intervalo del número de carbonos C15 - C80;
  - puntos de fluidez entre 20 °C y 80 °C;
  - 80-95 % (peso) de n-parafinas siendo el resto i-parafinas y/o cicloparafinas;
  - variando los números medios de carbono entre C20 - C50.

50 Se pueden usar 20 a 4000 ppm (peso:peso) de los polímeros en el fluido que contiene parafina, o según una realización preferida 100 ppm a 2000 ppm; preferentemente 300 ppm a 1200 ppm (peso:peso) de los polímeros.

El polímero también se puede usar añadido siendo parte de una composición líquida que comprende

55 (A) 1 a 50 % en peso de los polímeros como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 disueltos

en

(B) 99 a 50 % en peso de un disolvente aromático, preferentemente xileno, tolueno, benceno o mezclas de los mismos, cada uno con respecto al peso total de (A) y (B).

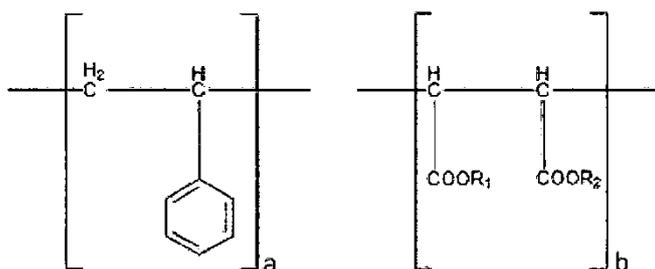
5 En el espíritu de la presente invención, se debe apreciar que, dada la amplia matriz de diferentes tipos de fluidos que contienen parafina que se pueden beneficiar de las propiedades mejoradas de viscosidad a temperatura más baja y menores puntos de fluidez, se puede seleccionar un aditivo que proporciona beneficios óptimos para un fluido que contiene parafina específico siguiendo la enseñanza de las reivindicaciones. Otros aspectos y ventajas de la invención se describen en las reivindicaciones subordinadas o a continuación.

10

### Descripción detallada

La invención hace uso de novedosos polímeros de estireno-ésteres alquílicos de ácido maleico que tienen el siguiente elemento estructural:

15



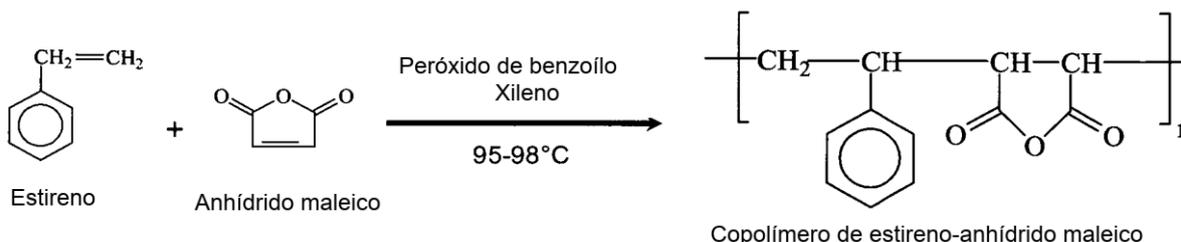
con  $R_1$  y  $R_2$  = alquilo, sin que la secuencia de elementos estructurales resultantes de estireno a) y éster dialquílico de ácido maleico b) necesite necesariamente ser de una naturaleza alterna (a)b) a)b) a)b) ....). Los elementos estructurales también pueden tener una distribución al azar o una estructura de bloque.

20

Los siguientes ejemplos y resultados ilustrarán la preparación de los aditivos poliméricos y demostrarán claramente las ventajas obtenidas. Sin embargo, se debe entender que la invención no se limita a estos compuestos de éster alquílico poliméricos particulares.

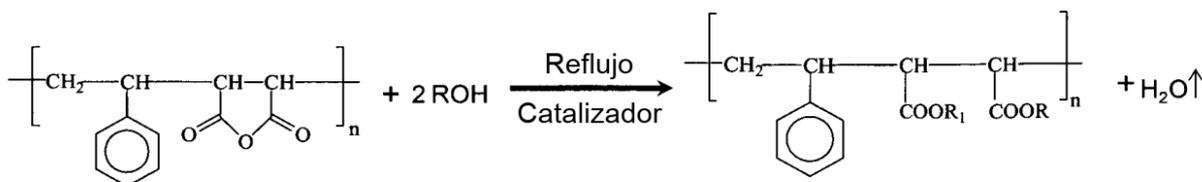
25

Los dos esquemas de reacción a continuación ilustran la síntesis de polímeros de estireno-éster dialquílico de ácido maleico con una estructura alterna. Sin embargo, el producto también se puede sintetizar mediante vías sintéticas alternativas (tales como realizando la esterificación de anhídrido maleico antes de la copolimerización con estireno).



30

El copolímero de estireno-anhídrido maleico se esterifica entonces del siguiente modo:



35

### Sección experimental

Se siguió el siguiente método de preparación general:

40 Se cargaron anhídrido maleico (de Merck y usado como se recibió) y xileno al reactor y se calentaron hasta 95 °C bajo nitrógeno. Se añadieron simultáneamente estireno (de Merck y usado como se recibió) y el iniciador peróxido de benzoilo, disuelto en xileno, gota a gota durante un periodo de 90-120 min en el reactor. La polimerización se

## ES 2 760 350 T3

llevó a cabo durante 6 - 8 horas a 95 - 98 °C.

5 Se midió la finalización de la esterificación al nivel deseado por el índice de acidez del anhídrido maleico sin reaccionar en la solución de polimerización filtrada. El índice de acidez debe ser inferior a 2 mg de KOH/g. Se determinó el peso molecular del copolímero usando mediciones de viscosidad intrínseca y análisis de GPC (MZ-Gel SDplus 100 Å 5 µm 300 x 8 mm/ MZ-Gel SDplus 1000 Å 5µm 300 x 8 mm/Agilent polyPore 5µm 300 x 7,5 mm equipado con una pre-columna Mz-Gel SDplus lineal 5µm 50 x 8 mm, volumen de inyección 20 µL, disolvente THF, caudal 1 ml/min, detección mediante UV (254 nm) e índice de refracción).

10 El valor de la viscosidad intrínseca del copolímero (composición) fue aproximadamente 0,23 dl/g, que representa un peso molecular medio másico Mw de aproximadamente 15000 g/mol.

15 La reacción de esterificación tuvo lugar en el mismo reactor. Se cargó alcohol graso a la suspensión de copolímero/xileno y se calentó hasta que la suspensión se convirtió en una solución transparente.

Se cargó ácido metanosulfónico como catalizador y el reactor se calentó hasta que empezó el reflujo de xileno. La reacción de esterificación se llevó a cabo hasta que se recogió la cantidad teórica de agua. El producto final para la aplicación contuvo aproximadamente 40 % en peso de éster de copolímero de alcohol en xileno.

