

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 078**

51 Int. Cl.:

C10L 1/196 (2006.01)

C10L 10/04 (2006.01)

C10L 10/14 (2006.01)

C10L 10/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.11.2016 PCT/EP2016/077935**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.06.2017 WO17089212**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2016 E 16797890 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.10.2019 EP 3380589**

54 Título: **Copolímeros que comprenden olefinas α y ésteres de ácido olefindicarboxílico, su preparación y uso como depresores del punto de fluidez para aceites crudos, aceites minerales o productos de aceite mineral**

30 Prioridad:

27.11.2015 EP 15196769

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

24.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 769 078 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Copolímeros que comprenden olefinas α y ésteres de ácido olefindicarboxílico, su preparación y uso como depresores del punto de fluidez para aceites crudos, aceites minerales o productos de aceite mineral

- 5 La presente invención se refiere a copolímeros que comprenden olefinas C_{14} a C_{50} así como por lo menos dos diferentes ésteres de ácido olefindicarboxílico así como opcionalmente ácido maleico o derivados de ácido maleico. Los ésteres de ácidos olefindicarboxílicos son por un lado ésteres con grupos alquilo C_{18} a C_{50} lineales y por otro lado ésteres con grupos alquilo de cadena corta lineales, ramificados o cíclicos o ésteres con grupos aromáticos. La invención se refiere además a un procedimiento para la preparación de tales copolímeros así como su uso como
- 10 depresores del punto de fluidez para petróleo crudo, aceite mineral y/o productos de aceite mineral, preferiblemente depresores de punto de fluidez para petróleo crudo.

- La temperatura de repositorio de los repositorios de petróleo está por regla general por encima de temperatura ambiente, por ejemplo en 40°C a 100°C . El petróleo crudo es extraído de tales repositorios aún caliente, y se enfría de modo natural en o después de la extracción, más o menos rápidamente hasta temperatura ambiente o, en las
- 15 correspondientes condiciones climáticas, también a temperaturas por debajo de ella.

- Los petróleo crudos exhiben, dependiendo de su origen, diferentes fracciones de n-parafinas de cadena larga. La fracción de tales parafinas puede, dependiendo del tipo de petróleo crudo, ser normalmente del 1 al 30 % en peso del petróleo crudo. Frecuentemente son denominadas como ceras. En el enfriamiento por debajo de una determinada temperatura, usualmente las parafinas pueden cristalizar en forma de plaquetas. Por las parafinas precipitadas, la
- 20 fluidez del petróleo se perjudica considerablemente. Los cristales de n-parafinas en forma de plaquetas pueden formar un tipo de estructura de castillo de naipes, que incluyen el petróleo crudo, de modo que el petróleo crudo se congela, aunque la fracción predominante está aún líquida. Las parafinas precipitadas pueden además ocluir filtros, bombas, tuberías y otras instalaciones o decantarse en tanques y causar así elevados costes de limpieza.

- La temperatura más baja en la cual una muestra de un aceite, en el enfriamiento, aún fluye, es denominada como
- 25 punto de fluidez. Para la medición del punto de fluidez se usan procedimientos estandarizados de medición. Los petróleos crudos pueden exhibir puntos de fluidez por encima de la temperatura ambiente. Tales petróleos crudos pueden congelarse en o después de la extracción.

- Se sabe cómo reducir el punto de fluidez de petróleos crudos mediante aditivos adecuados. Mediante ellos puede impedirse que en el enfriamiento las parafinas de petróleos crudos extraídos, precipiten en forma de plaquetas. Los
- 30 aditivos adecuados impiden por un lado la formación de las denominadas estructuras similares a castillo de naipes y disminuyen con ello la temperatura en la cual congela el petróleo crudo. Además, los aditivos pueden promover la formación de cristales de parafina finos, bien cristalizados, que no se aglomeran, de modo que se asegura un transporte del petróleo libre. Tales aditivos son denominados como depresores del punto de fluidez o mejoradores de la fluidez.

- Se denominan como inhibidores de parafina o inhibidores de cera aquellas sustancias que deberían impedir la deposición de parafinas o ceras de parafina sobre superficies están en contacto con petróleos crudos u otros aceites que tienen cera y/o productos de aceite mineral.

Se conoce el uso de copolímeros de etileno, en particular copolímeros de etileno y ésteres insaturados, como mejoradores de fluidez. En los documentos DE-A-21 02 469 o EP 84 148 A2 se describen ejemplos de ellos.

- 40 Además, se conoce el uso con este propósito de copolímeros de olefina y ésteres de ácidos dicarboxílicos con insaturación etilénica.

El documento GB 1 468 588 divulga un destilado medio de aceite, que contiene un copolímero de MSA-olefina, para el mejoramiento de las propiedades criogénicas, que está esterificado con alcoholes C_{18} a C_{44} . Un ejemplo divulga un copolímero de MSA, monoolefinas α $C_{22/28}$ así como behenilalcohol.

- 45 El documento US 2.542.542 divulga copolímeros de dodeceno, tetradeceno, hexadeceno u octadeceno y anhídrido maleico, como aditivo para aceites lubricantes.

- El documento EP 214 786 A1 divulga el uso de copolímeros de olefinas de cadena recta, por ejemplo 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno o 1-octadeceno y ésteres de ácido maleico, para el mejoramiento de las propiedades criogénicas de agentes propelentes. Los alcoholes usados para la esterificación exhiben por lo menos 10
- 50 átomos de C y pueden ser lineales o ramificados. El documento divulga que puede usarse una mezcla de alcoholes lineales y ramificados una vez con metilo.

El documento EP 1 746 147 A1 divulga el uso de copolímeros de olefinas y ésteres de ácidos dicarboxílicos con insaturación etilénica, para disminuir el punto de turbidez de aceites combustibles y aceites lubricantes. Los copolímeros comprenden como monómeros olefinas C_3 a C_{50} , preferiblemente olefinas C_8 a C_{88} así como mono- o

diésteres C_1 a C_{40} de ácidos dicarboxílicos con insaturación etilénica, en particular de ácido maleico. Los radicales hidrocarburo C_1 a C_{40} de los grupos éster son preferiblemente radicales alquilo C_1 a C_{40} lineales o ramificados. N y o se divulgan los copolímeros, que comprenden radicales alquilo tanto lineales como ramificados, y el documento no contiene en absoluto datos sobre el peso molecular de los productos obtenidos. La preparación de los copolímeros descritos ocurre mediante reacción primero de las olefinas con anhídrido maleico hasta dar un copolímero de olefina-MSA y reacción con alcoholes en una segunda etapa en o-xileno (punto de inflamación aproximadamente 30 °C) como solvente. Para ello se abre el anillo de las unidades MSA copolimerizadas. El o-xileno puede ser eliminado una vez concluida la reacción. El documento describe además paquetes de aditivos, en los cuales los copolímeros mencionados, son formulados opcionalmente con otros componentes, en agentes diluyentes adecuados. Los agentes diluyentes pueden ser por ejemplo solventes alifáticos o aromáticos o alcoxialcanoles.

La fabricación de tales copolímeros para el uso como depresores del punto de fluidez ocurre usualmente en sitios de producción química y los productos son transportados desde allí hasta el lugar de uso, por ejemplo hasta un campo petrolero o hasta una plataforma en alta mar. Tales sitios de uso pueden estar en regiones frías de la tierra. Para economizar costes de transporte, usualmente se fabrican concentrados de los copolímeros, en hidrocarburos. Tales concentrados pueden ser formulados localmente por el usuario del modo y forma deseados, hasta formulaciones listas para el uso. Por ejemplo pueden diluirse con solventes y/o pueden añadirse otros aditivos.

Los depresores del punto de fluidez ventajosos de modo particular pueden ser obtenidos mediante uso de olefinas C_{20} a C_{24} así como alcoholes C_{16} a C_{28} , para la producción de dichos copolímeros.

Las formulaciones listas para el uso pueden comprender por ejemplo aproximadamente 20 % en peso del copolímero mencionado, en solventes orgánicos de alto punto de ebullición. Se usan solventes orgánicos de alto punto de ebullición porque exhiben también un elevado punto de inflamación. En particular frecuentemente se usan solventes con un punto de inflamación de por lo menos 60 °C. Tales formulaciones tienen como desventaja que pueden congelarse en la manipulación en ambiente frío, por ejemplo en ambiente ártico, lo cual es indeseable al máximo. El problema podría ser solucionado por ejemplo mediante el uso de formulaciones con una menor concentración de polímeros. Sin embargo para ello se requieren mayores cantidades de solvente, de modo que naturalmente esta solución tiene que ser más costosa. Las modificaciones en la infraestructura, como por ejemplo tuberías calentadas, conducen también a elevados costes.

Por ello, fue objetivo de la presente invención proporcionar formulaciones mejoradas de copolímeros modificados de olefinas-MSA, para el uso como depresores del punto de fluidez para petróleos crudos, en solventes orgánicos de alto punto de ebullición. Las formulaciones deberían exhibir para una concentración de aproximadamente 20 % en peso de copolímeros - para un efecto esencialmente invariable como depresor de punto de fluidez - una menor temperatura de congelación, comparada con las formulaciones conocidas.

De modo sorprendente se encontró que esto puede ser alcanzado mediante pequeñas modificaciones de la arquitectura del polímero.

De modo correspondiente, en un primer aspecto de la invención se encontraron copolímeros (X), que como monómeros comprenden por lo menos

(A) 40 a 60 % molar, referido a la cantidad de todos los monómeros, de por lo menos una olefina α (A) de la fórmula general $H_2C=CH-R^1$,

en la que R^1 representa por lo menos un radical hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado, alifático y/o aromático con 14 a 50 átomos de carbono, así como

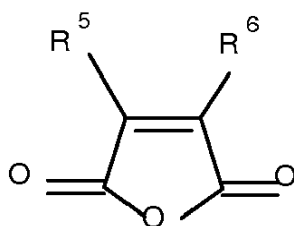
(B) 60 a 40 % molar, referido a la cantidad de todos los monómeros, de ácidos dicarboxílicos con una insaturación etilénica o derivados de ellos,

y en la que los monómeros (B) son

(B1) por lo menos un monómero $(R^2OOC)R^5C=CR^6(COOR^4)$,

(B2) por lo menos un monómero $(R^3OOC)R^5C=CR^6(COOR^4)$ así como

(B3) opcionalmente por lo menos un monómero elegido de entre el grupo de $(HOOC)R^5C=CR^6(COOH)$ (B^{3a}) y



(B3b)

en la que

•R² representa un radical alquilo lineal con 16 a 36 átomos de carbono,

5 •R³ representa un radical elegido de entre el grupo de

R^{3a}: radicales 1-alquilo lineales con 1 a 10 átomos de carbono,

R^{3b}: radicales alquilo ramificados y/o secundarios con 4 a 36 átomos de carbono,

R^{3c}: radicales alquilo cíclicos con 5 a 18 átomos de carbono no sustituidos o sustituidos con alquilo, o

R^{3d}: radicales hidrocarburo con 6 a 36 átomos de carbono aromáticos no sustituidos o sustituidos con alquilo,

10 •R⁴ representa en cada caso un radical elegido de entre el grupo de H, R² y R³, teniendo como condición que en cada caso en por lo menos 50 % molar de los radicales R⁴ se trata de H,

•R⁵ y R⁶ representan en cada caso H o metilo,

•la fracción de los radicales R³ respecto a la suma de los radicales R² y R³ es de 1 % molar a 49 % molar,

15 •la fracción de los monómeros (B1) + (B2), respecto a la suma de todos los monómeros, (B) es por lo menos 50 % molar, y

•el promedio ponderado de peso molecular M_w de los copolímeros (X) es de 2.000 g/mol a 25.000 g/mol.