20 Los alcoholes grasos específicos que se usaron para la preparación de los aditivos poliméricos se describen en la Tabla 1:

Tabla 1:

Análisis típico de alcoholes grasos de cadena larga usados para la preparación de los ésteres de copolímero de estireno-maleico:					
	ISO FOL® 12	ISO FOL® 24	ISO FOL® 32	NAFOL® 24+	NAFOL® 1822
Descripción química	2-butil-octanol	2-decil-tetradecanol	2-tetradecil-octdecanol	Alcoholes, C20-22	Mezcla de alcoholes C18-22
C12 OH	97 min				
C16 OH					1 máx.
C18 OH					41-45
C20 OH					9-13
C22 OH				10 máx.	42-46
C24 OH		97 min		15-30	1 máx.
C26 OH				15-30	
C28 OH				15-30	
C30 OH				5-20	
C32 OH			80 min	15 máx.	
C34 OH				10 máx.	
C36 OH				15 máx.	
Peso molecular medio [g/mol]	186	354	470	408	302
Los alcoholes ISO FOL® fueron alcoholes de Guerbet ramificados, más específicamente, alcoholes primarios saturados con ramificación definida en la posición dos de la cadena de carbono. Los alcoholes de Guerbet se pueden describir químicamente como 2-alkil-1-alcnoles. NAFOL® 24+ se refiere a una mezcla de alcoholes lineales sintéticos C24. NAFOL® 1822 se refiere a una mezcla de alcoholes lineales sintéticos C18-22.					

25 El N° de átomos de carbono dado anteriormente se refiere a la molécula completa y no solo al esqueleto.

30 Se prepararon veintiséis aditivos poliméricos diferentes usando diversos ácidos grasos como se ha descrito anteriormente, según el procedimiento de síntesis general como se ha explicado previamente. Los acrónimos para los diferentes mejoradores del flujo preparados se describen a continuación:

*Caracterización de mejoradores del flujo evaluados:*

PSMA- N1822	Se usó el alcohol NAFOL 1822 para esterificar el copolímero de estireno-anhídrido maleico.
PSMA-24+:	Se usó el alcohol NAFOL 24+ para esterificar el copolímero de estireno-anhídrido maleico.
PSMA-I12	Se usó el alcohol ISO FOL 12 para esterificar el copolímero de estireno-anhídrido maleico.

(continuación)

PSMA-I24	Se usó el alcohol ISOFOL 24 para esterificar el copolímero de estireno-anhídrido maleico.
PSMA-I32	Se usó el alcohol ISOFOL 32 para esterificar el copolímero de estireno-anhídrido maleico.
PSMA-70 % de I12	Se usó una mezcla de alcoholes para esterificar el copolímero de estireno-anhídrido maleico: 70 % en peso de ISOFOL 12 y 30 % en peso de NAFOL 24+
PSMA-50 % de I12	Se usó una mezcla de alcoholes para esterificar el copolímero de estireno-anhídrido maleico: 50 % en peso de ISOFOL 12 y 50 % en peso de NAFOL 24+.
PSMA-30 % de I12	Se usó una mezcla de alcoholes para esterificar el copolímero de estireno-anhídrido maleico: 30 % en peso de ISOFOL 12 y 70 % en peso de NAFOL 24+.
PSMA-70 % de I24	Se usó una mezcla de alcoholes para esterificar el copolímero de estireno-anhídrido maleico: 70 % en peso de ISOFOL 24 y 30 % en peso de NAFOL 24+.
PSMA-50 % de I24	Se usó una mezcla de alcoholes para esterificar el copolímero de estireno-anhídrido maleico: 50 % en peso de ISOFOL 24 y 50 % en peso de NAFOL 24+.
PSMA-30 % de I24	Se usó una mezcla de alcoholes para esterificar el copolímero de estireno-anhídrido maleico: 30 % en peso de ISOFOL 24 y 70 % en peso de NAFOL 24+.
PSMA-70 % de I32	Se usó una mezcla de alcoholes para esterificar el copolímero de estireno-anhídrido maleico: 70 % en peso de ISOFOL 32 y 30 % en peso de NAFOL 24+.
PSMA-50 % de I32	Se usó una mezcla de alcoholes para esterificar el copolímero de estireno-anhídrido maleico: 50 % en peso de ISOFOL 32 y 50 % en peso de NAFOL 24+.
PSMA-30 % de I32	Se usó una mezcla de alcoholes para esterificar el copolímero de estireno-anhídrido maleico: 30 % en peso de ISOFOL 32 y 70 % en peso de NAFOL 24+.
PSMA-70 % de I32/30 % de N1822	Se usó una mezcla de alcoholes para esterificar el copolímero de estireno-anhídrido maleico: 70 % en peso de ISOFOL 32 y 30 % en peso de NAFOL 1822.
PSMA-50 % de I32/50 % de N1822	Se usó una mezcla de alcoholes para esterificar el copolímero de estireno-anhídrido maleico: 50 % en peso de ISOFOL 32 y 50 % en peso de NAFOL 1822.
PSMA-30 % de I32/70 % de N1822	Se usó una mezcla de alcoholes para esterificar el copolímero de estireno-anhídrido maleico: 30 % en peso de ISOFOL 32 y 70 % en peso de NAFOL 1822.
Mezcla de PSMA-70 % de I32	El éster de copolímero de estireno-anhídrido maleico contuvo una mezcla de 70 % en peso de PSMA-I32 y 30 % en peso de PSMA-24+.
Mezcla de PSMA-50 % de I32	El éster de copolímero de estireno-anhídrido maleico contuvo una mezcla de 50 % en peso de PSMA-I32 y 50 % en peso de PSMA-24+.
Mezcla de PSMA-30 % de I32	El éster de copolímero de estireno-anhídrido maleico contuvo una mezcla de 30 % en peso de PSMA-I32 y 70 % en peso de PSMA-24+.
COMM-N1822	El alcohol usado para esterificar el copolímero de estireno-anhídrido maleico NAFOL 1822.
COMM-I32	El alcohol usado para esterificar el copolímero de estireno-anhídrido maleico ISOFOL 32.
COMM-24+:	El alcohol usado para esterificar el copolímero de estireno-anhídrido maleico NAFOL 24+
COMM-70 % de I32	El éster de copolímero de estireno-anhídrido maleico contuvo 70 % en peso de PSMA-I32 y 30 % de PSMA-24+.
COMM-50 % de I32	El éster de copolímero de estireno-anhídrido maleico contuvo 50 % en peso de PSMA-I32 y 50 % en peso de PSMA-24+.
COMM-30 % de I32	El éster de copolímero de estireno-anhídrido maleico contuvo 30 % de PSMA-I32 y 70 % de PSMA-24+.
PSMA =	<i>Copolímero de estireno-anhídrido maleico que contiene 50 % en moles de éster dialquílico de ácido maleico</i>
COMM =	<i>Copolímero de estireno-anhídrido maleico que contiene 33 % en moles de éster dialquílico de ácido maleico, como material de partida para la esterificación se usó Xiran® (de Polyscope usado como se recibió), índice de acidez = 373 mg KOH/g.</i>

La tabla a continuación describe propiedades seleccionadas de los mejoradores del flujo sintetizados:

**Tabla 2:**

Propiedades seleccionadas de los mejoradores del flujo evaluados				
	PSMA-N1822	PSMA-24+	COMM-N1822	COMM-24+
Punto de fluidez [°C]	8	26	2	23
Viscosidad [mPas]	55 a 20 °C	24 a 40 °C	52 a 20 °C	29 a 40 °C
Índice de acidez [mgKOH/g]	5,4	9,5	5,3	3,0
% de COOH esterificado	99,0	98,3	98,6	99,2

(continuación)

Propiedades seleccionadas de los mejoradores del flujo evaluados				
	<b>PSMA-I32</b>	<b>PSMA-70 % de I32</b>	<b>PSMA-50 % de I32</b>	<b>PSMA-30 % de I32</b>
Punto de fluidez [°C]	-24	-9	4	14
Viscosidad [mPas]	41 a 20 °C	78 a 20 °C	46 a 20 °C	66 a 20 °C
Índice de acidez [mgKOH/g]	1,9	6,7	6,0	3,4
% de COOH esterificado	99,7	98,8	98,9	99,4
	<b>PSMA-I24</b>	<b>PSMA-70 % de I24</b>	<b>PSMA-50 % de I24</b>	<b>PSMA-30 % de I24</b>
Punto de fluidez [°C]	-40	-40	5	16
Viscosidad [mPas]	43 a 20 °C	36 a 20 °C	45 a 20 °C	70 a 20 °C
Índice de acidez [mgKOH/g]	5,6	6,7	4,8	9,1
% de COOH esterificado	99,0	98,8	99,1	98,4
	<b>PSMA-I12</b>	<b>PSMA-70 % de I12</b>	<b>PSMA-50 % de I12</b>	<b>PSMA-30 % de I12</b>
Punto de fluidez [°C]	-40	-12	14	21
Viscosidad [mPas]	sin datos	46 a 20 °C	62 a 20 °C	57 a 20 °C
Índice de acidez [mgKOH/g]	9,7	4,1	3,5	7,2
% de COOH esterificado	98,3	99,3	99,4	98,7
		<b>PSMA-70 % de I32/30 % de N1822</b>	<b>PSMA-50 % de I32/50 % de N1822</b>	<b>PSMA-30 % de I32/70 % de N1822</b>
Punto de fluidez [°C]		-16	-10	-2
Viscosidad [mPas]		46 a 20 °C	55 a 20 °C	77 a 20 °C
Índice de acidez [mgKOH/g]		2,9	2,7	5,2
% de COOH esterificado		99,5	99,5	99,1
	<b>COMM-I32</b>	<b>COMM-70 % de I32</b>	<b>COMM-50 % de I32</b>	<b>COMM-30 % de I32</b>
Punto de fluidez [°C]	-28	-17	-5	8
Viscosidad [mPas]	53 a 20 °C	45 a 20 °C	16 a 40 °C	29 a 40 °C
Índice de acidez [mgKOH/g]	2,9	1,5	6,7	2,2
% de COOH esterificado	99,2	99,6	98,2	99,4
		<b>Mezcla de PSMA-70 % de I32</b>	<b>Mezcla de PSMA-50 % de I32</b>	<b>Mezcla de PSMA-30 % de I32</b>
Punto de fluidez [°C]		24	24	26

*Pruebas de evaluación:*

- 5 Se prepararon dos petróleos modelo para imitar los crudos con alto contenido parafínico y distribuciones diferentes de números de carbono de los n-alcános.

Los petróleos modelo se prepararon mezclando 14 % en peso de ceras de parafina sintéticas en n-decano. La Tabla 3 describe propiedades seleccionadas de los petróleos modelo, y la Fig. 1 ilustra las distribuciones de números de carbono del Petróleo modelo 1 y Petróleo modelo 2 usados en la evaluación.

10

**Tabla 3:**

Propiedades seleccionadas de las parafinas sintéticas añadidas para los petróleos modelo		
	<b>Para Petróleo modelo 1</b>	<b>Para Petróleo modelo 2</b>
Parafinas sintéticas	Sasolwax 5803/5805 (1:1)	Sasolwax 6805
Peso molecular medio de la parafina sintética	418 g/mol	440 g/mol
Número medio de carbonos de la parafina sintética	30	31
Punto de fluidez del petróleo modelo	30 °C	40 °C

- 15 Se añadieron los diversos mejoradores del flujo a los dos petróleos modelo en cantidades de 200 ppm y 400 ppm de polímero. El polímero se añadió como una solución al 40 % en peso en xileno. Para cada caso, se determinó el

punto de fluidez, así como la viscosidad de la mezcla.

*Mediciones del punto de fluidez:*

- 5 El punto de fluidez (punto no de flujo) es la temperatura más baja a la que un crudo permanece fluido cuando se ha enfriado en condiciones estáticas.

*Método de medición según ASTM D5985:*

- 10 Según el método de medición ASTM D5985 (Método de prueba estándar para el punto de fluidez de productos de petróleo (Método rotacional)), se llena el recipiente de muestra con el crudo, entonces se establece el recipiente a una rotación lenta de aproximadamente 0,1 vueltas por minuto. Se sumerge el sensor de temperatura coaxial colocado de forma inclinable en el fluido de muestra. Cuando se alcanza el punto de fluidez, aumenta la viscosidad de la muestra y por esto el sensor de temperatura se mueve de su posición y activa la barrera de luz.

*Mediciones de viscosidad:*

Los alcanos de cadena lineal de alto peso molecular en crudos cerosos desempeñan una función significativa en el comportamiento de flujo de crudos a temperaturas decrecientes.

Si la temperatura disminuye, la solubilidad de parafinas en el crudo disminuye drásticamente. Precipita la parafina, y finalmente se deposita sobre superficies frías como paredes de las tuberías. El depósito formado sobre las superficies frías tiene una red de tipo gel de cristales sólidos de cera que atrapan el petróleo a granel en la red.

- 25 En condiciones quiescentes (por ejemplo, tuberías que se someten a un cierre planeado o no planeado), el crudo empieza a gelificar y puede convertir en un gel de tipo sólido si el petróleo está siendo continuamente enfriado debido a su punto de fluidez y/o mantenido a temperatura ambiente por debajo del punto de fluidez. La gelificación del petróleo aumenta significativamente la viscosidad del fluido y aumenta el contenido de cera de este gel de cera-petróleo con el tiempo, también aumenta la resistencia del gel.

Si la resistencia del gel se vuelve demasiado alta, entonces una tubería cerrada puede no ser reiniciada debido a que se tiene que aplicar una presión de reinicio demasiado alta y/o métodos de retirada de cera como limpieza mecánica con diablo pueden no ser una opción viable. Por tanto, se desea tener una deposición de cera más blanda.