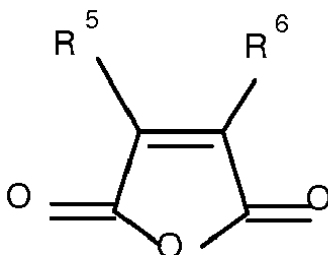
En un segundo aspecto de la invención, se encontró una composición del copolímero (X) descrito y solventes orgánicos (Y), en particular hidrocarburos con un punto de inflamación ≥ 60 °C.

20 En un tercer aspecto de la invención, se encontró un procedimiento para la preparación de tales copolímeros (X), que comprende por lo menos las siguientes etapas de procedimiento:

I) Preparación de un reactivo polimérico mediante polimerización de por lo menos los siguientes monómeros

•40 a 60 % molar, respecto a la cantidad de todos los monómeros usados, de olefina α H₂C=CH-R¹ (A), en la que R¹ representa por lo menos un radical hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado, alifático y/o aromático con 14 a 50 átomos de carbono, así como

25 •60 a 40 % molar de (B^{3b})



,

en la que R⁵ y R⁶ son como se definió anteriormente,

en la que el promedio aritmético de peso molecular M_n del reactivo polimérico es 1.000 g/mol a 15.000 g/mol,

II) esterificación de análogos de polímero del reactivo polimérico preparado en la etapa I, a 130 °C a 180 °C con

- por lo menos un alcohol R^2OH , en la que R^2 representa un radical alquilo lineal con 18 a 36 átomos de carbono, y

- por lo menos un alcohol R^3OH , elegido de entre el grupo de

5 $R^{3a}OH$, en la que R^{3a} representa radicales 1-alquilo lineales con 1 a 10 átomos de carbono,

$R^{3b}OH$, en la que R^{3b} representa radicales alquilo ramificados y/o secundarios con 4 a 36 átomos de carbono,

$R^{3c}OH$, en la que R^{3c} representa radicales alquilo, cíclicos con 5 a 18 átomos de carbono no sustituidos o sustituidos con alquilo, y

10 $R^{3d}OH$, en la que R^{3d} representa un radical hidrocarburo aromático con 6 a 36 átomos de carbono no sustituido o sustituido con alquilo,

- en la que la fracción de los alcoholes R^3OH , respecto a la suma de los alcoholes R^2OH y R^3OH , es 1 % molar a 49 % molar, y

- la cantidad de los alcoholes R^2OH y R^3OH usados es conjuntamente de 0,5 a 1,5 mol/mol de (B^{3b}).

Además, se encontraron copolímeros (X), obtenibles mediante el procedimiento descrito.

15 En otro aspecto de la invención, se encontró el uso de tales copolímeros (X) como depresores del punto de fluidez para petróleo crudo, aceite mineral y/o productos de aceite mineral, en particular como depresores del punto de fluidez para petróleos crudos, así como para evitar la deposición de ceras sobre superficies.

Para la invención, se realiza en detalle lo siguiente:

20 Los copolímeros (X) de acuerdo con la invención están constituidos por monómeros con insaturación etilénica. Como monómeros comprenden por lo menos una olefina α (A) así como por lo menos dos diferentes ésteres de ácidos olefinocarboxílicos ($B1$) y ($B2$). Aparte de ello, pueden estar copolimerizados en el copolímero (X) opcionalmente A un ácido maleico, anhídrido maleico, o los correspondientes derivados sustituidos con metilo y/u otros monómeros con insaturación etilénica, en particular monómeros con una insaturación etilénica.

Monómeros (A)

25 Los monómeros (A) son olefinas α , que exhiben la fórmula general $H_2C=CH-R^1$. Para ello R^1 representa un radical hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado, alifático y/o aromático con 14 a 50, en particular 16 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 18 a 30 átomos de carbono y de modo particular preferiblemente 18 a 28 átomos de carbono.

30 Preferiblemente son radicales alquilo lineales o ramificados, de modo particular preferiblemente son radicales alquilo lineales con 14 a 50 átomos de carbono, en particular radicales alquilo lineales con 16 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 18 a 30 átomos de carbono, de modo particular preferiblemente 18 a 28 átomos de carbono y por ejemplo 18 a 24 átomos de carbono.

De acuerdo con la invención, puede usarse una olefina α única, o pueden usarse también mezclas de varias diferentes olefinas α de la fórmula general $H_2C=CH-R^1$.

35 De manera ventajosa pueden usarse mezclas que comprenden por lo menos dos, preferiblemente por lo menos tres olefinas α con radicales alquilo R^1 , preferiblemente radicales alquilo R^1 lineales con 16 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 18 a 24 átomos de carbono.

40 Las mezclas pueden ser en particular mezclas técnicas de olefinas α lineales alifáticas. Tales mezclas técnicas contienen como componente principal olefina α alifática con un número par de átomos de carbono. De modo ventajoso puede usarse una mezcla técnica que comprende por lo menos tres olefinas α de la fórmula general $H_2C=CH-R^1$, en la cual el radical R^1 representa radicales n-octadecilo, n-eicosilo y n-docosilo (por consiguiente una mezcla de olefinas α C_{20} , C_{22} y C_{24} lineales alifáticas), en particular mezclas que comprenden por lo menos 80 % en peso, preferiblemente por lo menos 90 % en peso de la mencionada olefina α , respecto a la cantidad de todas las olefinas.

Monómeros (B)

45 Los monómeros (B) son ácidos dicarboxílicos con una insaturación etilénica o derivados. De acuerdo con la invención, los monómeros (B) son por lo menos dos monómeros ($B1$) y ($B2$) diferentes. Además, pueden estar presentes opcionalmente aun también monómeros ($B3$). Aparte de ($B1$), ($B2$) así como dado el caso ($B3$), no están presentes otros monómeros (B).

Los monómeros ($B1$) y ($B2$) son de acuerdo con la invención

por lo menos un monómero de la fórmula general $(R^2OOC)R^5C=CR^6(COOR^4)$ (B1), y por lo menos un monómero de la fórmula general $(R^3OOC)R^5C=CR^6(COOR^4)$ (B2).

En las fórmulas (B1) y (B2) R^5 y R^6 representan en cada caso H o metilo, preferiblemente R^5 y R^6 son en cada caso H.

- 5 Dependiendo de la posición de los sustituyentes en el enlace doble, puede tratarse de isómeros E o Z.

En (B1), R^2 representa un radical n-alquilo con 16 a 36 átomos de carbono, preferiblemente 16 a 32 átomos de carbono, en particular 16 a 26 átomos de carbono.

Los ejemplos de tales radicales comprenden radicales n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, n-nonadecilo, n-eicosilo, n-heneicosilo, n-docosilo, n-tetracosilo, n-hexacosilo, n-octacosilo o n-triconto.

- 10 En una forma de realización de la invención, R^2 representa por lo menos un radical n-alquilo lineal con 16 a 22 átomos de carbono.

En otra forma de realización de la invención, R^2 representa por lo menos un radical n-alquilo lineal con 22 a 26 átomos de carbono.

- 15 En (B2), R^3 representa por lo menos un radical elegido de entre el grupo de R^{3a} , R^{3b} , R^{3c} y R^{3d} , preferiblemente elegido de entre R^{3b} y R^{3c} .

R^{3a} es un radical 1-alquilo lineal con 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 10 y de modo particular preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono.

- 20 Los ejemplos de radicales R^{3a} 1-alquilo lineales comprenden radicales etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo y n-decilo, preferiblemente son radicales n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonil- y n-decilo, de modo particular se prefieren radicales etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo y n-hexilo y de modo muy particular son radicales n-butilo.

R^{3b} son radicales alquilo ramificados y/o secundarios con 4 a 36 átomos de carbono, preferiblemente 4 a 30, de modo particular preferiblemente 4 a 17 átomos de carbono.

- 25 Los radicales alquilo ramificados pueden tener una o varias ramificaciones. Los ejemplos de radicales R^{3b} alquilo ramificados comprenden radicales i-butilo, t-butilo, 2,2'-dimetilpropilo, 2-etilhexilo, 2-propilheptilo, i-nonanol, i-decilo, i-tridecilo, i-heptadecilo, preferiblemente son radicales t-butilo, 2-etilhexil- y 2-propilheptilo.

Los ejemplos de radicales alquilo secundarios comprenden radicales 2-butilo, 2-propilo, 2-hexilo, 2-heptilo o 2-dodecilo.

- 30 R^{3c} son radicales alquilo cíclicos con 5 a 18 átomos de carbono, preferiblemente 6 a 10 átomos de carbono, no sustituidos o sustituidos con alquilo. En particular son radicales alquilo cíclicos que comprenden anillos de 5, 6 o 7 miembros, no sustituidos o sustituidos con alquilo. Puede tratarse también de radicales bicíclicos. Los ejemplos de radicales R^{3c} comprenden radicales ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, bornilo o mirtanilo. Preferiblemente R^{3c} puede ser un radical ciclohexilo.

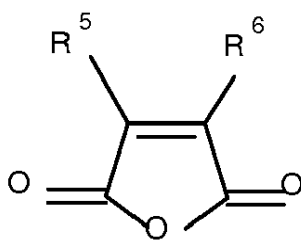
- 35 R^{3d} son radicales hidrocarburo con 6 a 36 átomos de carbono, aromáticos no sustituidos o sustituidos con alquilo. Los ejemplos de tales radicales comprenden radicales fenilo, bencilo o toluilo.

R^4 en las fórmulas (B1) y (B2) es en cada caso un radical, elegido de entre el grupo de H, R^2 y R^3 , en los que R^2 y R^3 tienen el significado indicado anteriormente, teniendo como condición que en cada caso 50 % molar, preferiblemente por lo menos 75 % molar y de modo particular preferiblemente por lo menos 95 % molar de los radicales R^4 son H. En una forma de realización de la invención todos los radicales R^4 son H.

- 40 En tanto R^4 en (B1) o (B2) represente H, (B1) y (B2) son por consiguiente monoésteres. En tanto R^4 en (B1) o (B2) represente R^2 o R^3 , se trata de diésteres.