Se añaden depresores del punto de fluidez (PPD) y se usa la prueba del mejorador de flujo para evaluar la capacidad de PPD para mantener el petróleo parafínico fluido y para reducir la fortaleza del crudo gelificado.

*Medición de la viscosidad estática para simular las condiciones de una tubería confinada:*

Todas las mediciones se llevaron a cabo con un reómetro rotacional Haake RheoStress 6000.

	Viscosidad dependiente de la temperatura		
Geometría:	cono/placa	Sensor:	C35/2°
Ranura:	0,1 mm	Velocidad de enfriamiento:	1 °C/min
Velocidad de cizallamiento:	6 s <sup>-1</sup>		

- 45 Se llevaron a cabo los siguientes experimentos específicos para demostrar la invención:

**Tabla 4:**

Reducción del punto de fluidez observado para los diversos mejoradores del flujo evaluados: variar la estructura ramificada / lineal de las cadenas de alquilo dentro de los ésteres alquílicos poliméricos			
DEPRESOR DEL PUNTO DE FLUIDEZ (PPD)	Reducción en el punto de fluidez (°C) 200 ppm de PPD añadidas	Reducción en el punto de fluidez (°C) 400 ppm de PPD añadidas	
PSMA - I12*	1	2	
PSMA - 70 % de I12	8	10	
PSMA - 50 % de I12	11	14	
PSMA - 30 % de I12	10	12	
PSMA - I24*	2	1	
PSMA - 70 % de I24	10	16	
PSMA - 50 % de I24	9	15	
PSMA - 30 % de I24	11	15	
PSMA - I32*	2	2	
PSMA - 70 % de I32	11	16	
PSMA - 50 % de I32	12	18	

(continuación)

Reducción del punto de fluidez observado para los diversos mejoradores del flujo evaluados: variar la estructura ramificada / lineal de las cadenas de alquilo dentro de los ésteres alquílicos poliméricos		
PSMA - 30 % de I32	11	15
PSMA - 24+**	7	8
PSMA - 1822**	12	14
<i>PSMA = Copolímero de estireno-anhídrido maleico que contiene 50 % en moles de anhídrido maleico</i> <i>* Ésteres alquílicos poliméricos que contienen cadenas de alquilo principalmente ramificadas (véase la caracterización de los mejoradores del flujo evaluados anteriormente)</i> <i>** Ésteres alquílicos poliméricos que contienen cadenas de alquilo principalmente lineales (véase la caracterización de los mejoradores del flujo evaluados anteriormente)</i>		

**Ejemplo 1:**

5 Para determinar si la estructura de las cadenas de alquilo (tanto ramificadas, lineales, como una mezcla de cadenas ramificadas y lineales) incorporadas en los ésteres alquílicos poliméricos afecta la capacidad de los aditivos para reducir el punto de fluidez de fluidos parafínicos, se prepararon aditivos según el método general descrito anteriormente. Los ésteres se añadieron al petróleo modelo 1 en cantidades de tanto 200 como 400 ppm de polímero (el polímero se añadió como una solución al 40 % en peso en xileno), y se determinó su capacidad de  
 10 reducción del punto de fluidez del petróleo. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Los resultados en la Tabla 4 muestran que los PPDs con ésteres alquílicos mixtos (lineales y ramificados) (PSMA-70 % de I32, PSMA-50 % de I32 y PSMA-30 % de I32) muestran valores de reducción del punto de fluidez significativamente más altos en el Petróleo modelo 1 que PPDs con o solo cadenas de alquilo ramificadas (PSMA-I32) o solo cadenas de alquilo lineales (PSMA-24+). Para el Petróleo modelo 1 el 50 % de mezcla de grupos éster ramificados (PSMA-50 % de I32) proporciona los mejores resultados.  
 15

La Fig. 2 muestra el efecto de mejoradores del flujo seleccionados sobre la viscosidad del Petróleo modelo 1 a diversas temperaturas (200 ppm de aditivo añadido):

20 La adición del copolímero de estireno-éster dialquílico de ácido maleico de cadena de alquilo ramificada (PSMA-I32) al Petróleo modelo 1, tanto como mezclas con el éster de cadena de alquilo lineal PSMA-24+ (es decir, PSMA-70 % de I32, PSMA-50 % de I32 y PSMA-30 % de I32) como por sí mismo, mostró bajas viscosidades para el modelo de petróleo específico probado a lo largo de un amplio intervalo de temperatura. A diferencia, la adición del polímero que contiene ésteres con cadenas de alquilo lineal solo (PSMA-24+) no redujo la viscosidad del aceite a las  
 25 temperaturas dadas.

**Ejemplo 2:**

30 Para comparar el efecto de la longitud y la cantidad relativa de los grupos éster alquílico lineales en las mezclas de estireno-ésteres de ácido maleico con grupos alquilo lineales y ramificados, se prepararon las siguientes mezclas de alcoholes:

\* Una mezcla de 70 % en peso de ISOFOL32 / 30 % en peso de NAFOL 24+

35 \* Una mezcla de 70 % en peso de ISOFOL32 / 30 % en peso de NAFOL1822

\* Una mezcla de 50 % en peso de ISOFOL32 / 50 % en peso de NAFOL24+

40 \* Una mezcla de 50 % en peso de ISOFOL32 / 50 % en peso de NAFOL1822

\* Una mezcla de 30 % en peso de ISOFOL32 / 70 % en peso de NAFOL24+

\* Una mezcla de 30 % en peso de ISOFOL32 / 70 % en peso de NAFOL1822

45 Se usaron estas mezclas diferentes para sintetizar aditivos poliméricos según el método general como se ha descrito anteriormente. Cada compuesto se añadió en cantidades de 200 y 400 ppm de polímero (el polímero se añadió como una solución al 40 % en peso en xileno) al Petróleo modelo 1, y se registró la reducción del punto de fluidez. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

50

**Tabla 5:**

Reducción del punto de fluidez observada para los diversos mejoradores del flujo evaluados: variando la estructura de las cadenas de alquilo dentro de los ésteres alquílicos poliméricos		
DEPRESOR DEL PUNTO DE FLUIDEZ (PPD)	Reducción en el punto de fluidez (°C) 200 ppm de PPD añadidas	Reducción en el punto de fluidez (°C) 400 ppm de PPD añadidas
PSMA-I32	2	2

(continuación)

Reducción del punto de fluidez observada para los diversos mejoradores del flujo evaluados: variando la estructura de las cadenas de alquilo dentro de los ésteres alquílicos poliméricos		
DEPRESOR DEL PUNTO DE FLUIDEZ (PPD)	Reducción en el punto de fluidez (°C) 200 ppm de PPD añadidas	Reducción en el punto de fluidez (°C) 400 ppm de PPD añadidas
PSMA-70 % de I32/30 % de N1822	17	24
PSMA-50 % de I32/50 % de N1822	30	38
PSMA-30 % de I32/ 70 % de N1822	38	48
PSMA-N1822	12	14
PSMA-I32	2	2
PSMA-70 % de I32 /30 % de 24+	11	16
PSMA-50 % de I32/ 50 % de 24+	12	18
PSMA-30 % de I32/ 70 % de 24+	11	15
PSMA-24+	7	8

Los resultados anteriores muestran una mejora significativa en la reducción del punto de fluidez cuando se mezcla ISOVOL 32 con NAFOL 1822 para obtener una mezcla de alcohol para la esterificación del compuesto polimérico.

5

**Ejemplo 3:**

Para determinar si la relación entre estireno y anhídrido maleico en el esqueleto polimérico del éster desempeña una función en la capacidad del éster para reducir el punto de fluidez del petróleo parafínico, se prepararon ésteres alquílicos poliméricos según el método general descrito anteriormente. Se varió la relación molar de estireno : anhídrido maleico entre 50:50 y 67:33. Se añadieron los ésteres al Petróleo modelo 1 en cantidades de tanto 200 como 400 ppm de polímero (el polímero se añadió como una solución al 40 % en peso en xileno), y se determinó su capacidad de reducción del punto de fluidez del petróleo. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

15

**Tabla 6:**

Reducción del punto de fluidez observado para los diversos mejoradores del flujo evaluados: variando la relación entre estireno: anhídrido maleico en el esqueleto de los ésteres alquílicos poliméricos		
DEPRESOR DEL PUNTO DE FLUIDEZ (PPD)	Reducción en el punto de fluidez (°C) 200 ppm de PPD añadidas	Reducción en el punto de fluidez (°C) 400 ppm de PPD añadidas
PSMA - I32*	2	2
PSMA - 70 % de I32	11	16
PSMA - 50 % de I32	12	18
PSMA - 30 % de I32	11	15
PSMA - 24+**	7	8
COMM - I32*	2	3
COMM - 70 % de I32	7	10
COMM - 50 % de I32	9	15
COMM - 30 % de I32	11	15
COMM - 24+**	10	12

*PSMA = Copolímero de estireno-anhídrido maleico que contiene 50 % en moles de éster dialquílico de ácido maleico*  
*COMM = Copolímero de estireno-anhídrido maleico que contiene 33 % en moles de éster dialquílico de ácido maleico; como material de partida se usó Xiran® (de Polyscope usado como se recibió).*  
*\* Ésteres alquílicos poliméricos que contienen cadenas de alquilo principalmente ramificadas (véase la caracterización de los mejoradores del flujo evaluados anteriormente)*  
*\*\* Ésteres alquílicos poliméricos que contienen principalmente cadenas de alquilo lineales (véase la caracterización de los mejoradores del flujo evaluados anteriormente)*

Los resultados de la Tabla 6 muestran que aumentar la relación de grupos éster en el polímero, respectivamente grupos diéster de ácido maleico, desde 33 % en moles (COMM) hasta 50 % en moles da como resultado un ligero aumento o ningún aumento de la reducción del punto de fluidez. Por ejemplo, PSMA - 70 % de I32 (50 % en moles de grupos diéster de ácido maleico) presentó una reducción de 11 °C (200 ppm de polímero como solución al 40 % en peso en xileno aplicada), mientras que COMM-70 % de I32 (33 % en moles de grupos diéster de ácido maleico)

20

presentó una reducción de 7 °C. Se encontró que variar la relación de grupos diéster de ácido maleico entre 33 % en moles y 50 % en moles solo tenía un influencia menor.

**Ejemplo 4:**

5 Se comparó el rendimiento de aditivos obtenidos por diferentes métodos de preparación. Se prepararon PSMA-70 % de I32, PSMA-50 % de I32 y PSMA-30 % de I32 según el método de preparación general por premezcla de los alcoholes en la relación apropiada antes de la esterificación, mientras que se prepararon la mezcla de PSMA-70 % de I32, mezcla de PSMA-50 % de I32 y mezcla de PSMA-30 % de I32 sintetizando primero PSMA-I32 y PSMA-24+ por separado según el método de preparación general, y posteriormente se mezclaron los compuestos en las relaciones apropiadas (véase la caracterización de los mejoradores del flujo evaluados anteriormente). Los resultados obtenidos sobre la reducción del punto de fluidez cuando los aditivos se añadieron en cantidades de 200 y 400 ppm de polímero (el polímero se añadió como una solución al 40 % en peso en xileno), al Petróleo modelo 1, se muestra en la Tabla 7.

**Tabla 7:**

Reducción del punto de fluidez observado para los diversos mejoradores del flujo evaluados: variando el método de preparación de los ésteres alquílicos poliméricos		
DEPRESOR DEL PUNTO DE FLUIDEZ (PPD)	Reducción en el punto de fluidez (°C) 200 ppm de PPD añadidas	Reducción en el punto de fluidez (°C) 400 ppm de PPD añadidas
PSMA - I32	2	2
PSMA - 70 % de I32	11	16
Mezcla de PSMA - 70 % de I32	9	13
PSMA - 50 % de I32	12	18
Mezcla de PSMA - 50 % de I32	12	14
PSMA - 30 % de I32	11	15
Mezcla de PSMA - 30 % de I32	11	15
PSMA - 24+	7	8

Los resultados como se reflejan en la tabla anterior no indican diferencias significativas asociadas a los diferentes métodos de preparación.

**Ejemplo 5:**

25 Para determinar si la estructura de las cadenas de alquilo (cadenas ramificadas, lineales, o una mezcla de ramificadas y lineales) incorporada en los ésteres alquílicos poliméricos afecta la capacidad de los aditivos para reducir el punto de fluidez de fluidos parafínicos, se prepararon aditivos según el método general descrito anteriormente. Los polímeros se añadieron al Petróleo modelo 2 en cantidades tanto de 200 como 400 ppm de polímero (el polímero se añadió como una solución al 40 % en peso en xileno), y se determinó su capacidad de reducción del punto de fluidez del petróleo. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

30 Los resultados en la Tabla 8 muestran que los PPDs con ésteres alquílicos mixtos (lineales y ramificados) (PSMA-70 % de I32, PSMA-50 % de I32 y PSMA-30 % de I32) muestran valores de reducción del punto de fluidez significativamente más altos en el Petróleo modelo 2 que los PPDs con o solo cadenas de alquilo lineales (PSMA-24+) o solo cadenas de alquilo ramificadas (PSMA-I32).

35 Para el Petróleo modelo 2, el 30 % de mezcla de grupos éster ramificados (PSMA-30 % de I12) en el polímero suministró los mejores resultados.