Para $R^4 = H$, los monómeros (B1) y (B2) comprenden grupos COOH. Evidentemente, dependiendo del medio, los grupos COOH pueden estar disociados, y pueden estar presentes también en forma de sal como $-COO^- 1/m X^{m+}$, en la que X^{m+} representa un catión con m valencias. Por ejemplo X^{m+} pueden ser iones de metales alcalinos como Na^+ , K^+ o iones amonio.

- 45 Los monómeros (B3) opcionalmente presentes son por lo menos un monómero elegido de $(HOOC)R^5C=CR^6(COOH)$ (B^{3a}) y



(B3b).

Por consiguiente se trata de ácido maleico y/o anhídrido maleico o los correspondientes derivados sustituidos con metilo.

- 5 La fracción de los monómeros (B1) + (B2), respecto a la suma de todos los monómeros (B) (es decir la suma de (B1), (B2) y (B3)), es por lo menos 50 % molar, preferiblemente por lo menos 80 % molar, de modo particular preferiblemente por lo menos 95 % molar y de modo muy particular preferiblemente están presentes exclusivamente monómeros (B1) y (B2).

- 10 La fracción de los radicales R^3 respecto a la suma de los radicales R^2 y R^3 es de 1 % molar a 49 % molar, en particular 5 % molar a 45 % molar, preferiblemente 20 % molar a 45 % molar y por ejemplo 30 % molar a 40 % molar.

Puede tratarse solamente de un monómero (B1), o pueden ser varios monómeros (B1) diferentes con diferente radicales R^2 .

- 15 En una forma de realización se trata de por lo menos dos, preferiblemente por lo menos tres diferentes monómeros (B1) con diferentes radicales R^2 , en los que R^2 en ésta forma de realización comprende 16 a 30 átomos de carbono, por ejemplo 16 a 22 átomos de carbono o por ejemplo 20 a 28 átomos de carbono, en particular 22 a 26 átomos de carbono.

En una forma de realización de la invención se trata de por lo menos tres diferentes monómeros (B1), e incluso de por lo menos un monómero (B1), en el cual R^2 representa un radical n-docosilo, un monómero (B1), en el cual R^2 representa un radical n-tetracosilo y un monómero (B1), en el cual R^2 representa un radical n-hexacosilo.

- 20 Puede tratarse de sólo un monómero (B2), o pueden ser también varios monómeros (B2) diferentes con diferente radicales R^3 .

En una forma de realización de la invención, los radicales R^3 son radicales R^{3a} .

En una forma de realización de la invención, los radicales R^3 son radicales R^{3b} y/o radicales R^{3c} .

En una forma de realización de la invención, los radicales R^3 son radicales R^{3b} .

- 25 En una forma de realización de la invención los radicales R^3 son radicales R^{3c} .

En una forma de realización de la invención, los radicales R^3 son radicales R^{3d} .

Otros monómeros (C)

- 30 Aparte de los monómeros (A) y (B) pueden estar presentes opcionalmente aun otros monómeros (C) con insaturación etilénica, en particular con una insaturación etilénica. En esta memoria se mencionan derivados de ácidos olefíndicarboxílicos diferentes de los monómeros (B). Además se mencionan olefinas α diferentes de las olefinas α (A), como por ejemplo metilundecenoato. Además, pueden usarse viniléteres, vinilésteres, comonómeros de n-vinilo como vinilpirrolidona, vinilcaprolactamas, isobuteno, diisobuteno o poliisobuteno.

Copolímeros (X)

- 35 En los copolímeros (X) de acuerdo con la invención, la fracción de los monómeros (A), respecto a la cantidad de todos los monómeros, es de 40 % molar a 60 % molar, preferiblemente 45 % molar a 55 % molar y por ejemplo 48 a 52 % molar.

La fracción de los monómeros (B), respecto a la cantidad de todos los monómeros, es de 40 % molar a 60 % molar, preferiblemente 45 % molar a 55 % molar y por ejemplo 48 a 52 % molar.

- 40 En tanto estén presentes, la cantidad de monómeros (C) adicionales no es mayor a 20 % molar, preferiblemente no es mayor a 10 % molar, de modo particular preferiblemente no es mayor a 5 % molar y de modo muy particular preferiblemente no están presentes otros monómeros (C).

El promedio ponderado de peso molecular M_w de los copolímeros (X) es de acuerdo con la invención 2.000 g/mol a 25.000 g/mol, preferiblemente 4.000 g/mol a 20.000 g/mol y por ejemplo 10.000 a 20.000 g/mol.

En una forma de realización de la invención, se trata de un copolímero (X) del tipo descrito, en el cual

- 5 • la fracción de los monómeros (B1) + (B2), respecto a la suma de todos los monómeros, (B) es por lo menos 95 % molar, y
- en la cual por lo menos 95 % molar de los radicales R^4 es H.

En otras palabras, en esta forma de realización se trata de copolímeros (X), que en todos los casos contienen pequeñas cantidades de anhídrido maleico y/o ácido maleico o los correspondientes derivados de metilo, y en los cuales las unidades de ésteres de ácido olefíndicarboxílico son sobre todo monoésteres.

10 En otra forma de realización de la invención, se trata de un copolímero (X) del tipo descrito, en el cual

la fracción de los monómeros (B1) + (B2), respecto a la suma de todos los monómeros, (B) es de por lo menos 95 % molar,

- por lo menos 95 % molar de los radicales R^4 son H,
- 15 • el copolímero comprende por lo menos dos diferentes olefinas α $H_2C=CH-R^1$, en la que R^1 representa radicales alquilo lineales con 16 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 18 a 28 átomos de carbono y de modo particular preferiblemente 18 a 24 átomos de carbono, y
- el copolímero comprende por lo menos dos monómeros (B1) diferentes, en los que R^2 comprende en cada caso 16 a 32 átomos de carbono, preferiblemente 16 a 26 átomos de carbono,
- R^3 representa un radical elegido de entre el grupo de
- 20 • R^{3b} : radicales alquilo ramificados y/o secundarios, preferiblemente radicales alquilo ramificados con 4 a 36, preferiblemente 4 a 30, de modo particular preferiblemente 4 a 17 átomos de carbono, y
- R^{3c} : radicales alquilo cíclicos con 5 a 18, preferiblemente 6 a 10 átomos de carbono, no sustituidos o sustituidos con alquilo, en particular un radical ciclohexilo.

Composición que comprende copolímeros (X) de olefina-ésteres de ácido olefíndicarboxílico e hidrocarburos

25 En otro aspecto, la invención se refiere a una composición para la aplicación como depresor del punto de fluidez, que comprende por lo menos

- por lo menos un copolímero (X), así como
- por lo menos un solvente orgánico (Y).

30 Los copolímeros (X) de acuerdo con la invención así como formas preferidas de realización de los copolímeros (X) fueron ya descritos anteriormente, de modo que en este pasaje solamente se remite a la descripción previa.

Los solventes orgánicos (Y) pueden ser en principio cualquier solvente orgánico, asumiendo que los copolímeros (X) son solubles en él. Preferiblemente se usan solventes que exhiben un punto de inflamación ≥ 60 °C.

35 Los solventes orgánicos (Y) pueden ser hidrocarburos. Los ejemplos de hidrocarburos comprenden solventes alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos. Además, pueden usarse también solventes orgánicos que comprenden grupos funcionales, por ejemplo alcoholes o ésteres.

En una forma de realización de la invención, los solventes orgánicos son solventes (Y1) apolares que comprenden grupos hidrocarburo alifáticos saturados, se prefieren aquellos que exhiben un punto de inflamación ≥ 60 °C. Los ejemplos de tales solventes (Y1) comprenden alcoholes o ésteres alifáticos saturados de ácidos carboxílicos alifáticos saturados y alcoholes alifáticos saturados, teniendo como condición que el solvente exhibe preferiblemente en cada caso un punto de inflamación ≥ 60 °C. Los ejemplos de ésteres comprenden ésteres de ácidos grasos saturados con por lo menos 8 átomos de carbono con alcoholes alifáticos saturados, como por ejemplo metilésteres de ácido láurico o metilésteres de ácido esteárico. Las mezclas técnicas de diferentes ésteres alifáticos son obtenibles comercialmente. En una forma de realización de la invención, pueden usarse como solventes ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos, como por ejemplo dialquilésteres de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico como diisoniléster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico.

40

45

En una forma de realización de la invención, los solventes orgánicos (Y) son hidrocarburos (Y1) alifáticos saturados o mezclas de ellos. Pueden ser tanto parafínicos como también nafténicos, por consiguiente hidrocarburos cíclicos

saturados. Preferiblemente los hidrocarburos (Y1) son hidrocarburos alifáticos de alto punto de ebullición, con un punto de ebullición de por lo menos 175 °C y preferiblemente un punto de inflamación ≥ 60 °C. Los hidrocarburos adecuados con un punto de inflamación ≥ 60 °C comprenden por ejemplo n-undecano (punto de inflamación 60 °C, punto de ebullición 196 °C) o n-dodecano (punto de inflamación 71 °C, punto de ebullición 216 °C). Por ejemplo pueden usarse

5 mezclas técnicas de hidrocarburos, por ejemplo mezclas de hidrocarburos parafínicos, mezclas de hidrocarburos parafínicos y nafténicos o mezclas de isoparafinas. Para el experto es claro que las mezclas técnicas pueden contener aun pequeños residuos de hidrocarburos aromáticos o insaturados. Las mezclas técnicas de solventes alifáticos saturados son obtenibles comercialmente, por ejemplo mezclas técnicas de la serie Shellsol® D o la serie Exxsol® D.

10 En otra forma de realización de la invención, los hidrocarburos (Y) orgánicos son hidrocarburos (Y3) aromáticos o mezclas de ellos. Preferiblemente los hidrocarburos (Y3) son hidrocarburos aromáticos de alto punto de ebullición, con un punto de ebullición de por lo menos 175 °C y preferiblemente un punto de inflamación ≥ 60 °C. Los hidrocarburos aromáticos adecuados con un punto de inflamación ≥ 60 °C comprenden por ejemplo naftaleno. Preferiblemente pueden usarse mezclas técnicas de hidrocarburos aromáticos. Las mezclas técnicas de solventes aromáticos son obtenibles comercialmente, por ejemplo mezclas técnicas de la serie Shellsol® A o de la serie Solvesso®.

15 Preferiblemente los solventes (Y) orgánicos son hidrocarburos (Y3) aromáticos.

La concentración de los copolímeros (X) en la composición de acuerdo con la invención es elegida por el experto de modo correspondiente a las propiedades deseadas de la composición. La concentración de los copolímeros (X) puede ser de 15 a 75 % en peso, preferiblemente 15 a 45 % en peso, de modo particular preferiblemente 15 % en peso a 30 % en peso, por ejemplo 17 a 25 % en peso o 18 a 22 % en peso, referida en cada caso a la suma de todos los

20 componentes de la composición.

En una forma preferida de realización de la invención, la composición comprende por lo menos un copolímero (X) así como por lo menos un hidrocarburo (Y3) aromático con un punto de ebullición de por lo menos 175 °C y un punto de inflamación ≥ 60 °C, en los que la concentración de los copolímeros (X) es de 15 a 30 % en peso, preferiblemente 17 % en peso a 25 % en peso y por ejemplo 18 a 22 % en peso respecto a la suma de todos los componentes de la

25 composición.