**Tabla 8:**

Reducción del punto de fluidez observado para los diversos mejoradores del flujo evaluados: variando la estructura ramificada / lineal de las cadenas de alquilo dentro de los ésteres alquílicos poliméricos		
DEPRESOR DEL PUNTO DE FLUIDEZ (PPD)	Reducción en el punto de fluidez (°C) 200 ppm de PPD añadidas	Reducción en el punto de fluidez (°C) 400 ppm de PPD añadidas
PSMA - I12	1	2
PSMA - 70 % de I12	4	4
PSMA - 50 % de I12	11	20
PSMA - 30 % de I12	18	23
PSMA - I24	1	2
PSMA - 70 % de I24	1	3
PSMA - 50 % de I24	9	16
PSMA - 30 % de I24	15	22
PSMA - I32	1	1

(continuación)

Reducción del punto de fluidez observado para los diversos mejoradores del flujo evaluados: variando la estructura ramificada / lineal de las cadenas de alquilo dentro de los ésteres alquílicos poliméricos		
DEPRESOR DEL PUNTO DE FLUIDEZ (PPD)	Reducción en el punto de fluidez (°C) 200 ppm de PPD añadidas	Reducción en el punto de fluidez (°C) 400 ppm de PPD añadidas
PSMA - 70 % de I32	5	6
PSMA - 50 % de I32	10	17
PSMA - 30 % de I32	14	22
PSMA - 24+	14	13
PSMA-N1822	6	11
<i>PSMA = Copolímero de estireno-anhídrido maleico que contiene 50 % en moles de éster dialquílico de ácido maleico</i>		
<i>* Ésteres alquílicos poliméricos que contienen cadenas de alquilo principalmente ramificadas (véase la caracterización de los mejoradores del flujo evaluados anteriormente)</i>		
<i>** Ésteres alquílicos poliméricos que contienen principalmente cadenas de alquilo lineales (véase la caracterización de los mejoradores del flujo evaluados anteriormente)</i>		

La Fig. 3 muestra el efecto de los mejoradores del flujo seleccionados sobre la viscosidad del Petróleo modelo 2 a diversas temperaturas (200 ppm de aditivo añadidas).

La adición del copolímero ramificado (PSMA-I32) al Petróleo modelo 2, tanto como mezclas con el éster de cadena de alquilo lineal PSMA-24+ (es decir, PSMA-70 % de I32, PSMA-50 % de I32 y PSMA-30 % de I32) como por sí mismo, así como el éster de cadena de alquilo lineal (PSMA-24+), mostró bajas viscosidades para el petróleo específico probado durante un amplio intervalo de temperatura.

#### **Ejemplo 6:**

Se usaron las mismas mezclas de alcoholes que se describen en el Ejemplo 2 para sintetizar aditivos poliméricos según el método general como se ha descrito anteriormente. Cada compuesto se añadió en cantidades de 200 y 400 ppm de polímero (el polímero se añadió como una solución al 40 % en peso en xileno) al Petróleo modelo 2, y se registró la reducción del punto de fluidez. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

**Tabla 9:**

Reducción del punto de fluidez observado para los diversos mejoradores del flujo evaluados: variando la estructura de las cadenas de alquilo incorporadas en los compuestos	
DEPRESOR DEL PUNTO DE FLUIDEZ (PPD)	Reducción en el punto de fluidez (°C) 400 ppm de PPD añadidas
PSMA-I32	1
PSMA-70 % de I32/ 30 % de 24+	6
PSMA-50 % de I32/ 50 % de 24+	17
PSMA-30 % de I32/ 70 % de 24+	22
PSMA-24+	13

Se obtuvo un éxito desigual con respecto a la reducción del punto de fluidez. Para el Petróleo modelo 2 parece como si se obtuvieran mejores resultados cuando se mezcla ISOVOL 32 con NAFOL24+ para obtener una mezcla de alcohol para la esterificación del compuesto polimérico. Estos resultados ilustran además la necesidad de optimizar el diseño de los aditivos poliméricos para la naturaleza específica del compuesto parafínico que se usará junto con los depresores del punto de fluidez.

#### **Ejemplo 7:**

Para determinar si la relación entre estireno y éster dialquílico de ácido maleico en el esqueleto polimérico del éster desempeña una función en la capacidad del éster para reducir el punto de fluidez del petróleo parafínico, se prepararon ésteres alquílicos poliméricos según el método general descrito anteriormente. Se varió la relación molar de estireno : éster dialquílico de ácido maleico entre 50:50 y 67:33. Se añadieron los ésteres al Petróleo modelo 2 en cantidades tanto de 200 como 400 ppm de polímero (el polímero se añadió como una solución al 40 % en peso en xileno), y se determinó su capacidad de reducción del punto de fluidez del petróleo. Los resultados se muestran en la Tabla 10.

**Tabla 10:**

Reducción del punto de fluidez observado para los diversos mejoradores del flujo evaluados: variando la relación molar de estireno : anhídrido maleico en el esqueleto de los ésteres alquílicos poliméricos	
DEPRESOR DEL PUNTO DE FLUIDEZ (PPD)	Reducción en el punto de fluidez (°C) 400 ppm de PPD añadidas
PSMA - I32	1
PSMA - 70 % de I32	6
PSMA - 50 % de I32	17
PSMA - 30 % de I32	22
PSMA - 24+	13
PSMA-N1822	11
COMM - I32	3
COMM - 30 % de I32	25
COMM 24+	20
COMM - N1822	4
<i>PSMA = Copolímero de estireno-anhídrido maleico que contiene 50 % en moles de éster dialquílico de ácido maleico</i> <i>COMM = Copolímero de estireno-anhídrido maleico que contiene 33 % en moles de éster dialquílico de ácido maleico</i> <i>* Ésteres alquílicos poliméricos que contienen cadenas de alquilo principalmente ramificadas (véase la caracterización de los mejoradores del flujo evaluados anteriormente)</i> <i>** Ésteres alquílicos poliméricos que contienen cadenas de alquilo principalmente lineales (véase la caracterización de los mejoradores del flujo evaluados anteriormente)</i>	

- 5 Los resultados de la Tabla 10 muestran que aumentar la relación de grupos éster en el polímero, respectivamente grupos diéster de ácido maleico, desde 33 % en moles (COMM) hasta 50 % en moles da como resultado un ligero aumento o ningún aumento de la reducción del punto de fluidez. Por ejemplo PSMA - 30 % de I32 (50 % en moles de grupos diéster de ácido maleico) presentó una reducción de 22 °C (400 ppm de polímero como solución al 40 % en peso en xileno aplicada), mientras que COMM-30 % de I32 (33 % en moles de grupos diéster de ácido maleico) presentó una reducción de 25 °C. Se encontró que variar la relación de grupos diéster de ácido maleico entre 33 %  
10 en moles y 50 % en moles solo tenía una influencia menor.

**Ejemplo 8:**

- 15 Se comparó el rendimiento de aditivos obtenidos por diferentes métodos de preparación. Se prepararon PSMA-70 % de I32, PSMA-50 % de I32 y PSMA-30 % de I32 según el método de preparación general premezclando los alcoholes en la relación apropiada antes de la esterificación, mientras que la mezcla de PSMA-70 % de I32, la mezcla de PSMA-50 % de I32 y la mezcla de PSMA-30 % de I32 se prepararon sintetizando primero el PSMA-I32 y PSMA-24+ por separado según el método general de preparación, y posteriormente mezclando los compuestos en las relaciones apropiadas (véase la caracterización de los mejoradores del flujo evaluados anteriormente). Los  
20 resultados obtenidos sobre la reducción del punto de fluidez cuando se añadieron los aditivos en cantidades de 200 y 400 ppm de polímero (el polímero se añadió como una solución al 40 % en peso en xileno) al Petróleo modelo 2 se muestran en la Tabla 11.