En otra forma preferida de realización de la invención, la composición comprende por lo menos un copolímero (X) así como por lo menos un hidrocarburo (Y3) aromático con un punto de ebullición de por lo menos 175 °C y un punto de inflamación ≥ 60 °C, en la que la concentración de los copolímeros (X) es de 15 a 30 % en peso, preferiblemente 17 % en peso a 25 % en peso y por ejemplo 18 a 22 % en peso, respecto a la suma de todos los componentes de la

30 composición, y en la que es un copolímero (X) del tipo descrito, en el cual

- la fracción de los monómeros (B1) + (B2), respecto a la suma de todos los monómeros (B), es por lo menos 95 % molar,

- por lo menos 95 % molar de los radicales R^4 es H,

35 • el copolímero comprende por lo menos dos diferentes olefinas $\alpha \text{ H}_2\text{C}=\text{CH}-R^1$, en la que R^1 representa radicales alquilo lineales con 16 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 18 a 28 átomos de carbono y de modo particular preferiblemente 18 a 24 átomos de carbono, y

- el copolímero comprende por lo menos dos monómeros (B1) diferentes, en los que R^2 comprenden cada caso 16 a 32 átomos de carbono, preferiblemente 16 a 26 átomos de carbono,

- R^3 representa un radical elegido de entre el grupo de

40 ◦ R^{3b} : radicales alquilo ramificados y/o secundarios, preferiblemente radicales alquilo con 4 a 36, preferiblemente 4 a 30, de modo particular preferiblemente 4 a 17 átomos de carbono, ramificados, y

◦ R^{3c} : radicales alquilo cíclicos con 5 a 18, preferiblemente 6 a 10 átomos de carbono, no sustituidos o sustituidos con alquilo, en particular un radical ciclohexilo.

Procedimiento para la preparación de los copolímeros (X)

45 Los copolímeros (X) de acuerdo con la invención pueden ser preparados mediante polimerización por radicales de los monómeros (A), (B) y opcionalmente (C) mencionados, en la relación deseada. Las técnicas para la polimerización por radicales son conocidas por los expertos. En esta técnica para la polimerización se usan por consiguiente monómeros (B1) y (B2) preparados previamente a la polimerización.

50 En una forma preferida de realización del procedimiento, la preparación ocurre por medio de un procedimiento que tiene por lo menos dos etapas, en el que en una primera etapa I del procedimiento se prepara un reactivo polimérico, a partir de olefinas y anhídrido maleico o los correspondientes derivados de él sustituidos con metilo y en una segunda etapa II del procedimiento se esterifican con alcoholes las unidades de anhídrido maleico del reactivo preparado, en

una reacción de polímeros análogos. Por consiguiente en esta forma de operar, surgen las unidades de repetición del copolímero (X) derivadas de los monómeros (B1) y (B2), como parte de la reacción de polímeros análogos.

Etapas I del procedimiento - Preparación de un reactivo polimérico de olefinas y ácido maleico o ácido maleico sustituido con metilo

- 5 En el curso de la etapa I del procedimiento se prepara un reactivo polimérico. Al respecto, se trata de un copolímero de las olefinas (A), un monómero (B3b) así como opcionalmente otros monómeros (C). Preferiblemente como monómero (B3b) se usa anhídrido maleico.

Las olefinas α $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}_1$ (A) adecuadas así como olefinas α (A) preferidas, incluyendo las mezclas preferidas de olefina α (A), fueron ya representadas.

- 10 En el reactivo polimérico que va a ser preparado, la fracción de los monómeros (A), respecto a la cantidad de todos los monómeros, es de 40 % molar a 60 % molar, preferiblemente 45 % molar a 55 % molar y por ejemplo 48 a 52 % molar.

Además la fracción de los monómeros (B3b), respecto a la cantidad de todos los monómeros, es de 40 % molar a 60 % molar, preferiblemente 45 % molar a 55 % molar y por ejemplo 48 a 52 % molar.

- 15 La fracción de los monómeros (C) opcionales es - en tanto estén presentes - no mayor 20 % molar, preferiblemente no mayor a 10 % molar, de modo particular preferiblemente no mayor a 5 % molar y de modo muy particular preferiblemente no están presentes otros monómeros (C).

El promedio aritmético de peso molecular M_n del reactivo (A) polimérico de olefinas y monómeros (B3b) es por regla general 1.000 g/mol a 15.000 g/mol.

- 20 Los copolímeros de olefina-anhídrido maleico con tales promedios aritméticos de peso molecular M_n son conocidos en principio en el estado de la técnica y son obtenibles comercialmente.

La preparación puede ocurrir en principio de modo y forma conocidos mediante polimerización por radicales de la olefina α (A) y del anhídrido maleico o los derivados (B3b) sustituidos con metilo, en las cantidades deseadas. Por ejemplo puede usarse el procedimiento descrito en el documento EP 214 786 A1, en particular páginas 6, filas 1 a 14.

- 25 La polimerización puede ser ejecutada tanto en ausencia de solvente, como también usando un solvente.

Son adecuados como solventes los solventes apróticos como xileno, hidrocarburos alifáticos, alcanos, bencina o cetonas. En una forma preferida de realización de la invención, los solventes son por lo menos un solvente (Y) orgánico, en particular un hidrocarburo, preferiblemente son hidrocarburos o mezclas de hidrocarburos, que exhiben un punto de inflamación ≥ 60 °C.

- 30 Los hidrocarburos pueden ser por ejemplo hidrocarburos (Y2) alifáticos saturados o mezclas de ellos. Pueden ser hidrocarburos parafínicos como también ser nafténicos cíclicos, por consiguiente saturados. Preferiblemente los hidrocarburos (Y2) son hidrocarburos alifáticos con un punto de ebullición de por lo menos 175 °C y preferiblemente un punto de inflamación ≥ 60 °C. Respecto a los ejemplos e hidrocarburos (Y2) preferidos se remite a la descripción anterior de los hidrocarburos (Y2).

- 35 Los hidrocarburos pueden ser además hidrocarburos (Y3) aromáticos o mezclas de ellos. Preferiblemente los hidrocarburos (Y3) son hidrocarburos aromáticos de alto punto de ebullición con un punto de ebullición de por lo menos 175 °C y preferiblemente un punto de inflamación ≥ 60 °C. Respecto a los ejemplos e hidrocarburos (Y3) preferidos, se remite a la descripción anterior de los hidrocarburos (Y3).

- 40 La polimerización por radicales puede ser hecha usando iniciadores corrientes, que se descomponen por vía térmica a 80 °C a 200 °C, preferiblemente a 100 °C a 180 °C y en particular a 130 °C a 170 °C. La cantidad de iniciador es usualmente de 0,1 a 10 % en peso respecto a la cantidad de los monómeros, preferiblemente 0,2 a 5 % en peso y de modo particular preferiblemente 0,5 a 2 % en peso. La duración de la polimerización es usualmente de 1 - 12 h.

- 45 El experto conoce cómo puede ajustarse el intervalo deseado del promedio aritmético de peso molecular M_n , el peso molecular puede ser controlado de modo y forma conocidos en principio, mediante la elección de la temperatura de polimerización (cuanto más baja, mayor M_n) o mediante la elección del medio de reacción (los solventes aromáticos regulan más, por consiguiente M_n más bajo, los alifáticos regulan menos por consiguiente M_n más alto, sin solvente aun mayor M_n).

- 50 Los reactivos poliméricos obtenidos se presentan, dependiendo del tipo de polimerización, sin solvente o como solución. Evidentemente, después de la polimerización en solución puede aislarse el copolímero (X) del solvente de acuerdo con procedimientos conocidos por los expertos, y usarse como tal para la etapa II del procedimiento.

En una forma de realización de la invención, la preparación de los reactivos poliméricos ocurre en hidrocarburos o mezclas de hidrocarburos con un punto de inflamación ≥ 60 °C, en particular hidrocarburos aromáticos con alto punto

de ebullición, con un punto de ebullición de por lo menos 175 °C y un punto de inflamación $\geq 60^{\circ}\text{C}$, en la que la solución obtenida es usada sin aislamiento del polímero, directamente para la esterificación en la etapa II del procedimiento. El experto elige para la polimerización una concentración adecuada de los monómeros en el solvente. Por ejemplo puede elegirse una concentración de los monómeros en el solvente de 20 % en peso a 80 % en peso, por ejemplo 30 % en peso a 60 % en peso.

Etapla II del procedimiento - esterificación

Los reactivos poliméricos preparados a partir de olefinas y anhídrido maleico o anhídrido metilmaleico y/o anhídrido dimetilmaleico son esterificados en polímeros análogos en una segunda etapa con por lo menos un alcohol R^2OH así como por lo menos un alcohol R^3OH .

- 10 En la esterificación se abren los anillos de los grupos anhídrido copolimerizados y en una reacción de polímero análogo surgen - dependiendo de la cantidad de los alcoholes y condiciones de reacción - los correspondientes monoésteres de ácido dicarboxílico o diésteres de ácido dicarboxílico.

Los alcoholes R^2OH son alcoholes alifáticos lineales y R^2 representa un radical 1-alquilo lineal con 16 a 36 átomos de carbono, preferiblemente 16 a 32 átomos de carbono, de modo particular preferiblemente 16 a 26 átomos de carbono.

- 15 Los ejemplos de alcoholes R^2OH comprenden n-hexadecilalcohol, n-octadecilalcohol, n-nonadecilalcohol, n-eicosilalcohol, n-heneicosilalcohol, n-docosilalcohol, n-tetracosilalcohol, n-hexacosilalcohol, n-octacosilalcohol o n-tricontilalcohol. De modo particular preferiblemente los alcoholes son elegidos de entre el grupo de n-docosilalcohol, n-tetracosilalcohol y n-hexacosilalcohol.

- 20 Preferiblemente pueden usarse también mezclas de por lo menos dos, de modo particular preferiblemente por lo menos tres alcoholes R^2OH . Para ello puede tratarse en particular de mezclas de alcoholes grasos o alcoholes de cera de ocurrencia natural. Los alcoholes de grasa o de cera de fuentes naturales exhiben usualmente un número par de átomos de carbono.

- 25 En una forma preferida de realización de la invención, se usa una mezcla de por lo menos tres alcoholes R^2OH , que comprende por lo menos 1-docosilalcohol, 1-tetracosilalcohol y 1-hexacosilalcohol. Preferiblemente la cantidad de los tres alcoholes mencionados es de por lo menos 70 % en peso, preferiblemente por lo menos 80 % en peso, referida a la cantidad de todos los alcoholes R^2OH usados.