**Tabla 11:**

Reducción del punto de fluidez observado para los diversos mejoradores del flujo evaluados: variando el método de preparación de los ésteres alquílicos poliméricos		
DEPRESOR DEL PUNTO DE FLUIDEZ (PPD)	Reducción en el punto de fluidez (°C) 200 ppm de PPD añadidas	Reducción en el punto de fluidez (°C) 400 ppm de PPD añadidas
PSMA - I32	1	1
PSMA - 70 % de I32	5	6
Mezcla de PSMA - 70 % de I32	25	27
PSMA - 50 % de I32	10	17
Mezcla de PSMA - 50 % de I32	26	34
PSMA - 30 % de I32	14	22
Mezcla de PSMA - 30 % de I32	26	32
PSMA - 24+	14	13

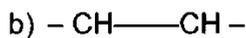
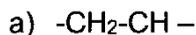
- 25 Los resultados informados en la Tabla 11 (con referencia al Petróleo modelo 2) muestran la reducción mejorada del punto de fluidez para casos en los que los alcoholes ramificados usados para la esterificación no se premezclaron con el alcohol lineal. Por tanto, los ésteres poliméricos de cadena de alquilo lineal se mezclaron después con ésteres poliméricos de cadena de alquilo ramificada, que condujeron a la mejora de las capacidades de reducción del punto

de fluidez cuando se compara con los ésteres preparados a partir de las cadenas lineales y de alquilo premezcladas.

5 Los aditivos poliméricos de la presente invención también pueden comprender en su esqueleto hasta 10 % de otros elementos estructurales tales como (met)acrilatos. Además, los aditivos poliméricos de la presente invención se pueden mezclar con aditivos poliméricos alternativos de manera que estén presentes hasta 10 % en moles de elementos estructurales alternativos.

## REIVINDICACIONES

1. Uso de polímeros de estireno-éster dialquílico de ácido maleico como depresor del punto de fluidez en un fluido que contiene parafina y/o para mejorar las propiedades de flujo en frío de un fluido que contiene parafina, comprendiendo los polímeros los siguientes elementos estructurales:

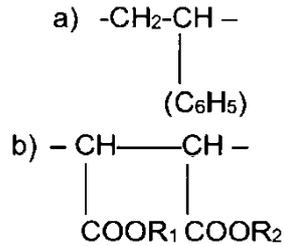


10 en donde

- $R_1$  y  $R_2$  son, independientemente entre sí, un grupo alquilo C10 a C50; siendo el grupo alquilo ramificado o lineal,
  - la relación entre los grupos alquilo lineales y los grupos alquilo ramificados está en el intervalo desde 95:5 hasta 5:95 (% en peso : % en peso),
  - al menos el 90 % del número de los elementos estructurales son o a) o b), con respecto al número total de todos los elementos estructurales incorporados en el polímero; y
  - los elementos estructurales a) y b) están, los unos con respecto a los otros, presentes en el polímero en una relación de desde 80 : 20 hasta 20 : 80 (número: número).
2. El uso según la reivindicación 1, en donde el polímero consiste en más del 98 % de los elementos estructurales a) y b).
3. El uso según la reivindicación 1, en donde los grupos alquilo ramificados son grupos 2-alquil-1-alquilo.
4. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los grupos alquilo comprenden de 12 a 36 átomos de carbono.
5. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación entre ramificado y lineal de las cadenas de alquilo es desde 10:90 hasta 90:10, preferentemente desde 20:80 hasta 80:20 (en cada caso % en peso : % en peso).
6. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la relación del número de elementos estructurales a) y b) es desde 75 : 25 hasta 50 : 50, preferentemente 60 : 40 hasta 50 : 50.
7. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los polímeros tienen un índice de acidez inferior a 2 mg de KOH/g, medido según DIN EN 14104.
8. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los polímeros comprenden en total de 50 a 150 elementos estructurales a) y b) por cadena de polímero.
9. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde de 20 a 4000 ppm (peso:peso) de los polímeros se usan en el fluido que contiene parafina.
10. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde de 100 ppm a 2000 ppm; preferentemente de 300 ppm a 1200 ppm (peso:peso) de los polímeros se usan en el fluido que contiene parafina.
11. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el fluido que contiene parafina es un petróleo sintético, un petróleo crudo, un aceite de petróleo, un petróleo de esquisto o un petróleo de arenas bituminosas, así como mezclas de los mismos.
12. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el polímero se usa como parte de una composición líquida, que comprende
- (A) del 1 a 50 % en peso de los polímeros como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, disueltos en
  - (B) del 99 a 50 % en peso de un disolvente aromático, preferentemente xileno, tolueno, benceno o mezclas de los mismos,

cada uno con respecto al peso total de (A) y (B).

- 5 13. Uso de los polímeros según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores como depresor del punto de fluidez en el fluido que contiene parafina.
14. Uso de los polímeros según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores para mejorar las propiedades de flujo en frío de un fluido que contiene parafina.
- 10 15. Un método de reducción del punto de fluidez y/o de mejora de las propiedades de flujo en frío de un fluido que contiene parafina, que comprende añadir un polímero que comprende los siguientes elementos estructurales:



15 en donde

- - R<sub>1</sub> y - R<sub>2</sub> son, independientemente entre sí, un grupo alquilo C10 a C50; siendo el grupo alquilo ramificado o lineal,
- 20 la relación entre los grupos alquilo lineales y los grupos alquilo ramificados está en el intervalo desde 95:5 hasta 5:95 (% en peso : % en peso),
- al menos el 90 % del número de los elementos estructurales son o a) o b), con respecto al número total de todos los elementos estructurales incorporados en el polímero; y
- los elementos estructurales a) y b) están, los unos con respecto a los otros, presentes en el polímero en una
- 25 relación de desde 80 : 20 hasta 20: 80 (número: número).