Los alcoholes R^3OH son por lo menos un alcohol elegido de entre el grupo de

alcoholes R^{3a}OH , en los que R^{3a} representa radicales alquilo lineales con 1 a 10 átomos de carbono,

- 30 alcoholes R^{3b}OH , en los que R^{3b} representa radicales alquilo ramificados y/o secundarios con 4 a 36 átomos de carbono,

alcoholes R^{3c}OH , en los que R^{3c} representa radicales alquilo cíclicos con 5 a 18 átomos de carbono, no sustituidos o sustituidos con alquilo, y

alcoholes R^{3d}OH , en los que R^{3d} representa radicales hidrocarburo aromáticos con 6 a 36 átomos de carbono, no sustituidos o sustituidos con alquilo.

- 35 Los radicales R^{3a} , R^{3b} , R^{3c} y R^{3d} preferidos fueron ya mencionados anteriormente.

Los ejemplos de alcoholes R^{3a}OH comprenden etanol, n-propanol, n-butanol, n-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-nonanol y n-decanol, se prefieren n-propanol, n-butanol, n-pentanol, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-nonanol y n-decanol, de modo particular preferiblemente etanol, n-propanol, n-butanol, n-pentanol, n-hexanol y de modo muy particular se prefiere n-butanol.

- 40 Ejemplos de alcoholes R^{3b}OH ramificados y/o secundarios comprenden i-butanol, t-butanol, 2,2'-dimetilpropanol-1, 2-etilhexanol-1, 2-propilheptanol-1, i-nonanol, i-decanol, i-tridecanol o i-heptadecanol, 2-butanol, 2-heptanol, 2-hexanol, 2-octanol o 2-decanol, se prefieren t-butanol, 2-etilhexanol-1 y 2-propilheptanol-1 y i-heptadecanol.

Los ejemplos de alcoholes R^{3c}OH comprenden ciclopentanol, ciclohexanol, cicloheptanol, borneol, isoborneol, mentol, neomentol, isomentol, neoisomentol, o mirtanol.

- 45 Los ejemplos de alcoholes R^{3d} comprenden fenol, tolueno o bencilalcohol.

En una forma de realización de la invención, los alcoholes R^3OH son alcoholes R^{3a}OH .

En una forma de realización de la invención, los alcoholes R^3OH son alcoholes R^{3b}OH y/o alcoholes R^{3c}OH .

En una forma de realización de la invención, los alcoholes R^3OH son alcoholes R^{3b}OH .

En una forma de realización de la invención los alcoholes R^3OH son alcoholes $R^{3c}OH$.

En una forma de realización de la invención los alcoholes R^3OH son alcoholes $R^{3d}OH$.

De acuerdo con la invención, la fracción de los alcoholes R^3OH respecto a la suma de los alcoholes R^2OH y R^3OH usados para la esterificación, es de 1 % molar a 49 % molar, preferiblemente 5 % molar a 45 % molar, 20 % molar a 45 % molar y por ejemplo 30 % molar a 40 % molar.

Además, la cantidad de los alcoholes R^2OH y R^3OH usados es conjuntamente de 0,5 a 1,5 mol / mol de unidades anhídrido en el copolímero (X), preferiblemente 0,8 a 1,2 mol / mol, de modo particular preferiblemente 0,9 a 1,1 mol / mol, de modo muy particular preferiblemente 0,95 a 1,05 mol / mol.

La esterificación de polímeros análogos es ejecutada por regla general a una temperatura de 130 °C a 180 °C, preferiblemente 140 °C a 160 °C.

La esterificación puede ser ejecutada en ausencia de solvente o también en presencia de solventes inertes. La mezcla de reacción debería ser líquida a la temperatura de reacción y permanecer homogénea, para garantizar una reacción homogénea. La reacción puede ser conducida en ausencia de presión o bajo presión.

Los alcoholes pueden ser colocados previamente de manera completa o también ser añadidos secuencialmente. La esterificación puede ser hecha por ejemplo en presencia de catalizadores de esterificación como por ejemplo ácido para-toluenosulfónico, ácido metanosulfónico o ácido sulfúrico. Por ejemplo en el documento WO 2014/095408 A1 se divulga una forma adecuada de procedimiento. La cantidad puede ser de 0,05 a 0,5 % molar, referida a los alcoholes.

En tanto la etapa I de procedimiento sea ejecutada en solvente, para la etapa II de procedimiento puede usarse de manera ventajosa una solución de los reactivos poliméricos obtenida en el curso de la etapa I de procedimiento. De otro modo, los reactivos poliméricos para la etapa II de procedimiento, son disueltos en solventes inertes adecuados.

Preferiblemente se ejecuta la esterificación en hidrocarburos, preferiblemente en hidrocarburos o mezclas de hidrocarburo con un punto de inflamación ≥ 60 °C. En esta ejecución, la esterificación da como resultado inmediatamente la composición de acuerdo con la invención de por lo menos un copolímero (X) así como por lo menos un hidrocarburo.

Los hidrocarburos pueden ser por ejemplo hidrocarburos (Y2) alifáticos saturados o mezclas de ellos. Pueden ser tanto hidrocarburos parafínicos como también nafténicos, por consiguiente cíclicos saturados. Preferiblemente los hidrocarburos (Y2) son hidrocarburos alifáticos de alto punto de ebullición con un punto de ebullición de por lo menos 175 °C y preferiblemente un punto de inflamación ≥ 60 °C. Respecto a los ejemplos e hidrocarburos (Y2) preferidos, se remite a la descripción anterior de los hidrocarburos (Y2).

Los hidrocarburos pueden ser además hidrocarburos (Y3) aromáticos o mezclas de ellos. Preferiblemente los hidrocarburos (Y3) son hidrocarburos aromáticos de alto punto de ebullición con un punto de ebullición de por lo menos 175 °C y preferiblemente un punto de inflamación ≥ 60 °C. Respecto a los ejemplos e hidrocarburos (Y3) preferidos se remite a la descripción anterior de los hidrocarburos (Y3).

En una forma preferida de realización de la invención, la etapa II del procedimiento es ejecutada en solución y la cantidad de los hidrocarburos usados es medida de modo que surge una composición de por lo menos un copolímero (X) así como por lo menos un hidrocarburo en una concentración de 15 a 85 % en peso. Puede prepararse igualmente una composición lista para el uso en las concentraciones como las descritas anteriormente o puede prepararse un concentrado, por ejemplo con una concentración de 50 a 70 % en peso, que tiene que ser diluida entonces localmente, aún adicionalmente hasta la concentración lista para uso.

La invención se refiere además a copolímeros (X), que son obtenibles mediante el procedimiento que acaba de describirse. Respecto a los parámetros del procedimiento, se remite al procedimiento que acaba de describirse.

La invención se refiere en particular a copolímeros (X), que como monómeros comprenden por lo menos

(A) 40 a 60 % molar, referido a la cantidad de todos los monómeros, por lo menos una olefina α (A) de la fórmula general $H_2C=CH-R^1$,

en la que R^1 representa por lo menos un radical hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado, alifático y/o aromático con 14 a 50 átomos de carbono, así como

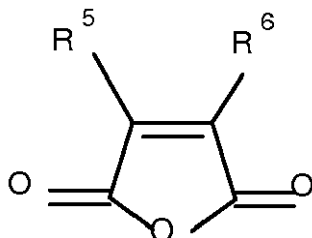
(B) 60 a 40 % molar, referido a la cantidad de todos los monómeros, de ácidos dicarboxílicos con una insaturación etilénica o derivados de ellos,

y en la que los monómeros (B) son

(B1) por lo menos un monómero $(R^2OOC)R^5C=CR^6(COOR^4)$,

(B2) por lo menos un monómero $(R^3OOC)R^5C=CR^6(COOR^4)$ así como

(B3) opcionalmente por lo menos un monómero elegido de entre el grupo de $(HOOC)R^5C=CR^6(COOH)$ (B^{3a}) y



(B3b)

5

en la que

- R^2 representa un radical alquilo lineal con 16 a 36 átomos de carbono,

- R^3 representa un radical elegido de entre el grupo de

R^{3a} : radicales 1-alquilo lineales con 1 a 10 átomos de carbono,

10

R^{3b} : radicales alquilo ramificados y/o secundarios con 4 a 36 átomos de carbono,

R^{3c} : radicales alquilo cíclicos con 5 a 18 átomos de carbono no sustituidos o sustituidos con alquilo, o

R^{3d} : radicales hidrocarburo aromáticos con 6 a 36 átomos de carbono no sustituidos o sustituidos con alquilo,

- R^4 representa en cada caso un radical elegido de entre el grupo de H, R^2 y R^3 , teniendo como condición que por lo menos 50 % molar de los radicales R^4 es H,

15

- R^5 y R^6 representan en cada caso H o metilo,

- la fracción de los radicales R^3 respecto a la suma de los radicales R^2 y R^3 es de 1 % molar a 49 % molar,

- la fracción de los monómeros (B1) + (B2), respecto a la suma de todos los monómeros (B), es por lo menos 50 % molar, y

- el promedio ponderado de peso molecular M_w de los copolímeros (X) es 2.000 g/mol a 25.000 g/mol,

20

en el que los copolímeros (X) son obtenidos mediante el procedimiento que acaba de describirse.

Uso de los copolímeros (X) como depresores del punto de fluidez

Los copolímeros (X) de acuerdo con la invención puede ser usados como depresores del punto de fluidez para petróleo crudo, aceite mineral y/o productos de aceite mineral, mediante la adición al petróleo crudo, al aceite mineral y/o a los productos de aceite mineral, de por lo menos uno de los copolímeros (X) representados.

25

En una forma preferida de realización de la invención se usan los copolímeros (X) de acuerdo con la invención como depresores del punto de fluidez para petróleo crudo, mediante adición al petróleo crudo, de por lo menos uno de los copolímeros (X) representados.

30

Los depresores del punto de fluidez disminuyen el punto de fluidez de petróleos crudos, aceites minerales y/o productos de aceite mineral. Se denomina como "punto de fluidez" a la temperatura más baja en la cual una muestra de un aceite fluye aun, después del enfriamiento. Para la medición del punto de fluidez se usan procedimientos estandarizados de medición.

35

Para el uso de acuerdo con la invención, los copolímeros (X) pueden ser usados como tales. Sin embargo, preferiblemente se usan los copolímeros (X) de acuerdo con la invención, en forma de una solución. En particular pueden usarse formulaciones de los copolímeros (X), que aparte de solventes pueden contener aún otros componentes. Los copolímeros (X) de acuerdo con la invención deberían ser dispersados de manera homogénea en el solvente usado, preferiblemente disueltos allí. En principio son adecuados todos los solventes que satisfacen estos requerimientos. Evidentemente pueden usarse también mezclas de diferentes solventes.

En una forma de realización de la invención, se trata de por lo menos un solvente (Y) orgánico, preferiblemente eso

solvente orgánico con un punto de inflamación ≥ 60 °C.