Fig. 1

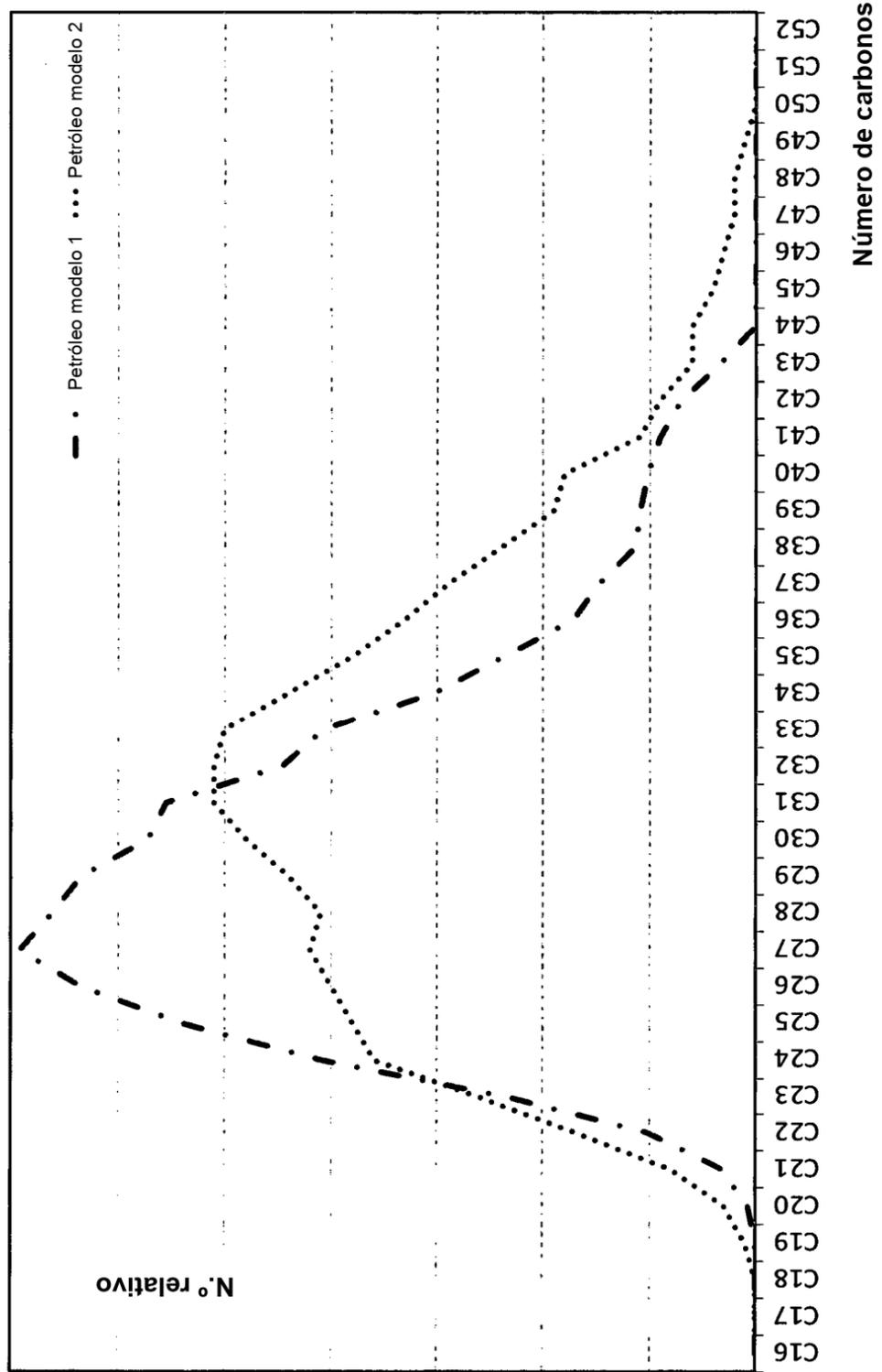


Fig. 2

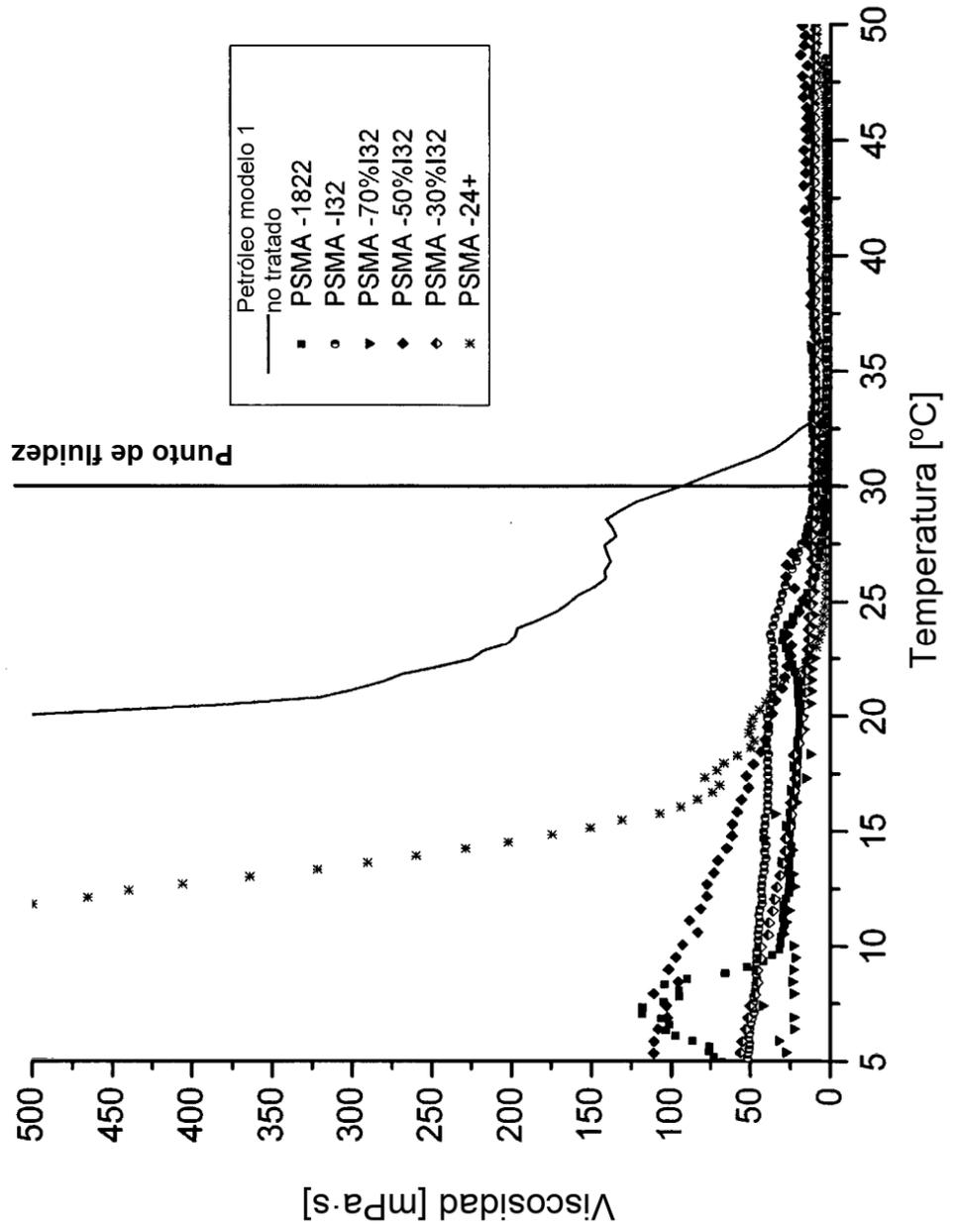


Fig. 3