En una forma de realización de la invención los solventes orgánicos son solventes (Y1) apolares que comprenden grupos hidrocarburo alifáticos saturados, se prefieren aquellos que exhiben un punto de inflamación ≥ 60 °C. Los ejemplos de tales solventes (Y1) comprenden alcoholes alifáticos saturados o ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos saturados y alcoholes alifáticos saturados, teniendo como condición que los solventes exhiben preferiblemente en cada caso un punto de inflamación ≥ 60 °C. Los ejemplos de ésteres comprenden ésteres de ácidos grasos saturados, con por lo menos 8 átomos de carbono, con alcoholes alifáticos saturados, como por ejemplo metilésteres de ácido láurico o metilésteres de ácido esteárico. Las mezclas técnicas de diferentes ésteres alifáticos son obtenibles comercialmente. En una forma de realización de la invención, como solventes pueden usarse ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos, como por ejemplo dialquilésteres de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico como diisononilester de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico.

En una forma de realización de la invención los solventes orgánicos son hidrocarburos (Y2) alifáticos saturados o mezclas de ellos. Pueden ser tanto hidrocarburos parafínicos como también nafténicos, por consiguiente cíclicos saturados. Preferiblemente los hidrocarburos (Y2) son hidrocarburos alifáticos de alto punto de ebullición con un punto de ebullición de por lo menos 175 °C y preferiblemente un punto de inflamación ≥ 60 °C. Respecto a los ejemplos e hidrocarburos (Y2) preferidos, se remite a la descripción anterior de los hidrocarburos (Y2).

En otra forma de realización de la invención, los solventes orgánicos son hidrocarburos (Y3) aromáticos o mezclas de ellos. Preferiblemente los hidrocarburos (Y3) son hidrocarburos aromáticos de alto punto de ebullición con un punto de ebullición de por lo menos 175 °C y preferiblemente un punto de inflamación ≥ 60 °C. Respecto a los ejemplos e hidrocarburos (Y3) preferidos, se remite a la descripción anterior de los hidrocarburos (Y3).

Por ejemplo pueden usarse las composiciones descritas anteriormente de copolímeros (X) y solventes (Y) orgánicos, preferiblemente hidrocarburos. De manera ventajosa pueden obtenerse tales composiciones, usando -como se describió asimismo anteriormente - hidrocarburos ya para la preparación de los copolímeros (X), en particular hidrocarburos o mezclas de hidrocarburos con un punto de inflamación ≥ 60 °C.

Evidentemente las formulaciones de los copolímeros (X) listas para el uso pueden comprender aun otros componentes. Por ejemplo pueden añadirse a la formulación dispersantes adicionales de cera. Los dispersantes de cera estabilizan los cristales de parafina formados e impiden que estos sedimenten. Como dispersantes de cera pueden usarse por ejemplo alquilfenoles, resinas de alquilfenol-formaldehído o ácidos sulfónicos orgánicos como por ejemplo ácido dodecil bencenosulfónico.

La concentración de los copolímeros (X) en formulaciones listas para el uso puede ser de 0,5 a 45 % en peso, preferiblemente 15 a 45 % en peso, de modo particular preferiblemente 15 % en peso a 30 % en peso, por ejemplo 17 a 25 % en peso o 18 a 22 % en peso, referida en cada caso a la suma de todos los componentes de la composición.

Para la preparación de formulaciones listas para el uso, pueden usarse en particular las composiciones descritas anteriormente de copolímeros (X) y solventes (Y) orgánicos, preferiblemente hidrocarburos. Estos pueden mezclarse - preferiblemente localmente - con otros componentes así como opcionalmente otros solventes.

Mientras la preparación de copolímeros (X) así como dado el caso un concentrado de los copolímeros (X) ocurre en solventes de manera natural en una instalación química, existen varias posibilidades respecto a la formulación lista para el uso. De manera ventajosa la preparación de la formulación lista para el uso puede ocurrir de manera tan cercana como sea posible al sitio en el cual debiera inyectarse la formulación.

La cantidad de copolímeros (X) de acuerdo con la invención añadidos al petróleo crudo, aceite mineral y/o productos de aceite mineral, preferiblemente al petróleo crudo, es medida por el experto de modo que ocurre la disminución deseada del punto de fluidez, en la cual es obvio para el experto que la cantidad necesaria depende del tipo de petróleo crudo. Por otro lado es deseable, por razones económicas, usar tan poco depresor de punto de fluidez, como sea posible.

Se ha probado el uso de copolímeros (X) en una cantidad de 50 a 1.500 ppm respecto al petróleo crudo, aceite mineral y/o productos de aceite mineral. Preferiblemente la cantidad es de 100 a 1.000 ppm, de modo particular preferiblemente 250 a 600 ppm y por ejemplo 300 a 600 ppm. Las cantidades indicadas se refieren al copolímero (X) en sí mismo.

En una forma preferida de realización de la invención, el petróleo es petróleo crudo.

Para ello, es aconsejable añadir los copolímeros (X) o sus soluciones o formulaciones al petróleo crudo, antes del inicio de la precipitación de las ceras, es decir a una temperatura por encima del punto de fluidez. Por ejemplo, la adición puede ocurrir a una temperatura no mayor a 10 °C por encima del punto de fluidez.

El lugar de la adición de los copolímeros (X) al petróleo crudo es elegido de manera adecuada por el experto. La adición puede ocurrir por ejemplo en la formación, en el pozo de perforación, en la cabeza del pozo de perforación o

en una tubería.

5 En una forma de realización, se inyectan copolímeros (X) o sus soluciones o formulaciones en un oleoducto. Preferiblemente la inyección puede ocurrir en el campo petrolero, es decir al inicio del oleoducto, pero evidentemente la inyección puede ocurrir también en otro lugar. Por ejemplo, puede tratarse de una tubería que conduce de una plataforma en alta mar a tierra firme. Mediante los copolímeros (X) puede impedirse que las tuberías se obstruyan, en caso que el petróleo crudo se enfríe en el transporte en la tubería. Naturalmente este peligro es pronunciado de modo particular, cuando se trata de una tubería en un ambiente frío, por ejemplo en ambiente ártico.

10 En otra forma de realización de la invención, los copolímeros (X) o sus soluciones o formulaciones son inyectados en una perforación de producción. En una forma de realización, puede tratarse de una perforación de producción en alta mar. La inyección puede ocurrir por ejemplo en el sitio en el cual el petróleo entra a la perforación de producción, desde la formación. De este modo y forma puede impedirse la congelación del petróleo crudo en la perforación de producción y en tuberías de transporte ubicadas corriente abajo, una elevación muy fuerte de su viscosidad así como el estrechamiento del corte transversal de los tubos, por deposiciones de parafina.

15 En una forma de realización de la invención, la inyección puede ocurrir de modo umbilical. Para ello se introduce una varilla flexible, que comprende por lo menos una tubería de conducción así como opcionalmente conducciones eléctricas o conducciones de control en una envoltura protectora, de modo axial a una perforación o una tubería. Por la conducción en tubo en la varilla flexible puede inyectarse la formulación de los copolímeros (X) exactamente en el sitio deseado.

Otras aplicaciones de los copolímeros (X)

20 Evidentemente, los copolímeros (X) de acuerdo con la invención pueden ser usados también con otros propósitos.

25 En otra forma de realización de la invención, se usan los copolímeros (X) descritos anteriormente o sus soluciones o formulaciones para evitar la deposición de ceras sobre superficies que están en contacto con petróleo crudo, aceite mineral y/o productos de aceite mineral. Preferiblemente se trata de superficies que están en contacto con petróleo crudo. El uso ocurre mediante adición al petróleo crudo, aceite mineral y/o los productos de aceite mineral, de por lo menos uno de los copolímeros (X) o sus soluciones o formulaciones. Las soluciones y formulaciones preferidas fueron ya mencionadas y también el tipo de uso es análogo a la aplicación como depresores del punto de fluidez. Aparte de las formulaciones de acuerdo con la invención, evidentemente pueden usarse aun otras formulaciones, que actúan como inhibidores de cera.

Efectos de la invención

30 Mediante el reemplazo parcial de grupos alquilo lineales de cadena larga, por grupos alquilo cortos lineales, grupos alquilo ramificados, grupos alquilo cíclicos o grupos hidrocarburo, se obtienen copolímeros (X) que pueden ser procesados hasta formulaciones, en particular formulaciones aproximadamente al 20 %, que exhiben puntos de congelación más bajos que los de las formulaciones correspondientes de copolímeros no modificados, es decir copolímeros que comprenden exclusivamente grupos alquilo lineales. Mediante ello se facilita el trato con tales formulaciones, en particular en ambiente frío, como por ejemplo ambiente ártico.

Los siguientes ejemplos deberían ilustrar en más detalle la invención.

Materiales de partida utilizados:

Olefinas C _{20/24}	Mezcla obtenible comercialmente de olefinas α , componentes principales
Olefinas C ₂₀ , C ₂₂ y C ₂₄	
C ₁₈	< 3 % en peso
C ₂₀	35 a 55 % en peso
C ₂₂	25 a 45 % en peso
C ₂₄	10 a 26 % en peso
C ₂₆	< 2 % en peso

	>C ₂₆	< 0,1 % en peso
Mezcla I de alcohol, alcoholes C _{16/22}	Mezcla obtenible comercialmente de alcoholes lineales, componentes principales alcoholes C ₁₆ a C ₂₂	
	C _{16/18}	16 a 21 % en peso
	C ₂₀	24 a 27 % en peso
	C ₂₂	24 a 28 % en peso
	C ₂₄	2 a 8 % en peso
	C ₂₆	< 5 % en peso
	C _{28/30}	< 3 % en peso
Mezcla II de alcohol, alcoholes C _{22/26}	Mezcla obtenible comercialmente de alcoholes lineales, componentes principales alcoholes C ₂₂ a C ₂₆	
	C ₁₈	< 1 % en peso
	C ₂₀	< 10 % en peso
	C ₂₂	55 +/- 10 % en peso
	C ₂₄	25 +/- 6 % en peso
	C ₂₆	13 +/- 4 % en peso
	C ₂₈	< 9 % en peso
Solvesso® 150	Mezcla de hidrocarburos aromáticos de alto punto de ebullición, de la compañía ExxonMobil Chemical Company, contenido de compuestos aromáticos > 99 % en volumen, inicio de ebullición (punto de ebullición inicial) 181°C, punto de inflamación de acuerdo con ASTM D 93 66 °C	
1-isotridecanol	Alcohol C ₁₃ con 3 ramificaciones en promedio	
1-isoheptadecanol	Alcohol C ₁₇ con 3 ramificaciones en promedio	

Preparación de copolímeros no modificados de olefina-MSA

Copolímero I

Olefina C_{20/24} + MSA, 1:1 molar, sin solvente

- 5 Para la polimerización se usó un matraz de cuatro cuellos con agitador, termómetro interior, conducción para nitrógeno y enfriador de reflujo así como entradas para anhídrido maleico e iniciador.

En el embudo de goteo que puede ser calentado, fundir a 80 °C 1 mol de anhídrido maleico. Bajo adición de N₂ gaseoso calentar la carga con 1 mol de olefina C_{20/24} a una temperatura interior de 150 °C, entonces dosificar desde adiciones separadas, anhídrido maleico y 1 % molar (respecto a los monómeros) de di-tert-butilperóxido durante 5 h.

- 10 Después de ello dejar por 1 h en polimerización adicional a una temperatura interior de 150 °C.

Se obtiene un copolímero (X) de olefina-MSA con un promedio aritmético de peso molecular M_n de 10.000 g/mol.

Copolímero II

Olefina C_{20/24} + MSA, 1:1,14 molar, en solvente alifático

Se usa el mismo aparato que en la síntesis del copolímero (X) I.

- 5 En el embudo de goteo que puede ser calentado, fundir a 80 °C 1,1 mol de anhídrido maleico. Bajo adición de N₂ gaseoso añadir a la carga Solvesso® 150. Calentar 1 mol de olefina C_{20/24} a una temperatura interior de 150 °C, entonces dosificar desde adiciones separadas, anhídrido maleico y 1 % molar (respecto a los monómeros) de di-tert-butilperóxido durante 5 h. La cantidad de solvente es medida de modo que surge una solución de 50 % en peso del polímero. Una vez terminada la adición, dejar por 1 h en polimerización adicional a una temperatura interior de 150 °C.

Se obtiene un copolímero (X) de olefina-MSA con un promedio aritmético de peso molecular M_n de 4.000 g/mol.

10 Procedimientos de medición:

Contenido de sólidos (FG)

El contenido de sólidos fue determinado mediante secado de los productos a 120 °C, por 2 h en la cámara de secado al vacío.

Promedio aritmético de peso molecular M_n y promedio ponderado de peso molecular M_w

- 15 Se miden el promedio másico de peso molecular así como las polidispersidades con un sistema GPC a 35 °C. El sistema comprende dos columnas así como detector de índice de refracción y detector UV. Como eluyente se usa THF con 0,1 % de ácido trifluoroacético. La calibración es ejecutada con un estándar de poliestireno de distribución estrecha (M_n=580 - 6.870.000 g/mol).

Punto de fluidez 300 ppm en aceite

- 20 La determinación del punto de fluidez fue ejecutada de acuerdo con ASTM D 5853 "Test Method for Pour Point of Crude Oils". El punto de fluidez es la temperatura mínima en la cual una muestra de un aceite que está en prueba, aún es fluida. De acuerdo con ASTM D 5853, para ello se enfría una muestra el aceite, en etapas de en cada caso 3 °C y después de cada etapa se prueba en cada caso la fluidez. Para las pruebas se usó un petróleo crudo del campo petrolero "Landau" en el suroccidente de Alemania (Compañía Wintershall Holding GmbH) con un grado API de 37 y un punto de fluidez de 27 °C. Para la determinación de la disminución del punto de fluidez se usaron los polímeros que se van a probar, en el petróleo a una concentración de 300 ppm de polímero, referida al petróleo crudo.
- 25

PF 20 % puro

- 30 En otra medición se midió en sí mismo el punto de fluidez de una solución al 20% del polímero de acuerdo con la invención. Las soluciones obtenidas fueron diluidas mediante el uso de Solvesso® 150 a una concentración de 20 % en peso. El punto de fluidez es la temperatura mínima en la cual la solución al 20% es aún fluida.

La determinación del punto de fluidez al 20 % fue hecha de acuerdo con ASTM D5985-02 (aprobado el 1 de enero de 2014).

Sin flujo 20 % puro

- 35 En otra medición se determinó el punto de no flujo en sí mismo en una solución al 20% del polímero de acuerdo con la invención. Las soluciones obtenidas fueron diluidas usando Solvesso® 150 a una concentración de 20 % en peso. El punto de no flujo es la temperatura en la cual la solución al 20% ya no es exactamente fluida.

La determinación del punto de fluidez al 20 % fue hecha de acuerdo con ASTM D 7346-15 (aprobado el 1 de julio de 2015).

Primera serie de ensayos: copolímero I, alcoholes C_{16/22}

40 Ensayo 1 comparativo (sin alcohol 2)

Para la polimerización se usó un matraz de cuatro cuellos con agitador, termómetro interior, conducción de nitrógeno y enfriador por reflujo así como una alimentación para Solvesso® 150.

- 45 Se funden 15 g de copolímero I (15 g) y 13,77 g de mezcla I de alcohol (alcoholes C_{16/22}) a una temperatura exterior de 85 °C y después de la fusión se añaden 7,19 g de Solvesso® 150. Se calienta a 150 °C de temperatura exterior y se agita por 4 h.

Ensayo 1

Se usa el mismo equipo que en el ensayo 1 comparativo.

- 5 Se funden 45 g de copolímero I y 11,71 g de iso-heptadecanol a una temperatura exterior de 85 °C y después de la fusión se añaden 20,54 g de Solvesso® 150 y 10 mg de ácido para-toluenosulfónico. Se calienta a 150 °C de temperatura exterior y se agita por 2 h. Entonces se añaden 25,45 g de mezcla I de alcohol (alcoholes C_{16/22}) y se agita por otras 4 h.

Ensayo 2

Se usa el mismo equipo que en el ensayo 1 comparativo.

- 10 Se funden 130,18 g de copolímero I y 17,20 g de 2-etilhexanol a una temperatura exterior de 85 °C y después de la fusión se añaden 54,26 g de Solvesso® 150 y 30 mg de ácido para-toluenosulfónico. Se calienta a 150 °C de temperatura exterior y se calienta por 2 h. Entonces se añaden 73,62 g de mezcla I de alcohol (alcoholes C_{16/22}) y se agita por otras 4 h.

En la tabla 1 se compilan los parámetros de ensayo y los resultados.

Ensayo 3

- 15 Se usa el mismo equipo que en el ensayo 1 comparativo.

Se funden 240 g de copolímero I, 158,30 g de mezcla I de alcohol (alcoholes C_{16/22}) y 18,34 g de ciclohexanol a una temperatura exterior de 85 °C y después de la fusión se añaden 104,16 g de Solvesso® 150. Se calienta a 150 °C de temperatura exterior y se agita por 4 h.

Ensayo 4

- 20 Se usa el mismo equipo que en el ensayo 1 comparativo.

Se funden 130,18 g de copolímero I y 13,23 g de ciclohexanol a una temperatura exterior de 85 °C y después de la fusión se añaden 54,26 g de Solvesso® 150 y 30 mg de ácido para-toluenosulfónico. Se calienta a 150 °C de temperatura exterior y se agita por 2 h. Entonces se añaden 73,62 g de mezcla I de alcohol (alcoholes C_{16/22}) y se agita por otras 4 h.

- 25 Ensayo 2 comparativo (más de 49 % molar de alcohol 2)

Se usa el mismo equipo que en el ensayo 1 comparativo.

- 30 Se funden 25 g de copolímero I y 3,18 g de ciclohexanol a una temperatura exterior de 85 °C y después de la fusión se añaden 9,99 g de Solvesso® 150 y 10 mg de ácido para-toluenosulfónico. Se calienta a 150 °C de temperatura exterior y se agita por 2 h. Entonces se agregan 11,78 g de mezcla I de alcohol (alcoholes C_{16/22}) y se agita por otras 4 h.

Segunda serie de ensayos: copolímero II, alcoholes C_{22/26}

Ensayo 3 comparativo (sin alcohol 2)

Se usa el mismo equipo que en el ensayo 1 comparativo.

- 35 Se funden 15,0 g de una solución al 50 % del copolímero II en Solvesso® 150 y 9,45 g de mezcla II de alcohol (alcoholes C_{22/26}) a una temperatura exterior de 85 °C. Se calienta a 150 °C de temperatura exterior y se agita por 6 h.

Ensayo 5

Se usa el mismo equipo que en el ensayo comparativo 1.

- 40 Se funden 15,0 g de una solución al 50 % del copolímero II en Solvesso® 150 y 0,77 g de ciclohexanol a una temperatura exterior de 85 °C y después de la fusión se añaden 10mg de ácido para-toluenosulfónico. Se calienta a 150 °C de temperatura exterior y se agita por 2 h. Entonces se añaden 5,67 g de mezcla II de alcohol (alcoholes C_{22/26}) y se agita por otras 4 h.

En la tabla 2 se compilan los parámetros de ensayo y los resultados.

Tabla 1: Parámetros de ensayo y resultados con copolímeros (X) en base al copolímero I de olefina-MSA. Para dos resultados en una columna, se trata de determinaciones dobles.

Nr.	Tipo de olefina-MSA-	Alcohol 1	Alcohol 2	Relación molar			M _w [g/mol]	FG [%]	PF ¹ 300 ppm en aceite [°C]	PF 20% [°C]	Punto de no flujo 20% [°C]
				Olefina/MSA/ Alc. 1/Alc. 2	Alc. 2/ Σ Alc.	Σ Alc. / MSA					
V1	I	C _{16/22}	-	1/1/0	1	1	17.200	80,4	9; 12	9; 9	6,2; 6,5
1	I	C _{16/22}	1-isooeptadecanol	1/1/0,6/0,4	0,4	1	15.800	77,0	9; 12	-3; -3	-4,2; -4,1
2	I	C _{16/22}	2-etilhexanol	1/1/0,6/0,4	0,4	1	15.100	77,1	12; 12	3; 3	1,5; 1,3
3	I	C _{16/22}	Ciclohexanol	1/1/0,7/0,3	0,3	1	16.300	79,3	12; 15	3; 3	1,9; 1,8
4	I	C _{16/22}	Ciclohexanol	1/1/0,6/0,4	0,4	1	15.700	78,5	9; 9	0; 0	-1,4; -1,4
V2	I	C _{16/22}	Ciclohexanol	1/1/0,5/0,5	0,5	1	15.900	80,8	18; 18	-3; -3	-5,8; -5,0
¹ El punto de fluidez del aceite sin adición de un depresor de punto de fluidez, es de 27 °C.											

Tabla 2: parámetros de ensayo y resultados con copolímeros (X) en base al copolímero II de olefina-MSA

Nr.	Tipo de olefina MSA	Alcohol 1	Alcohol 2	Relación molar			M _w [g/mol]	FG %	PFD 300 ppm en aceite	PF 20% puro en °C	No flujo 20% puro en °C
				Olefina/MSA/ Alc. 1/Alc. 2	Alc. 2/ Σ Alc.	Σ Alc. / MSA					
V3	II	C _{22/26}	-	1/1, 1/1, 1/0	1	1	5.440	69,2	9; 12	0,5; -0,1	0; 0
5	II	C _{22/26}	Ciclohexanol	1/1, 1/0, 66/0,44	0,4	1	6.500	66	9; 9	0; 0	-1,2; -0,9

En los ensayos se determinó por un lado el efecto de los copolímeros de acuerdo con la invención como depresores del punto de fluidez para petróleo crudo (adición en cada caso de 300 ppm de polímero al petróleo). El punto de fluidez del petróleo crudo puro es de 27 °C.

- 5 Además se determinaron las propiedades de una solución al 20 % de los copolímeros en hidrocarburos de alto punto de ebullición, e incluso se determinó el punto de fluidez de la solución en sí misma, así como además la temperatura desde la cual la solución ya no fluye ("punto de no flujo").

- 10 En el ensayo 1 comparativo (tabla 1) se usó un producto de acuerdo con el estado de la técnica, es decir un producto a base del copolímero I de olefina-MSA, en el cual las unidades de MSA están abiertas sólo con un alcohol C_{16/22} lineal. El copolímero reduce el punto de fluidez del petróleo crudo probado, de 27 °C a 9 a 12 °C; la solución al 20 % se congela ya a aproximadamente 6,5 °C y el punto de fluidez de la solución al 20 % es de 9 °C.

- 15 Si se reemplaza (ensayo 1, tabla 1) el alcohol C_{16/22} lineal por una mezcla de un alcohol C_{16/22} lineal (60 % molar) y un alcohol C₁₇ alifático ramificado (40 % molar), entonces el efecto como depresor del punto de fluidez para petróleo crudo permanece inalterado. El punto de fluidez de la solución al 20% se reduce entonces a -3 °C y la solución al 20 % se congela ya a aproximadamente -4 °C. La solución al 20 % del copolímero modificado es por consiguiente manipulable ya a temperaturas más bajas que la solución del copolímero no modificado en el ensayo 1 comparativo.

Si como alcohol ramificado (ensayo 2) se usa 2-etilhexanol, entonces se obtienen así mismo productos mejorados, sin embargo ya no de manera tan pronunciada como en el ensayo 1.

- 20 Los ejemplos 3, 4 y V2 muestran el efecto cuando se reemplazan parcialmente los alcoholes lineales por ciclohexanol (30, 40 y 50 % molar). Con cantidad creciente de ciclohexanol, la temperatura a la cual congela la solución al 20 %, es siempre más baja. Incluso, para el producto con 50 % molar de ciclohexanol (ensayo 2 comparativo) la temperatura de congelación de la solución al 20 % es de -5 °C/ -5,8 °C, pero el efecto como depresor del punto de fluidez para petróleo crudo desciende claramente (solamente una reducción de 27 °C a 18 °C, en lugar de 27 °C a 9 a 12 °C como para el producto no modificado). De acuerdo con ello, la cantidad de ciclohexanol debería ser menor a 50 % molar.

- 25 En la tabla 2, para la apertura de las unidades de MSA se usaron alcoholes C_{22/26} lineales, en lugar de alcoholes C_{16/22} lineales. El ensayo 3 comparativo y ensayo 5 muestran que también aquí el reemplazo parcial de los alcoholes C_{22/26} lineales disminuye el punto de congelación de una solución aproximadamente al 20 %, aunque no tan fuertemente como con el uso de alcoholes C_{16/22}.

REIVINDICACIONES

1. Copolímero (X) que comprende como monómero por lo menos

(A) del 40 al 60 % molar, referido a la cantidad de todos los monómeros, de por lo menos una olefina α (A) de la fórmula general $H_2C=CH-R^1$, en la que R^1 representa por lo menos un radical hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado, alifático y/o aromático con 14 a 50 átomos de carbono, así como

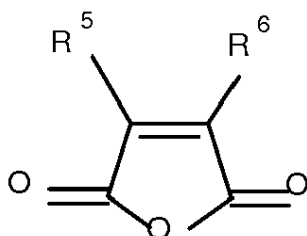
(B) del 60 al 40 % molar, referido a la cantidad de todos los monómeros, ácidos dicarboxílicos con una insaturación etilénica o derivados de ellos,

caracterizado porque los monómeros (B) son

(B1) por lo menos un monómero $(R^2OOC)R^5C=CR^6(COOR^4)$,

(B2) por lo menos un monómero $(R^3OOC)R^5C=CR^6(COOR^4)$ así como

(B3) opcionalmente por lo menos un monómero elegido de entre el grupo de $(HOOC)R^5C=CR^6(COOH)$ (B^{3a}) y



(B3b)

en donde

• R^2 representa un radical alquilo lineal con 16 a 36 átomos de carbono,

• R^3 representa un radical elegido de entre el grupo de

R^{3a} : radicales 1-alquilo lineales con 1 a 10 átomos de carbono,

R^{3b} : radicales alquilo ramificados y/o secundarios con 4 a 36 átomos de carbono,

R^{3c} : radicales alquilo cíclicos con 5 a 18 átomos de carbono no sustituidos o sustituidos con alquilo, o

R^{3d} : radicales hidrocarburo con 6 a 36 átomos de carbono aromáticos no sustituidos o sustituidos con alquilo,

• R^4 representa en cada caso un radical elegido de entre el grupo de H, R^2 y R^3 , teniendo como condición que en cada caso en por lo menos del 50 % molar de los radicales R^4 se trata de H,

• R^5 y R^6 representan en cada caso H o metilo,

• la fracción de los radicales R^3 respecto a la suma de los radicales R^2 y R^3 es del 1 % molar al 49 % molar,

• la fracción de los monómeros (B1) + (B2), respecto a la suma de todos los monómeros (B), es por lo menos del 50 % molar, y

• el promedio ponderado de peso molecular M_w de los copolímeros (X) es de 2.000 g/mol a 25.000 g/mol.

2. Copolímero (X) de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la fracción de los radicales R^3 respecto a la suma de los radicales R^2 y R^3 es del 5 % molar al 45 % molar.

3. Copolímero (X) de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la fracción de los monómeros (B1) + (B2), respecto a la suma de todos los monómeros (B), es de por lo menos del 95 % molar, y **porque** por lo menos el 95 % molar de los radicales R^4 son H.

4. Copolímero (X) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** R^1 son radicales alquilo lineales.

5. Copolímero (X) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el copolímero comprende por lo menos dos diferentes olefinas α (A) $H_2C=CH-R^1$, en donde R^1 representa radicales alquilo lineales con 18 a 30 átomos de carbono.

6. Copolímero (X) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el copolímero comprende por lo menos tres diferentes olefinas α (A) $H_2C=CH-R^1$, en las que R^1 son radicales n-octadecilo, n-eicosilo y n-docosilo.

7. Copolímero (X) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** R^2 es un radical alquilo lineal con 18 a 32 átomos de carbono.

8. Copolímero (X) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el copolímero comprende por lo menos dos monómeros (B1) diferentes, en donde R^2 representa en cada caso un radical alquilo lineal con 18 a 32 átomos de carbono.

9. Copolímero (X) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** el copolímero comprende por lo menos tres monómeros (B1) diferentes, en donde los radicales R^2 representan en cada caso radicales n-docosilo, n-tetracosilo y n-hexacosilo.

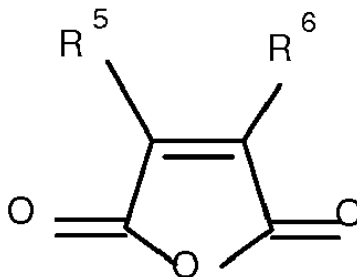
10. Copolímero (X) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** los radicales R^5 y R^6 son H.

11. Procedimiento para la preparación de copolímeros (X) de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende por lo menos las siguientes etapas de procedimiento:

I) Preparación de un reactivo polimérico mediante polimerización de por lo menos los siguientes monómeros

- del 40 al 60 % molar, respecto a la cantidad de todos los monómeros de olefina α $H_2C=CH-R^1$ (A) usados, en los que R^1 representa por lo menos un radical hidrocarburo lineal, cíclico o ramificado, alifático y/o aromático con 14 a 50 átomos de carbono, así como

- del 60 al 40 % molar de (B^{3b})



en el que R^5 y R^6 son como se definió anteriormente,

en donde el promedio aritmético de peso molecular M_n del reactivo polimérico es de 1.000 g/mol a 15.000 g/mol,

II) esterificación de polímero análoga del reactivo polimérico preparado en la etapa I, a de 130 °C a 180 °C con

- por lo menos un alcohol R^2OH , en el que R^2 representa un radical alquilo lineal con 18 a 36 átomos de carbono, y

- por lo menos un Alcohol R^3OH , elegido de entre el grupo de

$R^{3a}OH$, en el que R^{3a} representa radicales 1-alquilo lineales con 1 a 10 átomos de carbono,

$R^{3b}OH$, en el que R^{3b} representa radicales alquilo ramificados y/o secundarios con 4 a 36 átomos de carbono,

$R^{3c}OH$, en el que R^{3c} representa radicales alquilo cíclicos con 5 a 18 átomos de carbono no sustituidos

o sustituidos con alquilo, y

$R^{3d}OH$, en el que R^{3d} representa un radical hidrocarburo con 6 a 36 átomos de carbono aromático o no sustituido o sustituido con alquilo,

- 5 • en donde la fracción de los alcoholes R^3OH , respecto a la suma de los alcoholes R^2OH y R^3OH , es del 1 % molar al 49 % molar, y
- la cantidad de los alcoholes R^2OH y R^3OH usados es conjuntamente de 0,5 a 1,5 mol/mol de (B^{3b}).

12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado porque**, aparte de los monómeros (A) y (B^{3b}) no se usan otros monómeros.

- 10 13. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12, **caracterizado porque** la cantidad de los alcoholes R^2OH y R^3OH usados es conjuntamente de 0,8 a 1,2 mol/mol de los monómeros (B^{3b}).

14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizado porque** se ejecuta la etapa I de procedimiento en por lo menos un hidrocarburo alifático y/o aromático de alto punto de ebullición, con un punto de ebullición de por lo menos 175 °C y un punto de inflamación ≥ 60 °C.

- 15 15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 14, **caracterizado porque** se ejecuta la etapa II de procedimiento en por lo menos un hidrocarburo alifático y/o aromático de alto punto de ebullición, con un punto de ebullición de por lo menos 175 °C y un punto de inflamación ≥ 60 °C.

16. Copolímero (X), obtenible mediante un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 11 a 15.

17. Composición que comprende por lo menos

- 20 • un copolímero (X) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 o 16 así como
- por lo menos un solvente (Y) orgánico.

18. Composición de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizado porque** el solvente es un hidrocarburo.

- 25 19. Composición de acuerdo con la reivindicación 18, **caracterizado porque** los hidrocarburos son hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos de alto punto de ebullición, con un punto de ebullición de por lo menos 175 °C y un punto de inflamación ≥ 60 °C.

20. Composición de acuerdo con las reivindicaciones 17 a 19, **caracterizado porque** la concentración de los copolímeros (X) es del 20 al 75 % en peso, respecto a la suma de todos los componentes de la composición.

- 30 21. Uso de copolímeros (X) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 o 16 como depresores del punto de fluidez para petróleo crudo, aceite mineral y/o productos de aceite mineral, añadiendo por lo menos un copolímero (X) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 o 16, al petróleo crudo, al aceite mineral y/o a los productos de aceite mineral.

- 35 22. Uso de copolímeros (X) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 o 16 para evitar los depósitos de cera sobre superficies que están en contacto con petróleo crudo, aceite mineral y/o productos de aceite mineral, añadiendo por lo menos un copolímero (X) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 o 16, al petróleo crudo, al aceite mineral y/o los productos de aceite mineral.